

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/60

C07C 31/20 C07C 45/52

C07C 47/22



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807397.8

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121365C

[22] 申请日 1998.7.20 [21] 申请号 98807397.8
[30] 优先权
[32] 1997. 7.23 [33] EP [31] 97305508.0
[86] 国际申请 PCT/EP98/04982 1998.7.20
[87] 国际公布 WO99/05085 英 1999.2.4
[85] 进入国家阶段日期 2000.1.19
[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 E·德伦特 W·W·加杰
[56] 参考文献
US4642394 1987.02.10
US5488174 1996.01.30
审查员 侯 曜

[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 杜京英

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 甘油的氢解
[57] 摘要

本发明公开了一种在均相催化剂存在下催化氢解甘油的方法，所述均相催化剂是建立在铂族金属或者铂族金属化合物、阴离子源、和式 $Q^1Q^2MQ^3$ (I) 或者 $Q^1Q^2MQMQ^3Q^4$ (II) 的金属配位化合物之上的；其中 M 代表磷、砷、锑，Q 代表与两个 M 都共价键联并且所述桥中含有至少两个原子的基团， Q^1 至 Q^4 独立地是相同或不同的可任选被取代的烃基，或者 Q^1 和 Q^2 和/或 Q^3 和 Q^4 代表相同或不同的可任选被取代的亚烃基。

ISSN 1008-4274

1. 一种在均相催化剂存在下催化氢解甘油的方法, 所述均相催化剂建立在铂族金属或者铂族金属化合物、阴离子源、和式 $Q^1Q^2MQ^3$ (I) 或式 $Q^1Q^2MQMQ^3Q^4$ (II) 的金属配位化合物之上, 其中 M 代表磷、砷或锑, Q 代表与两个 M 都共价键连并且该桥中含有至少两个原子的基团, Q^1 至 Q^4 独立地是相同或不同的可任选被取代的烃基, 或者 Q^1 和 Q^2 和/或 Q^3 和 Q^4 代表相同或不同的可任选被取代的亚烃基, 所述方法在温度为 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 和压力为 $5 - 100$ 巴下进行。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的铂族金属是铂或钯。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中采用 18°C 时在水溶液中测得 pK_a 值小于 3 的酸作为阴离子源。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法, 该方法在包含卤素阴离子作为阴离子源的催化剂体系存在下进行。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的方法, 其中式 (I) 和式 (II) 的金属配合化合物中的 M 是磷。

6. 根据权利要求 1 至 5 任一项的方法, 其中使用式(II)的金属配位化合物。

7. 根据权利要求 1 至 6 任一项的方法, 其中 Q^1 和 Q^2 , 以及通式 (II) 化合物情况下的 Q^3 和 Q^4 一起代表可任选被取代的亚烃基。

8. 根据权利要求 1 至 7 任一项的方法, 该方法在四氢噻吩砜、水或其混合物的存在下进行。

甘油的氢解

本发明涉及一种催化氢解甘油的方法。具体地说，本发明涉及通过甘油的氢解制备丙二醇（1, 2-和 1, 3-丙二醇）以及/或丙烯醛。

丙二醇和丙烯醛是有用的化学药品。例如，1, 3-丙二醇（PDO）是制备聚酯和聚氨酯的一种有吸引力的单体。它还可以用于制备可用作溶剂的环状的醚。同样地，丙烯醛和它的二聚物为合成应用于织物整理、纸张处理的化学品、以及橡胶化学品、药物、增塑剂、合成树脂制造提供了很有价值的起始点。丙二醇和丙烯醛可通过各种方法制得。例如，可以通过环氧乙烷的加氢甲酰化和 3-羟基丙醛的氢化来制备 PDO。但是，这些方法中的每一种都需要分别制备起始化学品原料，而这种制备通常成本较高。另外，这些起始化学药品可以有更高价值的用途。

化学品工业已经意识到我们的石油化学资源并不是无限的。因此，他们曾经并且仍然致力于以自然资源作为他们方法的起始点。例如，美国专利 No. 4, 642, 394 描述了在含有钨和 VIII 族金属组分的均相催化剂存在下，通过甘油与一氧化碳和氢气（在“氢解”反应中）反应，将甘油转化为更低氧饱和的烃，如 1, 2-和 1, 3-丙二醇的方法。但是这份专利文件中的实施例揭示了需要高的温度和压力条件（200 摄氏度、4600 磅/平方英寸）。因此该方法并不是象它可能的那样具有很大的吸引力。

现有技术还包括采用多相催化剂的氢解方法实施例。例如，DE - A - 4, 302, 464 描述了在各种升高的温度和压力下，采用铜铬片体将甘油转化成 1, 2-丙二醇和其它产品（但不是 1, 3-丙二醇）。US 专利 No. 5, 326, 912 采用了含有钨，钼和铜的催化剂。但是，所述甘油与其说是转化得到的倒不如说是生产得到的。

本发明旨在提供一种避免这些高的温度和压力条件而将甘油转化为较低氧饱和的碳氢化合物的方法。

相应地，本发明提供了一种在均相催化剂存在下催化氢解甘油的方法。

法, 所述催化剂是建立在铂族金属或者铂族金属化合物、阴离子、和式 $Q^1Q^2MQ^3(I)$ 或者式 $Q^1Q^2MQMQ^3Q^4(II)$ 的金属配位化合物之上的, 其中 M 代表磷、砷或者锑; Q 代表与两个 M 都共价键连并且该桥中至少具有两个原子的基团; Q^1 至 Q^4 独立地是相同或不同的、可任选被取代的烃基, 或者 Q^1 和 Q^2 和/或 Q^3 和 Q^4 代表相同或不同的、可任选被取代的亚烃基。

请注意, Jerry March 的标准教科书《高等有机化学》(第三版, 392~393 页) 中, 关于醇的氢解提到“大多数醇的羟基很难断裂”。正真很容易进行该反应的实例是苺基类型的醇。此外, 还提到 1, 3-二醇对氢解特别敏感, 而当催化剂为二氯双(-三苺基磷)合铂时, 叔醇可以被催化氢解还原。因此, 作为非苺基类型醇的甘油可以转化为丙二醇和/或丙烯醛是出乎意料的。而且令人惊讶的是, 可以控制甘油的转化使其停止在生成丙二醇和/或丙烯醛的阶段。

在本说明书中, 铂族金属被限定为原子序数为 28, 46 和 78 的金属, 即镍、钯和铂。它们当中, 优选钯和铂。

适当的金属源的例子是: 金属的硝酸盐、硫酸盐、磺酸盐, 至多含有 12 个碳原子的羧酸金属盐, 或者无机金属配合物, 例如与一氧化碳或者乙酰丙酮配位的无机金属配合物。乙酸钯(II)和乙酰丙酮合钯(II)是优选的金属源的例子。

催化剂所基于的阴离子可以从酸或盐等来源中获得。阴离子也可以来自铂族金属盐, 在这种情况下, 两种催化剂组分均由同一来源提供。

本发明催化剂体系中优选的阴离子源是强酸, 例如 18℃ 时在水溶液中测得其 pK_a 值小于 3、优选小于 2 的酸。从这些酸中衍生出的阴离子与铂族金属不配位或者形成弱配位。

合适的阴离子的典型例子是磷酸、硫酸、卤化氢、磺酸和卤代羧酸例如三氟乙酸的阴离子。特别优选磺酸, 例如甲磺酸、三氟甲磺酸、叔-丁基磺酸、对-甲苯磺酸和 2, 4, 6-三甲基苯磺酸。已经发现, 当使用水作反应溶剂时, 卤素阴离子特别有用(与其它阴离子结合使用)。

配合阴离子同样适用, 例如由路易斯(Lewis)酸如 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 SnF_2 、 $Sn(CF_3SO_3)_2$ 、 $SnCl_2$ 或 $GeCl_2$ 等与质子酸如磺酸, 例如 CF_3SO_3H 或

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 或者卤化氢, 例如 HF 或 HCl 等组合所产生的阴离子, 或者由路易斯(Lewis)酸与醇组合所产生的阴离子。这些复合阴离子的例子是: BF_4^- , SnCl_3^- , $[\text{SnCl}_2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 和 PF_6^- 。

最后, 也可以使用阴离子混合物, 特别是卤素阴离子与上面提到的其它阴离子源所组合的混合物。

式(I)或式(II)的金属配位化合物中, (每个)M 是磷原子, 这种情况下所述化合物是单磷或者双磷。

优选使用通式(II)的金属配位化合物。这种化合物中 Q 所代表的桥连基团通常包含碳原子。优选所述桥连基团的桥中含有 2 个或 3 个碳原子。

烃基 Q^1 至 Q^4 可以独立地代表各种至多含有 20 个碳原子、优选至多含有 15 个碳原子、更优选至多含有 10 个碳原子的非环状或环状基团, 并且它们可任选被例如具有 1~4 个碳原子的烷氧基、卤素原子或(C_1 ~ C_4 烷基)胺基等取代基所取代。例如是乙基、异丙基、仲-丁基和叔-丁基等烷基; 环戊基、环己基等环烷基; 苯基、甲苯基和萘基等芳基。

考虑到所得到的催化剂体系的较高活性, Q^1 和 Q^2 以及通式(II)中的 Q^3 和 Q^4 优选一起代表可任选被取代的亚烃基。所述亚烃基一般包含至少 5 个环原子, 优选含有 6~9 个环原子。更优选的是该环状基团含有 8 个环原子。如果有取代基的话, 取代基是含有 1 至 4 个碳原子的烷基。通常所有的环原子均为碳原子。但是不排除环中含有一个或两个杂原子, 例如氧原子或氮原子的二价环状基团。合适的二价环状基团的例子是: 1, 4-亚环己基, 1, 4-亚环庚基, 1, 3-亚环庚基, 1, 2-亚环辛基, 1, 3-亚环辛基, 1, 4-亚环辛基, 1, 5-亚环辛基, 2-甲基-1, 5-亚环辛基, 2, 6-二甲基-1, 4-亚环辛基和 2, 6-二甲基-1, 5-亚环辛基。

优选的式(II)金属配位化合物是 1, 2-双(1,4-亚环辛基膦基)乙烷, 1, 2-双(1, 5-亚环辛基膦基)乙烷以及它们的混合物。这些的化合物的制备可以参考已知的技术, 例如 GB-A-1, 127, 965 中公开的方法。

催化剂体系的用量不是关键性的, 并且可以在较宽的范围内变动。

通常其用量范围为每摩尔烯属不饱和化合物 10^{-8} 至 10^{-1} , 优选 10^{-7} ~ 10^{-2} 摩尔铂族金属原子。通常选择催化剂体系中参与者的用量使得每摩尔铂族金属原子使用 0.5 至 10 摩尔、优选 1 至 6 摩尔金属配位化合物配体以及使用 0.5 至 15 摩尔、优选 1 至 8 摩尔阴离子源或复合阴离子源。

通常氢解方法是在含有氢气或者由氢气组成的气氛下进行的。例如一氧化碳和氢气的混合气氛就很合适。这些气体可以按等摩尔比或非等摩尔比存在, 例如在 5: 1 到 1: 5 的比例范围之内。

所述氢解可以在中等反应条件下进行。因此建议温度范围为 50 ~ 250℃, 优选的温度范围为 70 ~ 200℃, 反应压力优选是 5 ~ 100 巴。也可以选择更低或更高的压力, 但是并不认为是特别有利。而且更高的压力需要提供特殊的设备。

在本发明的方法中, 反应的起始原料和生成的产物可以用作反应稀释剂, 因此不需要单独使用溶剂。但是氢解反应通常在另外存在溶剂的条件下进行。例如, 建议使用饱和烃类, 如直链烷烃和异烷烃等。此外还有: 优选每个分子中含有 3 ~ 10 个碳原子的醇, 例如丙醇, 丁醇, 乙基己醇-1, 壬醇-1, 或者总体上形成氢解产品的醇; 醚, 例如 2, 5, 8-三氧杂壬烷(二甘醇二甲醚), 二乙基醚和茴香醚; 酮, 例如甲基丁基酮。特别合适的溶剂或助溶剂是水。含有砜或者基本上由砜组成的溶剂也十分合适。特别优选的砜例如是: 二烷基砜, 比如二甲基砜和二乙基砜等; 以及环状砜, 比如四氢噻吩砜(四氢噻吩-2, 2-二氧化物), 环丁烯砜, 二甲基四氢噻吩砜和 2-甲基-4-乙基-四氢噻吩砜。也可以使用溶剂混合物, 比如醇或水等质子传递溶剂与砜的混合物。

本发明的方法中, 溶剂的用量可以在相当宽的范围内变化。下文提供的实验结果对优选的溶剂使用量只是指示性的。

本发明将用下文中描述的并不限制本发明的实施例所解释。表格中使用的缩写具有以下含义:

BCPE 为 1, 2-双(1, 5-亚环辛基膦基)乙烷。

BBPE 为 1, 2-双(仲-丁基膦基)乙烷。

MSA 为甲磺酸。

TFSA 为三氟甲磺酸。

实施例 1 至 5:

本实验在 250ml 磁力搅拌的高压釜中进行。在高压釜中装入 30ml 甘油、表格中所示的量的四氢噻吩砒和水、0.25 毫摩尔乙酸钨(II)、0.6 毫摩尔配位化合物和表格中所示的量的阴离子。经冲洗之后，将高压釜加压。随后，将反应器密封，将内含物加热到预先设置的温度，并且在该温度下保持 10 小时。经冷却后，从反应器的内含物中取样并进行气液色谱分析。进一步的细节以及分析结果如下表所示。

所计算的转化速率以每摩尔铂族金属原子每小时所获得的产品摩尔数(mol/mol · h) 表示。

对比实施例 1:

本实验基本上根据上述方法进行，但是采用的是 1.0g 多相碳载铂催化剂（10% 碳载铂，ex. Janssen Chimica）、40ml 甘油和纯氢气气氛（这样会得到更高的产率）。其结果也列在下文的表格中。

对比实施例 2:

本实验基本上依据上面所描述的方法进行，但是采用的是 1.0g 多相碳载钨催化剂(5%碳载钨，ex. Janssen Chimica)、40ml 甘油和纯氢气气氛。其结果也列在下文的表中。

对比实施例 3 和 4:

本实验基本上是在上面提到的条件下依据美国专利 No. 4, 642, 394 中的实施例 1 所描述的方法来进行的。

在高压釜中装入 50ml 1-甲基-2-吡咯烷酮、20ml 甘油、0.58 毫摩尔二羧基乙酰丙酮合铈和 4 毫摩尔 H_2WO_4 。将反应器加热到约 150 °C，并维持 1: 2 的（一氧化碳/氢气）合成气压力为 60 巴。15 小时后仅仅检测到痕量的丙烯醛。

当 10 族金属被换成二羧基乙酰丙酮合钨时，根本检测不到产品。

结论:

尽管不是最优化的条件，但是根据本发明的实施例优越于对比实施例。对于金属配位化合物可以作一些其它的陈述：例如，优选的 BCPE 提供了比以 BBPE 为基础的更高速率的催化剂体系。阴离子源的酸度会影响速率和丙烯醛的选择性。卤素阴离子的存在也有助于提高效率。同

时就选择性而言，水的用量提供了一些控制因素。

表I

实施例 序号	配体	阴离子源 (毫摩尔)	溶剂(毫升)	温度 (摄氏度)	一氧化碳/氢气 (巴)	速率 摩尔/摩尔·小时	选择性 (%) A/B/C/D
1	BCPE	MSA (5)	四氢噻吩砒 (10) +水 (10)	140	20/40	12.8	-/47.4/21.8/30.8
2	BCPE	MSA (2) + HCl (0.2)	四氢噻吩砒 (10) +水 (5)	170	30/30	31.2	1.6/61.6/15.8/21.0
3	BCPE	MSA (2) + HI (0.2)	四氢噻吩砒 (10) +水 (5)	170	20/40	23.5	4.2/88.8/3.5/3.5
4	BCPE	TFSA (2) + HCl (0.2)	四氢噻吩砒 (10) +水 (5)	175	20/40	82.5	79.3/15.9/0.8/4.0
5	BBPE	MSA (2)	水 (10)	170	20/40	19.4	0.8/56.8/21.2/21.2
C1	-	TFSA (2)	水 (5)	150	-/50	<5	痕量的A和B
C2	-	MSA (5)	水 (50)	170	-/50	<5	痕量的B

A=丙烯醛, B=1-丙醇; C=1, 2-丙二醇; D=1, 3-丙二醇