

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610169629.4

[51] Int. Cl.

C07C 45/80 (2006.01)

C07C 47/542 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100569724C

[22] 申请日 2006.12.26

[21] 申请号 200610169629.4

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6  
号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院

[72] 发明人 赵 燕 胡合新 张 伟 吴 巍

[56] 参考文献

CN1323286A 2001.11.21

US6320083B1 2001.11.20

US6288281B1 2001.9.11

CN1583702A 2005.2.23

审查员 胡 杨

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 刘国平 顾映芬

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

一种烷基芳香醛的制备及分离方法

[57] 摘要

一种烷基芳香醛的分离方法，该方法包括在从羧化法制备的含有络合态的烷基芳香醛和酸性离子液体的反应产物混合物中加入萃取剂，使反应产物混合物中络合态的和少量游离态的烷基芳香醛转移至萃取相中，再从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛，所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，其中，从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛之前，在萃取相中加入有机卤化物，在萃取相中加入的所述有机卤化物与络合态的烷基芳香醛的摩尔比大于或等于 0.1。在本发明提供的方法能够使烷基芳香醛反应产物很容易与催化剂分离，且离子液体催化剂可以重复再利用。

1、一种烷基芳香醛的分离方法，该方法包括在从羰化法制备的含有络合态的烷基芳香醛和酸性离子液体的反应产物混合物中加入萃取剂，使反应产物混合物中的络合态和少量游离态的烷基芳香醛转移至萃取相中，再从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛，所述酸性离子液体由金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子组成，其特征在于，从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛之前，在萃取相中加入有机卤化物，在萃取相中加入的所述有机卤化物与络合态的烷基芳香醛的摩尔比大于或等于 0.1。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在萃取相中加入的所述有机卤化物与络合态的烷基芳香醛的摩尔比为 1-5。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中，有机卤化物为由有机阳离子和卤素阴离子组成的有机卤化物。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其中，所述有机阳离子为季铵盐阳离子和/或季𬭸盐阳离子；卤素阴离子为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  或  $\text{I}^-$ 。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述季铵盐阳离子为烷基咪唑阳离子和/或烷基吡啶阳离子。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其中，金属卤化物选自氯化铝、溴化铝、碘化铝、氯化镓、溴化钾、氯化亚铜和三氯化铁中的一种或几种。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其中，烷基芳香醛为甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛和三甲基苯甲醛中的一种或几种。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其中，烷基芳香醛为对甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛和间甲基苯甲醛。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述萃取剂选自含有 4-16 个碳原子的脂肪烃和芳香烃中的一种或几种；萃取剂与反应产物混合物的体积比为 0.5-5。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在萃取相中加入有机卤化物之后，从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛的方法还包括减压蒸馏或冷冻结晶。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其中，冷冻结晶的温度为 -6℃ 至 -100℃。

12、根据权利要求 10 所述的方法，其中，减压蒸馏的温度为 40℃-300℃，压力为 0-0.08 兆帕。

13、一种烷基芳香醛的制备方法，该方法包括在酸性离子液体存在下，将烷基芳族化合物与一氧化碳接触反应，得到反应产物混合物；分离出烷基芳香醛，所述酸性离子液体由金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子组成，其特征在于，所述分离的方法为权利要求 1-12 中任意一项所述的方法。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述金属卤化物的阴离子与有机卤化物的有机阳离子的摩尔比为 1.2-2.5。

15、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述有机卤化物阳离子与烷基芳族化合物的摩尔比为 0.5-10。

16、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述烷基芳族化合物为甲苯、二甲苯、1,2,4-三甲基苯和 1,2,5-三甲基苯。

17、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述烷基芳族化合物与一氧化碳接触反应的条件为温度为 0-100℃、时间为 0.5-8 小时、一氧化碳的分压为 0.1-8.0 兆帕。

---

## 一种烷基芳香醛的制备及分离方法

### 技术领域

本发明是关于烷基芳香醛的制备及分离方法，更具体地是关于羰化法制备的烷基芳香醛反应产物混合物的分离方法，以及使用该分离方法的烷基芳香醛的制备方法。

### 背景技术

芳香醛，如对甲基苯甲醛（PTAL）是合成许多精细化学品的重要有机体，如可用于合成丁香、百合等调合香料和食品香精，对甲基苯甲醛的氧化物对苯二甲酸（PTA）是生产聚酯（PET）的重要单体。

目前烷基芳香醛的生产方法分为两种：高温氧化法和羰化法。

高温氧化法是在高温条件下将烷基芳族化合物（苯环上的烷基个数大于等于 2）的烷基氧化为醛基，得到烷基芳香醛。羰化法是将烷基芳族化合物与一氧化碳在催化剂作用下发生羰基化反应生成烷基芳香醛。高温氧化法存在烷基芳族化合物利用率低的问题；在羰化法中，烷基芳族化合物、一氧化碳资源丰富且相对廉价，而且烷基芳族化合物利用率高，因此越来越引起人们的关注。

例如，US6320083 公开了一种使用离子液体由羰化法制备烷基芳香醛的方法，该方法包括在 0-100°C 的温度和 1.47-19.6 兆帕的压力下，在酸性离子液体存在下，将烷基芳族化合物与一氧化碳反应，反应得到的产物为一种混合物，该混合物含有烷基芳香醛和甲苯、二甲苯、1,2,4-三甲基苯和 1,2,5-三甲基苯。所述酸性离子液体为含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子的在室温下呈液态的盐，是由金属卤化物和有机卤化物形成的混合溶液，所述金属卤化物与有机卤化物的摩尔比为 1-3，优选为 1.5-3，更优选为

2-3。在得到的烷基芳香醛反应产物混合物中含有酸性离子液体和烷基芳香醛。其中，烷基芳香醛处于络合状态，并非游离状态，而且催化剂即酸性离子液体也参与形成络合物。为了从烷基芳香醛反应产物混合物中分离出来，并回收离子液体催化剂，US6320083 提出使用选择性挥发法和液液萃取法。其中，液液萃取法包括将不溶性溶剂加入到所述反应产物混合物中，该不溶性溶剂与酸性离子液体分层，络合态的烷基芳香醛反应产物转移至该不溶性溶剂中，然后再采用常规的方法将烷基芳香醛反应产物从不溶性溶剂中分离出来。所述不溶性溶剂包括苯和甲苯。选择性挥发法是指将醛类产物转化成气态形式，而离子液体没有被转化成气态形式，从而将二者分离开。选择性挥发法进行的温度至少为 90°C，优选为 100-350°C，并优选在减压或真空条件下进行。

现有在采用萃取法将络合态的烷基芳香醛分离出来后，采用的是常规的蒸馏等方法分离游离态烷基芳香醛，由于在得到的烷基芳香醛反应产物混合物中烷基芳香醛是以络合态存在的，烷基芳香醛反应产物与作为催化剂的酸性离子液体之间存在很强的络合作用力，而常规的蒸馏等分离方法都是物理过程，很难破坏产物和催化剂络合物之间的化学键，因此采用常规的分离方法分离游离态的烷基芳香醛时，不容易分离出游离态的烷基芳香醛，分离率低；使用选择性挥发法进行分离时，由于选择性挥发等分离方法也是物理过程，很难破坏产物和催化剂络合物之间的化学键，因此需要损耗较多的能量，而且容易导致醛的聚合，因此，烷基芳香醛的分离率也比较低。所以现有由羧化法制备烷基芳香醛的方法存在醛类产物与催化剂难以分离的问题。

## 发明内容

本发明的目的是克服现有由羧化法制备烷基芳香醛的方法存在的醛类产物与催化剂难以分离的问题，提供一种烷基芳香醛的分离方法，使用该分

离方法容易将烷基芳香醛反应产物从烷基芳香醛反应产物和催化剂的混合物中分离出来。

本发明的另外一个目的是提供使用该分离方法的烷基芳香醛的制备方法。

本发明提供了一种烷基芳香醛的分离方法，该方法包括在从羰化法制备的含有络合态的烷基芳香醛和酸性离子液体的反应产物混合物中加入萃取剂，使反应产物混合物中络合态的烷基芳香醛转移至萃取相中，再从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛，所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，其中，从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛之前，在萃取相中加入有机卤化物，在萃取相中加入的所述有机卤化物与络合态的烷基芳香醛的摩尔比大于或等于0.1。

本发明还提供了一种芳香醛的制备方法，该方法包括在酸性离子液体存在下，将烷基芳香族化合物与一氧化碳接触反应，得到反应产物混合物；分离出烷基芳香醛，所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，其中，分离的方法包括在从羰化法制备的含有络合态的烷基芳香醛和酸性离子液体的反应产物混合物中加入萃取剂，使反应产物混合物中络合态的烷基芳香醛转移至萃取相中，再在萃取相中加入有机卤化物，所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，然后采用本发明的分离方法从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛。

在本发明提供的烷基芳香醛的分离方法中，由于在从反应产物混合物中萃取出络合态的烷基芳香醛后，在萃取相中加入了有机卤化物作为解络剂，有利于使络合状态的醛类产物转变成游离状态，因此使烷基芳香醛反应产物很容易与催化剂分离。此外，在萃取相中加入解络剂后，将沉淀于萃取相液体底部的碱性离子液体过滤分离出来后可以加入一定量的金属卤化物，重新形成酸性离子液体，重新作为羰化法制备烷基芳香醛的催化剂重复使用；所

述萃余相中的酸性离子液体也可以直接作为羧化法制备烷基芳香醛的催化剂重复使用。

### 具体实施方式

本发明提供的烷基芳香醛的分离方法包括在从羧化法制备的含有络合态的烷基芳香醛和酸性离子液体的反应产物混合物中加入萃取剂，使反应产物混合物中络合态的烷基芳香醛转移至萃取相中，再从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛，所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，其中，从萃取相中分离出游离态烷基芳香醛之前，在萃取相中加入有机卤化物，加入的所述有机卤化物的与络合态的烷基芳香醛的摩尔比大于或等于 0.1。

根据本发明提供的分离方法，所述反应产物混合物含有络合态的烷基芳香醛和酸性离子液体。

烷基芳香醛可以为甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛和/或三甲基苯甲醛。烷基芳香醛优选为对甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛和间甲基苯甲醛。

所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，由金属卤化物和有机卤化物在室温下按一定比例直接混合形成的混合溶液。所述金属卤化物可以选自氯化铝、溴化铝、碘化铝、氯化镓、溴化钾、氯化亚铜和三氯化铁中的一种或几种，优选为氯化铝。当金属卤化物如氯化铝在合成离子液体时的摩尔含量大于 50% 时，离子液体呈现 Lewis 酸性，阴离子的存在形态随  $\text{AlCl}_3$  的摩尔分数不同可以为  $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 、 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  等，酸性离子液体起催化剂的作用，由于酸性离子液体呈液态，更有利于分离操作和循环使用。

合成酸性离子液体的有机卤化物由有机阳离子和卤素阴离子组成。有机卤化物的有机阳离子可以选自由烷基咪唑阳离子 ( $\text{C}_3\text{H}_{0.4}\text{N}_2\text{R}_{1.5}^+$ ，即咪唑环

上可以有 1-5 位的 1-5 个烷基取代基，其中 R<sub>1-5</sub> 可以为相同的或不同的碳原子数为 1-16 的直链或支链烷基）优选为二烷基咪唑阳离子（咪唑环上的氮原子上分别有一个烷基取代基）、烷基吡啶阳离子（C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NR<sup>+</sup>，其中 R 为碳原子数为 1-16 的直链或支链烷基）、季铵盐阳离子（R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>，其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 可以为相同的或不同的碳原子数为 1-16 的直链或支链烷基）、季磷盐阳离子（R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>，其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 可以为相同的或不同的碳原子数为 1-16 的直链或支链烷基）以及上述阳离子衍生物或与上述阳离子结构类似的有机阳离子所组成的组中。有机卤化物的卤素阴离子可以选自 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 或 I<sup>-</sup>，优选为 Cl<sup>-</sup>。

所述酸性离子液体中金属卤化物的金属阴离子与有机卤化物的有机阳离子的摩尔比为 1.2-2.5，优选为 1.8-2.2。

所述在含有络合态的烷基芳香醛和酸性离子液体的反应产物混合物中加入萃取剂，萃取出络合态的烷基芳香醛的方法中所使用的萃取剂的种类和用量、萃取温度和萃取方式已为本领域技术人员所共知。

所述萃取剂可以为各种烃类溶剂，优选为对离子液体有一定溶解度的含有 5-16 个碳原子的脂肪烃和芳香烃中的一种或几种，更优选为含有 6-10 个碳原子的脂肪烃、苯、甲苯和二甲苯中的一种或几种。

萃取的温度为 10-100℃，优选 20-40℃。

所述萃取可进行一次或多次，多次萃取可以使更多的反应产物如对甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛转移到萃取剂中。

所述萃取剂与反应产物混合物的体积比为 0.5-5.0，优选为 1-5。

加入萃取剂进行萃取后，与离子液体金属卤化物阴离子络合的烷基芳香醛转移至萃取相中，所述离子液体金属卤化物阴离子与烷基芳香醛的络合摩尔比大约为 1:1。然后分离萃取相和萃余相，并在萃取相中加入有机卤化物，在萃取相中加入的有机卤化物可以选自上述酸性离子液体中的各种有机卤

化物，也可以与上述酸性离子液体中的有机卤化物不同，优选与形成所述酸性离子液体的有机卤化物相同。

加入的有机卤化物作为解络剂可以破坏烷基芳香醛产物与催化剂之间较强的络合作用力，使与芳香醛络合的离子液体中的金属卤化物阴离子与加入的有机卤化物反应生成碱性离子液体沉淀于液相底部，加入的有机卤化物会争夺与烷基芳香醛络合的离子液体阴离子，从而释放芳香醛，使烷基芳香醛产物由络合状态向游离态转化，从而有利于从反应产物混合物中分离出游离态产物。加入的所述有机卤化物与络合态的烷基芳香醛的摩尔比大于或等于 0.1，优选为 1-5。

在从含有络合态的烷基芳香醛的萃取相中加入有机卤化物之后能够在该萃取相中直接得到游离态的烷基芳香醛，然后分离游离态的烷基芳香醛和沉淀于液相底部的碱性离子液体，可以采用现有的各种分离方法从萃取相中将游离态的烷基芳香醛产物分离出来。例如，可以采用减压蒸馏法或冷冻结晶法从萃取相中分离出游离态的烷基芳香醛。

减压蒸馏的温度为 40-300℃，优选为 90-200℃；压力（绝对压力）为 0-0.08 兆帕，优选为 0.001-0.04 兆帕。

冷冻结晶的温度优选为-6℃至-100℃，更优选为-6℃至-20℃。

所述将络合态的烷基芳香醛转移到萃取相中后将含有络合态烷基芳香醛萃取相与萃余相分离的方法可以采用本领域的常规方法分离，如采用倾析的方法分离。

按照本发明，在将沉淀于萃取相液体底部的碱性离子液体过滤分离出来后可以加入一定量的金属卤化物，重新形成酸性离子液体；使该酸性离子液体中金属卤化物阴离子和有机卤化物的有机阳离子的摩尔比为 1.2-2.5，优选为 1.8-2.2。还可以对碱性离子液体进行加热，使部分有机卤化物的有机阳离子分解并从混合物中脱除，重新形成酸性离子液体；加热的温度为 50-200℃，

优选为 80-150°C，加热的时间使得剩余的混合物中金属卤化物阴离子和有机卤化物的有机阳离子的摩尔比为 1.2-2.5，优选为 1.8-2.2。重新形成的酸性离子液体可以重复使用，用作羰化法制备烷基芳香醛的催化剂。

将含有络合态烷基芳香醛的萃取相与萃余相分离之后，所述萃余相为酸性离子液体可以重新作为羰化法制备烷基芳香醛的催化剂重复使用。

本发明提供的烷基芳香醛的制备方法包括在酸性离子液体存在下，将烷基芳香族化合物与一氧化碳接触反应，得到反应产物混合物；分离出烷基芳香醛，所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，其中，分离的方法采用本发明提供的分离方法。

根据本发明提供的烷基芳香醛的制备方法，除了分离的方法采用本发明提供的分离方法之外，其它的步骤和条件可以采用现有技术中的步骤和条件。

根据本发明提供的烷基芳香醛的制备方法，其中，所述酸性离子液体含有金属卤化物的阴离子和有机卤化物的有机阳离子，所述酸性离子液体为由金属卤化物和有机卤化物形成的混合溶液。所述金属卤化物可以选自氯化铝、溴化铝、碘化铝、氯化镓、溴化钾、氯化亚铜和三氯化铁中的一种或几种，优选为氯化铝。当金属卤化物如氯化铝在合成离子液体时的摩尔含量大于 50% 时，离子液体呈现 Lewis 酸性，阴离子的存在形态随  $\text{AlCl}_3$  的摩尔分数不同可以为  $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 、 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  等，酸性离子液体起催化剂的作用，由于酸性离子液体呈液态，更有利于分离操作和循环使用。

合成酸性离子液体的有机卤化物由有机阳离子和卤素阴离子组成。有机卤化物的有机阳离子可以选自由烷基咪唑阳离子 ( $\text{C}_3\text{H}_{0-4}\text{N}_2\text{R}_{1-5}^+$ ，即咪唑环上可以有 1-5 位的 1-5 个烷基取代基，其中  $\text{R}_{1-5}$  可以为相同的或不同的碳原子数为 1-16 的直链或支链烷基) 优选为二烷基咪唑阳离子 (咪唑环上的氮原子上分别有一个烷基取代基)、烷基吡啶阳离子 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NR}^+$ ，其中 R 为碳

原子数为 1-16 的直链或支链烷基)、季铵盐阳离子 ( $R_1R_2R_3R_4N^+$ , 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  可以为相同的或不同的碳原子数为 1-16 的直链或支链烷基)、季磷盐阳离子 ( $R_1R_2R_3R_4P^+$ , 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  可以为相同的或不同的碳原子数为 1-16 的直链或支链烷基) 以及上述阳离子衍生物或与上述阳离子结构类似的有机阳离子所组成的组中。有机卤化物的卤素阴离子可以选自  $Cl^-$ 、 $Br^-$  或  $I^-$ , 优选为  $Cl^-$ 。

在合成酸性离子液体时, 金属卤化物的金属阴离子与有机卤化物的有机阳离子的摩尔比为 1.2-2.5, 优选为 1.8-2.2。

所述酸性离子液体中有机阳离子与烷基芳香族化合物的摩尔比为 0.5-10, 优选为 1.5-3.0。

所述烷基芳香族化合物可以选自甲苯、二甲苯、1,2,4-三甲基苯和 1,2,5-三甲基苯所组成的组中。二甲苯包括邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯。所述烷基芳香族化合物优选为甲苯。

烷基芳香族化合物与一氧化碳接触反应的温度为 0-100°C, 优选为 20-40°C; 时间为 0.5-8 小时, 优选为 1-4 小时。其中一氧化碳的分压为 0.1-8.0 兆帕, 或者更高, 优选为 2.5 兆帕以上。

下面结合实施例对本发明进行更详细的说明。

### 制备实施例 1

在 100 毫升锆材高压釜中加入 33.3 克 [bmim]Cl-AlCl<sub>3</sub> 离子液体 ([bmim]Cl 与 AlCl<sub>3</sub> 的摩尔比为 1:2, [bmim]Cl 表示氯代 1-丁基-3-甲基咪唑) 和 5.7 毫升 (0.0537 摆尔) 甲苯, 用氮气置换釜内空气后将一氧化碳的分压升至 3.0 兆帕, 在搅拌速度为 750 转/分钟、温度为 40°C 的条件下, 反应 5.0 小时, 获得反应产物混合物。气相色谱分析表明, 甲苯的转化率为 51.2%, 对甲基苯甲醛的选择性为 86.3%。

### 实施例 1

该实施例用于说明本发明提供的分离方法。

在 100 毫升的三角瓶中加入 5 毫升制备实施例 1 得到的反应产物混合物，并加入 20 毫升甲苯搅拌混合 10 分钟，静止分相，用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次甲苯的用量均为 10 毫升，将四次萃取得到的萃取相混合。以核磁共振碳谱分析萃取相中的产物，结果表明，萃取相为络合态甲基苯甲醛，用内标法分析甲苯溶液，结果表明，络合态甲基苯甲醛的转移率为 73.8%。然后向萃取相中加入 [bmim]Cl，使混合物中 [bmim]Cl 与络合态甲基苯甲醛的摩尔比为 1.5:1，充分搅拌混合 5 分钟后，静置，过滤底部沉淀，得到滤液。以核磁共振碳谱分析滤液，结果表明，滤液中的甲基苯甲醛为游离态，用内标法分析甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 95.4%。然后在 120℃、0.02 兆帕下蒸馏滤液 0.5 小时，得到 0.26 克对甲基苯甲醛。

### 实施例 2

该实施例用于说明本发明提供的分离方法。

在 100 毫升的三角瓶中加入 5 毫升制备实施例 1 得到的反应产物混合物，并加入 20 毫升甲苯搅拌混合 10 分钟，静止分相，用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次甲苯的用量均为 10 毫升，将四次萃取得到的萃取相混合。以核磁共振碳谱分析萃取相中的产物，结果表明，萃取相为络合态甲基苯甲醛，用内标法分析甲苯溶液，结果表明，络合态甲基苯甲醛的转移率为 73.8%。然后向萃取相中加入 [bmim]Cl，使混合物中 [bmim]Cl 与络合态甲基苯甲醛的摩尔比为 0.1:1，充分搅拌混合 5 分钟后，静置，过滤底部沉淀，得到滤液。以核磁共振碳谱分析滤液，结果表明，滤液中的甲基苯甲醛为游离态，用内标法分析甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 35.0%。然后在 120℃、0.02 兆帕下蒸馏

滤液 0.5 小时，得到 0.10 克对甲基苯甲醛。

### 对比例 1

该对比例用于说明现有技术分离烷基芳香醛的方法。

向 100 毫升的三角瓶中加入 5 毫升制备实施例 1 得到的反应产物混合物，然后加入 20 毫升甲苯，搅拌混合 10 分钟，静止分相，使用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次甲苯的用量均为 10 毫升，将四次萃取得得到的萃取相混合。用内标法分析甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 73.8%。然后在 120℃、0.02 兆帕下蒸馏萃取相 0.5 小时，得到 0.05 克对甲基苯甲醛。

### 实施例 3

该实施例用于说明本发明提供的分离方法。

在 100 毫升的三角瓶中加入 5 毫升制备实施例 1 得到的反应产物混合物，并加入 20 毫升二甲苯搅拌混合 10 分钟，静止分相，用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用二甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次二甲苯的用量均为 10 毫升，将四次萃取得得到的萃取相混合。以核磁共振碳谱分析萃取相中的产物，结果表明，萃取相为络合态甲基苯甲醛，用内标法分析二甲苯溶液，结果表明，络合态甲基苯甲醛的转移率为 63.2%。然后向萃取相中加入 [bmim]Cl，使混合物中 [bmim]Cl 与络合态甲基苯甲醛的摩尔比为 1:1，充分搅拌混合 5 分钟后，静置，过滤底部沉淀，得到滤液。以核磁共振碳谱分析滤液，结果表明，滤液中的甲基苯甲醛为游离态，用内标法分析二甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 92.7%。然后在 120℃、0.02 兆帕下蒸馏滤液 0.5 小时，得到 0.22 克对甲基苯甲醛。

### 实施例 4

该实施例用于说明本发明提供的分离方法。

在 100 毫升的三角瓶中加入 5 毫升制备实施例 1 得到的反应产物混合物，并加入 20 毫升二甲苯搅拌混合 10 分钟，静止分相，用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用二甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次二甲苯的用量均为 10 毫升，将四次萃取得到的萃取相混合。以核磁共振碳谱分析萃取相中的产物，结果表明，萃取相为络合态甲基苯甲醛，用内标法分析二甲苯溶液，结果表明，络合态甲基苯甲醛的转移率为 63.2%。然后向萃取相中加入 [bmim]Cl，使混合物中 [bmim]Cl 与络合态甲基苯甲醛的摩尔比为 0.5:1，充分搅拌混合 5 分钟后，静置，过滤底部沉淀，得到滤液。以核磁共振碳谱分析滤液，结果表明，滤液中的甲基苯甲醛为游离态，用内标法分析二甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 55.6%。然后在 120℃、0.02 兆帕下蒸馏滤液 0.5 小时，得到 0.13 克对甲基苯甲醛。

### 对比例 2

该对比例用于说明现有技术分离烷基芳香醛的方法。

向 100 毫升的三角瓶中加入 5 毫升制备实施例 1 得到的反应产物混合物，然后加入 20 毫升二甲苯，搅拌混合 10 分钟，静止分相，使用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用二甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次二甲苯的用量均为 10 毫升，将四次萃取得到的萃取相混合。用内标法分析二甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 63.2%。然后在 120℃、0.02 兆帕下蒸馏萃取相 0.5 小时，得到 0.03 克对甲基苯甲醛。

### 实施例 5

该实施例用于说明本发明提供的分离方法。

在 250 毫升的三角瓶中加入按照制备实施例 1 的方法制备得到的 50 毫升反应产物混合物，并加入 100 毫升甲苯搅拌混合 20 分钟，静止分相，用

分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次甲苯的用量均为 50 毫升，将四次萃取得到的萃取相混合。以核磁共振碳谱分析萃取相中的产物，结果表明，萃取相为络合态甲基苯甲醛，用内标法分析甲苯溶液，结果表明，络合态甲基苯甲醛的转移率为 70.1%。然后向萃取相中加入 [bmim]Cl，使混合物中 [bmim]Cl 与络合态甲基苯甲醛的摩尔比为 1.2:1，充分搅拌混合 10 分钟后，静置，过滤底部沉淀，得到滤液。以核磁共振碳谱分析滤液，结果表明，滤液中的甲基苯甲醛为游离态，用内标法分析甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 92.5%。然后在 -6℃ 下对滤液进行冷冻结晶，得到 2.44 克对甲基苯甲醛。

### 对比例 3

该实施例用于说明不加解络剂的分离方法。

在 250 毫升的三角瓶中加入按照制备实施例 1 的方法得到的 50 毫升反应产物混合物，并加入 100 毫升甲苯，搅拌混合 20 分钟，静止分相，使用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次甲苯的用量均为 50 毫升，将四次萃取得到的萃取相混合。用内标法分析甲苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 70.1%。然后在 -6℃ 下对萃取相进行冷冻结晶，得到 0.50 克对甲基苯甲醛。

### 实施例 6

该实施例用于说明本发明提供的分离方法。

在 250 毫升的三角瓶中加入按照制备实施例 1 的方法制备得到的 50 毫升反应产物混合物，并加入 100 毫升苯搅拌混合 20 分钟，静止分相，用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次甲苯的用量均为 50 毫升，将四次萃取得到的萃取相混合。以核磁共振碳谱分析萃取相中的产物，结果表明，萃取相为络合态甲基苯甲醛，用

内标法分析苯溶液，结果表明，络合态甲基苯甲醛的转移率为 55.2%。然后向萃取相中加入[bmim]Cl，使混合物中[bmim]Cl 与络合态甲基苯甲醛的摩尔比为 1.3:1，充分搅拌混合 10 分钟后，静置，过滤底部沉淀，得到滤液。以核磁共振碳谱分析滤液，结果表明，滤液中的甲基苯甲醛为游离态，用内标法分析苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 90.3%。然后在-20℃下对滤液进行冷冻结晶，得到 1.87 克对甲基苯甲醛。

#### 对比例 4

该实施例用于说明不加解络剂的分离方法。

在 250 毫升的三角瓶中加入按照制备实施例 1 的方法制备得到的 50 毫升反应产物混合物，并加入 100 毫升苯，搅拌混合 20 分钟，静止分相，使用分液漏斗将上层萃取相和下层萃余相分开，再用甲苯重复萃取下层萃余相三次，每次甲苯的用量均为 50 毫升，将四次萃取得得到的萃取相混合。用内标法分析苯溶液，结果表明，甲基苯甲醛的萃取率为 55.2%。然后在-20℃下对萃取相进行冷冻结晶，得到 0.42 克对甲基苯甲醛。

#### 实施例 7

该实施例用于说明本发明提供的烷基芳香醛的制备方法中解络剂可以重复利用。

向实施例 1 所述将含有游离态甲基苯甲醛的滤液过滤后剩余的底部沉淀（含有[bmim]Cl）中加入 AlCl<sub>3</sub>，使[bmim]Cl 与 AlCl<sub>3</sub> 的摩尔比恢复到 1: 2，形成新的酸性离子液体。取 33.3 克该酸性离子液体作催化剂，加入 5.7 毫升甲苯，重新进行制备实施例 1 所述的甲苯的羧基化反应 1 小时。气相色谱分析表明，甲苯的转化率为 48.1%，对甲基苯甲醛的选择性为 86.8%，邻甲基苯甲醛的选择性为 11.0%，间甲基苯甲醛的选择性为 2.2%。

### 实施例 8

该实施例用于说明本发明提供的烷基芳香醛的制备方法中解络剂可以重复利用。

实施例 1 的萃余相为酸性离子液体和甲苯的混合物，取 50 毫升该混合物，重新进行制备实施例 1 所述的甲苯的羰基化反应 1 小时。每摩尔上述离子液体可以催化 0.4 摩尔甲苯发生反应，在相同条件下，每摩尔新鲜离子液体可以催化 0.6 摩尔甲苯发生反应。

取 50 毫升实施例 1 的萃余相，在常压 120℃下蒸馏出部分甲苯，使离子液体中的甲苯含量约为 15%，以此为原料重新进行制备实施例 1 所述的甲苯的羰基化反应 1 小时。气相色谱分析表明，甲苯的转化率为 33.0%，对甲基苯甲醛的选择性为 85.3%，邻甲基苯甲醛的选择性为 13.2%，间甲基苯甲醛的选择性为 1.5%。