



(21) 申请号 202111238128.8

C07C 13/277 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102875787 A, 2013.01.16

申请公布号 CN 116020552 A

CN 105693455 A, 2016.06.22

(43) 申请公布日 2023.04.28

审查员 冯宁

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街

22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 孙敏 张晓昕

(51) Int. Cl.

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

C07C 2/46 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种丁二烯环化三聚催化剂、制备方法及其
应用

(57) 摘要

一种丁二烯环化三聚催化剂,其特征在于由
硅烷化处理的SBA-15分子筛和负载其上的钛组
成,以催化剂质量计,钛含量为0.5-15%。以该催
化剂催化丁二烯环化三聚反应,产物中反,反,
反-1,5,9-环十二碳三烯与顺,反,反-1,5,9-环
十二碳三烯的质量比大于0.5,回收催化剂仍可
再次使用且产物中反,反,反-1,5,9-环十二碳三
烯与顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的质量比变
化小。

1. 一种丁二烯环化三聚方法,该方法以1,3-丁二烯为原料,在一种催化剂以及烷基氯化铝为助催化剂存在下30-90°C发生环聚反应,得到1,5,9-环十二碳三烯,其特征在于,所述催化剂由硅烷化处理的SBA-15分子筛和负载其上的钛组成,以催化剂质量计,钛含量为0.5-15%;该催化剂是由包括下述步骤的制备方法得到:将SBA-15分子筛用浓度 $\leq 1\text{mol/L}$ 的酸进行预处理后再与硅烷化试剂和甲苯混合,50-90°C下搅拌反应5-10h,过滤、干燥得载体SBA-15分子筛;在无水无氧的反应条件和氮气保护下,将载体SBA-15分子筛、 TiCl_4 和轻芳烃混合,30-60°C下搅拌反应5-30h,分离、洗涤、干燥得到由硅烷化处理的SBA-15分子筛和负载其上的钛组成的丁二烯环化三聚催化剂;所述硅烷化试剂通式为 $\text{R}^{\prime}\text{R}^{\prime\prime}\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}-\text{A}^{\prime}\text{A}^{\prime\prime}\text{A}^{\prime\prime\prime}$,其中,所述 R^{\prime} 和所述 $\text{R}^{\prime\prime}$ 同时为H或所述 R^{\prime} 和所述 $\text{R}^{\prime\prime}$ 中之一为H、另一为 C_1-C_4 的烷基,所述 A^{\prime} 、 $\text{A}^{\prime\prime}$ 、 $\text{A}^{\prime\prime\prime}$ 均为甲氧基或均为乙氧基,或者,当所述 A^{\prime} 、 $\text{A}^{\prime\prime}$ 、 $\text{A}^{\prime\prime\prime}$ 中的任一个为甲基或乙基时,另两个均为甲氧基、均为乙氧基,或者分别为甲氧基、乙氧基,所述n为1、2、3或4;所述SBA-15分子筛、硅烷化试剂和轻芳烃的重量比为1:0.5~2:2~4;所述 TiCl_4 与载体SBA-15分子筛的重量比为0.3-1.3。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烷基氯化铝为倍半乙基氯化铝、一氯二乙基铝。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述助催化剂与所述催化剂的摩尔比为4-40:1,催化剂以钛计。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述酸为硝酸,分子筛:硝酸的重量比1:10-30。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述 R^{\prime} 和 $\text{R}^{\prime\prime}$ 同时为H。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅烷化试剂为3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷、N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述轻芳烃为甲苯。

8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述 TiCl_4 与载体SBA-15分子筛的重量比为0.5-1.0。

9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述钛含量为2-10%。

一种丁二烯环化三聚催化剂、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丁二烯环化三聚催化剂、制备方法及其催化丁二烯环三聚合制1,5,9-环十二烷三烯方法。

背景技术

[0002] 丁二烯是石油化工生产过程中产生的三大烯烃之一,是一种重要的有机化工原料,应用前景十分广泛。主要应用于生产聚丁二烯橡胶,例如:丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等。随着科学技术的快速发展,烯烃低分子聚合技术的不断进步,例如二聚、三聚等日益受到人们的重视。其中应用前景广泛、工业价值比较高的是由丁二烯三聚环化生成1,5,9-环十二碳三烯(简称CDT)。

[0003] CDT有四种立体异构体,分别是反,反,反-1,5,9-环十二碳三烯(即(E,E,E)-1,5,9-CDT)、顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯(即(Z,E,E)-1,5,9-CDT)、顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯(即(Z,Z,E)-1,5,9-CDT)和顺,顺,顺-1,5,9-环十二碳三烯(即(Z,Z,Z)-1,5,9-CDT)。

[0004] CDT是一种具有特殊用途、重要的有机化工和精细化工的中间体,可用于合成饱和或不饱和的二元酸及其衍生物,也是聚酯、聚酰胺、增塑剂、阻燃剂、大环状有机化合物和某些大环状麝香的原料,经胺-铑催化剂选择性加氢的产物可以生产尼龙12、环十二碳醛、正十二烷、溴代十二烷、环状十二碳一烯烃和环状十二碳二烯烃等,具有广泛的工业应用价值。德国等国家在上世纪七十年代就开始应用环十二碳三烯作为尼龙12的十二内酰胺的原料。

[0005] 现有的丁二烯环三聚催化剂主要是均相催化剂,根据催化剂的不同,可得(E,E,E)-1,5,9-CDT、(Z,E,E)-1,5,9-CDT、(Z,Z,E)-1,5,9-CDT三种,而(Z,Z,Z)-1,5,9-CDT只能通过六溴环十二烷脱溴反应得到。

[0006] 采用钛系Ziegler型催化剂时,丁二烯环化三聚的主要产物是(Z,E,E)-1,5,9-CDT,而(E,E,E)-1,5,9-CDT结构的异构物较少,几乎不生成(Z,Z,E)-1,5,9-CDT。随着精细化工的发展,对CDT各种立体异构体的需求均有增加,显然,采用现有钛系均相催化剂无法多产(E,E,E)-1,5,9-CDT。

[0007] 另外,均相体系存在反应完成后,需对催化剂进行加入水、醇等极性物质淬灭和脱出,从而产生除杂又引入新杂,催化剂不可回收利用,产生固废等问题。为解决这些问题,非均相催化剂是一较好的选择。JP2002060353公开了一种在含有钛化合物和有机铝化合物的催化剂存在下通过三聚丁二烯制备丁二烯的方法,是在反应体系中加入1至500倍重量的沸石,改进的催化活性和环十二碳三烯的选择性。该方法中沸石是作为第三组分加入,为含路易斯碱的固体铝硅酸盐,并没有与活性组分形成真正意义上的非均相催化剂。“聚合物固载镍催化剂催化丁二烯环三聚反应”(南京化工学院学报,Vol.15(1):41)报道了将有机膦配体引入聚苯乙烯链上,制得零价镍固载催化剂,该催化剂在丁二烯环三聚反应中主要得到CDT。

[0008] SBA-15为一种新型的二维六方结构的介孔分子筛,其孔径在5-30nm之间,由于具有均一的孔道直径分布,孔径可调变,壁厚且水热稳定性很高,比表面积大,因此SBA-15在催化、分离、生物及纳米材料等领域有广泛的应用前景。

发明内容

[0009] 发明人发现,对介孔分子筛SBA-15进行改性后负载钛化合物制备的非均相催化剂,结合以烷基氯化铝为助催化剂共同催化1,3-丁二烯的环化聚合反应,反应产物(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比大于0.5,基于此,形成本发明。

[0010] 本发明的目的是提供一种有别于现有技术的丁二烯环三聚催化剂、制备方法及其催化丁二烯环化三聚合反应。

[0011] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种丁二烯环化三聚催化剂,其特征在于由硅烷化处理的SBA-15分子筛和负载其上的钛组成,以催化剂质量计,钛含量为0.5-15%。优选的,所述的钛含量为2-10%。

[0012] 为了实现上述目的,本发明第二方面还提供了一种制备丁二烯环化三聚催化剂的方法,其特征在于包括下述步骤:将SBA-15分子筛用浓度 $\leq 1\text{mol/L}$ 的酸进行预处理后再与硅烷化试剂和甲苯混合,50-90°C下搅拌反应5-10h,过滤、干燥得载体SBA-15分子筛;在无水无氧的反应条件和氮气保护下,将载体SBA-15分子筛、 TiCl_4 和轻芳烃混合,30-60°C下搅拌反应5-30h,分离、洗涤、干燥得到由硅烷化处理的SBA-15分子筛和负载其上的钛组成的丁二烯环化三聚催化剂;其中,所述的硅烷化试剂通式为 $\text{R}''\text{R}'\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}-\text{A}'\text{A}''\text{A}'''$,所述的 R' 和所述的 R'' 同时为H或所述的 R' 和所述的 R'' 中之一为H、另一为 C_1-C_4 的烷基,所述的 A' 、 A'' 、 A''' 均为甲氧基或均为乙氧基,或者,当所述的 A' 、 A'' 、 A''' 中的任一个为甲基或乙基时,另两个均为甲氧基、均为乙氧基,或者分别为甲氧基、乙氧基,所述的n为1、2、3或4;所述的SBA-15分子筛、硅烷化试剂和轻芳烃的重量比为1:0.5~2:2~4;所的 TiCl_4 与载体SBA-15分子筛的重量比为0.3-1.3,苯或甲苯与载体SBA-15分子筛的重量比为5-15:1。

[0013] 所述的预处理中,优选的,所述的酸为硝酸,分子筛:硝酸的重量比1:10-30。可选的,所述的预处理可以是经过下述过程进行:SBA-15分子筛在1mol/L硝酸溶液中回流温度下酸洗1h,去离子水洗至中性,120°C干燥得预处理的SBA-15分子筛。优选的,分子筛:硝酸溶液的优选重量比1:15-25。

[0014] 所述的硅烷化试剂中,优选的, R' 和 R'' 同时为H。

[0015] 更优选的,所述的硅烷化试剂为3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷。

[0016] 所述的轻芳烃可以选自苯、甲苯、乙苯、二甲苯等,优选的轻芳烃为甲苯。

[0017] 所述的 TiCl_4 与载体SBA-15分子筛的重量比优选为0.5-1.0。

[0018] 本发明还提供了上述制备方法得到的丁二烯环化三聚催化剂。

[0019] 为了实现上述目的,本发明第三方面进一步提供了一种丁二烯环化三聚方法,其特征在于该方法以1,3-丁二烯为原料,在由上述本发明的催化剂或上述本发明制备方法得到的催化剂、烷基氯化铝为助催化剂存在下30-90°C下发生环聚反应,得到1,5,9-环十二碳三烯。

[0020] 优选的,所述的烷基氯化铝为倍半乙基氯化铝、一氯二乙基铝。

[0021] 优选的,所述的助催化剂与所述的非均相催化剂的摩尔比为4-40:1,非均相催化剂以钛计。

[0022] 本发明提供的环化三聚方法,过对SBA-15介孔分子筛进行改性后负载钛化合物制备非均相催化剂,以倍半乙基氯化铝为助催化剂,反应产物中(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比大于0.5。另外,本发明的催化剂在丁二烯环化三聚反应完成后,在无氧无水操作条件下经过滤或离心分离,催化剂可再次使用,产物(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比无明显变化,克服了现有技术均相体系存在的反应完成后,需对催化剂进行加入水、醇等极性物质淬灭和脱出,从而产生除杂又引入新杂,催化剂不可回收利用,产生固废等弊端,仅经简单的过滤或离心处理回收即可进行再循环反应,减少固废。

具体实施方式

[0023] 以下通过实施例对本发明作进一步地说明,但并不因此而限制本发明。。

[0024] 实施例1-4用于说明本发明提供的非均相催化剂及其制备方法

[0025] 实施例1

[0026] a、在搅拌条件下,30g SBA-15分子筛(中石化建长石化股份有限公司生产,硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 750$,比表面积 $652\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $0.678\text{cm}^3/\text{g}$)与600g 1mol/L硝酸溶液混合,在回流温度下反应1h,过滤,去离子水洗至中性,120°C干燥,预处理的SBA-15分子筛。

[0027] b、将18g预处理的SBA-15分子筛、18g3-氨丙基三甲氧基硅烷 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和54g甲苯混合,60°C下搅拌反应10h,过滤出固体,120°C干燥得载体SBA-15分子筛。

[0028] c、在无水无氧的反应条件下,氮气保护下,将26g载体SBA-15分子筛、22g TiCl_4 和260g甲苯混合,30°C下搅拌反应30h,过滤,己烷洗涤三次,干燥得非均相催化剂HeS1,其中钛含量为9.6%。

[0029] 实施例2

[0030] a、同实施例1。

[0031] b、将22g预处理的SBA-15分子筛、22g3-氨丙基三乙氧基硅烷 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和66g甲苯混合,70°C下搅拌反应7h,过滤出固体,120°C干燥得载体SBA-15分子筛。

[0032] c、在无水无氧的反应条件下,氮气保护下,将30g载体SBA-15分子筛、15g TiCl_4 和300g甲苯混合,40°C下搅拌反应20h,过滤,己烷洗涤三次,干燥得非均相催化剂HeS2,其中钛含量为5.4%。

[0033] 实施例3

[0034] a、同实施例1。

[0035] b、将19g预处理SBA-15分子筛、19g3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 和57g甲苯混合,80°C下搅拌反应6h,过滤出固体,120°C干燥得载体SBA-15分子筛。

[0036] c、在无水无氧的反应条件下,氮气保护下,将29g载体SBA-15分子筛、19g TiCl_4 和290g甲苯混合,50°C下搅拌反应10h,过滤,己烷洗涤三次,干燥得非均相催化剂HeS3,其中钛含量为7.2%。

[0037] 实施例4

[0038] a、同实施例1。

[0039] b、将19g预处理SBA-15分子筛、19g N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}$

(OCH₃)₃和57g甲苯混合,90°C下搅拌反应5h,过滤出固体,120°C干燥得载体SBA-15分子筛。

[0040] c、在无水无氧的反应条件下,氮气保护下,将29g载体SBA-15分子筛、17gTiCl₄和290g甲苯混合,60°C下搅拌反应5h,过滤,己烷洗涤三次,干燥得非均相催化剂HeC4,其中钛含量为6.5%。

[0041] 实施例5

[0042] 本实施例说明本发明提供的丁二烯环化三聚方法以及催化剂的再次使用效果。

[0043] 1LParr反应釜用氮气置换三次,在氮气保护下,向釜内加入300mL甲苯,14.9g(60mmol)倍半乙基氯化铝,2.0g(以钛计4mmol)非均相催化剂HeS1,打开搅拌,连续通入1,3-丁二烯,恒温在55°C,恒压在0.1MPa,反应2小时。反应结束后,在氮气保护下,过滤,所得固体记为Re-HeS1,并在氮气保护下保存,所得液体加入甲醇终止反应,反应产物在压力2.7kPa下减压蒸馏,收集110°C的馏分,该馏分为(E,E,E)-1,5,9-CDT,收集116°C的馏分,该馏分为(Z,E,E)-1,5,9-CDT。(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.63。

[0044] Re-HeS1,在氮气保护下,过滤,己烷洗涤3次,干燥。再按上述环化三聚方法,用Re-HeS1代替HeS1进行1,3-丁二烯环化三聚反应。(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.65。

[0045] 实施例6

[0046] 本实施例说明本发明提供的丁二烯环化三聚方法以及催化剂的再次使用效果。

[0047] 同实施例5,区别在于用HeS2代替HeS1。

[0048] (E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.58。

[0049] Re-HeS2,在氮气保护下,过滤,己烷洗涤3次,干燥。再按上述环化三聚方法,用Re-HeS2代替HeS2进行1,3-丁二烯环化三聚反应。(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.61。

[0050] 实施例7

[0051] 本实施例说明本发明提供的丁二烯环化三聚方法以及催化剂的再次使用效果。

[0052] 同实施例5,区别在于用HeS3代替HeS1。

[0053] (E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.62。

[0054] Re-HeS3,在氮气保护下,过滤,己烷洗涤3次,干燥。再按上述环化三聚方法,用Re-HeS3代替HeS3进行1,3-丁二烯环化三聚反应。(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.61。

[0055] 实施例8

[0056] 本实施例说明本发明提供的丁二烯环化三聚方法以及催化剂的再次使用效果。

[0057] 同实施例5,区别在于用HeS4代替HeS1。

[0058] (E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.55。

[0059] Re-HeS4,在氮气保护下,过滤,己烷洗涤3次,干燥。再按上述环化三聚方法,用Re-HeS4代替HeS4进行1,3-丁二烯环化三聚反应。(E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.57。

[0060] 实施例9

[0061] 本实施例说明本发明提供的丁二烯环化三聚方法。

[0062] 同实施例5,区别在于改变助催化剂和非均相催化剂的比例为25:1。

- [0063] (E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.65。
- [0064] 实施例10
- [0065] 本实施例说明本发明提供的丁二烯环化三聚方法。
- [0066] 同实施例5,区别在于助催化剂用一氯二乙基铝替换。
- [0067] (E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.54。
- [0068] 实施例11
- [0069] 本实施例说明本发明提供的丁二烯环化三聚方法。
- [0070] 同实施例5,区别在于环化三聚反应温度改为80°C。
- [0071] (E,E,E)-1,5,9-CDT/(Z,E,E)-1,5,9-CDT质量比为1.51。