

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 2/40 (2006.01)

C07C 5/05 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480031742.5

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439300C

[22] 申请日 2004.10.11

[21] 申请号 200480031742.5

[30] 优先权

[32] 2003.10.27 [33] IT [31] MI2003A002084

[86] 国际申请 PCT/EP2004/011461 2004.10.11

[87] 国际公布 WO2005/047218 英 2005.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.27

[73] 专利权人 波利玛利欧洲股份公司

地址 意大利布林迪西

[72] 发明人 D·德莱多纳 F·里韦蒂

[56] 参考文献

EP-0704417 A2 1996.4.3

WO-03031378 A1 2003.4.17

审查员 杨永明

[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 邓毅

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

在钛催化剂存在下从丁二烯生产 1-辛烯的方法

[57] 摘要

本发明描述了一种从丁二烯开始制备 1-辛烯的方法，其中在第一步(a)中：在基于钨包含一种或多种三取代单齿膦的催化剂存在下，在非质子极性溶剂中实现了将丁二烯转变成 1,7-辛二烯的双氢化二聚；在第二步(b)中：在采用一种或多种烷基金属(第 13 族，选自硼、铝、镓、铟)活化的钛化合物的存在下实现了 1,7-辛二烯转变成 1-辛烯的部分催化氢化。

1. 一种在两个步骤中从丁二烯开始制备 1-辛烯的方法，该方法包括：

**第一步 (a)：其中在基于钪包含一种或多种三取代单齿膦的催化剂存在下，在非必要地包含有机碱的非质子极性溶剂中实现了将丁二烯转变成 1,7-辛二烯的双氢化二聚，所述膦/钪的摩尔比为 3-50；上述第一步是在氢给体的存在下进行的；

**第二步 (b)：其中实现了将在第一步结束时回收的 1,7-辛二烯转变成 1-辛烯的部分催化氢化；上述氢化是在催化剂的存在下在氢气或氢气和氮气的混合物的压力下进行的；

上述方法的特征在于：

在步骤 (b) 中催化剂在活化剂的存在下选自以下通式的钛化合物：

$Ti(OR)_4$ ，其中 $R=CH_3$ 、 C_2H_5 、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、Ph；和

$(Cp)_nTiX_m$ ，其中 Cp=环戊二烯基， $n+m=4$ ， $n=1$ 或 2 ， $X=Cl$ 、 Br 、 CH_2Ph 、 $N(R)_2$ 或 OR ，其中 R 的含义同上，

该活化剂选自一种或多种烷基金属，所述金属为第 13 族金属。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在第一步中，膦/钪的摩尔比为 5-30。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中在第一步中，氢给体是甲酸。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中氢给体：丁二烯的比例为化学计量比 1:2。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中基于钪的催化剂选自羧酸钪。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中羧酸钪是 $Pd(CH_3COO)_2$ 。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中在第一步中，非质子极性溶剂选自双取代酰胺和双取代环脲。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中双取代酰胺是二甲基甲酰胺。

9. 根据权利要求 7 的方法，其中双取代环脲选自二甲基亚乙基脲

和二甲基亚丙基脲。

10. 根据权利要求1的方法,其中在第一步中,有机碱是三乙基胺。

11. 根据权利要求1的方法,其中第一步的温度范围是50°C-120°C。

12. 根据权利要求11的方法,其中第一步的温度范围为70°C-100°C。

13. 根据权利要求1的方法,其中在第一步中,有机碱和氢给体之间的摩尔比为0-1.5。

14. 根据权利要求13的方法,其中有机碱和氢给体之间的摩尔比为0.2-1.3。

15. 根据权利要求14的方法,其中有机碱和氢给体之间的摩尔比为0.4-0.8。

16. 根据权利要求1的方法,其中在第二步中,1,7-辛二烯转变成1-辛烯的选择性氢化在包含一种或多种选自钛化合物的催化剂和一种或多种选自烷基铝与铝氧烷的活化剂的催化体系的存在下进行。

17. 根据权利要求16的方法,其中催化剂/1,7-辛二烯的摩尔比为1/100-1/100,000。

18. 根据权利要求16的方法,其中催化剂/1,7-辛二烯的摩尔比为1/1,000-1/10,000。

19. 根据权利要求16的方法,其中活化剂/催化剂的摩尔比为1/1-10,000/1。

20. 根据权利要求19的方法,其中活化剂/催化剂的摩尔比为1/1-2000/1。

21. 根据权利要求16的方法,其中第二步在0°C-150°C的温度下进行。

22. 根据权利要求21的方法,其中第二步在50°C-120°C的温度下进行。

23. 根据权利要求16的方法,其中钛化合物选自 $Ti(OtBu)_4$ 、 $Ti(EtO)_4$ 和 Cp_2TiCl_2 。

24. 根据权利要求16的方法,其中活化剂选自甲基铝氧烷、三异丁基铝、氯化二异丁基铝、三甲基铝、三乙基铝。

在钛催化剂存在下从丁二烯生产 1-辛烯的方法

本发明涉及一种采用两个步骤从丁二烯制备 1-辛烯的方法；更具体而言，第一步是在氢给体存在下，在非质子极性溶剂中将丁二烯催化双氢化二聚为 1,7-辛二烯；和第二步是在包含采用烷基金属(第 13 族)活化的钛化合物的催化体系存在下用氢气将 1,7-辛二烯部分和选择性地还原为 1-辛烯。

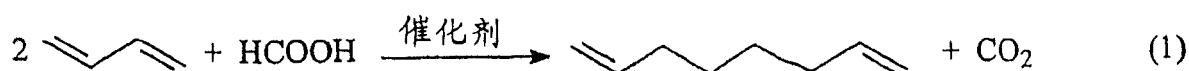
因为它赋予最终产物以改进的机械特性和更好的可焊性，1-辛烯被广泛地应用于与线型低密度聚乙烯(LLDPE)、与从作为共聚单体的乙烯和 C₄-C₈1-烯烃开始制备共聚物的生产相关的领域。它也在氢化甲酰化、还原为直链醇和酯化作用之后被应用于增塑剂领域。

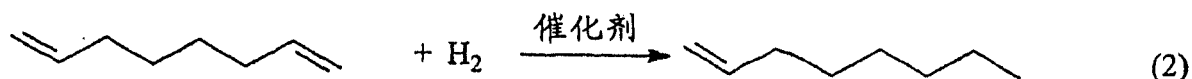
从丁二烯开始合成 1-辛烯是现有技术已知的。

一些专利描述了通过三步法从丁二烯合成 1-辛烯。在 US-A-5,030,792 中，在第一步中用乙酸实现了丁二烯的催化调聚反应，得到乙酸 2,7-辛二烯酯；然后，在第二步中，乙酸 2,7-辛二烯酯被氢化成乙酸正辛酯；和乙酸正辛酯在第三步中又被热解成 1-辛烯。该方法受反应步骤多的危害，而且其以常用材料的腐蚀问题(与乙酸的使用相关联)为特征。

WO 92/10450 描述了丁二烯与醇(比如，甲醇或乙醇)进行催化调聚反应以产生 2,7-辛二烯基醚。在第二步中，2,7-辛二烯基醚被氢化成辛基醚，而辛基醚又在第三步中被热解成 1-辛烯。尽管该方法避免了腐蚀性羧酸的使用，但是该方法也受到反应步骤多和总选择性较低的危害。

最后，WO 03/31378 描述了根据反应方程式(1)和(2)的方案只用两个步骤从丁二烯开始合成 1-辛烯：





在所描述的方法的第一步中，采用比如甲酸的还原剂实现了丁二烯转变成1,7-辛二烯的催化双氢化二聚反应。在第二步中，进行将1,7-辛二烯转变成1-辛烯的部分催化氢化反应。

虽然在WO 03/31378中描述的方法相对于早先的方法有把从丁二烯生产1-辛烯所必需的步骤数减少到两步的优势，但是它仍有很多的不足，特别地是在第一步和第二步中都必须使用大量的昂贵的贵金属作为催化剂。

WO 03/31378的方法的第一步是根据文献中已知的反应(即，在甲酸和基于钌与膦的催化剂的存在下丁二烯的双氢化二聚反应)进行的。所描述的反应在所有的情况下都是几乎没有选择性的，形成1,6-辛二烯和1,7-辛二烯或1,3,7-辛三烯的混合物；而且产率和催化效率都低。

此外，使用大量的催化剂是必需的(丁二烯和钌之间的摩尔比为约1000-2000)，这将产生与催化剂的成本和回收有关的问题。如果催化剂的浓度降低到较低的数值，对1,7-辛二烯的选择性将降低。

依据前面的叙述，利用当以降低的贵金属浓度操作时也能实现对1,7-辛二烯的高转化率和选择性的更高效的氢化二聚化丁二烯的方法看来是必要的。

WO 03/31378所描述的方法的第二步是1,7-辛二烯部分氢化成1-辛烯。该反应如WO 03/31378中所描述的(即，利用多相中基于钌的负载催化剂进行)，有催化活性极低的缺点。为了获得70%的1,7-辛二烯的转化率和60%的对1-辛烯的选择性事实上需要非常长的反应时间，大约24小时以上；此外，它没有避免形成异构体烯烃。另外，在这种情况下，由于所采用的催化剂的催化活性低，所用催化剂(或负载的钌)的量要高很多。

所以，就这个步骤而言也需要即使在催化剂用量低的情况下操作时也能更高效和更有选择性地将1,7-辛二烯部分还原。

现在已经找到了克服上述缺点的从丁二烯开始制备1-辛烯的方法。

根据这一点，本发明涉及一种在两个步骤中从丁二烯开始制备1-辛烯的方法，该方法包括：

****第一步(a)：**其中在基于钯包含一种或多种三取代单齿磷的催化剂存在下，在非必要地包含有机碱的非质子极性溶剂中实现了将丁二烯转变成1,7-辛二烯的双氢化二聚，所述磷/钯的摩尔比为3-50，更优选5-30；上述第一步是在氢给体(优选甲酸)的存在下进行的，优选氢给体:丁二烯的摩尔比为化学计量比1:2；

****第二步(b)：**其中实现了将在第一步结束时回收的1,7-辛二烯转变成1-辛烯的部分催化氢化；上述氢化是在催化剂的存在下在氢气或氢气和氮气的混合物的压力下进行的；

上述方法的特征在于：

在步骤(b)中催化剂在活化剂的存在下选自钛化合物，该活化剂选自一种或多种烷基金属，所述金属为第13族金属(即，金属选自硼、铝、镓、铟)。

就第一步(a)(即，丁二烯转变成1,7-辛二烯的双氢化二聚)而言，优选该基于钯的催化剂选自羧酸钯，甚至更优选选自新戊酸钯和 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 。就磷而言，典型的例子是单独的或彼此结合的三苯基磷、三(邻甲苯基)磷、(3-sulfonatophenyl)二苯基磷、三环己基磷、三甲基磷、三乙基磷、三异丙基磷、三丁基磷和混合型磷，甲基二苯基磷、二甲基苯基磷。三苯基磷是优选的。

其中在第二步中，1,7-辛二烯转变成1-辛烯的选择性氢化在包含一种或多种选自钛化合物的催化剂和一种或多种选自烷基铝与铝氧烷的活化剂的催化体系的存在下进行。

再一次就第一步而言，非质子极性溶剂的典型例子是双取代酰胺，例如，二甲基甲酰胺；或双取代环脲，例如，二甲基亚乙基脲或二甲基亚丙基脲，和相关的混合物。

就有机碱而言，典型的例子是吡啶、N-烷基吗啉、三烷基胺。在优选的实施方案中，有机碱是三乙基胺。

在氢给体的存在下，优选以氢给体:丁二烯的摩尔比为1:2的化学计量比(参见反应方程式(1))或略微较低的比例进行第一步的反应。该

氢给体优选是甲酸。

丁二烯以丁二烯:溶剂为 1:10-10:1, 更优选 1:5-5:1 的初始重量比使用。

有机碱(例如, 三乙基胺)和氢给体(例如, 甲酸)之间的摩尔比可以为 0-1.5, 更优选 0.2-1.3, 和甚至更优选 0.4-0.8。

该反应在 50°C-120°C、优选 70°C-100°C 的温度下, 在优选 0.5-2MPa、更优选 0.8-1.5MPa 的氮气压力下进行。

步骤(a)的反应持续时间指示地为 10-180 分钟, 更优选 15-120 分钟。

根据上述方法, 在第一步中, 提高对 1,7-辛二烯的选择性即使在显著减少量的催化剂的存在下(例如, 使得丁二烯/钨的初始摩尔比为 5,000-1,000,000, 优选 20,000-200,000)也是可能的, 而不会明显地降低保持在高水平的丁二烯的转化率。

在第一步结束时, 反应产物 1,7-辛二烯可以根据常规技术回收。更具体地, 在本发明的一个优选实施方案中, 在回收丁二烯之后, 充分利用 1,7-辛二烯在任何比例下都不与预先选择的溶剂(例如, 二甲基甲酰胺)混溶这一事实, 通过分层而分离出反应产物; 而包含溶剂、非必要的有机碱和催化剂的下层相可以再循环到反应中。主要由 1,7-辛二烯组成的上层烃相可以通过水洗提纯, 去除非烃的残余物; 1,7-辛二烯随后可采用常规方法(例如, 蒸馏)提纯。

根据本发明的一个方面, 当使用甲酸作为氢给体时, 按照化学计量共生成的二氧化碳可以被氢气再次氢化成甲酸, 然后甲酸可以再循环到反应中。二氧化碳转变成甲酸的氢化反应例如在“Nature”(第 368 期, 1994 年, 3 月 17 日, 第 231 页)中所描述的。

根据本发明的方法目的的操作, 该方法的第二步, 即, 1,7-辛二烯转变成 1-辛烯的部分催化氢化, 是在由采用一种或多种烷基金属(第 13 族, 即, 选自硼、铝、镓、铟)活化的钛化合物组成的催化剂的存在下进行的。

该烷基金属优选是烷基铝。

适于此目的的钛化合物是通式为 $Ti(OR)_4$ 的四醇化物, 其中 $R=CH_3$ 、 C_2H_5 、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、Ph; 或通式为 $(Cp)_nTiX_m$ 的络合物, 其中 Cp=环戊二烯基, $n+m=4$, $n=1$ 或 2 , $X=Cl$ 、Br、 CH_2Ph 、 $N(R)_2$ 或 OR, 其中 R 的含义同上。更优选地, 钛化合物选自 $Ti(OtBu)_4$ 、 $Ti(EtO)_4$ 和 Cp_2TiCl_2 。

适于此目的的烷基铝是三烷基铝和烷基铝氧烷, 例如, $Al(CH_3)_3$ (TMA)、 $Al(CH_2CH_3)_3$ (TEA)、 $Al(CH_2CH_2(CH_3)_2)_3$ (TIBA)、 $AlH(CH_2CH_2(CH_3)_2)_2$ (DIBAH) 和甲基铝氧烷(MAO)。

在一个优选的实施方案中, 氢化反应在烃类溶剂的溶液中进行。优选该烃类溶剂选自催化剂和相关活化剂在其中都可溶的溶剂。作为例子, 适合用于氢化反应的溶剂是: C_5 - C_{14} 脂族烃、 C_5 - C_{12} 脂环族烃、 C_6 - C_{12} 芳族烃或烷基芳族烃、或它们的混合物。

当使用溶剂时, 二烯以 5-90wt%, 更优选 10-80wt% 的比例包含在溶剂中。

催化剂以催化剂/二烯为 1/100-1/100,000, 优选 1/1,000-1/10,000 的摩尔比添加到反应中; 而活化剂以活化剂/催化剂为 1/1-10,000/1, 更优选 1/1-2000/1 的摩尔比使用。

该反应通常在 $0^\circ C$ - $150^\circ C$, 优选 $50^\circ C$ - $120^\circ C$ 的温度下进行。这个温度范围代表其中该催化体系具有与良好的氢化速率相容的最低的双键异构化活性的温度区域。

该反应通常在氢气或氢气和氮气的混合物的压力下, 优选在只有氢气存在的情况下进行, 该压力的范围为 0.05-10MPa, 优选 0.1-3MPa。

该反应时间为 1-400 分钟, 更优选 5-120 分钟。

为了限制 1-辛烯转变成辛烷的连续氢化反应, 该反应优选以低于 80%, 优选 40%-60% 的 1,7-辛二烯的部分转化进行。

当转化率值在这个范围内的时候, 获得通常为 75%-90% 的对 1-辛烯的选择性。此外, 当根据本发明操作时, 1-辛烯和 1,7-辛二烯的其它异构体通常是不存在的, 或者在任何情况下它们都以通常低于 2% 的总选择性形成。

现在通过几个实施例详细地描述本发明。

实施例

1,7-辛二烯的合成

实施例 1-5

将下列各项产品按照指定的次序和在表 1 或下文中规定的数量放置在体积为 300 毫升并配备机械搅拌系统和加热系统的 Hastelloy C 型高压釜中：作为溶剂的 45 毫升二甲基甲酰胺 (DMF)、15 毫升三乙基胺、按相对于丁二烯的化学计量 (0.5 摩尔/摩尔) 的甲酸 (浓度 99wt%)、作为催化剂的 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和作为配体的三苯基膦。最后，添加 20 克丁二烯和关闭高压釜。高压釜用氮气增压为 0.1MPa，并开始加热至 90℃ 的温度并持续 90 分钟。在结束时，冷却高压釜，内容物用水和碳酸氢钠处理，并用环己烷萃取。产物采用内标法用气相色谱定量。丁二烯的转化率和表示被转化的丁二烯的选择性列于表 1 中。

表 1

	摩尔比 PPh ₃ /Pd	摩尔比 BD/Pd	转化率 % BD	选择性 % 1,6-辛二烯	选择性 % 1,7-辛二烯
实施例 1, 对照	2	2128	77	21	77
实施例 2	19	1627	82	9	89
实施例 3, 对照	2	22457	46	17	83
实施例 4	10	22258	77	10	90
实施例 5	21	23526	61	10	89

表 1 非常清楚地表明：使用根据本发明的膦/钯摩尔比值取得了增加对 1,7-辛二烯的选择性的效果，而且使得在不明显损害维持在高水平的丁二烯转化率的情况下使用显著减少量的催化剂成为可能。

实际上，在 BD/Pd 比相同的情况下，(对照例 1-实施例 2, 和对照

例 3-实施例 4、5), PPh_3/Pd 摩尔比的提高产生了更好的收率和高的选择性。

1,7-辛二烯转变成 1-辛烯的氢化

实施例 6-10

将下列各项产品按照指定的次序和在表 2 或下文中规定的类型和数量放置在体积为 250 毫升处于氩气下的玻璃烧瓶中: 按照次序添加作为溶剂的 100 毫升甲苯、实现所需的 1,7-OD/催化剂比所必需数量的 1,7-辛二烯 (1,7-OD)、0.03 毫摩尔催化剂、活化剂和最后的钛催化剂。

这些产品在惰性气氛中接触大约 30 分钟之后, 将全部混合物转移到体积为 300ml 并配备热交换装置和机械搅拌系统的 Hastelloy C 高压釜中, 使氩气略微过压。将高压釜加热到所需的温度 (参见表 2), 然后, 在 2MPa 的压力下引入氢气, 而且将高压釜与补偿所消耗氢气的氢气补充系统连接。在预先设定的时间取出高压釜中内容物的代表性样品, 并且使用内标法进行气相色谱分析以测定残留的 1,7-辛二烯、1-辛烯产物、1-辛烷副产物、二烯和单烯异构体。选择性表示被转化的 1,7-辛二烯。结果被列在表 2 中。

表 2

实施 例号	催化剂/活化剂	摩尔比		温 度 ℃	时 间 分 钟	转 化 率 % 1,7-OD	选 择 性 % 1-辛烯	选 择 性 % 辛烷	选 择 性 % 异 构 体
		催 化 剂/ 活 化 剂	1,7-OD/ 催 化 剂						
6	(Cp) ₂ TiCl ₂ /DIBAH	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) ₂ TiCl 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) ₂ TiCl ₂ /TIBA	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(tButO) ₄ /TIBA	1/14	3459	50	15	24%	87%	11%	2%
				50	45	46%	80%	19%	1%
				50	90	64%	71%	28%	1%
				50	150	73%	64%	34%	2%
10	Ti(EtO) ₄ / MAO	1/100	3459	63	5	44%	82%	17%	0%

tBut=C(CH₃)₃; Et=C₂H₅; Cp=环戊二烯基; TIBA=Al(CH₂CH₂(CH₃)₂)₃;
DIBAH=AlH(CH₂CH₂(CH₃)₂)₂; MAO=甲基铝氧烷

表 2 清楚地表明, 当根据本发明操作时, 1,7-辛二烯转变成 1-辛烯的部分还原反应是在没有异构化或异构化水平极低的情况下发生的。