



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02804770.2

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1219738C

[22] 申请日 2002.1.18 [21] 申请号 02804770.2
[30] 优先权
[32] 2001.2.8 [33] DE [31] 10105751.2
[86] 国际申请 PCT/EP2002/000455 2002.1.18
[87] 国际公布 WO2002/062732 德 2002.8.15
[85] 进入国家阶段日期 2003.8.8
[71] 专利权人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公司
地址 德国马尔
[72] 发明人 D·雷特格尔 A·图赫伦斯基
审查员 沈 琦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郇 红 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 生产 1-辛烯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产 1-辛烯的方法,它通过在有调聚催化剂存在下,使 1,3-丁二烯与通式为 $H-X-Y-H$ 的调聚体反应,生成通式为 $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 的调聚物,在 $H-X-Y-H$ 中, X 为 O、N、S 或 P, Y 为 C、N 或 Si, 根据 X 和 Y 的价态, X 和 Y 还可带有取代基; 该调聚物经氢化形成式为 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 的 1-取代 2-辛烯; 1-取代 2-辛烯经裂解形式 1-辛烯。

1. 一种生产 1-辛烯的方法, 其特征在于,

(I) 在有调聚催化剂存在下, 使 1,3-丁二烯与通式为 $H-X-Y-H$ 的调聚体反应, 生成通式为 $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 的调聚物, 在 $H-X-Y-H$ 中, X 为 O 或 N, Y 为 C, 根据 X 和 Y 的价态, X 和 Y 还可带有取代基,

(II) 该调聚物经氢化形成式为 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-X-Y-H$ 的 1-取代 2-辛烯, 和

(III) 该 1-取代 2-辛烯经裂解成 1-辛烯。

2. 根据权利要求 1 的生产 1-辛烯的方法, 其特征在于在 X 和/或 Y 上取代基为氢、1-50 碳原子的烷基、6-50 碳原子的芳基和/或杂芳基, 其中取代基是相同的或不同的, 并且该取代基还可由下列基团取代: 烷基、芳基、-F, -Cl, -Br, -I, -CF₃, -OR, -COR, -CO₂R, -OCOR, -SR, -SO₂R, -SOR, -SO₃R, -SO₂NR₂, -NR₂, -N=CR₂, -NH₂, 其中 R=H、取代或未取代的 1-25 碳原子的脂族烃或芳族烃。

3. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法, 其特征在于, 采用一元醇、二元醇、伯胺或仲胺作为调聚体。

4. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法, 其特征在于, 采用甲醇、乙醇、正-丙醇、异丙醇、烯丙醇、正-丁醇、异丁醇、辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、苄醇、环己醇、环戊醇、2,7-辛二烯-1-醇、1,2-亚乙基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇或 α -羟基酯或酯作为调聚体。

5. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法, 其特征在于, 采用甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、2,7-辛二烯胺、十二烷胺、1,2-乙二胺、六亚甲基二胺、二甲基胺、二乙基胺、N-甲基苯胺、二(2,7-辛二烯)胺、二环己基胺、甲基环己基胺、吡咯烷、哌啶、吗啉、噻吩或六亚甲基亚胺作为调聚体。

6. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤 1 中, 对调聚体的每摩尔活性氢原子使用 0.001 摩尔-10 摩尔的 1,3-丁二烯。

7. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法, 其特征在于, 回收在步骤 1 中未反应的调聚体, 并返回到步骤 1 中。

8. 权利要求1或2的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤1中, 采用周期表第VIII副族的过渡金属作为催化剂金属。

9. 权利要求8的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤1中, 采用钌作为催化剂金属。

5 10. 权利要求1或2的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤1中, 采用带三价磷原子、砷原子、锑原子或氮原子的化合物作为配位体。

11. 权利要求10的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤1中, 采用膦、亚膦酸盐、亚膦酸盐或次膦酸盐作为配位体。

10 12. 权利要求1或2的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤1中还采用碱。

13. 权利要求1或2的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 回收步骤1的调聚反应催化剂, 并完全或部分返回到过程中。

15 14. 权利要求1或2的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 步骤1的调聚反应催化剂不返回到步骤1中。

15. 权利要求1的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤2中采用氢和均相氢化催化剂。

16. 权利要求1的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤2中采用氢和非均相氢化催化剂。

20 17. 权利要求15或16的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤2中采用含铜、铬和/或周期表第VIII副族的过渡金属的氢化催化剂。

18. 权利要求1或2的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤2中完全或部分氢化在步骤1中作为副产物所形成的1,3,7-辛三烯。

25 19. 权利要求1的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤2中完全或部分氢化在步骤1中作为副产物所形成的3-位取代1,7-辛二烯。

20. 权利要求1的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 步骤3中的裂解在150℃-600℃下进行。

30 21. 权利要求1的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤3中的用于裂解的进料含少于5%的C₈-烃。

22. 权利要求1的生产1-辛烯的方法, 其特征在于, 在步骤3中,

在 1-位取代的 2-辛烯仅部分转化。

23. 权利要求 1 的生产 1-辛烯的方法，其特征在于，将未转化的在 1-位取代的 2-辛烯与步骤 3 的卸料中的其余组分分离，并完全或部分返回到步骤 3 中。

5 24. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，将 1-位取代的 2-辛烯返回到步骤 2 前面的纯化步骤。

25. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法，其特征在于，用氢氢化裂解产物 IV，该氢化可直接在裂解过程中、在裂解之后或在部分或完全分离掉方法步骤 3 的产物之后进行。

10 26. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法，其特征在于，在步骤 3 中，裂解成 1-辛烯的过程是与 1-辛烯和由原料产生的裂解产物 IV 的分离过程同时进行的。

27. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法，其特征在于，在有水或水蒸气存在下进行步骤 3 中的裂解。

15 28. 权利要求 1 或 2 的生产 1-辛烯的方法，其特征在于，在有催化剂存在下进行步骤 3 中的裂解。

生产 1-辛烯的方法

5 本发明涉及一种生产 1-辛烯的方法，它是通过在有调聚催化剂的存在下，用调聚体调聚 1,3-丁二烯、该调聚物经部分氢化及该氢化中间产物经裂解来生产 1-辛烯。

在生产各种化学制品中，大量使用 1-辛烯。例如由 1-辛烯生产表面活性剂、增塑剂、润滑剂和聚合物。此外，另一个大的应用领域是在聚合物，特别是聚乙烯中作为共聚单体。

10 现在用于生产 1-辛烯的几乎所有的工业方法均基于以乙烯为原料。在合适选择催化剂和工艺条件下，可使产物中的 1-辛烯的量最佳化，达约 25%。除了那些在过程中主要是产生 1-辛烯的方法外，从费-托反应的产物混合物中分离 1-辛烯也是一个重要因素。

除基于乙烯的方法外，在文献中还已知一些采用 1,3-丁二烯作为原料的方法。但是 1-辛烯不是直接例如通过二聚由丁二烯得到，而是经多个过程步骤而得。专利申请 WO 92/10450 描述了一种方法，其中 1,3-丁二烯优选与甲醇或乙醇反应生成 2,7-辛二烯基醚，经氢化变成辛基醚，并经裂解成 1-辛烯。EP-A-0 440 995 描述了一种类似的方法，但该反应在第一步中是用羧酸完成。这些方法的共同点是通常描述为调聚反应的

15 20 第一工艺步骤。在调聚反应中，调聚体（在 EP-A-0 440 995 中为羧酸）与主链物（1,3-丁二烯，2 当量）反应生长调聚物。

此外，调聚反应的实例还描述于下列文献中：E. J. Smutny, 美国化学学会杂志，

1967, 89, 6793; S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Tetrahedron Lett. 1967, 2451; EP-A-0 561 779, US 3 499 042, US 3 530 187, GB 1 178 812, NL 6 816 008, GB 1 248 593, US 3 670 029, US 3 670 032, US 3 769 352, US 3 887 627, GB 1 354 507, DE 20 40 708, US 4 142 060, US 4 146 738, US 4 196 135, GB 1 535 718, US 4 104 471, DE 21 61 750 和 EP-A-0 218.100.

25

在如 WO 92/10450 或 EP-A-0 440 995 描述的基于二丁烯制备 1-辛烯的方法中，该 1-辛烯是通过 1-位取代的正-辛烯的裂解而得。在此步中的选择性常常是不满意的。在 WO 92/10450 中提到，在 1-甲氧基辛

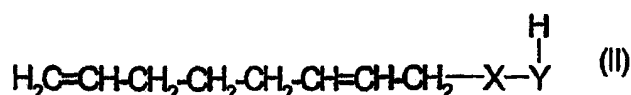
烷的裂解情况下，其转化为 80% 1 对的对辛烯的选择性为 66%。

因此，本发明的目的是寻找一种基于 1,3-丁二烯来生产 1-辛烯的方法，该方法避开上述的裂解步骤。曾发现，通过一种主要由三步组成的方法可高产率地生产高纯度 1-辛烯。因此本发明的目的是提供通过
5 下列步骤生产 1-辛烯的方法：

1) 在有调聚催化剂存在下，使 1,3-丁二烯与通式 I 的调聚体反应

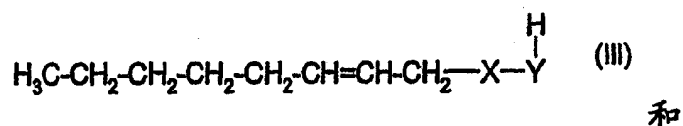


其中 X 为 O、N、S 或 P，Y 为 C、N 或 Si，根据 X 和 Y 的价
10 态，该 X 和 Y 还可带有取代基，
经反应形成通式 II 的调聚物



其中 X 和 Y 的定义如上，

15 2) 式 II 的化合物经部分氢化形成式 (III) 的化合物，



3) 通过式 (III) 的裂解得到 1-辛烯。

纯的 1,3-丁二烯以及其含 1,3-丁二烯的混合物均可适用于步骤 1)
20 中的调聚过程。可使用 1,3-丁二烯与其它 C₄-烃的混合物作为含 1,3-丁二烯的优选混合物。这种混合物例如在生产乙烯的裂解过程中得到，该过程中炼油厂气、石脑油、瓦斯油、液化石油气、气体汽油等进行反应。在此过程中以副产物形成的 C₄-馏分按裂解方法不同含不同量的 1,3-丁二烯。如在由石脑油蒸汽裂解器所得的 C₄-馏分中的典型 1,3-丁
25 二烯浓度为 20-70% 的丁二烯。

在该馏分中还含有的 C₄-成分即正-丁烷、异-丁烷、1-丁烯、顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯和异-丁烯均不干扰或不明显干扰在调聚步骤中的反应。与此相反，带有累积双键（1,2-丁二烯、丙二烯）的二烯和炔，特别是乙烯基乙炔在调聚反应中会起调节剂的作用。因此预先分离掉 C₄-炔和需要时 1,2-丁二烯是有利的。如可能，可通过物理方法如蒸馏或萃取来完成。通过化学方法可将炔经选择性氢化还原到烯或烷以及将累积二烯还原成单烯。这类氢化方法是现有技术，例如描述于 WO 98/12160、EP-A-0 273 900、DE-A-3744086 或 US 4704492。

所有满足通式 I 的化合物均可用于本发明步骤 1 中的调聚体。在式 I 中，X 为 O、N、S 或 P，Y 为 C、N 或 Si，其中按 X 和 Y 的价态，该 X 和 Y 还可带有其它取代基。X 和 Y 上的优选取代基为氢、1-50 碳原子的烷基、6-50 碳原子的芳基和/或杂芳基，其中这些取代基可以是相同的或不同的，再则这些取代基还可由烷基、芳基、-F、-Cl、-Br、-I、-CF₃、-OR、-COR、-CO₂R、-OCOR、-SR、-SO₂R、-SOR、-SO₃R、-SO₂NR₂、-NR₂、-N=CR₂、-NH₂（其中 R=H）或取代的或未取代的具有 1-25 碳原子的脂族或芳族烃所取代。优选 X 为 O 或 N，Y 为 C。通式 I 的调聚体的具体实例为：

- 单醇类如甲醇、乙醇、正-丙醇、异-丙醇、烯丙醇、正-丁醇、异-丁醇、辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、癸醇、环己醇、环戊醇或 2,7-辛二烯-1-醇，
- 二元醇类如 1,2-亚乙基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇和 1,3-丁二醇，
- 羟基化合物类如 α-羟基醋酸酯，
- 伯胺类如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、2,7-辛二烯胺、十二烷胺、1,2-乙二胺或六亚甲基二胺，
- 仲胺类如二甲基胺、二乙基胺、N-甲基苯胺、二(2,7-辛二烯)胺、二环己基胺、甲基环己基胺、吡咯烷、哌啶、吗啉、哌嗪或六亚甲基亚胺。

可直接应用其本身可经调聚反应得到的调聚体或也可就地形成。例如 2,7-辛二烯-醇可在有调聚催化剂存在下由水和丁二烯形成，2,7-辛二烯胺由氨和 1,3-丁二烯形成。

特别优选采用的调聚体是甲醇、乙醇、正-丁醇、1,2-亚乙基二醇、

1,3-丙二醇、二甲基胺和二乙基胺。更特别优选采用甲醇。

在调聚反应中的调聚体对 1,3-丁二烯的比要考虑到调聚体中活性氢原子的数。特别甲醇有一个活性氢原子、1,2-亚乙基二醇有两个、甲胺有三个。

- 5 在调聚反应中,对调聚体的可与 1,3-丁二烯反应的每摩尔活性氢使用 0.001 摩尔至 10 摩尔的 1,3-丁二烯。在用液相进行的反应中,每摩尔活性氢采用 0.1 摩尔-2 摩尔的 1,3-丁二烯。

可采用均相、非均相或固定的催化剂或其组合作为调聚反应的催化剂。在文献中描述了大量适于此反应的催化剂(参看 A. Behr, “均相过渡金属催化剂”, 均相催化剂现状, 1984, 5, 3-73)。元素周期表的 VIII 副族的过渡金属可成功地作为催化剂。

- 在本发明范围内,优选采用 Ni 催化剂、镉催化剂、钨催化剂和铂催化剂。特别优选采用钨催化剂。在调聚步骤中,不仅可采用钨(O)化合物,也可采用钨(II)化合物。例如合适的钨化合物是氯化钨(II)、溴化钨(II)、醋酸钨(II)、甲酸钨(II)、辛酸钨(II)、碳酸钨(II)、硫酸钨(II)、硝酸钨(II)、乙酰丙酮钨(II)、烷基磺酸钨(II)、 Na_2PdCl_4 、 K_2PdCl_4 、二氯双(苄腈)钨、烯丙基氯化钨、烯丙基醋酸钨、三烯丙基钨、1,5-环辛二烯基氯化钨(II)、双(三苯腈)氯化钨(II)、(1,2-双(二苯腈基)乙烷)氯化钨(II)。在采用钨的卤化物时,在反应中必加活化剂,因为游离的卤素离子阻碍调聚反应。因此采用带有机阴离子的钨(II)-盐类如醋酸钨或乙酰丙酮钨是优选的。钨(O)络合物的实例包括带有磷配位原子、氮配位原子或砷配位原子的钨络合物、炔络合物、烯络合物和二烯络合物。磷配位体的实例为腈、亚磷酸盐、亚膦酸盐或次膦酸盐,氮配位体的实例为胺、腈和吡啶。具体的实例是四(三苯腈)钨(O)、三(亚苄亚基丙酮)二钨(O)和双(1,5-环辛二烯)钨。
- 15
20
25

- 调聚催化剂的使用量与其活性有关。原则上可使用各种催化剂量,只要它能保证足够的反应速度。在均相催化反应中,原料、产物和过渡金属催化剂以溶于一相中存在,通常的使用量为 0.1 ppm - 50000 ppm 金属(按反应混合计)。在采用钨催化剂时,其用量为 1 ppm - 1000 ppm,特别优选 3 ppm - 100 ppm 催化剂金属。
- 30

如以多相体系进行调聚反应(如非均相催化或一相中含有催化剂

- 的两液相), 其浓度范围可不相同。在多液相的调聚反应中, 为催化剂和产物存在于不同相中是有利的, 因为该催化剂可通过相分离简单分离出。这时通常水构成液相之一。但也可采用如全氟烃、离子型液体和超临界二氧化碳(离子型液体参看 P. Wasserseheid, W. Keim, 应用化学, 国际版, 2000, 39, 3772-3789)。在 J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. De Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. D. Cian, 有机金属学 1999, 17, 997-1000 中描述了在离子型液体中的丁二烯与水的调聚反应。例如在 B. Cornils, W. A. Herrmann (编者) “水相有机金属催化”, Wiley-VCH, Weinheim, New-York, Chichester, 10 Brisbane, Singapore, Toronto, 1998 可找到有关水作为催化剂载体相的评述。在带有多液相的方法中, 采用与催化剂一起存在于一上中的调聚体是有利的, 而产物主要存在于第二相中。

调聚催化剂可以以活性形式引入过程中。但是更简单的是采用在反应条件下, 会形成有催化活性物质的前体。

- 15 通过加入调聚反应的配位体通常可大大改进反应过程。因此, 本发明方法的步骤 1 在有配位体存在下进行是有利的。原则上, 能提高反应速率、改进形成化合物 II 的选择性、延长催化剂的寿命等的所有配位体均可采用。合适的配位体的实例是带有一个或多个三价磷原子、砷原子、锑原子或氮原子的化合物。

- 20 磷配位体的实例是:

- 膦类如三苯膦、三(对-甲苯)膦、三(间-甲苯)膦、三(邻-甲苯)膦、三(对-甲氧苯)膦、三(对-二甲基胺苯)膦、三环己基膦、三环戊基膦、三乙基膦、三(1-萘基)膦、三苄基膦、三-丁-丁基膦、三-叔-丁基膦、三(3-磺基-苯基)膦(金属盐)、双(3-磺基-苯基)25 苯基膦(金属盐)、(3-磺基-苯基)二苯基膦(金属盐); 亚磷酸盐类如三甲基亚磷酸盐、三乙基亚磷酸盐、三-正-丙基亚磷酸盐、三-异-丙基亚磷酸盐、三-正-丁基亚磷酸盐、三-异-丁基亚磷酸盐、三-叔-丁基亚磷酸盐、三(2-乙基己基)亚磷酸盐、三苯基亚磷酸盐、三(2,4-二-叔-丁基苯基)亚磷酸盐、三(2-叔-丁基-4-甲氧苯基)亚磷酸盐、30 三(2-叔-丁基-4-甲基苯基)亚磷酸盐、三(对-羟甲苯基)亚磷酸盐; 亚膦酸盐类如甲基二乙氧基膦、苯基二甲氧基膦、苯基二苯氧基膦、2-苯氧基-2H-二苯[c,e][1,2]氧杂 phosphorin 和其衍生物, 其中, 该氢原子

可完全或部分被烷基和/或芳基或卤原子所代替；次膦酸盐类 (phosphinite) 如二苯基 (苯氧基) 膦及其衍生物，其中该氢原子可完全或部分被烷基和/或芳基或卤原子所代替、二苯基 (甲氧基) 膦、二苯基 (乙氧基) 膦等。

- 5 在本发明范围内，磷盐也可作配位体。合适的磷盐的实例及其在调聚反应中的使用可在 EP-A-0 296 550 中找到。

在采用过渡金属催化剂时，配位体与金属的比 (摩尔/摩尔) 通常为 0.1/1-500/1，优选 0.5/1-50/1，特别优选为 1/1-20/1。该配位体可以以溶解的物质或以金属络合物形式加入到反应中，另外的配位体可在任何时间和任意的反应器位置以溶液或金属络合物的形式加入反应中。

10 在有碱存在下进行调聚反应常是有利的。适用的碱的实例是金属氢氧化物，特别是碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物、金属碳酸盐和金属碳酸氢盐，特别是碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐和碱土金属碳酸氢盐、季铵离子或磷离子的氢氧化物、醇化物、醇盐、烯醇化物、酚盐、羧酸的金属盐、金属酰胺如氨基钠或二乙氨基锂、碱金属氢硼化物、碱金属氢铝化物和有机氮碱，特别是胺如三乙胺、吡啶或三辛胺。

采用相应于通式 IV 的调聚体的金属盐是特别有利的：



20

其中 M 意为一价金属或铵化学计算量分配的多价金属。X 和 Y 有上述已给出的意义。优选 M 是碱金属、碱土金属、硼或铝、特别优选是锂、钠或 K。通式 IV 的化合物常常可由式 I 的调聚体与该金属反应而得。也可就地进行。

- 25 加入调聚反应中的使用的碱量与所采用的碱的类型很有关系。在采用过渡金属催化剂时，通常是每摩尔过渡金属使用 0-50000 摩尔的碱，优选 0.5-5000，特别优选每摩尔过渡金属使用 0.5-500 摩尔碱。也可以一次使用数种碱。为进行本发明方法的步骤 1，加入另一些助剂是有优点的，例如加入阻聚剂，它可抑制丁二烯的聚合。这类阻聚剂通常可在市场上得到 (稳定的) 纯的 1,3-丁二烯。标准稳定剂例如是叔-
- 30

丁基邻苯二酚。

本发明方法的步骤 1 可在无溶剂或加有溶剂的情况下进行。该所用的溶剂大部分是惰性的。在加入于反应条件下是以固体存在的调聚体时或在反应条件下产生固体的产物时，加入溶剂是有利的。其中适用的溶剂是脂族、环脂族和芳族的烃如 C₃-C₂₀-烷、较低或较高烷 (C₃-C₂₀) 的混合物、环己烷、环辛烷、乙基环己烷、烯和多烯、乙烯基环己烯、1,3,7-辛三烯、来自裂解-C₄-馏分的 C₄-烃、苯、甲苯和二甲苯；极性溶剂如叔醇和仲醇、酰胺如乙酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺、腈如乙腈和苄腈、酮和丙酮、甲基异丁基酮和二乙酮、羧酸酯如醋酸乙酯、醚如二丙醚、二乙醚、甲基-叔-丁基醚 (MTBE)、二甲基醚、甲基辛基醚、3-甲氧基辛烷、二噁烷、四氢呋喃、苯甲醚、1,2-亚乙基二醇的烷基醚和芳基醚、二甘醇和聚乙二醇和其它极性溶剂如环丁砜、二甲基亚砜、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。也可用水作为溶剂。该溶剂可单独使用或以不同溶剂的混合物作用。

15 本发明的步骤 1 宜在无氧条件下进行，因为氧对催化剂体系的稳定性起有害影响。

进行调聚反应的温度为 10℃-200℃，优选 40-150℃，特别优选 40-110℃。反应压力为 1-300 bar，优选 1-120 bar，特别优选 1-64 bar，完全特别优选 1-20 bar。

20 在调聚反应中达到完全的丁二烯转化是不需要的。丁二烯的转化率为 5%-100%，优选 50-100%，特别优选 80-100%。

本发明的步骤 1 可连续或间歇进行，并不限于采用特定的反应器类型。可在其中进行反应的反应器实例是搅拌罐反应器、搅拌罐级联、流管和环型反应器。各种反应器的组合也是可能的，例如搅拌罐反应器后接流管。

25 反应中形成的反应热按已知方法排除，例如通过内置冷却器或外置冷却器排除。具体可包括采用列管式反应器、设置有冷却指形物、冷却螺管或冷却板的反应器或循环冷却（带闭路的反应器，循环反应器）。

30 在本发明步骤 1 中使用的调聚反应催化剂可在调聚反应后回收，并且完全或部分用于另外的调聚反应中（参看 EP-A-0 218100）。催化剂的分离例如可通过蒸馏、萃取、沉淀或吸附进行。如果催化剂完全

或部分存在于第二相中, 则该分离可简单地径相分离来进行。

还可在催化剂分离前或分离过程中, 对该催化剂进行改性。它也适于全部或部分反回到过程中, 同样催化剂的改性可在其之前。例如在 US 4146738 中描述了一种方法, 其中在催化剂分离前, 使催化剂经
5 助剂稳定。与其它产物分离后进行催化剂活化并返回到过程中。

另外, 反应后的催化剂也可经其它的加工处理 (参看 WO 90/13531, US 5254782)。

如果在步骤 1 中所用的调聚体未完全反应, 则过剩的调聚体宜从本发明方法的步骤 1 的卸料中分离, 并全部或部分返回到步骤 1 中。

10 在本发明方法的步骤 1 中, 除了通式 II 的产物外, 作为副产物主要是 3-位取代的 1,7-辛二烯、1,3,7-辛三烯和 4-乙烯环己烯。还有少量的高沸点组分。

对于进一步的方法, 将副产物全部或部分与通式 II 的产物分离可能是有利的。原则上可使用能将通式 II 的化合物从产物混合物中分离
15 的所有方法或一些方法的组合。优选的分离技术是蒸馏。为了蒸馏分离, 可采用所有可用的技术, 例如板式塔、填料塔、隔板塔、萃取蒸馏、薄膜蒸发器和降膜蒸发器。蒸馏分离可以一步或多步进行, 并与产物混合物中所含成分的沸点有关。如果以含丁二烯的 C₄-烃混合物为原料, 则残余的 C₄-烃有最低的沸点, 因此能经塔顶分离。

20 当在残余的 C₄-烃中含异丁烯并且采用醇作为调聚体时, 多余的醇可与 C₄-烃一起分离并在另一过程中再使其起反应。如果在 C₄-烃中含异丁烯并且采用甲醇作调聚体, 则调聚反应后残余的 C₄-烃可与多余的甲醇一起分离, 并一起被送入 MTBE 合成中。

此外, 从本发明方法的步骤 1 的卸料中分离另一些组分, 并且需
25 要时还可反回到过程中或分开利用它们均是有优点的。如在分离通式 II 的产物所用的技术同样也适用于此。作为待分离的组分特别是所用的调聚体、多余的 1,3-丁二烯、3-位取代的 1,7-辛二烯、1,3,7-辛三烯、4-乙烯基环己烯、所用的碱或所用的各种碱以及需要时所用的溶剂。

通式 II 的产物在步骤 2 中经氢化生成通式 III 的产物。就此, 可采
30 用通式 II 产物的纯的形式或也可采用其与来自步骤 1 的一种或多种其它组分的混合物的形式。

可按液相氢化和/或气相氢化或其组合以及以一步或多步反应如初

级氢化及最终氢化来进行氢化以形成通式 III 的产物。

氢化可连续进行，也可间歇进行。其反应器可采用适于氢化的标准反应器，例如滴流床反应器。反应中形成的热通过已知方法如通过内置冷却器或外置冷却器排出。具体的包括列管式反应器、设置有冷却指形物或冷却螺管或冷却板的反应器或循环冷却（带闭路的反应器，循环反应器）。

氢化是在催化下进行。由此可采用均相催化剂，也可采用非均相催化剂。例如采用过渡金属作为氢化的催化剂，特别是铜、铬和周期表第 XIII 副族的金属。

10 使用均相催化剂时，除催化剂金属外，还使用另外的配位体。适用的配位体例如是三价磷的化合物（如膦类或亚硫酸盐类）、三价砷或锑的化合物、氮的化合物（如胺、吡啶、腈）、卤化物、一氧化碳和氰化物。

在非均相催化剂情况下，上述金属可用另一些金属或调节剂改性。例如经常通过加入硫或一氧化碳来改性非均相钯催化剂的活性及选择性。铜催化剂中常加入部分铬。

采用载体上的催化剂通常是有利的，因为只需较小的金属量，并且可通过载体的性质，还可附加影响催化剂的特性。已证明是有效的载体材料例如是活性碳、氧化铝、二氧化硅、硅-铝-氧化物、碳酸钡、硫酸钡和硅胶。

从文献中已知将 2,7-辛二烯基氢化成 2-辛烯基。均相催化氢化的实例可参见“化学通讯”，1977，1083-1084 和“日本化学学会学报”，1968，41，254-255。非均相催化剂的使用描述于 US 5118837。

25 氢化是在 0-400℃，优选 20-200℃下进行。压力为 0.01-300 bar，优选 0.1-125 bar，特别优选 1-64 bar。

液相中的氢化，不管是均相催化或是非均相催化，均可在无溶剂存在下或有附加溶剂存在下进行。适用的溶剂和实例例如是脂族和环脂族的烃类如 C₃-C₁₆-烷、较低或较高烷（C₃-C₂₀）的混合物、环己烷、环辛烷和乙基环己烷；醇类如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正-丁醇、30 异-丁醇、2-乙基己醇、异壬醇和异十三烷醇；多羟基化合物类如 1,2-亚乙基二醇、丙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇；羧酸酯类如醋酸乙酯；醚类如二丙醚、二乙醚、二甲醚、甲基-叔-丁基醚、甲基辛基醚、3-甲

氧辛烷、二噁烷、四氢呋喃、1,2-亚乙基二醇的烷基醚、二甘醇和聚乙二醇；环丁砜、二甲亚砜、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和水。该溶剂可单独使用或以各种溶剂的混合物使用。

- 在液相氢化情况下，也可存在多个液相。催化剂和产物存在于不同相的方法是有利的，因为该催化剂可用简单地液相分离来达到分离。这时水通常是液相之一。也可使用全氟烃、离子型液体和超临界二氧化碳（离子型液体参看 P. Wasserscheid, W. Keim, 应用化学, 国际版, 2000, 39, 3772-3789）。关于水作为催化剂载体的评述可参看例如 B.Cornils, W.A.Herrmann（编者），“水相有机金属催化”，Wiley-VCH, Weinheim, New-York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998。

在气相氢化情况下，除氢和作用物外，还可存在其它气体。例如可加入氮和/或氩，也可加在氢化条件下是气态的烷如甲烷、丙烯或丁烷。

- 在气相和液相氢化两种情况下，由本发明方法步骤 1 来的一种或多种组分可完全或部分存在。这时也可能发生使这些组分在氢化条件下还原。因此，例如作为副产物形成的 3-位取代的 1,7-辛二烯至少会部分氢化，同样 1,3,7-辛三烯至少会部分变成较少不饱和或饱和的物质（辛二烯、辛烯、辛烷）。

- 本发明方法步骤 2 中的氢化可连续、半连续或间歇进行。优选为连续进行。

在本发明方法的步骤 2 中，优选是使通式 II 的化合物尽可能完全的转化。但也可能在部分转化后中断该反应，该未经转化的式 II 的化合物在经与剩余的组分分离后再返回到步骤 2 或需要时另行利用。

- 由步骤 2 得到的通式 III 的产物在步骤 3 中转变成 1-辛烯和进一步的裂解产物。需要时，通式 III 的产物事先通过物理方法纯化是有利的。原则上，可用于将副产物完全或部分与通式 III 的化合物分离的所有方法或方法的组合均可应用。优选的方法是蒸馏。所有可用的技术均可用于蒸馏，例如板式塔、填料塔、隔板塔、萃取蒸馏、薄膜蒸发器、降膜蒸发器。蒸馏分离可以一步或多步进行，它与产物混合物中所含组分的沸点有关。

在本发明方法的步骤 3 中，使通式 III 的化合物裂解，结果形成 1-

辛烯。其它的裂解产物与步骤 1 中所用的调聚体有关。在本发明方法步骤 1 中采用甲醇作为调聚体时, 形成甲醛, 采用乙醇时形成乙醛, 采用正-丁醇时形成丁醛和采用二乙胺时形成乙基吡丙啉 (ethylethylideneimine)。

- 5 裂解可在液相中进行, 也可在气相中进行。裂解可在有任何量的其在裂解条件下为惰性或基本上为惰性和其它物质存在下进行。例如可加入氮或氩, 也可加入水、水蒸气或烷如甲烷、丙烷或丁烷。

通式 III 的化合物的裂解温度为 100-800℃, 优选 150-600℃, 特别优选 250-500℃。

- 10 压力为 0.05-300 bar, 优选 1-125 bar, 特别优选 1-64 bar。

裂解反应可在无非均相催化剂或有非均相催化剂下进行。优选使用具有路易斯酸中心的催化剂如非晶形氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化硅、硅酸、含铝硅酸、矾土、沸石。

本发明方法步骤 3 的裂解可连续、半连续或间歇进行。

- 15 另一方案是通式 III 的化合物的裂解与裂解产物的分离同时进行。裂解产物的分离例如可经气相进行。在技术上例如通过蒸馏可实现; 在蒸馏的下面的热的部分中, 通式 III 的化合物被裂解, 形式的 1-辛烯和需要时其它一些裂解产物经塔顶分离。

- 20 在裂解中, 通式 III 的化合物经完全或部分转化。在部分转化情况下, 裂解的卸料还含有未经转化的通式 III 的原料。该原料在分离掉所形成的 1-辛烯和需要时的另一些裂解产物后可返回裂解中。但也可能仅分离掉 1-辛烯和需要时的一部分裂解产物, 并将该循环流返回在实际裂解前的预纯化中。

- 25 1-辛烯与裂解卸料中的其它组分的分离可通过已知方法如相分离、萃取、洗涤、蒸馏或沉淀来进行。它与在调聚反应中所使用的调聚体有很大关系。因此, 在 1-甲氧基-2-辛烯裂解中形成的甲醛可简单地通过以水萃取来与 1-辛烯分离。如果在 1-甲氧基-2-辛烯的裂解中加入水或水蒸气, 则在处理中形成含水甲醛溶液。在这两种情况下, 该含 1-辛烯的有机相可例如通过蒸馏进一步纯化。与此相反, 如果在调聚反应步骤中使用例如丁醇作为调聚体, 则在 1-丁氧基-2-辛烯的裂解中还形成丁醛。在这种情况下, 该裂解产物可例如通过蒸馏分离成各个组分。
- 30

在通式 III 的化合物的裂解中，除形成 1-辛烯外，还形成其它具有不饱和键（双键和/或三键）的其它裂解产物，在上述描述中其表示为裂解产物 IV。本发明的一种方案是用氢来氢化这些裂解产物。这种氢化可直接在裂解中、接在裂解之后或在来自本发明方法步骤 3 的产物的部分或完全分离之后进行。经氢化的产物需要时可在纯化之后全部或部分在步骤 1 中用作调聚体。如果例如使用乙醇作调聚体，则在本发明方法步骤 3 中形成乙醛，乙醛经氢化形成乙醇，采用丁醇时将形成相应的丁醛，丁醛经氢化形成丁醇等等。

裂解产物 IV 的氢化可在催化下以一步或多步进行。在各步骤中，氢化可以气相或以液相进行。可使用均相溶解的催化剂，也可使用非均相催化剂。对裂解产物 IV 的氢化，可采用过渡金属作为催化剂。特别是铜、铬和周期表第 VIII 副族的金属。

在非均相催化剂的情况下，上述金属可用其它金属或调节剂改性。铜催化剂中例如经常加入部分铬。

使用载体上的催化剂通常是有利的，因为只需较少的金属用量，并可通过载体性质附加地影响催化剂的特性。作为载体材料例如活性炭、氧化铝、二氧化硅、硅-铝-氧化物、碳酸钡、硫酸钡和/或硅胶是有效的。

如果裂解产物 IV 的氧化不在裂解条件下进行，则其氧化的温度为 0-400℃，优选 50-250℃。压力为 0.01-300bar，优选 0.1-125bar，特别优选 1-64bar。

可采用已知的用于氢化的标准反应器作为反应器，例如滴流床反应器。在反应中形成的反应热可用已知方法排出，例如通过内置冷却器或外置冷却器排出。具体包括列管式反应器、设置冷却指状物、冷却螺管或冷却板的反应器，或循环冷却（带闭路的反应器、循环反应器）。

如果通式 III 的化合物的裂解和裂解产物 IV 氢化在单一步骤中进行，则可同时使用各反应中已使用的非均相催化剂。也可采用催化两种反应的催化剂，例如在路易斯酸载体上的过渡金属。在这种情况下，必须在有氢存在下进行裂解反应。

液相氢化，不论是均相催化还是非均相催化，均可在无或有附加溶剂的情况下进行。适用的溶剂例如是水、脂族和环脂族的烃类如

C₃-C₁₆ 烷、较低烷或较高烷 (C₃-C₂₀) 的混合物、环己烷、环辛烷和乙基环己烷；醇类如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、n-丁醇、异-丁醇、2-乙基己基醇、异壬醇和异十三烷醇；多羟基化合物类如 1,2-亚乙基二醇、丙二醇、1,3-丙二醇和 1,4-丁二醇；羧酸酯类如醋酸乙酯；醚类如二丙醚、二乙醚、二甲醚、甲基-叔-丁基醚、甲基辛基醚、3-甲氧辛烷、二噁烷、四氢呋喃、1,2-亚乙基二醇的烷基醚、二甘醇和聚乙二醇、环丁砜、二甲亚砜、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和水。该溶剂可单独使用或以各种溶剂的混合物使用。

在裂解时，除 1-辛烯外，还形成少量其它的 C₈-烯烃。因此通过 1-辛烯的异构化会形成 2-辛烯，由 2-辛烯形成 3-辛烯等，也可形成辛烷和辛二烯。为达非常高的 1-辛烯纯度 (>97%)，必须分离一部分 C₈-组分。这可经馏纯化进行。它可与来自裂解步骤的其它产物的分离一起进行 (任选的裂解产物 IV 的氢化产物)，或作为预先分离的 C₈-馏分的纯化分开进行。

下列实施例用于说明本发明，并不是限制本发明的应用范围，其应用范围以说明书和权利要求给定。

实施例

实施例 1 (甲醇作调聚体, 1-甲氧基-2,7-辛二烯)

在 70 升的压热釜中，在无水和氧的条件下，将 14kg 甲醇、21kg 的 1,3-丁二烯、7.5g 醋酸钨 (II)、85g 三苯基膦和 160g 三乙胺加热到 80℃。这时观察到压力升至 8bar。在此条件下开始反应。随 1,3-丁二烯的反应开始，其压力再次下降。24 小时后将压热釜冷却到室温，释放剩余压力。根据 GC-分析，1,3-丁二烯的转化率达 98%。包含的其它主要产物如下：

组分	CAS No.	量 %
甲醇	64-56-1	32.3
1,3,7-辛三烯	1002-35-3	9.3
4-乙烯基环己烯	100-40-3	0.2
3-甲氧基-1,7-辛二烯	20202-62-4	7.8
1-甲氧基-2,7-辛二烯	14543-49-8	48.8
其余		1.6

为加工，该反应器卸料在 80mbar 下经间歇蒸馏分离成催化剂残留

物和馏出液。

实施例 2 (均相催化氢化)

在 3 升 Büchi 压热釜中加入 1000g 的 1-甲氧基-2,7-辛二烯、500ml 四氢呋喃、500ml 乙醇和 2.5g 三(三苯基膦)钌(II)-氯化物。将温度调到 30℃, 并加至 30bar 的氢压。该反应通过吸收的氢量和 GC-分析跟踪。6 小时后反应中断。按 GC-分析 1-甲氧基-2,7-辛二烯转化率达 98%, 对 1-甲氧基-2-辛烯(顺式和反式)的选择性为 89%。1-甲氧基-2-辛烯经蒸馏除去溶剂和催化剂。

实施例 3 (非均相催化氢化)

在 Xytel 公司的无梯度差示循环反应器中加入 15g 非均相的钌催化剂。为固定该催化剂, 使其处于由金属丝网作的小篮中。钌在载体物质 γ - Al_2O_3 上的重量份额为 1 重量%。反应开始前, 该催化剂在氢气中于 200℃ 下经还原。还原后将 900ml 的其重量比为 96:4 的反式-1-甲氧基-2,7-辛二烯和顺式-1-甲氧基-2,7-辛二烯的混合物加到差式循环反应器中。在氢分压为 10bar 下使该反应混合物在间歇条件下氢化。按 GC-分析, 在 40℃ 下观察到下列的反应过程:

(cis-MOE=顺式-1-甲氧基-2-辛烯, trans-MOE=反式-1-甲氧基-2-辛烯, cis-MOE=顺式-1-甲氧基-2,7-辛二烯, trans-MOE=反式-1-甲氧基-2,7-辛二烯)

LHSV ⁻¹ kg h/ltr	cis-MOE 重量.-%	trans-MOE 重量.-%	cis-MODE 重量.-%	trans-MODE 重量.-%	其余 重量.-%
0.0083	0.13	1.33	6.25	91.25	1.04
0.0167	0.13	1.99	6.16	89.33	1.38
0.0250	0.18	3.05	6.20	88.40	2.17
0.0333	0.23	4.11	6.01	87.97	1.68
0.0417	0.33	5.57	5.95	86.12	2.04
0.0500	0.40	6.80	5.77	85.04	1.99
0.0667	0.50	8.71	5.60	82.11	3.08
0.0833	0.64	11.17	5.45	80.26	2.48
0.1083	0.81	13.87	5.24	77.39	2.69
0.1333	1.00	16.95	4.97	74.02	3.05
0.1583	1.18	19.87	4.74	70.87	3.35
0.3750	2.98	52.01	2.24	36.08	6.69
0.4000	3.26	57.11	1.86	30.09	7.69
0.4250	3.48	61.01	1.59	25.52	8.40
0.4500	3.67	65.01	1.28	21.55	8.49
0.4917	4.03	73.13	0.80	13.47	9.58
0.5250	4.20	76.2	0.54	8.67	10.39

上述实验系列在同样实验条件下还在 50℃ 进行, 如所预计的, 其反应速率随温度而增加。按 GC-分析, 在 50℃ 下发现下列反应过程:

LHSV ⁻¹ kg h/ltr	cis-MOE 重量.-%	trans-MOE 重量.-%	cis-MODE 重量.-%	trans-MODE 重量.-%	其余 重量.-%
0.0083	0.12	2.77	3.80	90.33	2.99
0.0167	0.16	4.16	3.77	89.14	2.76
0.0250	0.23	6.01	3.71	87.20	2.85
0.0333	0.31	7.83	3.64	84.24	3.98
0.0417	0.36	9.01	3.63	83.13	3.87
0.0583	0.48	11.84	3.55	79.63	4.50
0.0917	0.70	17.08	3.31	73.20	5.70
0.1167	0.88	21.37	3.16	68.21	6.38
0.3667	3.06	64.30	1.09	17.87	13.68
0.3833	3.28	67.72	0.88	13.97	14.15
0.4000	3.44	70.27	0.72	10.82	14.75
0.4167	3.59	71.53	0.71	8.01	16.16
0.4333	1.28	74.29	0.44	5.52	18.48
0.4667	3.91	75.77	0.30	1.51	18.51

实施例 4 (裂解成 1-辛烯)

连续将 1-甲氧基-2-辛烯 (顺式和反式) [CAS60171-33-7] 和氮的气态混合物送入 100ml 的无梯度差式循环反应器中。送入的总量为 60 标准毫升/分钟。进料中的惰性气体份额为 83%。在大气压和 375-450℃ 温度下使 1-甲氧基-2-辛烯裂解成 1-辛烯和甲醛。按进料气中 1-甲氧基-2-辛烯计, 在停留时间为 40 秒时, 1-甲氧基-2-辛烯的转化率或对 1-辛烯的选择性如下:

温度 [°C]	375	400	425
甲基-2-辛基醚的转化率 [%]	4.83	16.7	36.7
1-辛烯形成的选择性 [%]	89.7	77.7	75.7