



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94115656.7

[51]Int.Cl⁶

C07C 29 / 46

[43]公开日 1995 年 8 月 9 日

[22]申请日 94.9.5

[30]优先权

[32]93.9.9 [33]DE[31]P4330489.3

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 B·费尔

P·赫曼斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄泽雄

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 1,3-丁二烯加氢甲酰化法

[57]摘要

使 1, 3-丁二烯在 60~150℃、1~20 兆帕和催化剂水溶液存在下加氢甲酰化, 催化剂含有至少一种水溶性铈化合物和至少一种水溶性有机磷。在催化剂水溶液中将 pH 值维持在 8~11, 以提高生成正 C₅ 醛和正 C₅ 醛的二次反应产物的反应选择性。

权 利 要 求

1. 一种 1, 3-丁二烯加氢甲酰化的方法, 该法在温度为 60~150℃、压力为 1~20 兆帕和催化剂水溶液存在下进行, 催化剂含有至少一种水溶性铑化合物和至少一种水溶性有机磷, 该法的特征在于: 在 pH 值为 8~11 的水溶液中使丁二烯反应。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中水溶液的 pH 值为 8.5~9.5。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中用缓冲剂混合物调节 pH 值。
4. 根据权利要求 1~3 中 1 项或多项的方法, 其中反应在 90~120℃下进行。
5. 根据权利要求 1~4 中 1 项或多项的方法, 其中反应在压力为 1~10 兆帕下进行。
6. 根据权利要求 1~5 中 1 项或多项的方法, 其中催化剂水溶液中铑的浓度按催化剂水溶液计为 20~2000ppmw, 优选 50~700ppmw。
7. 根据权利要求 1~6 中 1 项或多项的方法, 其中在水溶液中每摩尔铑有 4~100 摩尔磷, 优选有 10~60 摩尔磷存在。
8. 根据权利要求 1~7 中 1 项或多项的方法, 其中所使用的水溶性磷为含有至少一个磺酸基或至少一个羧基的三芳基磷、三烷基

膦、三（烷基—芳基）膦、亚烷基二膦或芳基二膦。

9. 根据权利要求 1~8 中 1 项或多项的方法，其中水溶液含有一种水溶增溶剂。

1, 3—丁二烯加氢甲酰化法

本发明涉及 1, 3—丁二烯加氢甲酰化的一种方法, 目的在于得到 2—丙基庚醇前体和其他有价值的产品。

与邻苯二甲酸酯化的有 8~10 个碳原子的一元伯醇大规模用作增塑剂, 特别是用作聚氯乙烯的增塑剂。有较短碳链的醇产生有良好胶凝能力的增塑剂, 但它的缺点是挥发性较高。作为邻苯二甲酸酯的较长链的醇导致增塑剂胶凝缓慢和低温稳定性较差。

邻苯二甲酸酯增塑剂的性质不仅由醇分子中碳链的长度而且由碳链的分支程度决定。有低分支程度的醇产生这样的酯增塑剂, 这些酯增塑剂由于它们的低温柔软性高而特别受重视, 所以分子中有 8~10 个碳原子基本上直链的醇作为醇组分变得越来越重要。使用它们的前提是, 它们可大量地且廉价地得到。目前, 2—乙基己醇是生产邻苯二甲酸酯的最重要的醇组分。但是, 仍正在尽力寻找另外的原料作为制备有上述性质的醇的基础。

根据 DE—C—2855421, 将 C_9 醇的邻苯二甲酸酯用作增塑料, 它们通过 C_8 烯烃的羰基合成反应、反应产物加氢以及醇与邻苯二甲酸

酐酯化来得到。对这些原料烯烃提出了某些要求。它们应含有 3~20% (重量) 有异丁烷骨架的化合物和小于 3% (重量) 有季碳原子的化合物。90% (重量) 以上的烯烃应为正辛烯、一甲基庚烯和二甲基己烯。最后, 正辛烯和一甲基庚烯的总量与二甲基己烯的重量比应大于 0.8。

以 C_{10} 醇为基础的邻苯二甲酸酯是欧州专利申请书 0366089 的申请对象。 C_{10} 醇以混合物的形式使用, 它通过丁烯馏分的加氢甲酰化、生成的醛混合物的醇醛缩合以及随后加氢的方法来得到。

得到邻苯二甲酸二癸酯混合物的另一方法在欧州专利申请书 0424767 中有说明。这样的酯按以下多步法制备: 丁烯混合物的二聚; 生成的辛烯混合物的加氢甲酰化和加氢成为壬醇混合物; 壬醇混合物脱氢生成壬烯混合物; 壬烯混合物的加氢甲酰化和加氢成为癸醇混合物。

不论是原料不能充分得到和/或不能廉价得到, 还是原料生成醇的转化过程与相当复杂的工艺过程连系在一起, 不管怎样, 已知的这些方法仍不能满足在经济和技术方面对工业规模上进行的加工提出的所有要求。

所以, 本发明的目的是要开发这样一种方法: 由廉价的原料出发, 用技术上简单的方法生产所希望的醇类, 如果需要的话, 还生产其他有价值的产品。

本发明是一种 1, 3—丁二烯加氢甲酰化的方法, 该法在温度为 60~150℃、压力为 1~20 兆帕和催化剂水溶液存在下进行。该水溶液含有至少一种水溶性铑化合物和至少一种水溶性有机磷。该法特征在于: 丁二烯在 pH 为 8~11 的水溶液中进行反应。

在通过轻质石油和较高级的烃类热裂解来制备乙烯时, 不可避免地生成相当大量的原料烯烃 1, 3—丁二烯。例如用选择性溶剂如乙腈、二甲基甲酰胺或 N—甲基吡咯烷酮通过液—液萃取将 1, 3—丁二烯从裂解产物的 C₄ 馏分分离出来。此外, 1, 3—丁二烯很容易通过丁烷或丁烯脱氢得到。

为加氢甲酰化, 使用目前的 1, 3—丁二烯商业产品, 也就是纯度至少 99. 5% (重) 的产品。共轭二烯的加氢甲酰化已经进行过多次, 不仅在钴催化剂而且在铑催化剂作用下进行。例如 Adkins 和 Williams 说明了这种钴催化的反应 (见 J. Org. Chem. 17, 980 (1952))。此种钴催化的反应产生中等产率的正一和异一戊醛的混合物, 摩尔比为 1 : 1。

在铑催化剂存在下, 1, 3—丁二烯加氢甲酰化中可达到更有利的醛产率。铑与含三价磷原子的多齿配位体的络合化合物已证明是很有用的。基于这样的催化剂的方法例如在 EP—B—33554 中有说明。

在本发明中, 1, 3—丁二烯的加氢甲酰化在非均匀的两相体系中进行。这一方法的原理例如在 DE—C—2627354 中有说明。该法的

特征是存在有机相和水相，有机相含有原料烯烃和反应产物，而水相中溶有催化剂。使用的催化剂是用水溶性有机磷作为配位体的水溶性铈络合物。水溶性磷特别是包括三烷基磷、三芳基磷、三（烷基、芳基）磷和亚烷基二磷和芳基二磷，它们至少含有一个被磺酸基或羧基取代了的有机基团。它们的制备方法是已知的，例如参见 DE—C—2627354 和 DD—A—259194。特别适用的化合物是三苯基磷单磺酸盐、三苯基磷二磺酸盐和三苯基磷三磺酸盐，它们可作为单个化合物使用，或作为 2 或 3 种磺酸盐组分的混合物使用。令人惊奇的是，按照新的步骤，通过在反应过程中维持水相的 pH 值为 8~11，可成功地显著提高生成 C_5 醛和 C_5 醛的二次产物的反应选择性。在加氢甲酰化过程中产生的 C_5 醛的二次产物包括作为分子间缩合产物的不饱和 C_{10} 醛，它可被加氢生成 2-丙基庚醇。另一种二次产物是 1,6-己二醛分子内缩合产物，它脱水和加氢后产生环戊烷甲醛，加氢后生成环戊烷甲醇，这是一种有机合成的有价值的中间体。已证明 pH 值在 8.5~9.5 范围内时，反应特别有效。

表明本发明方法特点的这一 pH 值与反应过程中的水相有关，因此实质上与由铈和水溶性有机磷组成的催化剂溶液有关。pH 值可用已知的方法测定，例如用氢电极。

可通过将碱性试剂加到通常起弱碱性到弱酸性反应的催化剂溶液中的方法来调节 pH 值。适用于调节 pH 值的化合物是碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐，此外还有氨或胺类。如果溶液的碱性超过了

要维持的 pH 值范围，可将无机酸（如磷酸或硫酸）、多价无机酸的酸式盐（如碱金属硫酸氢盐）、或水溶性有机酸如甲酸、醋酸、丙酸加到溶液中，一直到达到所需的 pH 值。也已证明有效的是，使用能准确调节 pH 范围并能保证 pH 值在整个反应周期内恒定的缓冲溶液。视所需要的 pH 值而定，适用的缓冲混合物是例如硼砂—HCl、硼砂—NaOH、 NaHCO_3 —NaOH、 $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KCl}$ —NaOH。

在碱性溶液中催化剂的活性不下降，虽然照本技术领域熟练的技术人员的看法，对于催化剂的活性来说，羧基氢化铯的存在是有决定性作用。pH 值对丁二烯反应的速度和转化率都没有任何影响。生成的 C_5 和 C_{10} 醛的总量仍大致相同。

随着 pH 值的增加，只有一次反应产物（ C_5 醛）和二次反应产物（ C_{10} 醛）的比向有利于 C_{10} 醛的方向变动。但是，当使用的催化剂溶液的 pH 值为 11 或 11 以上时，二次反应产物的生成明显减少。

可将催化剂溶液预制后加到反应体系中。但是，也可在反应条件下，在反应混合物中，由铯或至少一种铯化合物和至少一种水溶性有机磷的水溶液制备这种催化剂溶液，并有同样好的结果。

除了细分散形式的金属铯外，所用的铯源还可以是水溶性铯盐，如氯化铯、硫酸铯、醋酸铯，或者也可以是难溶于水或不溶于水的化合物，如 2—乙基己酸铯或氧化铯。不仅铯和铯化合物，而且水溶性磷都可以作为纯物质或作为两种或两种以上组分的混合物使用。

在催化剂水溶液中的铯浓度按催化剂水溶液计为 20～

2000ppmw, 优选 50~700ppmw。

每摩尔铑使用 4~100 摩尔水溶性磷形式的磷。磷/铑比大于 15 : 1 可抑制支链的初次反应产物的生成, 有利于二醛的生成。磷 / 铑比对 C_{10} 醛的生成也有影响。磷: 铑摩尔比小于 30 : 1 时, 只生成很少醇醛缩合产物。直链一元醛和它的分子内醇醛缩合产物的总量几乎不受 P/Rh 比的影响。

1, 3-丁二烯的加氢甲酰化在 60~150°C 之间, 优选在 90~120°C 之间进行。在所述的温度范围内较高的温度有利于生成二醛。在约 120°C 以上, C_5 醛及其分子内醇醛缩合产物的生成减少。

1, 3-丁二烯的加氢甲酰化优选在压力为 1~10 兆帕下进行。在所述的压力范围内较低的压力有利于生成 C_5 醛, 但使转化速度下降。压力超过 10 兆帕促进醇醛缩合反应。

如果将相转移剂(水溶增溶剂)加到催化剂的碱性水溶液中, 可显著提高丁二烯单位时间的转化率以及 C_5 醛缩合生成 C_{10} 醛的转化率。相转移剂可改变两液相间界面的物理性质, 使有机反应物很容易转移到催化剂水相中。

作为水溶增溶剂的化合物是已知的, 它们的亲水基团是离子(阴离子或阳离子)基团或非离子基团。阴离子化合物包括有 8~20 个碳原子的羧酸的钠盐、钾盐或铵盐, 特别是有 12~18 个碳原子的饱和脂肪酸盐, 此外还有硫酸烷基酯、苯磺酸烷基酯和苯磷酸烷基酯。阳离子型水溶增溶剂的例子是四烷基铵盐和 N-烷基吡啶鎓

盐。非离子型相转移剂在水溶液中不能离解成离子。它们包括烷基聚乙二醇、烷基苯基聚乙二醇、脂肪酸的链烷醇酰胺和三烷基氧化胺。最后，两性电解质如氨基酸、甜菜碱和磺基甜菜碱也可用作水溶增溶剂。

特别是，化学式 $[A-N(R^1R^2R^3)]^+E^-$ 的阳离子型水溶增溶剂已证明是很有用的，其中 A 为有 6~25 个碳原子的直链或支链烷基， R^1 、 R^2 、 R^3 是相同的或不同的，为有 1~5 个碳原子的直链或支链烷基，以及 E 为阴离子，特别是硫酸根、四氟硼酸根、醋酸根、甲硫酸根、苯磺酸根、烷基苯磺酸根、甲苯磺酸根、乳酸根或柠檬酸根。

用简单的相分离方法将加氢甲酰化时生成的反应混合物从催化剂中分离出来。催化剂水溶液，如果需要的话，经过再生和调节铑和/或磷的浓度之后可再使用。用蒸馏的方法将有机相分成本身可使用的或进一步加工后可使用的组分。 C_{10} 醛馏分可直接加氢成 2-丙基庚醇。 C_5 醛最好转化成醇醛缩合混合物。反应在碱性催化剂作用下按常规的方式进行。使用的催化剂为碱金属碳酸盐或碱金属氢氧化物，特别是钠化合物或钾化合物和胺类，优选的是叔胺，如三乙胺、三正丙胺、三正丁胺。采用 60~160℃（特别是 80~130℃）和常压或高压（一直到 1 兆帕）。反应时间为几分钟到几小时，特别与催化剂的类型和反应温度有关。由于相当高的反应速度，正 C_5 醛特别与它本身或与异 C_5 醛二聚生成 C_{10} 醛。相反，而有分支的 C_5 醛彼

此之间的缩合进行得完全不显著。异 C_{10} 醛加氢得到相应的饱和醇。适用于这一反应的加氢催化剂是含镍、铬或铜的催化剂。通常，加氢反应温度为 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $1\sim 10$ 兆帕。蒸馏异 C_{10} 醇的混合物，使它纯化。 C_{10} 醇不管是直接由氢甲酰化阶段得到或是由 C_5 醛的醇醛缩合反应得到，它们都非常适合作为邻苯二甲酸酯增塑剂的醇组分。邻苯二甲酸酯的制备是已知的 [见 Ullmann, *Encyclopädie der Technischen Chemie* [*Encyclopaedia of Industrial Chemistry* (1979), Vol. 18, page 536 ff.]。合适的是使邻苯二甲酸酐与癸醇混合物按摩尔比 $1:2$ 进行一步反应。通过催化剂和/或通过提高反应温度可提高反应速度。为了使反应平衡向生成酯的方向移动，从反应混合物中除去生成的水是必要的。

以下的实施例说明本发明，而不是把本发明限于所述的实施例。

在所有的实施例中以相同的方式进行这种试验。将含有 16.4 毫克铈（相当于 410ppm 铈的 2-乙基己酸铈或硫酸铈）和不同数量的三（间-磺基苯基）膦三钠盐的 40 克催化剂水溶液在氩气保护下加到 125 毫升不锈钢高压釜中，若无其它说明，分别加入碳酸钠或硫酸来调节它的 pH 值。在 110°C 和 10 兆帕压力下用合成气 (CO/H_2 体积比 = $1:1$) 处理催化剂溶液 90 分钟。在每种情况下都将 20 克 1,3-丁二烯加到预制过的催化剂中，用合成气调节到希望的反应压力，让混合物反应 12 小时。反应完全后，分离催化剂相和产物相。将催化剂相萃取三次，每次用 15 毫升乙醚。将产物相和醚萃取物合

并，用硫酸钠干燥，并在铂—活性炭催化剂（10%（重量）铂）存在下，在140℃和20兆帕压力下加氢12小时。加氢产物用气相色谱法分析。

在实施例中，使用以下缩写：

正戊醇	n-P
2-甲基丁醇	2-MB
环戊烷甲醇	CPM
2-丙基庚醇	PH

实施例1

反应条件：120℃；20兆帕；水相/有机相（体积）=2：1；CO/H₂（体积）=1：1；水相pH值：9。

实验	P:Rh 摩尔	n-P %(重)	2-MB %(重)	CPM %(重)	PH %(重)	(n-P+PH) %(重)
1/1	15:1	45	4	7	9	54
1/2	30:1	48	5	9	10	58
1/3	40:1	48	4	8	13	61
1/4	60:1	38	4	7	20	58
1/5	80:1	42	3	8	18	60

实施例2

反应条件：120℃；20兆帕；P/Rh（摩尔）=60：1；水相/有机相（体积）=2：1；CO/H₂（体积）=1：1。

实验	pH	n-P	2-MB	CPM	PH	(n-P+PH)
		%(重)	%(重)	%(重)	%(重)	%(重)
2/1	3	61	4	8	7	68
2/2	7	47	3	9	8	55
2/3	9	36	3	8	23	60
2/4	11	55	4	8	11	66

实施例 3

反应条件：20 兆帕；P/Rh（摩尔）=60：1；水相/有机相（体积）=2：1；CO/H₂（体积）=1：1；水相 pH 值：9。

实验	温度	n-P	2-MB	CPM	PH	(n-P+PH)
	(°C)	%(重)	%(重)	%(重)	%(重)	%(重)
3/1	100	31	2	5	27	58
3/2	120	36	3	8	23	59
3/3	140	29	3	8	7	36

实施例 4

反应条件：120℃；P/Rh（摩尔）=60：1；水相/有机相（体积）=2：1；水相 pH 值：9。

实验	压力(兆帕)	n-P	2-MB	CPM	PH	(n-P+PH)
		%(重)	%(重)	%(重)	%(重)	%(重)
4/1	4.0	57	2	12	8	65
4/2	6.0	67	4	10	10	77
4/3	8.0	55	3	9	13	68
4/4	12.0	49	4	8	18	67
4/5	16.0	28	2	6	23	51
4/6	20.0	36	3	8	23	59
4/7	26.0	52	3	8	15	67

实施例 5

反应条件：100℃；5.5 兆帕，P/Rh（摩尔）=60：1；水相/有机相（体积）=2：1；CO/H₂（体积）=1：1。

实验	pH	n-P %(重)	2-MB %(重)	CPM %(重)	PH %(重)	(n-P+PH) %(重)
5/1	9	33	2	4	25	58
5/2	9	26	2	4	32	58
5/3	11	49	2	1	19	68
5/4	11	53	2	1	22	75

这些实验的结果表明，甚至在 5 兆帕左右的压力下，生成醇醛缩合产物 2-丙基庚醛的反应选择性也是令人满意的。当从弱碱性区向更强的碱性区转变时，生成醇醛缩合产物的选择性下降。

实施例 6

反应条件：100℃；5.5 兆帕；P/Rh（摩尔）=60：1；水相/有机相（体积）=2：1；CO/H₂（体积）=1：1；水相 pH 值：9（在实验 6/2~6/4 中用 H₃BO₃/KCl—NaOH 缓冲剂调节）；DTAB；十二烷基三甲基溴化铵。

实验	表面 活性剂	缓冲剂	n-P %(重)	2-MB %(重)	CPM %(重)	PH %(重)	(n-P+PH) %(重)
6/1	DTAB	-	24	2	8	20	44
6/2	-	+	27	2	4	19	46
6/3	-	+	32	2	5	18	50
6/4	DTAB	+	22	3	7	29	51

结果表明，如果在加表面活性剂或缓冲剂混合物的情况下进行反应，生成直链 C₅ 醛及其醇醛缩合二次反应产物的反应选择性都下降。

以下实验说明当将表面活性剂加到催化剂溶液中时，单位时间的转化率增加。

反应时间/小时	压力降低/兆帕	
	不加表面活性剂	加表面活性剂
1	0.7	2.0
2	1.3	3.1
4	2.8	4.9
8	4.3	6.0
12	5.1	6.3

实施例 7 (对比实施例)

这一对比实施例表明，在本发明的反应条件下 1-丁烯在加氢甲酰化中的反应与 1,3-丁二烯完全不同。加氢反应产物主要是正戊醇，而且只含有很少数量的 2-丙基庚醇。

反应条件：100℃；5.5 兆帕；P/Rh (摩尔) = 60 : 1；水相/有机相 (体积) = 2 : 1；CO/H₂ (体积) = 1 : 1；水相 pH 值：9。

实验	n-P %(重)	2-MB %(重)	PH %(重)
7/1	91	4	1
7/2	93	4	0.4