

Настоящее изобретение относится к способу получения 1-октена из бутадиена в две стадии, более конкретно, первую стадию каталитической бис-гидродимеризации бутадиена до 1,7-октадиена в присутствии донора водорода в апротонном полярном растворителе, и вторую стадию частичного и селективного восстановления 1,7-октадиена водородом до 1-октена в присутствии каталитической системы, включающей соединение титана, активированное алкилом металла группы 13.

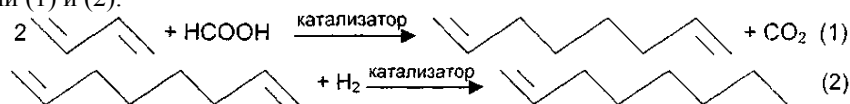
1-Октен широко применяют в области, относящейся к производству линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), сополимера, полученного из этилена и C_4 - C_8 1-олефинов в качестве сомономеров, так как он придает конечному продукту улучшенные механические характеристики и лучшую свариваемость. Также его применяют в области пластификаторов после гидроформилирования, восстановления до линейных спиртов и этерификации.

Синтез 1-октена, начиная с бутадиена, известен в технике.

В некоторых патентах описывают синтез 1-октена из бутадиена путем трехстадийного способа. В US-A-5030792 на первой стадии осуществляют каталитическую теломеризацию бутадиена с уксусной кислотой, с получением 2,7-октаденилацетата; последний на второй стадии гидрируют до н-октил-ацетата, который, в свою очередь, на третьей стадии пиролизуют до 1-октена. Этот тип процесса осложнен наличием большого количества реакционных стадий и также характеризуется коррозионными проблемами для обычных материалов, связанными с использованием уксусной кислоты.

В WO 92/10450 описана каталитическая теломеризация бутадиена со спиртом, таким как метанол или этанол, с получением 2,7-октаденилового эфира. Последний на второй стадии гидрируют до октилового эфира, который, в свою очередь, на третьей стадии пиролизуют до 1-октена. Хотя при этом избегают использования коррозионных карбоновых кислот, этот тип способа также осложнен наличием большого числа реакционных стадий и более низкой общей селективностью.

Наконец, в WO 03/31378 описан синтез 1-октена только в две стадии, начиная с бутадиена согласно схеме уравнений (1) и (2):



На первой стадии описываемого способа осуществляют каталитическую бис-гидродимеризацию бутадиена до 1,7-октадиена с восстановителем, таким как муравьиная кислота. На второй стадии выполняют частичную каталитическую гидрогенизацию 1,7-октадиена до 1-октена.

Хотя способ, описанный в WO 03/31378, имеет преимущество по сравнению с предыдущими способами в снижении до двух числа стадий, необходимых для получения 1-октена из бутадиена, он имеет многочисленные недостатки, и в частности, необходимость использования, как на первой, так и на второй стадии, большого количества дорогостоящих благородных металлов в качестве катализаторов.

Первую стадию способа согласно WO 03/31378 выполняют в соответствии с реакцией, известной в литературе, т. е. реакцией бис-гидродимеризации бутадиена в присутствии муравьиной кислоты и катализаторов на основе палладия и фосфинов. Описываемая реакция является, во всех случаях, почти не селективной, с образованием смесей 1,6-октадиена и 1,7-октадиена или 1,3,7-октатриена, и кроме того, выходы и каталитическая эффективность являются низкими.

Более того, необходимо использовать большое количество катализатора, при молярных соотношениях между бутадиеном и палладием в интервале от приблизительно 1000 до 2000, что создает проблемы, связанные со стоимостью и извлечением катализатора. Если концентрацию катализатора снижают до более низких значений, то снижается селективность по отношению к 1,7-октадиену.

Из того, что указано выше, представляется необходимым использовать более эффективный способ гидродимеризации бутадиена, который позволяет достигнуть высоких превращений и селективностей по отношению к 1,7-октадиену, в частности при работе с пониженными концентрациями благородных металлов.

Вторая стадия способа, описываемого в WO 03/31378, заключается в частичной гидрогенизации 1,7-октадиена до 1-октена. При проведении реакции, как описано в WO 03/31378, то есть осуществляемой с нанесенным катализатором на основе рутения в гетерогенной фазе, каталитическая активность оказывается чрезвычайно низкой. Фактически, для получения степени превращения (конверсии) 1,7-октадиена, равной 70%, и селективности по отношению к 1-октену, равной 60%, требуется очень большое время реакции, порядка более 24 ч; и кроме того, это не устраняет образование олефиновых изомеров. Также в этом случае количество используемого катализатора (или нанесенного рутения) гораздо больше, что обусловлено низкой каталитической активностью выбранного катализатора.

Следовательно, имеется необходимость, в частности для этой стадии, в более эффективном и более селективном частичном восстановлении 1,7-октадиена, даже при работе с малыми количествами катализатора.

В настоящее время разработан способ получения 1-октена, начиная с бутадиена, в котором преодолены указанные недостатки.

В соответствии с этим, настоящее изобретение относится к двухстадийному способу получения 1-

октена, начиная с бутадиена, включающему:

первую стадию (а), на которой бис-гидродимеризацию бутадиена до 1,7-октадиена проводят в присутствии катализатора на основе палладия, содержащего один или более чем один трехзамещенный монодентатный фосфин, молярное соотношение фосфины/палладий находится в интервале от 50 до 3, более предпочтительно от 30 до 5, в апротонном полярном растворителе, возможно содержащем органическое основание; причем указанную первую стадию проводят в присутствии донора водорода, предпочтительно муравьиной кислоты, предпочтительно при стехиометрическом молярном соотношении 1:2 по отношению к бутадиену;

вторую стадию (б), на которой выполняют частичную каталитическую гидрогенизацию 1,7-октадиена, извлекаемого в конце первой стадии, до 1-октена; причем указанную гидрогенизацию осуществляют под давлением водорода или смесей водорода и азота, в присутствии катализатора;

при этом указанный способ характеризуется тем, что на стадии (б) катализатор выбирают из соединений титана в присутствии активаторов, выбираемых из одного или более алкилов металлов группы 13 (т.е. выбираемых из бора, алюминия, галлия, индия).

Что касается первой стадии (а), т.е. бис-димеризации бутадиена до 1,7-октадиена, катализатор на основе палладия предпочтительно выбирают из карбоксилатов палладия, более предпочтительно из пивалата палладия и $\text{Pd}(\text{ацетат})_2$. Что касается фосфина, типичными примерами являются трифенилфосфин, три(о-толил)фосфин, (3-сульфонатфенил)дифенилфосфин, трициклогексилфосфин, триметилфосфин, триэтилфосфин, триизопропилфосфин, трибутилфосфин и смешанные фосфины метилдифенилфосфин, диметилфенилфосфин, отдельно или в сочетании друг с другом. Предпочтительным является трифенилфосфин.

Кроме того, что касается первой стадии, типичными примерами апротонных растворителей являются дизамещенные амиды, например диметилформамид или дизамещенные циклические мочевины, например диметилэтиленмочевина или диметилпропиленмочевина, и соответствующие смеси.

В отношении органического основания, типичными примерами являются пиридины, N-алкилморфолины, триалкиламины. В предпочтительном исполнении органическим основанием является триэтиламин.

Первую стадию выполняют в присутствии донора водорода, предпочтительно в стехиометрическом молярном соотношении 1:2 по отношению к бутадиену, см. уравнение (1), или немного меньше. Донором водорода предпочтительно является муравьиная кислота.

Бутадиен используют в исходном массовом соотношении в интервале от 1:10 до 10:1 по отношению к растворителю, более предпочтительно от 1:5 до 5:1.

Молярное соотношение между органическим основанием, например триэтиламином, и донором водорода, например муравьиной кислотой, может составлять от 0 до 1,5, предпочтительно от 0,2 до 1,3 и еще более предпочтительно от 0,4 до 0,8.

Реакцию осуществляют при температурах в интервале от 50 до 120°C, предпочтительно от 70 до 100°C, предпочтительно под давлением азота в интервале от 0,5 до 2 МПа, более предпочтительно от 0,8 до 1,5 МПа.

Продолжительность реакции на стадии (а) обычно находится в интервале от 10 до 180 мин, более предпочтительно от 15 до 120 мин.

В соответствии с указанным способом, на первой стадии возможно улучшить селективность по отношению к 1,7-октадиену даже в присутствии чрезвычайно сниженного количества катализатора, например такого, что исходное молярное соотношение бутадиен/палладий находится в интервале от 5000 до 1000000, предпочтительно от 20000 до 200000, без существенного снижения конверсии бутадиена, которое остается высоким.

В конце первой стадии продукт реакции 1,7-октадиен можно извлекать согласно традиционным техническим приемам. Более конкретно, в предпочтительном варианте выполнения изобретения после извлечения бутадиена продукт реакции отделяют путем расслоения, используя тот факт, что 1,7-октадиен не смешивается во всех соотношениях с предварительно выбранным растворителем, например диметилформамидом, в то время как нижнюю фазу, включающую растворитель, возможное органическое основание и катализатор, можно рециклом возвращать в реакцию. Верхнюю углеводородную фазу, главным образом состоящую из 1,7-октадиена, можно очистить от неуглеводородных остатков путем промывки водой; 1,7-октадиен затем очищают традиционными способами, например, путем дистилляции.

Согласно одному аспекту изобретения, диоксид углерода, производимый в качестве побочного продукта в стехиометрическом количестве при использовании муравьиной кислоты в качестве донора водорода, можно вновь гидрировать водородом до получения муравьиной кислоты, с последующим ее возвращением рециклом в реакцию. Гидрирование диоксида углерода до муравьиной кислоты осуществляют, например, как описано в Nature, vol. 368, March 17, 1994, page 231.

Действуя согласно способу, составляющему предмет изобретения, вторую стадию процесса, то есть частичную каталитическую гидрогенизацию 1,7-октадиена до 1-октена, выполняют в присутствии катализатора, состоящего из соединения титана, активированного одним или более алкилов металлов группы

13 (т.е. выбранных из бора, алюминия, галлия, индия).

Алкилом металла предпочтительно является алкил алюминия.

Соединениями титана, подходящими для этой цели, являются тетраалкоголяты, имеющие общую формулу $Ti(OR)_4$, где $R = CH_3, C_2H_5$, пропил, изопропил, бутил, изобутил, трет-бутил, Ph или комплексы, имеющие общую формулу $(Cp)_nTiX_m$, где $Cp =$ циклопентадиенил, $n+m = 4$, $n = 1$ или 2 , $X = Cl, Br, CH_2Ph, N(R)_2$ или OR , где R имеет значение, определенное выше. Более предпочтительно, соединения титана выбирают из группы $Ti(OtBu)_4, Ti(EtO)_4$ и Cp_2TiCl_2 .

Алкилами алюминия, подходящими для этой цели, являются триалкилы алюминия и алкилалюмоксаны, например, $Al(CH_3)_3$ (ТМА), $Al(CH_2CH_3)_3$ (ТЭА), $Al(CH_2CH_2(CH_3)_2)_3$ (ТИБА), $AlH(CH_2CH_2(CH_3)_2)_2$ (ДИБАГ) и метилалюмоксан (МАО).

В предпочтительном варианте выполнения реакцию гидрогенизации осуществляют в растворе углеводородных растворителей. Углеводородный растворитель предпочтительно выбирают из тех, в которых растворимы и катализатор, и соответствующий активатор. В качестве примера, растворителями, подходящими для гидрогенизации, являются: C_5 - C_{14} алифатические углеводороды, C_5 - C_{12} циклоалифатические углеводороды, C_6 - C_{12} ароматические или алкилароматические углеводороды, или их смеси.

Когда используют растворитель, диен содержится в растворителе при содержании от 5 до 90 мас.%, более предпочтительно от 10 до 80 мас.%.

Катализатор добавляют в реакцию в молярном соотношении по отношению к диену в интервале от 1/100 до 1/100000, предпочтительно от 1/1000 до 1/10000, в то время как активатор используют в молярном соотношении по отношению к катализатору в интервале от 1/1 до 10000/1, более предпочтительно от 1/1 до 2000/1.

Реакцию обычно осуществляют при температуре в интервале от 0 до 150°C, предпочтительно от 50 до 120°C. Этот интервал представляет область температур, в которой каталитическая система имеет минимальную изомеризационную активность двойной связи, совместимую с хорошей скоростью реакции.

Реакцию обычно осуществляют под давлением водорода или смеси водорода и азота, предпочтительно в присутствии только водорода, при давлении в интервале от 0,05 до 10 МПа, предпочтительно от 0,1 до 3 МПа.

Время реакции составляет от 1 до 400 мин, более предпочтительно от 5 до 120 мин.

Чтобы ограничить последовательную реакцию гидрогенизации 1-октена до октана, реакцию предпочтительно осуществляют при частичной степени превращения 1,7-октадиена ниже чем 80%, предпочтительно в интервале от 40 до 60%.

Когда значение степени превращения находится в этом интервале, получают селективности по отношению к 1-октену, в общем находящиеся в интервале от 75 до 90%. Кроме того, при работе согласно изобретению другие изомеры 1-октена и 1,7-октадиена обычно отсутствуют, или в любом случае образуются с общей селективностью, как правило, ниже 2%.

Настоящее изобретение далее описывается подробно путем нескольких примеров.

Примеры

Синтез 1,7-октадиена.

Примеры 1-5.

Следующие продукты помещали, в порядке и количестве, указанном в табл. 1 или в тексте ниже, в автоклав из Hastelloy C, имеющий объем 300 мл и снабженный системой механического перемешивания и системой нагревания: 45 мл диметилформамида (ДФМ) в качестве растворителя, 15 мл триэтиламина, муравьиную кислоту (концентрация 99 мас.%) в стехиометрическом количестве (0,5 моль/моль) по отношению к бутадиену, $Pd(CH_3COO)_2$ и трифенилфосфин в качестве лиганда. Наконец, автоклав закрывали и добавляли 20 г бутадиена. В автоклав подавали азот при давлении 0,1 МПа и начинали нагрев до температуры 90°C в течение 90 мин. В конце автоклав охлаждали, содержимое обрабатывали водой и бикарбонатом натрия, и экстрагировали циклогексаном. Количество продуктов определяли путем газовой хроматографии с использованием метода внутреннего стандарта. Степень превращения (конверсия) бутадиена и селективности по отношению к превращенному бутадиену указаны в табл. 1.

Таблица 1

	Молярное соотнош. PPh ₃ /Pd	Молярное соотнош. БД/Pd	Степень превращения БД, %	Селективность 1,6-октадиен, %	Селективность 1,7-октадиен, %
Пример 1 сравнительный	2	2128	77	21	77
Пример 2	19	1627	82	9	89
Пример 3 сравнительный	2	22457	46	17	83
Пример 4	10	22258	77	10	90
Пример 5	21	23526	61	10	89

В табл. 1 очень ясно показано, что использование значений молярных соотношений фосфин/Pd согласно изобретению дает эффект увеличения селективности по отношению к 1,7-октадиену и также делает возможным использование в значительной степени пониженного количества катализатора без существенного риска снижения степени превращения бутадиена, которая остается высокой.

Фактически, с таким же соотношением БД/Pd (сравнительный пример 1 по отношению к примеру 2 и сравнительный пример 3 по отношению к примерам 4 и 5) увеличение молярного соотношения PPh_3/Pd позволяет получить лучший выход и высокую селективность.

Гидрогенизация 1,7-октадиена до 1-октена

Примеры 6-10.

Следующие продукты помещали, в порядке и количестве, указанном в табл. 2 или в тексте ниже, в стеклянную колбу, имеющую объем 250 мл, в атмосфере аргона: 100 мл толуола в качестве растворителя, количество 1,7-октадиена (1,7-ОД), необходимое для достижения желаемого соотношения 1,7-ОД/катализатор, 0,03 ммоль катализатора, активатор, и, наконец, титановый катализатор, в указанном порядке.

Продукты оставляли в контакте приблизительно на 30 мин в инертной атмосфере, а затем всю смесь переносили в автоклав из Hastelloy C, имеющий объем 300 мл, снабженный теплообменными устройствами и системой механического перемешивания, оставляя небольшое избыточное давление аргона. Автоклав нагревали до желаемой температуры (см. табл. 2), затем подавали водород при давлении 2 МПа, и автоклав соединяли с системой подпитки для восполнения использованного водорода. Образец пробы содержимого автоклава отбирали в заранее заданное время и подвергали газохроматографическому анализу, используя метод внутреннего стандарта, для определения остаточного 1,7-октадиена, продукта - 1-октена, побочного продукта - 1-октана, а также диеновых и моноеновых изомеров. Селективности относятся к превращенному 1,7-октадиену. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пр. №	Катализатор/ активатор	Молярные соотношения		Т °С	t, мин	Конверсия, % 1,7-ОД	Селект. % 1-октен	Селект. % октан	Селект. % изомеры
		Катализатор/ активатор	1,7-ОД/ катализатор						
6	$(Cp)_2TiCl_2$ /ДИБАГ	1/24	2945	50	10	2%	100%	2%	0%
				50	30	16%	92%	9%	0%
				50	60	43%	82%	19%	0%
				50	120	70%	67%	33%	0%
7	$(Cp)_2TiCl_2$ /MAO	1/47	3290	50	10	35%	85%	15%	0%
				50	30	60%	75%	26%	0%
				50	60	79%	59%	41%	0%
8	$(Cp)_2TiCl_2$ /ТИБА	1/50	3470	53	5	20%	98%	10%	0%
				51	15	37%	88%	16%	0%
				50	35	54%	79%	24%	0%
				50	95	67%	70%	32%	0%
9	$Ti(tBuO)_4$ /ТИБА	1/14	3459	50	15	24%	87%	1%	2%
				50	45	46%	80%	19%	1%
				50	90	64%	71%	28%	1%
				50	15	73%	64%	34%	2%
10	$Ti(EtO)_4$ /MAO	1/100	3459	63	5	44%	82%	17%	0%

$tBu = C(CH_3)_3$, $Et = C_2H_5$, $Cp =$ циклопентадиенил, ТИБА = $Al(CH_2CH_2(CH_3)_2)_3$, ДИБАГ = $AlH(CH_2CH_2(CH_3)_2)_2$, MAO = метилалюмоксан.

Из табл. 2 ясно видно, что при работе согласно изобретению частичное восстановление 1,7-октадиена до 1-октена происходит в отсутствие изомеризации или с очень низкими ее уровнями.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Двухстадийный способ получения 1-октена из бутадиена, включающий первую стадию (а), на которой бис-гидродимеризацию бутадиена до 1,7-октадиена осуществляют в присутствии катализатора на основе палладия, содержащего один или более чем один трехзамещенный

монодентатный фосфин, при молярном соотношении фосфин/палладий в интервале от 50 до 3, в апротонном растворителе, возможно содержащем органическое основание, причем указанную первую стадию проводят в присутствии донора водорода;

вторую стадию (б), на которой осуществляют частичную каталитическую гидрогенизацию 1,7-октадиена, извлеченного в конце первой стадии, до 1-октена; причем указанную гидрогенизацию проводят под давлением водорода или смесей водорода и азота, в присутствии катализатора;

при этом указанный способ отличается тем, что на стадии (б) катализатор выбирают из соединений титана в присутствии активаторов, выбранных из одного или более алкилов металлов группы 13.

2. Способ по п.1, в котором на первой стадии молярное соотношение фосфин/палладий находится в интервале от 30 до 5.

3. Способ по п.1, в котором на первой стадии донором водорода является муравьиная кислота.

4. Способ по п.1, в котором донор водорода находится в стехиометрическом соотношении 1:2 по отношению к бутадиену.

5. Способ по п.1, в котором катализатор на основе палладия выбирают из карбоксилатов палладия.

6. Способ по п.5, в котором карбоксилатом палладия является Pd(ацетат)₂.

7. Способ по п.1, в котором на первой стадии апротонный растворитель выбирают из дизамещенных амидов и дизамещенных циклических мочевины.

8. Способ по п.7, в котором дизамещенным амидом является диметилформамид.

9. Способ по п.7, в котором дизамещенные мочевины выбирают из диметилэтиленмочевины и диметилпропиленмочевины.

10. Способ по п.1, в котором на первой стадии органическим основанием является триэтиламин.

11. Способ по п.1, в котором температура на первой стадии находится в интервале от 50 до 120°C.

12. Способ по п.11, в котором температура на первой стадии находится в интервале от 70 до 100°C.

13. Способ по п.1, в котором на первой стадии молярное соотношение между органическим основанием и донором водорода находится в интервале от 0 до 1,5.

14. Способ по п.13, в котором молярное соотношение между органическим основанием и донором водорода находится в интервале от 0,2 до 1,3.

15. Способ по п.14, в котором молярное соотношение между органическим основанием и донором водорода находится в интервале от 0,4 до 0,8.

16. Способ по п.1, в котором селективную гидрогенизацию 1,7-октадиена до 1-октена осуществляют на второй стадии в присутствии каталитической системы, включающей один или более катализаторов, выбранных из соединений титана, и один или более активаторов, выбранных из алкилов алюминия и алюмоксанов.

17. Способ по п.16, в котором молярное соотношение между катализатором и 1,7-октадиеном находится в интервале от 1/100 до 1/100000, предпочтительно от 1/1000 до 1/10000.

18. Способ по п.16, в котором молярное соотношение между активатором и катализатором находится в интервале от 1/1 до 10000/1, предпочтительно от 1/1 до 2000/1.

19. Способ по п.16, в котором вторую стадию выполняют при температуре в интервале от 0 до 150°C, предпочтительно от 50 до 120°C.

20. Способ по п.16, в котором соединение титана выбирают из Ti(OtBut)₄, Ti(EtO)₄ и Cr₂TiCl₂.

21. Способ по п.16, в котором активатор выбирают из MAO (метилалюмоксан), ТИБА (триизобутилалюминий), ДИБАГ (диизобутилалюминийгидрид), ТМА (триметилалюминий) и ТЭА (триэтилалюминий).

