



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101193840 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200680020109. 5

(22) 申请日 2006. 06. 02

(30) 优先权数据

60/687, 843 2005. 06. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 12. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/021232 2006. 06. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02006/132902 EN 2006. 12. 14

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 K·A·伯德特 M·穆赫塔尔扎德

F·J·蒂姆斯

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C07C 6/04 (2006. 01)

C07C 11/02 (2006. 01)

C07C 69/533 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 02/076920 A1, 2002. 10. 03, 全文.

WO 96/04289 A1, 1996. 02. 15, 全文.

DE 3229419 A1, 1984. 02. 09, 全文.

审查员 孟超

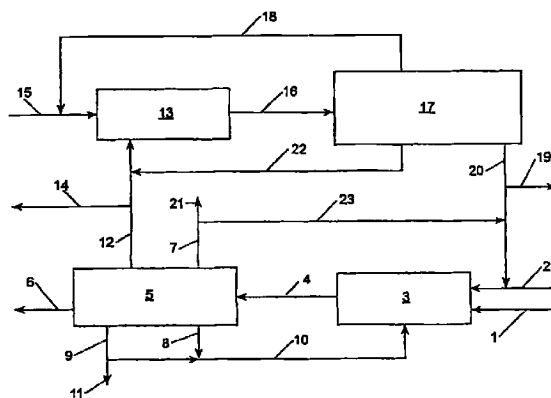
权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制备 α , ω -官能化烯烃的复分解方法

(57) 摘要

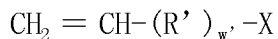
本发明涉及一种用于制备如 9-癸烯酸甲酯的 α , ω -官能化烯烃和如 1-癸烯的具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃的交叉复分解反应。该方法包括在第一反应区中使 α -官能化内烯烃, 例如油酸甲酯, 和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体, 例如 1-癸烯, 与第一复分解催化剂接触以制备流出气流, 该流出气流包含如 9-癸烯酸甲酯的 α , ω -官能化烯烃, 如 9-十八烯的非官能化内烯烃, 未转化的反应物烯烃, 以及任选地, 如 9-十八烯-1, 18-二甲酸二甲酯的 α , ω -双官能化内烯烃二聚物; 分离上述流出气流; 之后在第二反应区中, 在第二复分解催化剂存在的条件下, 使非官能化内烯烃与乙烯接触得到包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的第二产物流出物; 并且将一部分 α -烯烃单体流回收至第一反应区中。



的总数 ; 并且 Z 是与 Y 和碳烯碳 (C) 相连以形成双齿配体的有机双基, 该配体与 M 原子相连形成具有 4 到 8 个碳原子的环,

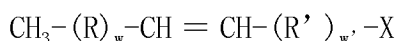
其中步骤 (c) 的第二反应区中的复分解工艺使用异相催化剂, 该异相催化剂选自负载于氧化铝的氧化镱 ; 负载于氧化铝的氧化钼 ; 负载于氧化铝的氧化钴 ; 或负载于硅石的氧化钨,

其中 α , ω -官能化烯烃通过下列通式表示 :



其中 R' 为取代的或未取代的烃基双基 ; w' 为介于 0 到 20 的整数 ; X 为选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 α -官能化内烯烃通过下列通式表示 :



其中 R 和 R' 分别独立地选自取代的或未取代的烃基双基 ; w 和 w' 分别独立地选自介于 0 到 20 的整数 ; 并且 X 为选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中 α -官能化内烯烃为不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中 α -官能化内烯烃选自油酸或棕榈油酸, 或油酸酯或棕榈油酸酯。

5. 根据权利要求 2 至 4 任一项所述的方法, 其中具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体通过下列通式表示 :



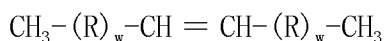
其中 R 为取代的或未取代的烃基双基 ; w 为介于 0 到 20 的整数 ; 条件是上述通式中的每个 R 和 w 都与权利要求 2 所述的通式中所选择的 R 和 w 相同。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体为 1-癸烯或 1-辛烯。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 α 为从 1 到 4。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 α , ω -官能化烯烃为 9-癸烯酸甲酯。

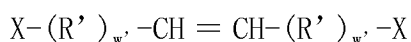
9. 根据权利要求 2 至 4、6 和 8 任一项所述的方法, 其中非官能化内烯烃为通过下列通式表示的非官能化内烯烃二聚物 :



其中每个 R 都相同并且为取代的或未取代的烃基双基 ; 每个 w 都相同并且为介于 0 到 20 的整数 ; 条件是上述通式中的每个 R 和 w 都分别与权利要求 2 所述的通式中所选择的 R 和 w 相同。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中非官能化内烯烃二聚物为 9-十八烯。

11. 根据权利要求 2 至 4、6、8 和 10 任一项所述的方法, 其中 α , ω -双官能化内烯烃二聚物通过下列通式表示 :



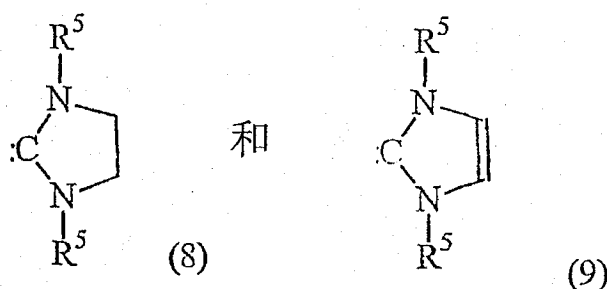
其中每个 R' 都相同并且为取代的或未取代的烃基双基 ; 每个 w' 都相同并且为介于 0 到 20 的整数 ; 并且每个 X 都相同且为选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团 ; 条件是上述通式中的每个 R'、 w' 和 X 与权利要求 2 所述的通式中所选择的 R'、 w' 和 X 相同。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中双官能化内烯烃二聚物为 9-十八烯-1,18-二甲酸二甲酯。

13. 根据权利要求 1 至 4、6、8 和 10 任一项所述的方法, 其中步骤 (a) 的第一反应区中的复分解工艺在温度大于 -10°C 且小于 150°C , 并且总压大于 5psig 且小于 1,000psig 的条件下进行。

14. 根据权利要求 1 至 4、6、8 和 10 任一项所述的方法, 其中步骤 (a) 的第一反应区中的复分解工艺基本上在液相中进行。

15. 根据权利要求 1 至 4、6、8 和 10 任一项所述的方法, 其中每个 L^2 分别独立地选自卤化物、氰化物、硫氰酸酯、通式为 PR^5_3 的磷、通式为 NR^5_3 的胺、水或通式为 R^5OR^5 的醚、通式为 SR^5_2 的硫醚或具有下文所述通式 (8) 或 (9) 的配体:



其中上述任何通式的每个 R^5 独立地选自氢、 C_{1-15} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{6-15} 芳基或 C_{6-15} 取代芳基基团; 其中 R^3 选自氢、 C_{1-15} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-15} 芳基基团; 其中 R^4 分别独立地选自 C_{1-15} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-15} 芳基基团; 并且其中 Z 选自下列双基: 亚乙基、次亚乙烯基、亚苯基、取代的次亚乙烯基、取代的亚苯基、亚萘基、取代的亚萘基、哌嗪二基、哌啶二基。

16. 根据权利要求 1 至 4、6、8 和 10 任一项所述的方法, 其中第一反应区中的复分解工艺使用催化剂, 该催化剂选自

三环己磷 [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二氯化钨;

三环己磷 [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二溴化钨;

三环己磷 [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二碘化钨。

17. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中步骤 (c) 的第二反应区中的复分解工艺在温度大于 120°C 且小于 210°C , 并且总压大于 300psia 且小于 523psig 的条件下进行。

18. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中负载于氧化铝的氧化铈任选地通过一种或多种碱或碱土金属盐化合物进行改性。

19. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中从第一分离区获得的未转化的 α -官能化内烯烃, 以及任选地, 一部分 α 、 ω -双官能化内烯烃二聚物被再循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

20. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中从第一分离区获得的具有三个或三个以上碳原子的未转化的 α -烯烃单体被再循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

21. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中从第二分离区获得的未转化的乙烯被再循环至

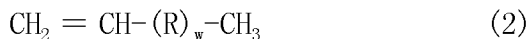
步骤 (c) 的第二反应区中。

22. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中从第二分离区获得的一部分未转化的非官能化内烯烃被再循环至步骤 (c) 的第二反应区中。

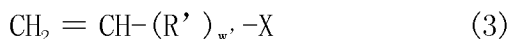
23. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中 α -官能化内烯烃通过下列通式表示:



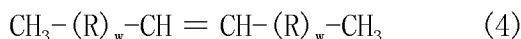
其中具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体通过下列通式表示:



其中 α , ω -官能化烯烃通过下列通式表示:



其中非官能化内烯烃通过下列通式表示:



并且其中 α , ω -双官能化内烯烃二聚物通过下列通式表示:



其中 R 和 R' 分别独立地选自烷基双基; ω 和 ω' 分别独立的为介于 0 到 20 的整数; 并且每个 X 为选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团; 条件是通式 (2)、(3)、(4) 和 (5) 中的每个 R、R'、 ω 、 ω' 和 X 与通式 (1) 中所选择的相应基团或数字相同。

24. 一种制备如权利要求 8 的 9-癸烯酸甲酯和 1-癸烯的方法, 其包括:

(a) 在第一反应区中, 在足够制备第一流出气流的反应条件下, 在钉复分解催化剂存在的情况下, 使 9-十八烯酸甲酯与 1-癸烯接触, 该第一流出气流包含 9-癸烯酸甲酯、9-十八烯、未转化的 9-十八烯酸甲酯、未转化的 1-癸烯、以及任选地, 9-十八烯-1, 18-二甲酸二甲酯;

(b) 将步骤 (a) 中的第一流出气流导入第一分离区并在此回收 9-癸烯酸甲酯流、9-十八烯流、未转化的 9-十八烯酸甲酯流、第一输出 1-癸烯流、以及任选地, 9-十八烯-1, 18-二甲酸二甲酯;

(c) 在第二反应区, 在足够制备第二流出气流的反应条件下, 在异相复分解催化剂的存在下, 使一部分 9-十八烯流与乙烯接触, 该第二流出气流包含 1-癸烯、未转化的 9-十八烯和未转化的乙烯, 该异相复分解催化剂选自任选地包含碱或碱土金属化合物的负载于氧化铝的氧化铈、负载于氧化铝的氧化钼, 负载于氧化铝的氧化钴或负载于硅石的氧化钨;

(d) 在足够得到第二输出 1-癸烯流、未转化的乙烯流和未转化的非官能化内烯烃流的条件下, 使步骤 (c) 中的第二流出气流导入第二分离区; 以及

(e) 将一部分的第一和 / 或第二输出 1-癸烯流作为产物移出, 并将剩余的第一和第二输出 1-癸烯流循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

25. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中 α -官能化内烯烃为 9-十六烯酸甲酯; 具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃为 1-辛烯; α , ω -官能化烯烃为 9-癸烯酸甲酯; 非官能化内烯烃为 7-十四烯; 并且 α , ω -双官能化内烯烃二聚物为 9-十八烯-1, 18-二甲酸二甲酯。

制备 α , ω -官能化烯烃的复分解方法

[0001] 本发明在能源部授予的合同号 DE-FC36-01ID141213 下通过政府的支持得以完成。政府对本发明具有一定的权益。

[0002] 相关申请的交叉参考：本申请主张 2005 年 6 月 6 日提交的 US 临时申请序列号 60/687,843 的权益。

技术领域

[0003] 在一个方面，本发明涉及烯烃复分解方法，其中在两个复分解步骤中，将如 9-十八烯酸甲酯（油酸甲酯）的 α -官能化内烯烃转换为如 9-癸烯酸甲酯的 α , ω -官能化烯烃和如 1-癸烯的联产品 α -烯烃。

背景技术

[0004] “复分解”通常指的是化学方法，其中两种组成或相同或不同的反应物烯烃，通过双键 (C=C) 的切断和重组进行反应以形成一种或多种与反应物烯烃不同的产物烯烃。当反应物烯烃的组成相同时，该方法为“均相复分解”。当反应物烯烃的组成不同时，该方法为“交叉复分解”。

[0005] α -官能化内烯烃，例如不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯，与乙烯的交叉复分解生成有价值的 α , ω -官能化烯烃和作为产物的 α -烯烃，其特征链长通常为介于反应物烯烃的链长之间。例如，9-十八烯酸甲酯（油酸甲酯）可在复分解催化剂的存在下与乙烯进行复分解以制备 9-癸烯酸甲酯和 1-癸烯。 α -烯烃，例如 1-癸烯，可用于聚（烯烃）聚合物的生产中。 α , ω -不饱和酯，例如 9-癸烯酸甲酯，易被水解为相应的 α , ω -不饱和酸，例如 9-癸烯酸，其可用于包括热固聚氨酯橡胶的热固聚合应用。或者， α , ω -不饱和酸可转化为 α , ω -环氧酸，其可应用于，例如，环氧树脂的生产。

[0006] 交叉复分解反应已经在例如 W0 96/04289 中有所揭露，其中 9-十八烯酸甲酯在钌催化剂的存在下与乙烯进行复分解以形成 α , ω -不饱和酸或酯，也就是，9-癸烯酸甲酯，和联产品 α -烯烃，也就是，1-癸烯。对于该交叉-复分解方法合适的催化剂包含均相钌催化剂，其含有一代 Grubbs 催化剂，例如双（三环己膦）-苯亚甲基二氯化钌，和二代 Grubbs 催化剂，例如双三环己膦 [1,3-双（2,4,6-三甲基苯基）-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二氯化钌。以其原理发明人 Robert H. Grubbs 命名的“一代 Grubbs 催化剂和二代 Grubbs 催化剂”，在下列示例性专利公布中被揭露：W096/04289 和 W002/083742 及其参考文献。一代 Grubbs 催化剂和二代 Grubbs 催化剂往往对空气、湿度、以及大范围的极性官能团，例如酸官能度和酯官能度，具有相对的耐受性 (tolerant)。另外，如果反应物不包括乙烯，在复分解方法中二代 Grubbs 催化剂显示出高的催化剂转换数。对于本发明的目的，“催化剂转换数”指的是每摩尔复分解催化剂转化的 α -官能化内烯烃的摩尔数。“高”催化剂转换数指的是每摩尔复分解催化剂转化的 α -官能化内烯烃的摩尔数大于约 50,000 的转换数。

[0007] 不利地，对于与乙烯的交叉复分解，一代 Grubbs 催化剂和二代 Grubbs 催化剂既显

示出迅速的失活现象又显示出无法接受的低于 50,000 的催化剂转换数。根据技术建议,部分地,最终形成的催化剂不稳定性与金属-亚甲基中间配合物的存在相关联,该中间配合物在乙烯与复分解催化剂的金属(通常,钨)的反应中形成。所以,本领域技术人员面临从均相反应混合物中回收失活的催化剂,以及再生活化的催化剂并将活化的催化剂再循环至复分解反应中的任务。不利地,Grubbs 催化剂的回收和再生非常难于实现。因此, α -官能化内烯烃与乙烯进行交叉-复反应(乙烯醇分解)以生成更高价的交叉-复分解产物,例如中间链 α , ω -官能化烯烃和联产品 α -烯烃,仍然与商业使用距离甚远。

[0008] 人们期望发明一种通过 α -官能化内烯烃制备 α , ω -官能化烯烃和联产品 α -烯烃的交叉-复分解方法,在该方法中,复分解催化剂对反应物烯烃上的极性官能团,例如酯或羧酸取代基,具有不敏感性;其中,通过任意催化剂,尤其是 Grubbs 催化剂失稳的中间配合物的形成被减至最小;且其中催化剂转换数和催化剂的寿命与先前技术的复分解催化剂相比有显著的改善。通过这些改善可以避免迄今为止的回收、再生和再循环均相复分解催化剂的成本限制问题。代替地,通过催化剂转换数和催化剂寿命的显著改善,经济学研究指出,可以使用低浓度的催化剂,并且当催化剂最终失活时候可将其直接丢弃。

发明内容

[0009] 本发明提供一种制备 α , ω -官能化烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃的新型复分解方法,其包括:

[0010] (a) 在第一反应区中,在足够制备第一流出气流的反应条件下,在第一复分解催化剂的存在下,使 α -官能化内烯烃与含有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体接触,该第一流出气流包含 α , ω -官能化烯烃,非官能化的内烯烃,未转化的 α -官能化内烯烃,具有三个或三个以上碳原子的未转化的 α -烯烃单体,以及任选地, α , ω -双官能化内烯烃二聚物;

[0011] (b) 将步骤 (a) 中的第一流出气流导入第一分离区并在此回收 α , ω -官能化烯烃流、非官能化内烯烃流、未转化 α -官能化内烯烃流、第一输出 α -烯烃单体流,其中单体具有三个或三个以上碳原子、以及任选地, α , ω -双官能化内烯烃二聚物流;

[0012] (c) 在第二反应区,在足够制备第二流出气流的反应条件下,在第二复分解催化剂的存在下,使一部分非官能化内烯烃流与乙烯接触,该第二流出气流包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体、未转化非官能化的内烯烃以及未转化的乙烯;

[0013] (d) 在足够得到第二输出 α -烯烃单体流(其中单体具有三个或三个以上碳原子)、未转化的乙烯流、和未转化的非官能化内烯烃流的反应条件下,将步骤 (c) 中的第二流出气流导入第二分离区;以及

[0014] (e) 将一部分的第一和/或第二输出 α -烯烃单体流作为产物移出,并将剩余的第一和第二输出 α -烯烃单体流循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

[0015] 在净差额方面,本发明的方法消耗了 α -官能化内烯烃和乙烯的进料,并且制备了 α , ω -官能化烯烃和联产品 α -烯烃(在此, α -烯烃单体具有三个或三个以上碳原子),上述两个烯烃产品的链长均短于 α -官能化内烯烃(以及上述两个烯烃产品的链长均介于 α -官能化内烯烃和乙烯之间)。尽管本发明的方法包含在已有技术中仅在一歩中完成的形成相同产物的两步复分解步骤,但是本发明与已有技术相比具有显著的优势。首

先,在本发明的方法中 Grubbs 催化剂占有优势,尤其是具有高转换数的第二代 Grubbs 催化剂,其对具有极性官能团,例如酸和酯,的烯烃不敏感。其次,本发明的方法通过在一个复分解反应区中在 Grubbs 催化剂和乙烯存在下的解偶联而显著领先于已有技术。该解偶联有利地避免了任何催化剂-不稳定配合中间物的形成。特别地,在本发明的第一复分解步骤中,在第一复分解催化剂的存在下,优选对官能团相对不敏感的 Grubbs 催化剂的存在下, α -官能化内烯烃与具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体反应,乙烯被排除在外。由于没有使用乙烯,与在其中乙烯被具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体取代的相似方法相比,可以有益地获得更高的催化剂转换数和更长的催化剂寿命。在第二复分解反应中,第一反应的联产品,特别地,非官能化的内烯烃被有益地与乙烯(乙烯醇分解)一起用于产生第一复分解步骤所需的具有三个或三个以上碳原子的反应物 α -烯烃单体,由此循环并连接两个步骤。在不含有极性官能团的第二复分解步骤中,可以使用任何复分解催化剂,并且可以避免对乙烯敏感的 Grubbs 催化剂。本发明的好处和优势会在下列详细描述中变得更为清晰。

附图说明

[0016] 图 1 显示了本发明的一个优选具体实施方案,该具体实施方案用以制备 α, ω -官能化烯烃,例如,9-癸烯酸甲酯,以及具有三个或三个以上碳原子的联产品 α -烯烃,例如,1-癸烯。

[0017] 图 2 显示了本发明的一个优选具体实施方案,该具体实施方案用以制备如表 2 前面所列的输入和输出流的 9-癸烯酸甲酯和联产品 1-癸烯。

具体实施方式

[0018] 在此描述的发明提供一种制备 α, ω -官能化烯烃和具有三个或三个以上碳原子的联产品 α -烯烃的新型复分解方法,该方法包含:

[0019] (a) 在第一反应区中,在足够制备第一流出气流的反应条件下,在第一复分解催化剂的存在下,使 α -官能化内烯烃与含有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体接触,该第一流出气流包含 α, ω -官能化烯烃,非官能化的内烯烃,未转化的 α -官能化内烯烃,具有三个或三个以上碳原子的未转化的 α -烯烃单体,以及任选地, α, ω -双官能化内烯烃二聚物;

[0020] (b) 将步骤 (a) 中的第一流出气流导入第一分离区并在此回收 α, ω -官能化烯烃流、非官能化内烯烃流、未转化 α -官能化内烯烃流、第一输出 α -烯烃单体流,其中单体具有三个或三个以上碳原子、以及任选地, α, ω -二官能化内烯烃二聚物流;

[0021] (c) 在第二反应区,在足够制备第二流出气流的反应条件下,在第二复分解催化剂的存在下,将一部分非官能化的内烯烃流与乙烯接触,该第二流出气流包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体、未转化非官能化的内烯烃以及未转化的乙烯;

[0022] (d) 在足够得到第二输出 α -烯烃单体流(其中单体具有三个或三个以上碳原子)、未转化的乙烯流、和未转化的非官能化内烯烃流的反应条件下,将步骤 (c) 中的第二流出气流导入第二分离区;以及

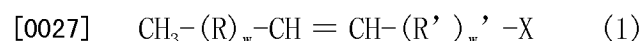
[0023] (e) 将一部分的第一和/或第二输出 α -烯烃单体流作为产物移出,并将剩余的

一和第二输出 α -烯烃单体流出气流循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

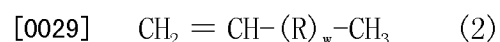
[0024] 本方法所制备的非官能化内烯烃包含在链内部位置 (也就是说, 非末端碳原子) 具有双键 ($C=C$) 的碳原子链。术语“非官能化”指的是 α, ω -末端位置由未被任何其他官能团取代的甲基基团组成。非官能化的内烯烃可被进一步的表征为对称的或不对称的。在对称的形式中, 双键两边的碳链长度相等。对称形式在此被称作“非官能化内烯烃二聚物”。在不对称的形式中, 双键两边的碳链长度不相等。取决于反应物 α -官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的反应物 α -烯烃的特定 (specific) 碳链长度, 产物混合物可以包含一种或多于一种的非官能化内烯烃。普遍地, 如果只生成了一种非官能化内烯烃, 其形式便为对称的。另一个方面, 如果生成了非官能化内烯烃的混合物, 混合物通常包含一种对称的内烯烃和至少一种不对称的内烯烃。

[0025] 在一个优选具体实施方案中, 本发明提供一种制备 α, ω -官能化烯烃和含有三个或三个以上碳原子的联产品 α -烯烃的方法, 其包括:

[0026] (a) 在第一反应区中, 在足够制备第一流出气流的反应条件下, 在第一复分解催化剂的存在下, 使由通式



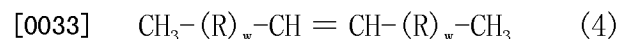
[0028] (其中 R, R', w, w' 和 X 在下文中确定) 表示的 α -官能化内烯烃与由通式



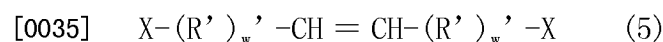
[0030] 表示的、具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体接触, 该第一流出气流包含由通式



[0032] 表示的 α, ω -官能化烯烃, 由通式



[0034] 表示的非官能化内烯烃二聚物, 通式为 (1) 的未转化的 α -官能化内烯烃, 通式为 (2) 的具有三个或三个以上碳原子的未转化的 α -烯烃单体, 以及任选地, 通过通式



[0036] 表示的 α, ω -双官能化内烯烃二聚物;

[0037] (b) 将步骤 (a) 中的流出气流导入第一分离区并在此回收 α, ω -官能化烯烃流、非官能化内烯烃二聚物流、未转化的 α -官能化内烯烃流、第一输出 α -烯烃单体流, 其中单体具有三个或三个以上碳原子、以及任选地, α, ω -二官能化内烯烃二聚物流, 每个流出气流的通式分别通过步骤 (a) 中所述的通式表示;

[0038] (c) 在第二反应区, 在足够制备第二流出气流的反应条件下, 在第二复分解催化剂的存在下, 将一部分由通式 (4) 表示的非官能化的内烯烃二聚物流与乙烯接触, 该第二流出气流包含通式为 (2) 的具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体、通式为 (4) 的未转化的非官能化的内烯烃以及未转化的乙烯;

[0039] (d) 在足够得到由通式 (2) 表示的第二输出 α -烯烃单体流、通式为 (4) 的未转化的非官能化的内烯烃二聚物流、和未转化的乙烯流的反应条件下, 将步骤 (c) 中的第二流出气流导入第二分离区; 以及

[0040] (e) 将一部分的第一和 / 或第二输出的 α -烯烃单体流作为产物移出, 并将剩余的第一和第二输出的 α -烯烃单体流出气流循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

[0041] 在上述通式 (1) 中, R 和 R' 分别独立地选自取代或未取代的烃基双基 (hydrocarbyl diradicals), 优选地, 取代的或未取代的脂肪族烃基双基, 更优选地, 亚烷基双基或次烷基双基, 最优选地, 亚甲基 (例如, $-\text{CH}_2-$); w 和 w' 分别独立地为介于 0 到约 20 之间的所有整数, 优选介于 3 到约 12; 且 X 为极性官能团, 优选选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团, 更优选 C_{1-8} 酯基团。同样地, 在通式 (2)、(3)、(4) 和 (5) 中, 每个 R、R'、w、w' 和 X 分别与上述通式 (1) 中定义相似, 条件是通式 (2)、(3)、(4) 和 (5) 中的每个 R、R'、w、w' 和 X 与通式 (1) 中所选择的相关基团及数字也相同。

[0042] 在一个更为优选的具体实施方案中, 本发明提供一种制备甲基 9- 癸烯酸甲酯和 1- 癸烯的连续方法, 其包括:

[0043] (a) 在第一反应区中, 在足够制备第一流出气流的反应条件下, 在钨复分解催化剂的存在下, 将 9- 十八烯酸甲酯 (油酸甲酯) 与 1- 癸烯接触, 该第一流出气流包含 9- 癸烯酸甲酯、9- 十八烯、未转化的 9- 十八烯酸甲酯、未转化的 1- 癸烯, 以及任选地, 9- 十八烯-1, 18- 二甲酸二甲酯;

[0044] (b) 将步骤 (a) 中的第一流出气流导入第一分离区并在此回收 9- 癸烯酸甲酯流、9- 十八烯流、未转化的 9- 十八烯酸甲酯流、第一输出 1- 癸烯流, 以及任选地, 9- 十八烯-1, 18- 二甲酸二甲酯流;

[0045] (c) 在第二反应区, 在足够制备第二流出气流的反应条件下, 在异相复分解催化剂的存在下, 将一部分 9- 十八烯流与乙烯接触, 该第二流出气流包含 1- 癸烯、未转化的 9- 十八烯和未转化的乙烯;

[0046] (d) 在足够得到第二输出 1- 癸烯流、未转化的乙烯流、和未转化的十八烯流的反应条件下, 将步骤 (c) 中的第二流出气流导入第二分离区; 以及

[0047] (e) 将一部分的第一和 / 或第二输出 1- 癸烯流作为产物移出, 并将剩余的第一和第二输出 1- 癸烯流循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

[0048] 在另外一个优选的具体实施方案中, 本发明提供一种制备 9- 癸烯酸甲酯和 1- 癸烯的连续方法, 其包括:

[0049] (a) 在第一反应区中, 在足够制备第一流出气流的反应条件下, 在钨催化剂的存在下, 将 9- 十六烯酸甲酯 (棕榈油甲酯) 与 1- 癸烯接触, 该第一流出气流包含 9- 癸烯酸甲酯、7- 十四烯、未转化的 9- 十六烯酸甲酯、未转化的 1- 辛烯、以及任选地, 9- 十八烯-1, 18- 二甲酸二甲酯;

[0050] (b) 将步骤 (a) 中的第一流出气流导入第一分离区并在此回收 9- 癸烯酸甲酯、7- 十四烯、未转化的 9- 十六烯酸甲酯、未转化的 1- 辛烯, 以及任选地, 9- 十八烯-1, 18- 二甲酸二甲酯;

[0051] (c) 在第二反应区, 在足够制备第二流出气流的反应条件下, 在异相复分解催化剂的存在下, 将一部分 7- 十四烯流与乙烯接触, 该第二流出气流包含 1- 辛烯、未转化的 7- 十四烯, 以及未转化的乙烯;

[0052] (d) 在足够得到第二输出 1- 辛烯流、未转化的乙烯流、和未转化的 7- 十四烯流的反应条件下, 将步骤 (c) 中的第二流出气流导入第二分离区; 以及

[0053] (e) 将一部分的第一和 / 或第二输出 1- 辛烯流作为产物移出, 并将剩余的第一和第二输出 1- 辛烯流出气流循环至步骤 (a) 的第一反应区中。

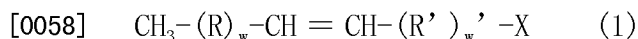
[0054] 参考图 1 说明了本发明的一个优选的具体实施方案。在该优选具体实施方案中, 将包含 α -官能化内烯烃的进料通过供料管线 (feed line) (1) 导入第一复分解反应器 (3) 中。同时, 将包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃的进料通过供料管线 (2) 导入第一复分解反应器 (3) 中。所述供料管线 (2) 中的进料可以包含商业启动数量的所述 α -烯烃, 或者再循环数量 (recycle quantity) 的所述的在该第一复分解反应器中未转化的 α -烯烃, 或者一定数量的作为本发明的第二复分解步骤的产物而形成的 α -烯烃, 或者上述物质的一些组合。通过流出气流管线 (4) 将从第一复分解反应器 (3) 中出来的流出气流传送到第一分离区 (5)。在第一分离区 (5) 中, 在产物管线 (6) 得到包含 α, ω -官能化烯烃的产物流。同样, 从第一分离区 (5) 中, 在产物管线 (7) 得到包含具有三个或三个以上碳原子的未转化 α -烯烃的流 (第一输出)。通过管线 (23) 将一部分流出物管线 (7) 中的具有三个或三个以上碳原子的未转化的 α -烯烃再循环至管线 (20) 并进入管线 (2) 中以再循环至第一复分解反应器 (3) 中。再循环 α -烯烃的数量取决于第一复分解反应器 (3) 中的化学计量需求。通过排放管线 (bleed line) (21) 将流出物管线 (7) 中剩余的具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃排放出来。

[0055] 进一步研究图 1, 从第一分离区 (5) 在流出物管线 (8) 中得到未转化的 α -官能化内烯烃流, 并且任选地, 在流出物管线 (9) 中得到 α, ω -二官能化内烯烃二聚物流。将流出物管线 (8) 中的未转化的 α -官能化内烯烃传送到再循环管线 (10) 中以再循环至第一复分解反应器 (3) 中。如果形成了 α, ω -二官能化内烯烃二聚物, 那么将流出物管线 (9) 中的一部分 α, ω -二官能化内烯烃二聚物导入再循环管线 (10) 中以再循环至第一复分解反应器 (3) 中。如果有的话, 从流出物管线 (9) 中出来的剩余的 α, ω -二官能化内烯烃二聚物通过管线 (11) 作为废产物排出。此外, 再循环的量取决于所述的生成的产品的量以及第一复分解反应器 (3) 中的化学计量需求。

[0056] 进一步研究图 1, 从第一分离区 (5) 得到非官能化的内烯烃, 通过流出物管线 (12) 将其传送至第二复分解反应器 (13) 中。通过排放管线 (14) 将从传送管线 (12) 中出来的一部分非官能化内烯烃排放出来以维持第二复分解反应器中的合适的化学计量。通过供料管线 (15) 将乙烯导入第二复分解反应器 (13) 中使其在第二复分解催化剂上发生反应。在流出物管线 (16) 中得到从第二复分解反应器 (13) 中出来的包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体、未转化的非官能化烯烃、以及未转化的乙烯的流出气流, 并将其导入第二分离区 (17) 中。在流出物管线 (18) 中得到从第二分离区 (17) 中出来的包含未反应的乙烯的塔顶流, 并通过乙烯供料管线 (15) 将其再循环至第二复分解反应器 (13) 中。通过塔底流 (22) 得到包含未转化非官能化内烯烃的塔底流, 并将其再循环至第二复分解反应器 (13) 中进行进一步的乙烯醇分解。从第二分离区 (17) 中通过流出物管线 (20) 得到包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的流 (第二输出流), 通过管线 (2) 将一部分的该流作为进料再循环至第一复分解区 (3)。剩余的 α -烯烃单体流出气流通常通过排放管线 (19) 作为下游使用及维持第一复分解区 (3) 中的化学计量的产物从第二分离区 (17) 中排放出来。

[0057] 任何可以与具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃进行交叉复分解 以形成 α, ω -官能化烯烃产物的 α -官能化内烯烃都可被用于本发明的方法中。此处所述的术语“ α -官能化内烯烃”指的是包含具有内部碳-碳双键 ($C=C$) 并在一个末端碳原子上具有

官能化取代基,例如羧酸基团或酯基团的碳原子链的有机化合物。优选的 α -官能化内烯烃可以通过上文所述的通式 (1) 表示,复制如下:



[0059] 其中 R 和 R' 分别独立地选自取代的或未取代的烃基双基,优选地,取代的或未取代的脂肪族烃基双基,更优选地,亚烃基双基或亚烷基双基,最优选地,亚甲基 ($-\text{CH}_2-$); w 和 w' 分别独立地选自介于 0 到约 20 的整数,优选介于 3 到约 12; 并且 X 为极性官能团,优选选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团。通常, R 或 R' 分别包含至少约 1 或 2 个碳原子。如果 R 或 R' 被取代,取代基可以包含任何在复分解方法中基本无反应性的基团。合适的取代基包括,并不限于, C_{1-20} 烷基, C_{2-20} 烯基, C_{2-25} 炔基, C_{5-20} 环烷基, C_{5-20} 芳基, C_{6-20} 烷芳基, C_{6-20} 芳烷基, 羟基, 卤素, 酯, 酮, 醚, 氨基, 和碳酸基团。更优选地, X 为羧酸或酯官能团 (functionality); 并且 α -官能化内烯烃包含不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸酯。

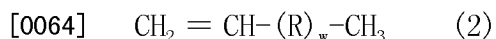
[0060] 可能用于本发明的方法的合适的不饱和脂肪酸的不限制的例子包括 3-己烯酸 (氢化己二烯酸), 反-2-庚烯酸, 2-辛烯酸, 2-壬烯酸, 顺-4-癸烯酸和反-4-癸烯酸, 9-癸烯酸 (癸烯酸), 10-十一烯酸 (十一烯酸), 反-3-十二烯酸 (林德酸), 十三烯酸, 顺-9-十四烯酸 (肉豆蔻脑酸), 十五烯酸, 顺-9-十六烯酸 (棕榈油酸), 反-9-十六烯酸 (反-9-棕榈油酸), 9-十七烯酸, 顺-6-十八烯酸 (岩芹酸), 反-6-十八烯酸 (petroselaidic), 顺-9-十八烯酸 (油酸), 反-9-十八烯酸 (反油酸), 顺-11-十八烯酸, 反-11-十八烯酸 (十八烯酸), 顺-5-二十烯酸, 顺-9-二十烯酸 (godoleic), 顺-11-二十二烯酸 (鲸蜡烯酸), 顺-13-二十二烯酸 (芥酸), 反-13-二十二烯酸 (巴惟酸), 顺-15-二十四烯酸 (鲨鱼酸), 顺-17-二十四烯酸 (山梅酸), 和顺-21-三十烯酸 (三十-21-烯酸), 以及 2,4-己二烯酸 (山梨酸), 顺-9-顺-12-十八二烯酸 (亚麻酸), 顺-9-顺-12-顺-15-十八三烯酸 (亚油酸), 顺-9-反-11-反-13-桐酸, 12-羟基-顺-9-十八烯酸 (顺蓖麻酸), 4-氧代-反-9-反-11-反-13-十八碳三烯酸, 以及类似的酸。油酸或棕榈油酸是最优选的。不饱和脂肪酸可购得或通过本领域技术人员公知的皂化工艺对脂肪酸酯皂化而合成。

[0061] 为了本发明的目的, 不饱和脂肪酸酯是不饱和脂肪酸和醇的酯产物。醇可以是任何能够与不饱和脂肪酸缩合形成相关不饱和酸酯的一羟基的、二羟基的、或多羟基的醇。通常情况下, 醇包含 1 到约 20 个碳原子 (C_{1-20}), 优选 1 到约 12 个碳原子 (C_{1-12}), 更优选 1 到约 8 个碳原子 (C_{1-8})。优选的, 醇是 C_{1-12} 单醇。优选的酯是甲酯。

[0062] 合适的不饱和脂肪酸酯可以通过植物油的酯交换反应获得, 植物油包括蓖麻油, 橄榄油, 花生油, 油菜籽油, 玉米油, 芝麻油, 棉籽油, 大豆油, 葵花油, 红花油, 亚麻油, 低芥酸菜子油, 棕榈油, 以及类似的种子油, 以及动物脂肪, 例如鲸油。在自然界中油以脂肪酸的甘油三酯的形式存在。为了本发明的目的, “油的酯交换反应”被定义为一种方法, 其中甘油三酯的甘油被不同的醇取代, 优选被更低的单醇取代, 也就是 C_{1-12} 单醇。油的酯交换反应的工艺条件和催化剂是本领域技术人员公知的。更优选地, 脂肪酸酯源于 C_{8-25} 不饱和脂肪酸和 C_{1-8} 单醇。更优选地, 脂肪酸酯是 C_{8-25} 不饱和脂肪酸甲酯, 更优选地, 油酸甲酯。

[0063] 进一步研究本发明方法的第一个步骤, 需要具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体。此处所述的术语“ α -烯烃”指的是包含具有末端碳-碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 的碳原子链的有机化合物。术语“单体”指的是单 α -烯烃分子, 例如, 以最低分子量的形式; 作为对

比,例如,与“二聚物”对比,其中两个单体结合在一个分子中,该分子的分子质量为单体分子量的两倍(或近两倍)。通常情况下, α -烯烃单体未经过极性基团官能化,但是可以沿着碳链包含烷基或非极性取代基。合适的 α -烯烃单体的不限定的例子包括丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,1-壬烯,1-癸烯等。优选的 α -烯烃单体可以通过上文所述的通式(2)表示,复制如下:



[0065] 其中R和w与前面所述的通式(1)中定义相同,并且条件是通式(2)中R和w与通式(1)中所选择的R和w相同。优选地,具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体为 C_{3-15} α -烯烃,更优选地,具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体为 C_{6-12} α -烯烃,并且最优选地,或1-辛烯或1-癸烯。本领域技术人员应该知道,如果通式(2)中的R和w与通式(1)中的R和w不相同,本发明的方法仍旧有效并具有可操作性;但是该方法会导致额外的烯烃产物和额外的分离需求。

[0066] α -官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体可以以任何能够提供可运行的复分解方法的量导入第一反应区中。通常, α -官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的摩尔比大于约0.05/1.0,优选的,大于约0.3/1.0。通常, α -官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的摩尔比小于约2.0/1.0,优选地,小于约1.3/1.0,并且更优选地,小于约1.0/1.0。

[0067] 第一反应区中的步骤(a)中的第一复分解可以通过 α -官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的商业进料启动。当 α -官能化内烯烃为所需的进料时,只需要启动量的具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体,原因在于本发明的整个方法随着其他的产物还会形成具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体。一部分的该 α -烯烃单体产物被移除以进行下游使用;但是剩余的 α -烯烃单体产物被作为方法步骤(a)的进料再循环至第一反应区中。因此,尽管 α -官能化内烯烃作为进料被连续不断地消耗,但是只需要启动量的商用 α -烯烃单体,便可通过本发明的方法形成步骤(a)的大量的 α -烯烃单体。合适的 α -烯烃单体的启动量为任何满足上述 α -官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的摩尔比范围的量。

[0068] 作为特殊环境中的选择性的启动程序,其中起始反应物为上述通式(1)和(2),第一反应区中的第一复分解可以通过缺乏具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的 α -官能化内烯烃的商业进料启动。 α -官能化内烯烃的均相-复分解形成非官能化内烯烃,该非官能化内烯烃在第二反应区形成具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体作为产物。在这个选择性的具体实施方案中,该方法可以在只给步骤(a)供给 α -官能化内烯烃的情况下运转一段时间,直到具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃的进料量增加至可以维持步骤(a)的第一反应区中的方法。

[0069] 在某些情况中,可以需要将液体稀释液添加至步骤(a)的反应物进料中,尽管液体稀释液会增加再循环需求和成本的趋势。然而,当 α -官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃并非完全溶混时,也就是说,当其基本不能以单一相溶液存在时,则需要液体稀释液。液体稀释液可以是任何与反应物烯烃溶混的热力学稳定和化学稳定的液体。术语“热力学稳定的”指的是液体稀释液在工艺温度(process temperature)中基本上不分解。术语“化学稳定的”指的是液体稀释液实质上对烯烃反应物和产物无反应性;同样

暗示着液体稀释液基本上不会与复分解催化剂互相配合或与其相连接以负面影响催化剂性能。术语“溶混的”指的是液体稀释液与烯烃反应物形成实质上无相分离的均相溶液。合适的液体稀释液的不限的例子包括芳香烃,例如苯、甲苯、二甲苯等;氯化芳香烃,优选氯化苯,例如氯苯和二氯苯;烷烃,例如戊烷、己烷,环己烷等;和氯化烷烃,例如亚甲基氯和氯仿。所使用的液体稀释液的量取决于特定烯烃反应物和催化剂。本领域技术人员可以确定合适的稀释液的量。作为方针,适合使用介于约 10 重量%和约 100 重量%的液体稀释液的量,以 α -官能化内烯烃的重量计。

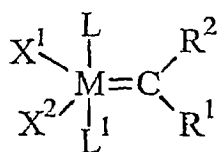
[0070] 通常将 α -官能化内烯烃作为纯液体或具有液体稀释液的溶液导入反应器中。取决于 α -烯烃的沸腾特性和反应器中的操作条件,将具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃以气相或液相导入反应器中。第一反应区的复分解过程可以在惰性气体环境下进行,以减少由氧气引起的干扰。合适的惰性气体包括,但不限于,氦、氖、氩、氮、及其组合。更优选地,第一反应区中的复分解过程在单一液相中,在足够的、可以将任何反应物和产物气体保持在溶液中的流体静力学压强下进行。

[0071] 作为进一步的选择,需要在复分解催化剂和/或第一反应区的过程中添加稳定配体。该稳定配体可以是任何可在复分解过程中促进催化剂稳定性的分子或离子,催化剂的稳定性是与使用相同反应物和相同催化剂在相同操作条件下但是不具有稳定配体的过程相比,通过例如增加的活性或延长的催化剂寿命测定的。稳定配体的不限的例子包括三(烷基)膦,例如三环己基膦,三环戊基膦,和三丁基膦;三(芳基)膦,例如三(苯基)膦,三(甲苯基)膦(正位取代,间位取代,和对位取代的异构体),和三(对氟苯)膦;二芳烷基膦,例如,二苯基环己基膦;二烷芳基膦,例如二环己基苯基膦;醚,例如苯甲醚;吡啶,例如 2,6-二甲基吡啶,2-叔丁基吡啶,2,6-二氟吡啶,和 2-甲基吡啶;氧化膦,例如三苯基氧化膦;以及单氧亚膦基,亚磷酸盐,phosphoramidites,以及任何上述配体的混合物。优选地,稳定配体为三(烷基)膦,更优选的,三(环己基)膦。然而,稳定配体的量根据所使用的特定催化剂及其特定的配体成分而改变。通常,稳定配体与催化剂的摩尔比大于约 0.05/1,优选地,大于约 0.5/1。通常,稳定配体与催化剂的摩尔比小于约 2.0/1,优选地,小于约 1.5/1。

[0072] 第一复分解催化剂可以是任何能够促进 α -官能化内烯烃与具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃的交叉复分解反应以形成 α , ω -官能化烯烃的化合物或配合物。催化剂同样也可以促进具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃的均相复分解以形成未取代的内烯烃二聚物,如下文所述。合适的催化剂对官能团,例如对羧酸、酯、甲酰基、醇、以及二烷基酰胺基团显示出耐受性。合适的催化剂的不限的例子包括包含钨和钼的一代和二代 Grubbs 催化剂,包含钨和钼配合物的 Hoeyda 催化剂,包含钼配合物的 Schrock 催化剂,如本领域公知并且如下列参考中所揭露,将其以引用的方式并入文本:M. Sholl, M., S. Ding, C. W. Lee 和 R. H. Grubbs, Organic Letters, 1999, 1, 953; Kingsbury, J. 等人, Journal of the American Chemical Society, 1999, 121, pp. 791-799; W. A. Herrmann, 等人, Angewandte Chemie, International Edition, 1995, 21, pp. 2371-2374; R. R. Schrock 等人, Journal of the American Chemical Society, 1990, 112, pp. 3875-3886; WO 93/20 111, US 5, 312, 940, WO 96/04289; WO 00/43343; 和 WO 02/076920。优选的复分解催化剂包含钨和钼的复分解配合物,更优选地,一代或二代 Grubbs 钨配合物。优选的 Grubbs 催化剂的形式可以通过下列

通式 (6) 表示：

[0073]



(6)

[0074] 其中 M 是钌或钨； R^1 和 R^2 分别独立地选自氢和烃，该烃选自 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 烷基、芳基、 C_{1-20} 羧酸酯、 C_{2-20} 烷氧基、 C_{2-20} 烯氧基、 C_{2-20} 炔氧基、芳氧基、 C_{2-20} 烷氧羰基、 C_{1-20} 烷硫基、 C_{1-20} 烷基磺酰基或 C_{1-20} 烷基亚磺酰基； X^1 和 X^2 分别独立地选自任何阴离子配体；且 L 和 L^1 分别独立地选自任何中性电子供体，优选地，膦、磺化膦、亚磷酸盐、单氧亚膦基、亚膦酸盐、砷化氢、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶或硫醚，最优选地，至少一个烷基基团为仲烷基或环烷基的三烷基膦配体。优选的二代 Grubbs 催化剂的例子包括：

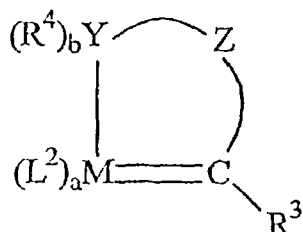
[0075] 三环己膦 [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二氯化钨；

[0076] 三环己膦 [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二溴化钨；

[0077] 三环己膦 [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二碘化钨；

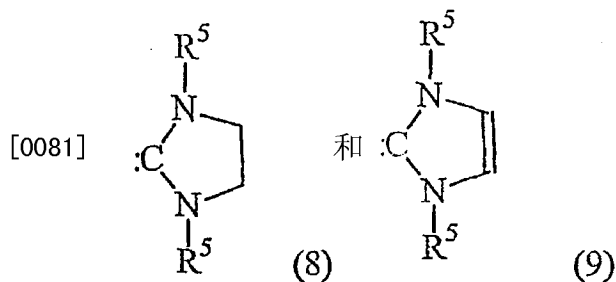
[0078] 其他优选的催化剂包含通式 (7) 所述的钨配合物：

[0079]



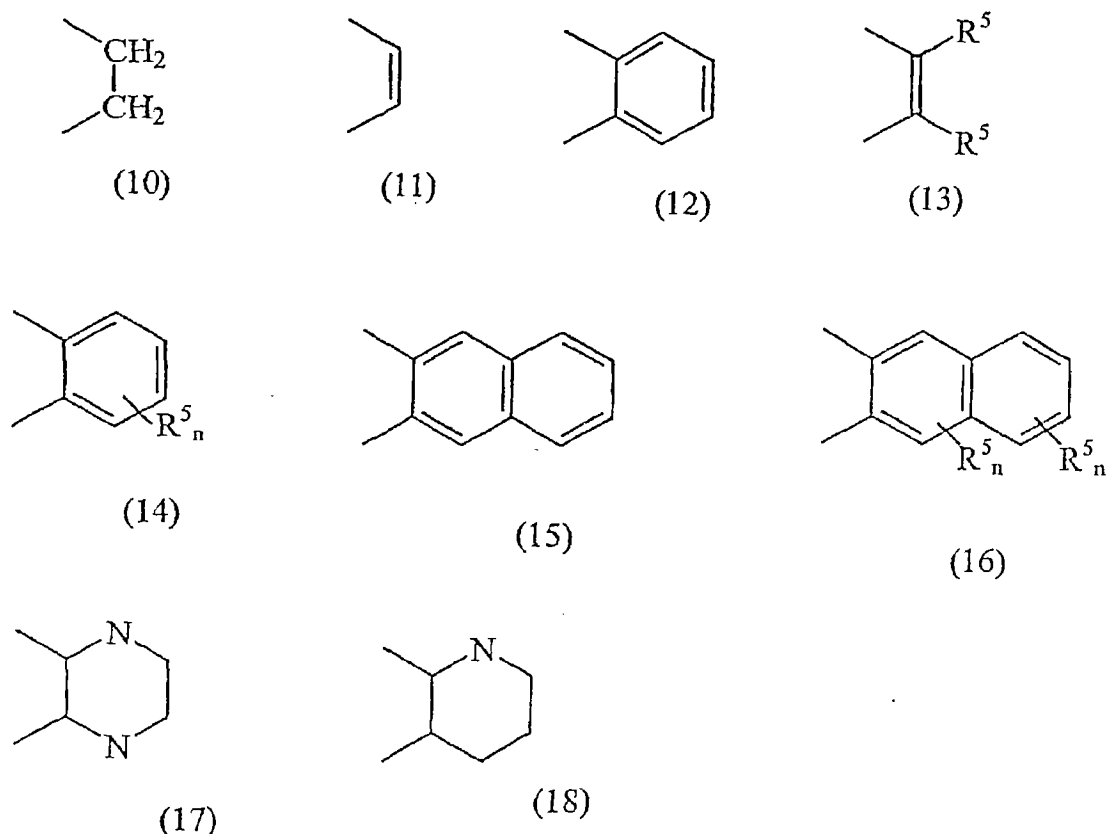
(7)

[0080] 在通式 (7) 中，M 是 Ru；每个 L^2 都独立地选自任何平衡 M 的连接和电荷需求的化合物中的中性和阴离子配体；a 是整数，优选从 1 到约 4，其代表配体 L^2 的总数量； R^3 选自氢、直链或支链烷基、环烷基、芳基或取代酰基；Y 是周期表中第 15 族或第 16 族元素的电子供体基团，（如 IUPAC 在 Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990, G. J. Leigh, Editor, Blackwell Scientific Publications, 1990 中所提及）；Y 更优选为 O、S、N 或 P；每个 R^4 分别独立地选自氢、烷基、环烷基、芳基或足以满足 Y 的价位（优选地）以使 Y 在形式上为中性的取代酰基；b 是整数，优选从 0 到约 2，其代表 R^4 基的总数；Z 是与 Y 和碳烯碳 (C) 相连以形成双齿配体的有机双基，该配体与 M 原子相连形成具有约 4 到约 8 个碳原子的环。更优选地，通式 (7) 中的每个 L^2 分别独立地选自卤化物（氟化物，氯化物，溴化物或碘化物）、氰化物、硫氰酸酯、通式为 PR^5_3 的膦、通式为 NR^5_3 的胺、水或通式为 R^5OR^5 的醚、通式为 SR^5_2 的硫醚或具有下文所述通式 (8) 和 (9) 的配体：



[0082] 其中上述任何通式的每个 R^5 都独立地选自氢、烷基, 优选地, C_{1-15} 烷基、环烷基, 优选地 C_{3-8} 环烷基、芳基, 优选地 C_{6-15} 芳基或取代芳基, 优选地 C_{6-15} 取代芳基基团。可以在任何给定类型的通式 (7) 中使用任何上述配体 L^2 的混合物。更优选地, R^3 选自氢、 C_{1-15} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-15} 芳基基团。更优选地, 每个 R^4 都独立地选自 C_{1-15} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-15} 芳基基团。优选地, Z 选自下列双基: 亚乙基 (10), 次亚乙烯基 (11), 亚苯基 (12), 取代的次亚乙烯基 (13), 取代的亚苯基 (14), 亚萘基 (15), 取代的亚萘基 (16), 哌嗪二基 (piperazindiy1) (17), 哌啶二基 (piperidiyl) (18) :

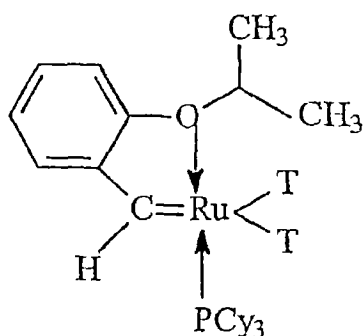
[0083]



[0084] 其中, 如上文所提到的, 每个 R^5 选自氢、烷基, 优选地 C_{1-15} 烷基、环烷基, 优选地 C_{3-8} 环烷基或芳基, 优选地 C_{6-15} 芳基基团; 且其中每个 n 为从 1 到约 4 的整数。

[0085] 通式 (7) 的一个更优选的具体实施方案可以由通式 (19) 表示:

[0086]



(19)

[0087] 其中每个 T 分别独立地选自 Cl 或 Br, 且 PCy₃ 为三环己膦。

[0088] 尽管方法步骤 (a) 中的第一复分解催化剂优选包含均相催化剂 (也就是, 溶解在液体反应混合物中的催化剂), 该催化剂可以选择性地连接或沉淀在任何传统催化剂载体上, 例如硅石, 氧化铝, 硅石-氧化铝, 硅铝酸盐, 氧化钛, 钛硅酸盐, 碳, 网状交联聚苯乙烯等。如果使用催化剂载体, 通常, 催化剂装载在载体上的量大于约 0.01 重量% 催化金属, 并且优选地, 大于约 0.05 重量% 催化金属, 以催化剂和载体的总重量计。通常, 催化剂装载在载体上的量小于约 20 重量% 催化金属, 并且优选地, 小于约 10 重量% 催化金属, 以催化剂和载体的总重量计。

[0089] 第一反应区的复分解过程可以在任何被设计为适用于该过程的传统反应器中进行。优选地, 第一反应区只在液态相中进行, 如前文所述。通常, 工艺温度大于约 -10°C, 优选地, 大于约 0°C。通常, 工艺温度小于约 150°C, 优选地, 小于约 120°C。通常, 反应器中的总压足够将乙烯保持在液态相中且不产生大量气泡。优选地, 总压大于约 5psig (34.5kPa), 更优选地, 大于约 100psig (689kPa), 最优选地, 大于约 200psig (1,379kPa)。优选地, 出于设计考虑, 总压小于约 1,000psig (6,895kPa)。

[0090] 当如上文所述进行第一反应区中的工艺时, 会形成两种或两种以上复分解产物, 包括 α , ω -官能化烯烃, 一种或多种对称形式或不对称形式的非官能化内烯烃, 以及任选地, α , ω -双官能化烯烃二聚物。为了本发明的目的, 术语“ α , ω -官能化烯烃”被定义为有机化合物, 该有机化合物包含在末端碳原子上具有碳-碳双键 (C=C) 并具有官能化取代基的碳原子链, 取代基为例如在链的相反末端碳原子上的酯或羧酸基团。为了本发明的目的, 术语“非官能化内烯烃”被定义为有机化合物, 该有机化合物包含在链的内部位置上具有碳-碳双键 (C=C) 且在链末端没有官能团的碳原子链。为了本发明的目的, 术语“ α , ω -双官能化烯烃二聚物”被定义为有机化合物, 该有机化合物包含具有内部碳-碳双键 (C=C) 并具有取代基的碳原子链, 取代基为例如在链的两端的末端碳原子上的酯或羧酸基团。另外, 两个官能化取代基是相同的。作为优选的实施例, 油酸甲酯和 1-癸烯的复分解反应生成交叉-复分解产物 9-癸烯酸甲酯和复分解产物 9-十八烯, 以及任选地, 9-十八烯-1,18-二甲酸二甲酯。由于这些过程趋于平衡, 产物混合物通常还包含未转化的 α -官能化内烯烃和未转化的具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃。

[0091] 优选地, α , ω -官能化烯烃可以通过上文所述的通式 (3) 表示, 复制如下:

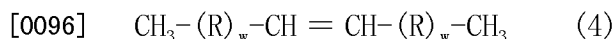
[0092] $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{R}')_{w'}-\text{X}$ (3)

[0093] 在通式 (3) 中 R' 为取代的或未取代的烃基双基, 优选地, 取代的或未取代的脂肪族的烃基双基, 更优选地, 亚烃基或亚烷基双基, 最优选地, 亚甲基 (-CH₂-); w' 为介于 0 到

约 20 的整数,优选地,介于 3 到约 12 ;且 X 为极性官能团,优选地,选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团 ;条件是通式 (3) 中的 R'、w'、和 X 与其在通式

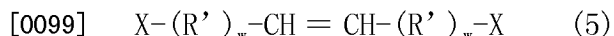
[0094] (1) 中相对应的选择相同。

[0095] 优选地,非官能化的内烯烃为通过上文所述的通式 (4) 表示的非官能化内烯烃二聚物,复制如下 :



[0097] 在通式 (4) 中每个 R 都相同且为取代的或未取代的烃基双基,优选地,取代的或未取代的脂肪族的烃基双基,更优选地,亚烷基或亚烷基双基,最优选地,亚甲基 ($-\text{CH}_2-$),每个 w 都相同且为介于 0 到约 20 的整数,优选地,介于约 3 到约 12 ;条件是通式 (4) 中的每个 R 和 w 都与其在通式 (1) 中相对应的选择相同。为了本发明的目的,术语“非官能化”指的是非官能化内烯烃的 α , ω - 末端位置包含未由任何其他官能度取代的甲基基团。作为对比,非官能化内烯烃的内部碳位置,例如通式 (4) 中由 R 所表示的,可以由多种前文所述的取代基取代。

[0098] 优选地, α , ω - 双官能化内烯烃二聚物可以通过前文所述的通式 (5) 表示,复制如下 :



[0100] 在通式 (5) 中每个 R' 都相同且为取代的或未取代的烃基双基,优选地,取代的或未取代的脂肪族的烃基双基,更优选地,亚烷基或亚烷基双游离基,最优选地,亚甲基 ($-\text{CH}_2-$),每个 w' 都相同且为介于 0 到约 20 的整数,优选地,介于约 3 到约 12 ;且每个 X 都相同并且为极性官能团,优选地,选自羧酸、酯、醛或二烷基酰胺基团的极性官能团 ;条件是通式 (5) 中的每个 R'、w' 和 X 都与其在通式 (1) 中相对应的选择相同。更优选地,通式中的 X 为羧酸或酯官能团。

[0101] 任选地,在第一复分解步骤 (a) 的结尾,复分解催化剂可以通过任何本领域已知的针对清除该种金属的方法从最终形成的流出物中清除出来。优选的方法在 WO-A2-2004/037754 中有所描述,在此以引用的方式并入文本,其说明了通过短程转膜蒸发器对产物流出物进行蒸馏,通过使复分解产物流出物与吸附剂 (例如碳) 接触以得到基本上不含有催化金属的蒸馏物,来从复分解产物流出物中清除复分解催化剂 (和优选地钨)。吸附法和蒸馏法的条件参见 WO-A2-2004/037754。

[0102] 在本发明的方法的第二步骤中,来自第一反应器的流出气流被导入第一分离区使流出气流中存在的每个组分以纯流的形式分离,该来自第一反应器的流出气流包含 α , ω - 官能化烯烃,非官能化内烯烃,未转化的 α - 官能化内烯烃,具有三个或三个以上碳原子的未转化的 α - 烯烃,以及任选地, α , ω - 双官能化内烯烃。第一分离区按照传统进行设计并可能包括蒸馏、萃取、萃取蒸馏、结晶和 / 或色谱法,如可应用于有机化合物分离的方法。本领域技术人员知道如何设计该种分离装置使特定流出物得以分离。

[0103] 第一分离区的一个优选具体实施方案包含蒸馏机 (distillation train)。从第一反应区出来的复分解产物在第一蒸馏塔中的蒸馏形成包含 α , ω - 官能化烯烃和具有三个或三个以上碳原子的未反应的 α - 烯烃单体的塔顶流,以及包含未反应的 α - 官能化内烯烃、非官能化内烯烃、以及任选地, α , ω - 双官能化内烯烃二聚物的塔底流。优选在第二蒸馏塔中处理塔顶流以回收所需的 α , ω - 官能化烯烃产物流和具有三个或三个以上碳原子

的未转化 α -烯烃的第一输出流,通常,后者部分再循环至第一复分解反应区。从第一蒸馏塔中出来的塔底流在第三蒸馏塔中进行蒸馏以回收未转化的 α -官能化内烯烃流和部分 α , ω -双官能化内烯烃二聚物流,如果有的话, α , ω -双官能化内烯烃二聚物。一部分未转化的 α -官能化内烯烃流和如果有的话, α , ω -双官能化内烯烃二聚物被再循环至步骤(a)的第一复分解反应区中。再循环物质的量取决于步骤(a)中第一复分解反应的复分解过程中的质量平衡和化学计量需求。

[0104] 在一个更为优选的具体实施方案中,其中在第一反应区中的复分解反应物为 9-十八烯酸甲酯和 1-癸烯,在第一蒸馏塔中对复分解产物流进行的蒸馏产生包含所需产物 9-癸烯酸甲酯和未反应的 1-癸烯的塔顶流,和包含 9-十八烯酸甲酯、9-十八烯、以及可能的话, 9-十八烯-1, 18-二甲酸二甲酯的塔底流。第一蒸馏塔适合在塔底温度大于约 150°C (423K) 且小于约 252°C (525K) 以及顶压(head pressure) 大于约 0.13KPa 且小于约 6.6KPa 的条件下操作。塔顶流被导入第二个塔中并进行蒸馏以回收 9-癸烯酸甲酯产物流和第一输出 1-癸烯流,后者至少部分被再循环至第一反应区中。第二蒸馏塔适合在温度大于约 75°C (348K) 且小于约 177°C (450K) 以及顶压大于约 0.13KPa 且小于约 6.6KPa 的条件下操作。从第一个塔中出来的塔底流被导入第三蒸馏塔中以回收未转化的油酸甲酯流、9-十八烯流,以及可能的话, 9-十八烯-1, 18-二甲酸二甲酯流。第三蒸馏塔适合在温度大于约 150°C (423K) 且小于约 252°C (525K) 以及顶压(head pressure) 大于约 0.13KPa 且小于约 6.6kPa 的条件下操作。未转化的油酸甲酯和部分 9-十八烯-1, 18-二甲酸二甲酯流,如果可能的话,被再循环至步骤(a)的第一复分解反应器中。再循环的量取决于反应计划的化学计量。

[0105] 在本发明的第三个步骤中,非官能化内烯烃,优选包含 9-十八烯,与乙烯进料一起被导入第二复分解反应区中,在该第二复分解反应区中前文所述的烯烃反应物在足够形成作为产物的具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体,优选地 1-癸烯,的反应条件下与催化剂接触。适用于第二复分解步骤的催化剂和工艺条件与用于烯烃歧化反应或乙烯醇分解的已有技术的催化剂和工艺条件相似,例如,如 US 3,647,906 和 US 3,261,879(Philips 三烯烃工序),在此以引用的方式并入文本。同样也参考了最近的技术,即 European ChemicalNews, Week of March 25-31, 2002, pp. 20-21 中所揭示的 ABB Lummus Global Olefin Conversion Technology(OCT),其已为本领域技术人员所公知。

[0106] 通常,复分解的催化剂可以是任何可以促使形成所需的具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的传统的异相或均相的复分解催化剂。期望地,催化剂将乙烯低聚化作用和非官能化内烯烃的均相-复分解减至最少。合适的催化剂包括,但不限于,任选地通过碱或碱土金属化合物预处理的负载于氧化铝的氧化铈;负载于氧化铝的氧化钼和/或负载于氧化铝的氧化钴;和负载于硅石的氧化钨,例如如 US 3,261,879 和 US 3,647,906 中所揭示,在此以引用的方式并入文本。为了本发明的目的,Grubbs 催化剂,例如在 W096/04289 和 W002/083742 中所揭示的,通常不被用于乙烯醇分解步骤。乙烯醇分解的合适的工艺条件也在本领域有所揭示。特别地,乙烯与非官能化内烯烃的摩尔比通常介于约 0.4 : 1 至约 10 : 1 之间。复分解的工艺温度通常大于约 120°C。通常,工艺温度小于约 210°C。工艺压力通常大于约 300psig(2,068kPa)。工艺压力通常小于约 525(3,619kPa)。

[0107] 在本发明的第四个步骤中,从第二反应区(乙烯醇分解)中出来的流出物被导入

传统设计的用于分离流出气流的第二分离区中,该流出气流包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体,未转化的乙烯,和未转化的非官能化内烯烃。通常,第二分离区包含至少一个蒸馏塔,从该蒸馏塔中可以获得未转化乙烯的塔顶流,其通常被再循环至第二复分解反应器中作为乙烯醇分解反应的进料。通常,蒸馏过程得到的馏分包含第二输出 α -烯烃单体流,该单体具有三个或三个以上碳原子;同时,回收的塔底馏分包含非官能化内烯烃,其通常被再循环至第二反应区进行进一步的乙烯醇分解。任选地,包含具有三个或三个以上碳原子的 α -烯烃单体的一部分第二输出流被作为产物移出;剩余物被循环至第一复分解反应区,被循环的部分取决于第一复分解反应区中的工艺化学计量。在一个优选的具体实施方案中,第二分离区的进料包含 1-癸烯,未转化的乙烯,和未转化的 9-十八烯。乙烯的标准沸点 (1atm, 101kPa 条件下) 为 -104°C ; 1-癸烯的标准沸点 (1atm, 101kPa 条件下) 为 229°C ; 十八烯的标准沸点 (1atm, 101kPa 条件下) 被估计为约 313°C ; 因此,通过设计工程师的技术,上述物质的混合物的分馏是彻底的。

[0108] 下列实施例被用于作为本发明的方法的例证,但并不以任何方式限制本发明。根据此处所揭露的,本领域技术人员将能够了解属于本发明的范围内的方法的修改。

[0109] 实施例 1

[0110] 下列步骤被用于评估油酸甲酯和 1-癸烯的交叉-复分解的可行性。对油酸甲酯 (Aldrich) 进行脱气并在氧化铝柱上对其进行纯化。使用占油酸甲酯重量的 50% 的氧化铝。在干燥盒中,在厚壁玻璃反应器 (Ace#8648-135) 中,纯化且脱气的油酸甲酯 (6.0147g, 20.1mmol) 和 1-癸烯 (6.2770g, 40.3mmol) 与十四烷 (1.0549g, 内标法) 由搅拌棒混合,该反应器上盖有橡胶隔膜。将三环己膦 [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][苯亚甲基]二氯化钨 (IV) (1.16mg, 0.00125mmol), Grubbs 催化剂,溶解在甲苯 (2.50mL) 中,将最终形成的催化剂溶液 (0.25mL; 0.000116mmol 催化剂) 装载在气密注射器中并加盖。油酸甲酯和 1-癸烯的摩尔比为 1/2。将反应器和注射器都从手套箱转移到实验台。将一部分的催化剂溶液通过隔膜加入反应器中。移开盖子并将反应器迅速与乙烯/氮双歧管相连并使用氮 (55psig, 379kPa) 冲洗三次,之后在氮气动压力 (dynamic nitrogen pressure) 下加压至 30psig (207kPa)。之后将反应器放置在磁力搅拌器上并加热至 60°C 。在反应压力下,通过插入在反应中的 0.01" 内径管中的关闭阀取样以监控反应。将 33 小时反应时间时的一个样品 ($\sim 100\mu\text{L}$) 在压力下进行淬灭并装入包含过量丁基乙烯基醚的小瓶中。使用气相色谱分析确定转化率和选择率。对于该样品,二酯产物的浓度低于鉴定法的鉴定界限。结果被作为实施例 1b 列在表 1 中。表格中所有的项目都为摩尔百分比。油酸甲酯的转化率 (CONV) 和对特定产物的选择性 (SEL) 如下计算,所有的化合物均以摩尔表达。

[0111] $\text{CONV}_{\text{油酸甲酯}} = 100 \times [(\text{油酸甲酯初始} - \text{油酸甲酯最终}) \div (\text{油酸甲酯初始})]$

[0112] $\text{SEL}_{\text{化合物 A}} = 100 \times [(\text{化合物 A}) \div (\text{所有包含相同官能团的化合物的总和})]$

[0113] $\text{MDEC}_{\text{SEL}} = 100 \times ((\text{MDEC} + \text{isoMDEC}) \div (\text{MDEC} + \text{isoMDEC} + 2 * (\text{c-DIESTER} + \text{t-DIESTER})))$

[0114] $\text{DIESTER}_{\text{SEL}} = 100 \times ((\text{c-DIESTER} + \text{t-DIESTER}) \div (\text{c-DIESTER} + \text{t-DIESTER} + 0.5 * (\text{MDEC} + \text{isoMDEC})))$

[0115] $\text{OCTADECENE}_{\text{SEL}} = 100 \times ((\text{t-OCTA} + \text{c-OCTA}) \div (\text{t-OCTA} + \text{c-OCTA} + \text{iso-OCTA} + 0.5 * ((\text{DECI-DECF}) + (\text{isoDEC}_\text{T} - \text{isoDEC}_\text{F}))))$

- [0116] 其中：
- [0117] MDEC 是 9- 癸烯酸甲酯；
- [0118] isoMDEC 是异构化的 9- 癸烯酸甲酯，即，8- 癸烯酸甲酯；
- [0119] c-DIESTER 是顺式二酯；
- [0120] t-DIESTER 是反式二酯；
- [0121] c-OCTA 是顺式十八烯；
- [0122] t-OCTA 是反式十八烯；
- [0123] iso-OCTA 是 GC 中所发现的无法识别的十八烯异构体；
- [0124] DEC_T 是癸烯的初始摩尔数；
- [0125] DEC_F 是癸烯的最终摩尔数；
- [0126] isoDEC_T 是异癸烯或 2- 癸烯的初始摩尔数；
- [0127] isoDEC_F 是异癸烯或 2- 癸烯的最终摩尔数。
- [0128] 表 1 :选择性 vs. 加入的油酸甲酯与 1- 癸烯的摩尔比
- [0129]

实验	加入的 MO/1- 癸烯	TON	选择性		MO 转化率	
			癸烯酸甲酯	二酯	十八烯	
1a	1/1	68, 000	72%	27%	60%	45%
1b	1/2	71, 000	100%	0%	49%	48%
1c	2/1	97, 000	51%	49%	73%	57%

[0130] 1. MO = 油酸甲酯 ;TON = 转换数 (每摩尔催化剂转化的 MO 的摩尔数)

[0131] 在油酸甲酯和 1- 癸烯的摩尔比为 1/1 (实施例 1a) 和 2/1 (实施例 1c) 的条件下将上述实施例重复两遍，结果同样显示在表 1 中。

[0132] 通过表 1 可以观察到当加入的油酸甲酯和 1- 癸烯的摩尔比改变时的选择率的改变。当油酸甲酯和 1- 癸烯的摩尔比为 1/1 时，形成的二酯的量与十八烯和甲基壬烯变酸酯相比低得多。当油酸甲酯和 1- 癸烯的摩尔比为 1/2 时，该方法对癸烯酸甲酯具有高得多的选择率。当油酸甲酯和 1- 癸烯的摩尔比为 2/1 时，形成大量油酸甲酯均相 - 复分解产物，包括十八烯和二酯。

[0133] 本实验举例说明了本发明的步骤 (a) 以及 α - 官能化内烯烃和具有三个或三个以上碳原子的 α - 烯烃的交叉复分解在均相钨催化剂，特别是 Grubbs 催化剂的存在下进行，以通过改进催化剂转换数制备 α , ω - 官能化烯烃的可行性。通过比较，如果 α - 官能化内烯烃 (油酸甲酯) 在 相同催化剂和相同工艺条件下直接与乙烯复分解，催化剂转换数将小于约 10, 000。

[0134] 实施例 2

[0135] 参考表 2 和图 2，使用 ASPEN[®] 软件程序 (Aspen Technology, Inc., 10 Canal Park, Cambridge, MA 02141, USA) 为下列优选的具体实施方案模拟所要求保护的方法：步骤 (a) 油酸甲酯和 1- 癸烯的交叉 - 复分解；步骤 (b) 将步骤 (a) 中出来的输出流分离为包含癸烯酸甲酯的流，包含 9- 十八烯的流，包含未转化油酸甲酯的流，以及包含未转化 1- 癸烯的流；步骤 (c) 9- 十八烯与乙烯的交叉 - 复分解；步骤 (d) 将步骤 (c) 中出来的输出流分离为包含 1- 癸烯的流，包含未转化乙烯的流，以及包含未转化 9- 十八烯的流。通

过 ASPEN[®] 数据库得到乙烯、1- 癸烯、和油酸甲酯的物理性质 ;然而, ASPEN[®] 数据库不包括癸烯酸甲酯、9- 十八烯、和 9- 十八烯 -1,18- 二甲酸二甲酯的信息。最后做出如下假设。2- 乙基丙烯酸己酯由癸烯酸甲酯取代。1- 十八烯由 9- 十八烯取代。这些取代基基于具有相似官能团 (例如, 酯), 相似分子量, 以及相同双键数量的取代基。ASPEN[®] 数据库中没有匹配 9- 十八烯 -1,18- 二甲酸二甲酯的组分 ;因此, 出现在 ASPEN[®] 程序中的二酯结构的物理性质还有待考察。

[0136] 除上述之外, 我们假设复分解方法保持平衡 ;因此, 上述假设实质上对复分解反应器出口组成没有影响。上述假设会影响蒸馏条件。对于每级蒸馏, 假定每个蒸馏塔具有 20 个理论塔板。根据我们的模拟, 在 1atm 压力 (101kPa) 条件下的标准沸点如下 : 乙烯, -104℃ ;1- 癸烯, 171℃ ;癸烯酸甲酯, 216℃ ;十八烯, 313℃ (通过取代基假设);油酸甲酯, 344℃ (通过取代基假设);9- 十八烯 -1,18- 二甲酸二甲酯, 387℃ (通过 ASPEN[®] 软件程序估计)。结合图 2 的相应说明, 表 2 显示了工艺条件, 包括温度、压力、和质量流率, 以及输入和输出流出流的组成。在图 2 中, 单位 B1 代表第一复分解区 ;单位 B6 代表第二复分解区 ;单位 B2、B3、B4、B7 和 B8 代表蒸馏塔 ;且单位 B5 和 B9 代表排放阀。通过表 2 中所阐明的模拟, 我们确认总工艺包含两个复分解步骤和两个分离步骤。

[0137] 表 2¹

[0138]

流	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
温度 K(℃)	298.1 (25.0)	303.1 (29.9)	333.1 (60.0)	363.3 (90.3)	498.3 (225.3)	401.7 (128.7)	349.6 (76.6)	303.1 (30.0)	500.4 (227.4)	500.4 (227.4)
压力 kPa	790.8	689.5	517.1	5.3	7.9	6.5	4.0	689.5	6.5	6.5
总质量流率 kg/sec	3.196	0.46	11.571	5.09	6.5	1.950	3.143	1.767	3.750	3.788
质量流率 kg/sec										
乙烯	0	0.46	0	0	0	0	0	0	0	0
1- 癸烯	0	0	3.124	3.124	Tr	Tr	3.124	1.767	Tr	Tr
油酸甲酯	3.196	0	2.334	Tr	2.334	0	0	0	2.311	2.334
癸烯酸甲酯	0	0	1.972	1.970	0.002	1.950	0.020	0	<.001	<.001
9- 十八烯	0	0	4.141	Tr	4.141	0	0	0	1.439	1.454
9- 十八烯 -1,18- 二甲酸二甲酯	0	0	Tr	0	0	0	0	0	0	0

[0139] (1) Tr = 微量

[0140] 接表 2¹

[0141]

流	11	12	13	14	15	16	17	18	19
温度 K(℃)	479.4 (206.4)	298.1 (25.0)	298.1 (25.0)	458.5 (185.5)	458.5 (185.5)	361.1 (88.1)	298.1 (25.0)	500.4 (227.4)	458.5 (185.5)
压力 kPa	5.3	517.1	5171.0	9.2	9.2	6.7	517.2	6.5	9.2
总质量流率 kg/sec	2.690	4.215	0.174	1.066	1.184	2.857	4.041	0.038	0.118
质量流率 kg/sec									
乙烯	0	0.171	0.174	0	0	0	0	0	0
1- 癸烯	Tr	2.886	0	0.026	0.029	2.857	2.886	Tr	0.003
油酸甲酯	<.001	0.011	0	0.010	0.011	Tr	0.011	0.023	0.001
癸烯酸甲酯	0.002	0.015	0	0.013	0.015	Tr	0.015	Tr	0.001
9- 十八烯	2.687	1.129	0	1.016	1.129	Tr	1.129	.015	0.113
9- 十八烯 -1,18- 二甲酸二甲酯	0	<.001	0	<.001	<.001	Tr	<.001		

[0142] 1. Tr = 微量

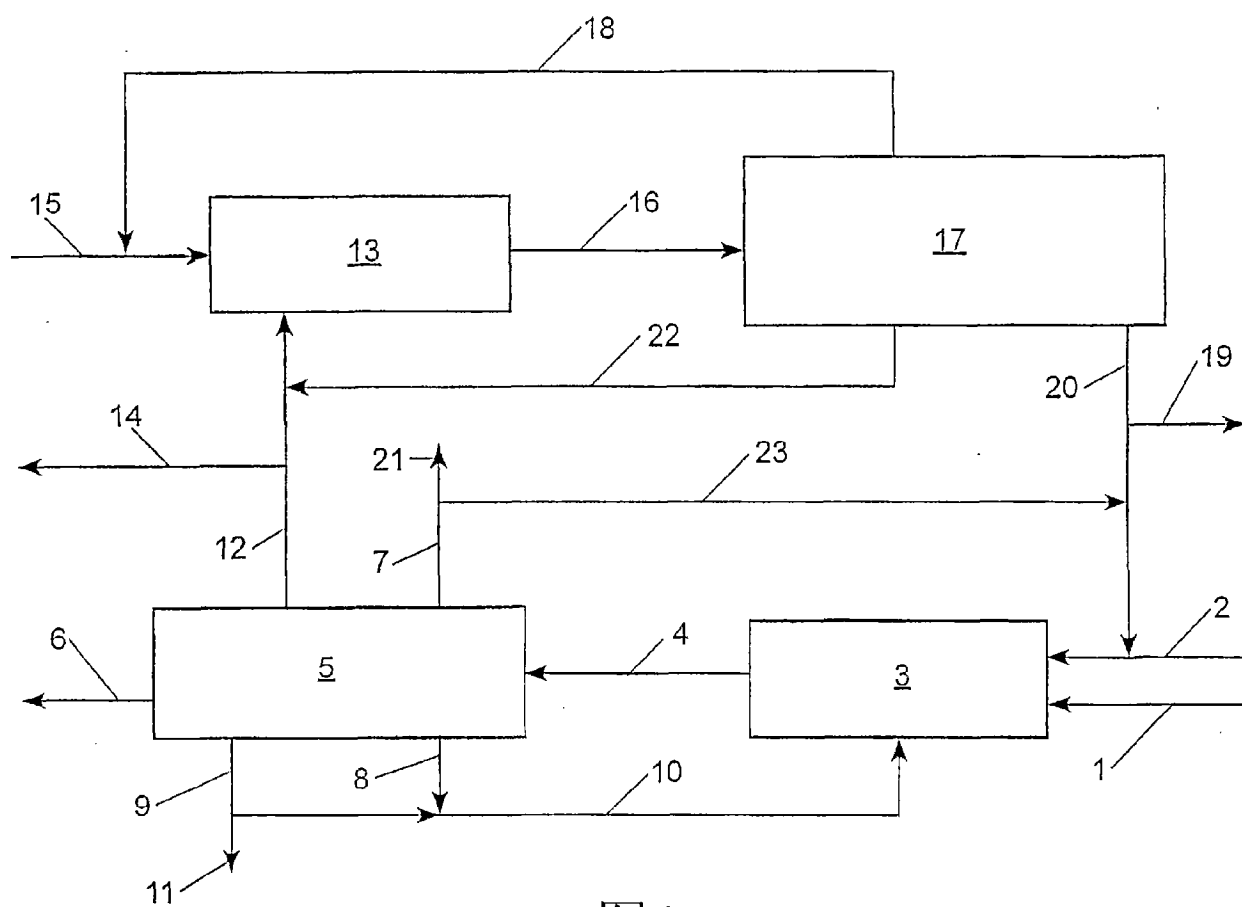


图1

