

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 45/58

C07C 47/19

C07C 31/20 C07C 29/141

C07C 45/80

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95195315. X

[45] 授权公告日 2002 年 8 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1089083C

[22] 申请日 1995. 9. 28

[21] 申请号 95195315. X

[30] 优先权

[32] 1994. 9. 30 [33] US [31] 08/316, 673

[32] 1994. 9. 30 [33] US [31] 08/316, 661

[86] 国际申请 PCT/EP95/03868 1995. 9. 28

[87] 国际公布 WO96/10550 英 1996. 4. 11

[85] 进入国家阶段日期 1997. 3. 27

[73] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 J·P·阿翰塞特 T·C·福施纳

J·B·波维尔 T·C·塞穆博

L·H·斯拉夫 T·B·索马森

P·R·维德

[56] 参考文献

US5256827

1993. 10. 26

C07C45/50

审查员 刘广新

[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

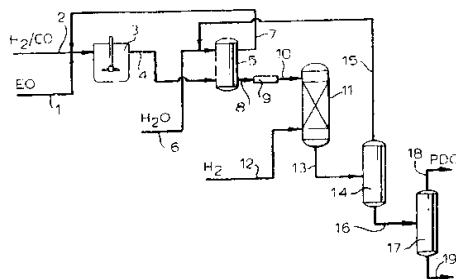
代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 制备 1,3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛的方法

[57] 摘要

一种在一种钴基催化剂和一种促进剂存在下用一氧化碳和氢气加氢 甲酰化环氧乙烷制备 1,3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛的方法, 所述促进剂是亲油性的 V 族元素的季盐。该方法能高产率和选择性生成 1,3 - 丙二醇。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种在一种钴基催化剂和一种促进剂存在下用一氧化碳和氢气加氢甲酰化环氧乙烷制备 1, 3-链烷二醇和 3-羟基醛的方法, 其特征在于钴基催化剂不是膦配位体化的催化剂和促进剂是亲油性的 V 族元素的季盐。

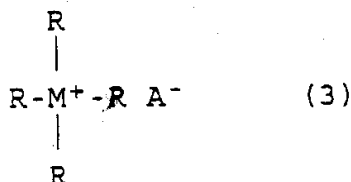
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中环氧乙烷是有 2 到 30 个碳原子的烷基环氧乙烷。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中环氧乙烷是乙烯氧化物。

4. 根据权利要求 1 到 3 任一项的方法, 该方法在一种惰性的基本上水不混溶的溶剂存在下进行。

5. 根据权利要求 1 到 3 任一项的方法, 其中钴基催化剂的量, 基于反应混合物重量, 为 0.01wt% 到 1.0wt%。

6. 根据权利要求 1 到 3 任一项的方法, 其中第 V 族阳离子的亲油性季盐是由式 (3) 表示的:



其中每个 R 基独立地选自未取代和惰性取代的 C<sub>1-25</sub> 直链、支链、环状或芳族烷基, 烷氧基, 或单-或多烯化氧; M 是第 V 族原子和 A 是 pK<sub>a</sub>>2 的共轭酸的碱阴离子。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中 M 是氮、磷或砷原子。

8. 根据权利要求 6 的方法, 其中亲油性季盐选自: 乙酸苄基三(正丁基)铵, 甲醇苄基三甲基铵, 氢氧化苄基三甲基铵和乙氧基化季铵盐; 乙酸四(正丁基)磷, 乙酸四辛基磷, 氢氧化四苯基磷和乙酸苄基三甲基磷; 和乙酸四苯基砷, 乙酸四(正丁基)砷, 和乙酸四辛基

钟。

9. 根据权利要求 1 到 3 任一项的方法，其中第 V 族元素的亲油性季盐的量为每摩尔钴 0.01 ~ 0.6 摩尔。

10. 按照权利要求 1 - 3 任一项的方法，其中 3 - 羟基醛被加氢以获得 1, 3 - 链烷二醇。

# 说明书

## 制备 1, 3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛的方法

本发明涉及一种将环氧乙烷 (1, 2 - 环氧乙烷) 加氢甲酰化制备 1, 3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛的方法。具体地说, 本发明涉及一种通过将乙烯氧化物加氢甲酰化并将加氢甲酰化产物加氢的钴催化方法。

环氧乙烷加氢甲酰化制备 3 - 羟基醛在 J. Fable 的用一氧化碳新合成物 (New syntheses with Carbon monoxide) (1980) 第 131 - 132 页中已有描述。该反应是用钴基催化剂或膦改性的钴基催化剂催化的。加氢甲酰化产物, 如果是 3 - 羟基醛或其二聚体即环状半缩醛, 可加氢转化成 1, 3 - 链烷二醇。该方法对制备 1, 3 - 丙二醇 (PDO) 特别重要, PDO 是生产纤维和薄膜用聚酯中间体, 它可也通过 3 - 羟基丙醛 (HPA) 加氢来制备。按照该教科书通过加少量醇、醚、酮和酯可改进加氢甲酰化反应。按照 US - A - 3687981 含卤无机化合物例如无机盐和酸如盐酸也可用作加氢甲酰化促进剂。

最后, 从 WO 94/18149 看, 制备 1, 3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛的方法是已知的。该方法在反应速率和对 HPA 选择性方法仍有改进的余地。此外, 该方法在催化剂再循环方法确无引人之处。

希望以改进的速率生产加氢甲酰化产物。因此, 本发明目的是提供一种以改进的速率制备 1, 3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛的方法。本发明另一个目的是提供一种方法, 其中基本上所有的催化剂可方便地再循环。

因此, 本发明提供一种在一种钴基催化剂和一种促进剂存在下用一氧化碳和氢气加氢甲酰化环氧乙烷制备 1, 3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛的方法, 其特征在于钴基催化剂不是膦配位体化的催化剂和促进剂是亲油性的 V 族元素的季盐。

环氧乙烷包括, 其两个碳原子被一个氧键和一个碳 - 碳单键连接起来的有机化合物。一般来说, 环氧乙烷包括有至少 2 个, 优选至多 30 个, 更

优选至多 20 个，最优选至多 10 个碳原子的烃基环氧乙烷。烃基可为芳基，烷基，链烯基，芳烷基，环烷基，甚或亚烷基；直链或支链。环氧乙烷适宜的例子包括 1, 2 - 环氧(环)烷烃如乙烯氧化物，丙烯氧化物，1, 2 - 环氧辛烷，1, 2 - 环氧环己烷，1, 2 - 环氧 - 2, 4,

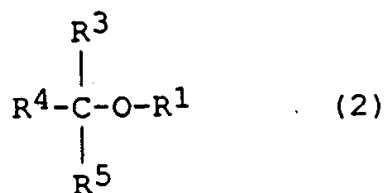
4-三甲基己烷等和1,2-环氧链烯烃如1,2-环氧-4-戊烯等。优选乙烯氧化物和丙烯氧化物。考虑到对PDO的需求,乙烯氧化物(EO)是最优选用于本发明方法中的环氧乙烷。

加氢甲酰化反应优选在对反应物和产物惰性的液体溶剂中进行的,即该溶剂在反应期间不消耗。在反应完成后,液体溶剂有利于加氢甲酰化产物的分离。如在US-A-3687981中公开的,分离可通过产品形成单独相来进行。但如下所述,优选用水液体萃取体来进行分离。通常,加氢甲酰化方法的理想溶剂将(a)表现出低到中等极性以使得在加氢甲酰化条件下3-羟基醛将溶解至浓度至少约5wt%,而大部分溶剂在用含水液体萃取后仍为一个独立相,(b)溶解一氧化碳,和(c)基本上为水不可混溶的。“基本上水不可混溶的”意味着溶剂在25℃的水中的溶解度小于25wt%从而在从加氢甲酰化反应混合物中萃取3-羟基醛时可形成另一个富烃相。优选,该溶解度小于10wt%,最优选小于5wt%。在选定的溶剂中一氧化碳的溶解度用奥斯特瓦尔德系数表示为大于0.15v/v(1个大气压,25℃),优选大于0.25v/v。

优选的一类溶剂是用式(1)描述的醇和醚



其中 $R^1$ 选自氢、直链、支链、环状或芳香族 $C_1-20$ 烷基或单-或多烯化氧和 $R^2$ 选自直链、支链、环状或芳香族 $C_1-20$ 烷基,烷氧基或单-或多烯化氧,或 $R^1$ , $R^2$ 和O一起形成环醚。最优选的加氢甲酰化溶剂可用式(2)描述



其中 $R^1$ 选自氢或 $C_1-8$ 烷基, $R^3$ , $R^4$ 和 $R^5$ 独立地选自 $C_1-8$ 烷基、烷氧基或单-或多烯化氧。这类醚包括例如四氢呋喃,甲基叔丁基醚,乙基叔丁基醚,乙氧基乙基醚,苯基异丁基醚,二乙基醚,二苯基醚,和二异丙基醚。溶剂混合物如叔丁基醇/己烷,四氢呋喃/甲苯和四氢呋喃/庚烷也可使用以获得所希望的溶剂性能。现优选的溶剂,因为在中等反应条件下可获得HPA高产率,是甲基叔丁基醚。

钴基催化剂可以是改性的羰基钴化合物,例如膦配位体的化合物或

未改性的羰基钴化合物。虽然膦配位体的催化剂对已描述的加氢加酰化反应是活泼的，但希望使用一种方法，其中不使用膦配位体便可完成良好的产率和选择性，因为膦配位体太昂贵。因此，未改性的羰基钴化合物是优选的。

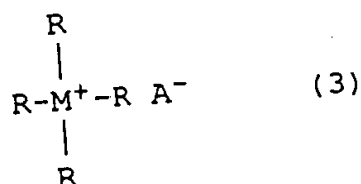
钴基催化剂可加到加氢甲酰化反应器中像羰基钴如八羰基二钴或氢化羰基钴。它也能以基本上任何其它形式包括金属、带载体金属、阮内钴、氢氧化物、氧化物、碳酸盐、硫酸盐、乙酰丙酮化物，脂肪酸盐或钴盐水溶液加入。如果不是作为羰基钴加入，应调整操作条件以形成羰基钴，例如通过与  $H_2$  和  $CO$  反应，如描述在 J. Falbe, “有机合成中的一氧化碳” Springer-Verlag, NY (1970)。通常，这些条件将包括至少  $50\text{ }^\circ\text{C}$  的温度和至少  $0.8\text{MPa}$  ( $100\text{psig}$ ) 的一氧化碳分压。为更快地反应，在  $CO$  压力至少为  $3.5\text{MPa}$  ( $500\text{psig}$ ) 下，应使用  $120 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  的温度。为加速羰基钴的形成，加入高表面积活性炭或沸石，特别是含或承载铂或钯金属的活性炭或沸石是公知的。

催化剂优选维持在一氧化碳的稳定气氛下，该气氛对防止暴露到氧气下也提供保护。最经济和优选的催化剂活化和（再循环催化剂的）再活化的方法涉及在加氢甲酰化用催化剂促进剂存在下于  $H_2/CO$  下转化钴盐（或衍生物）。转化  $Co^{2+}$  成所希望的羰基钴是在  $75 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选  $100 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ ，和压力  $7.0 \sim 34.6\text{MPa}$  ( $100 \sim 5000\text{psig}$ ) 下进行优选小于约 3 小时。成型步骤可在加压后的成型反应器中或在加氢甲酰化反应器中就地进行。

反应混合物中钴的量将随其它反应条件而变，但通常以反应混合物重量为基为  $0.01\text{wt}\%$  到  $1\text{wt}\%$ ，优选  $0.05$  到  $0.3\text{wt}\%$ 。

加氢甲酰化反应在一种 V 族元素的亲油性季盐存在下进行，该季盐加速了反应而未赋予溶性催化剂亲水性（水溶性）。“亲油性”意味着用含水液体萃取 3-羟基醛后促进剂倾向于留在有机相中。

V 族元素的亲油性季盐包括式 (3) 所示的盐



其中每个 R 基独立地选自未取代和惰性取代的  $C_1 - 25$  直链、支链、环状或芳族烃基，烷氧基，或单-或多烯化氧；M 是第 V 族原子且优选氮、磷或砷原子和 A 是  $pK_a > 2$  的共轭酸的碱阴离子。如羧酸根，酚根和氢氧根。两个或多个 R 一起可形成环状或芳香结构。这类季盐包括乙酸苄基三（正丁基）铵，甲醇苄基三甲基铵，氢氧化苄基三甲基铵和乙氧基化季铵盐如以商标“ETHOQUAD”商购的季铵盐；乙酸四（正丁基）铵，乙酸四辛基铵，氢氧化四苯基铵和乙酸苄基三甲基铵；和乙酸四苯基钾，乙酸四（正丁基）钾，和乙酸四辛基钾。

季盐应有促进加氢甲酰化反应成 3 - 羟基醛的有效量，通常每摩尔钴有 0.01 ~ 0.6 摩尔。优选每摩尔钴有 0.05 ~ 0.3 摩尔的量。

通常优选调节加氢甲酰化反应混合物中水的浓度，因为过量的水将会使 1, 3 - 链烷二醇和 3 - 羟基醛降到不可接受低的值且可能诱发第二个液相的形成。在低浓度时，水有助于促进所希望的羰基钴催化剂的形成。可接受的水量取决于所用溶剂，溶剂极性越强，越能耐较高水浓度。例如，在甲基叔丁基醚中最佳加氢甲酰化水量被认为在 1 ~ 2.5wt %。

氢气和一氧化碳通常以 1:2 到 8:1，优选 1:1.5 到 5:1 的摩尔比引入反应器中。

反应是在能生产包括大部分 3 - 羟基醛和少部分付产品的加氢甲酰化反应混合物的有效条件下进行的。另外，反应混合物中 3 - 羟基醛的量优选小于 15wt %，优选 5 ~ 10wt %。（为提供有不同密度的溶剂，反应混合物中 3 - 羟基醛的浓度可用摩尔浓度表示即小于 1.5M，优选 0.5 ~ 1M）。

通常，加氢甲酰化反应是在小于 100 °C，优选 60 ~ 90 °C，最优选 75 ~ 85 °C，和在 3.5 ~ 34.6MPa（500 ~ 5000psig），优选（为使方法经济）7.0 ~ 24.2MPa（1000 ~ 3500psig）下进行，压力越高通常选择性越高。在中间产物混合物中 3 - 羟基醛的浓度可通过调节工艺条件如环氧乙烷浓度，催化剂浓度，反应温度和停留时间来控制。通常，优选比较低的反应温度（低于 100 °C）和比较短的停留时间（20 分钟到

1 小时)。

在实施本发明方法时,有可能获得大于 80 % 的 3 - 羟基醛的产率(基于环氧乙烷转化率)。例如,在对 EO 加氢甲酰化时,在速率大于  $30\text{h}^{-1}$  时,在稀加氢甲酰化产物混合物中生成大于 7wt % HPA 是可能的。(催化速率在本文中用术语“转化频率”或“TOF”表示并用每小时每摩尔钴单位摩尔或  $\text{h}^{-1}$  表达。)报导的速率基于在大部分环氧乙烷此处为 EO 被转化前的观测值,反应基本上是 EO 浓度的零次方且与钴浓度成正比。

如上所述,用含水液体分离加氢甲酰化产物混合物是经济上最吸引人的。

优选含水混合物是水。加入加氢甲酰化反应产品混合物中的水量应使得水与混合物的重量比为 1:1 到 1:20, 优选 1:5 到 1:15。在反应这一阶段加水可有抑制不希望的重尾馏分的生成的额外好处。

用少量水萃取获得的水相 3 - 羟基醛大于 20wt %, 优选大于 35wt %, 使得 3 - 羟基醛加氢成 1, 3 - 链烷二醇更经济。水萃取优选在 25 到  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  下进行, 较高的温度, 不能将缩合产物(重尾馏分)和催化剂歧化成不活泼的水溶性钴化合物降至最低。如上所述为最大程度地进行催化剂回收, 优选在  $25 \sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$  下在  $0.5 \sim 1.5\text{MPa}$  ( $50 \sim 200\text{psig}$ ) 下进行水萃取。

在分离后, 加氢甲酰化产物通过加氢催化剂存在下与氢气反应适宜地加氢生成 1, 3 - 链烷二醇。加氢可在水溶液中, 在至少  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  通常为  $50 \sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 在至少  $0.8\text{MPa}$  ( $100\text{psig}$ ), 通常在  $1.5 \sim 13.9\text{MPa}$  ( $2000\text{psig}$ ) 的加氢步骤的至少一部分期间进行。反应是在加氢催化剂如 VIII 族基金属包括镍、钴、钨、铂和钨的任一种及铜、锌和铬及其混合物和合金。镍基催化剂包括散堆、带载体和固定床形式在中等成本下可提供可接受活性和选择性、在略显酸性的反应条件下可实现最高产率。

工业操作包括基本上完全再循环钴到加氢甲酰化反应实现有效的钴催化剂回收。优选的催化剂回收方法包括两步, 首先进行上述的从加氢甲酰产品混合物中萃取 3 - 羟基醛。大部分钴催化剂将留在有机相中, 余下的钴催化剂进入含水液体相。该有机相可再循环到加氢甲酰化反应

器中，任选吹扫重尾馏分。用适宜的方法如钴的完全或部分氧化任选进一步脱有机相中的钴，随后沉淀和过滤、蒸馏、在固体载体上沉积，或使用适当的萃取剂萃取。

该方法能以高产率和高选择性地生产 PDO 而无须在加氢甲酰化步骤中使用膦配位体钴催化剂。该方法也能回收和再循环基本上所有的钴催化剂。

本发明方法可方便地参照图 1 来描述。作为例子，将描述 EO 为环氧乙烷的加氢加酰化。EO (1)、一氧化碳和氢气 (2) 单独或混合地加到加氢甲酰化容器 (3) 中，该容器可以是加压反应器如鼓泡塔或搅拌釜，间歇或连续操作。原料料流在未改性的钴基催化剂即羰基钴化合物 (它未与膦配位体预反应) 存在下接触。

在加氢甲酰化反应后，含 HPA、反应溶剂、PDO、钴催化剂和少量反应产物的加氢甲酰化反应产物混合物 (4) 加到萃取器 (5) 中，含水液体，通常为水和任选的可混溶溶剂经 (6) 加到萃取器中萃取和浓缩后续加氢甲酰化步骤的 HPA。液体萃取可用任何适宜的设备进行，如混合器-沉降器，带填料或塔盘萃取塔或旋转盘接触器。如需要，萃取可在多级中进行。含水加氢甲酰化产物可加到沉降槽 (未示出) 中以分成含水相和有机相。

含反应溶剂和大部分钴催化剂的有机相可经 (7) 从萃取器再循环到加氢甲酰化反应中。含水萃取液 (8) 任选流过一个或多个酸性离子交换树脂层 (9) 以除去存在的钴催化剂，脱钴的含水产品混合物 (10) 经过加氢器 (11) 并在加氢催化剂存在下与氢气 (12) 反应以生产含 PDO 的加氢甲酰化产物混合物 (13)。加氢步骤也可转化一些重尾馏分成 PDO。溶剂和萃取剂水 (15) 可在塔 (14) 中蒸馏回收并经进一步蒸馏 (未示出) 再循环到水萃取工艺中以分离和纯化轻尾馏分。含 PDO 料流 (16) 也可经过一个或多个蒸馏塔 (17) 以从重尾馏分 (19) 中回收 PDO (18)。

本发明方法可在中等温度和压力下选择性和经济地合成 PDO 且无须使用加氢甲酰化催化剂膦配位体。本方法涉及制备在 HPA 中的稀反应产物混合物，然后用水萃取浓缩该 HPA 以随后将 HPA 加氢成 PDO。

### 对比实施例 1

将 0.87g 八羰基二钴, 1.5g 甲苯(内标记器) 2.0g 去离子水和 146g 含 0.2wt % 水的甲基叔丁基醚 (MTBE) 在 80 °C 和 4.2MPa (600psig)  $H_2$  和 6.3MPa (900psig) 1:1  $CO/H_2$  合成气下于 300ml 螺旋搅拌反应器中预热 1 小时。加入 10g EO 以引发加氢甲酰化反应。取样定期用毛细管气体色谱仪分析(火焰离子检测仪)以测量 HPA 加氢甲酰化反应产物。在约 40 % 的 EO 转化后取样分析表明以  $18h^{-1}$  的速率 (TOF) 形成 3.3wt % HPA。结果作为试验 1 给出在表 1 中。

### 实施例 1

本实验说明季~~钴~~盐作为 EO 钴基催化加氢甲酰化促进剂的应用。该实验通过加各种量(以钴为基)的乙酸四(正丁基)~~钴~~促进剂来重复。结果给出在表 1。对于中等量的促进剂, 加速了加氢甲酰化反应, 在  $M^{+}/CO$  摩尔比为 0.05 到 0.3 时得最高速率。

表 1

| 试验 | $M^{+}/Co$ | $H_2O$ (wt%) | HPA (wt%) | TOF ( $h^{-1}$ ) |
|----|------------|--------------|-----------|------------------|
| 1  | 0.00       | 1.5          | 3.3       | 18               |
| 2  | 0.01       | 1.5          | 3.3       | 25               |
| 3  | 0.03       | 1.5          | 2.6       | 20               |
| 4  | 0.07       | 1.5          | 5.7       | 40               |
| 5  | 0.21       | 0.2          | 4.3       | 44               |
| 6  | 0.24       | 2.0          | 5.0       | 34               |
| 7  | 0.37       | 1.5          | 4.3       | 33               |
| 8  | 0.59       | 1.5          | 4.2       | 16               |

### 实施例 2

本实施例说明在亲油性乙酸~~钴~~促进剂存在下于一氧化碳气氛下水萃取钴催化剂。实施例 1 的试验 6 的反应混合物在 25 °C 和 1.5MPa (200psig) 一氧化碳下用 30 克去离子水萃取。分离出 94.83g 含 2184ppmw 钴的上有机层。回收到 24.90 下含水萃取液(含大部分 HPA 产物) 并发现含 88ppmw 钴。这些结果相当于萃

取后全部钴的 98.5 % 从含水产品中分离出来并留在有机层中。

### 实施例 3

本实验说明钴催化剂在亲油性乙酸<sub>4</sub>磷促进的加氢甲酰化中再循环。将 10.875g 八羰基二钴、7g 70wt % 的甲醇乙酸四（正丁基）<sub>4</sub>磷，18.75g 甲苯（标记器）、25g 去离子水和 1838.0g MTBE 加到 3.8l（1 加仑）的螺旋搅拌反应器中并在 13.9MPa（200psig）H<sub>2</sub> 和 5.6MPa（800psig）CO 下加热。在 1 小时后，加入 123g EO 以引发反应。加入 1:1 CO/H<sub>2</sub> 合成气以补充随加氢甲酰化进行消耗掉的合成气。在 50 分钟后终止反应，以 39h<sup>-1</sup> 的速率生成 HPA 产物。在 38℃ 和 1.5MPa（200psig）1:1 合成气下将 375g 去离子水加到萃取液 HPA 中。回收到 495g 含水萃取液，获得相当于在反应期间 66 % EO 消耗掉的 HPA 产物。小于 7 % 的钴催化剂被萃取到含水相。

从反应中除去含水萃取液并供后续循环，余下的有机相在合加（2.6H<sub>2</sub>/CO）下再加热 1 小时，将 120 ~ 130g EO 加入以进行再循环反应，经过 12 个反应循环。结果给出在表 2。

用气相色谱分析表明在水萃取液中 HPA 产物相当于在 30 ~ 45h<sup>-1</sup> 的零次加氢甲酰速率下产率（以消耗的 EO 为基）为 70 ~ 89 %。对后续的再循环相对于速率测量中观察到的变化基本上维持加氢甲酰化速率为常数。在有机相中钴再循环（在水萃取后留在有机相中总钴的 %）为 93 ~ 99 %。作为四（正丁基）<sub>4</sub>磷促进剂小于 17ppmw 的磷被分配到水相中。

这些实验表明在从 HPA 产物水萃取分离后钴催化剂随离有机层在亲油性乙酸<sub>4</sub>磷促进剂存在下再循环的方便性。再循环的催化剂基本上维持了其催化活性和选择性。在萃取时仅仅少量促进剂损失到水相中。

表 2

| 循环井 | TOF<br>(h <sup>-1</sup> ) | 最小 HPA<br>产率% | Co 再循环<br>(%) | P 损失<br>(ppm) |
|-----|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 1   | 38.78                     | 66.15         | 93.2          | 13            |
| 2   | 32.90                     | 77.86         | 97.9          | NA            |
| 3   | 31.80                     | 74.43         | 98.7          | <15           |
| 4   | 35.70                     | 80.01         | 99.5          | <15           |
| 5   | 32.94                     | 78.76         | 99.5          | 16            |
| 6   | 32.21                     | 76.16         | 98.0          | <15           |
| 7   | 31.93                     | 71.14         | 98.7          | <15           |
| 8   | 38.33                     | 78.57         | 96.6          | <15           |
| 9   | 36.48                     | 76.50         | 96.9          | <15           |
| 10  | 36.49                     | 72.03         | 94.6          | <15           |
| 11  | 37.44                     | 74.98         | 97.3          | 14            |
| 12  | 42.66                     | 89.02         | 96.3          | 10            |

### 对比例 2

用 0.87g 八羰基二钴，1.5g 甲苯（内标记器）和 147g MTBE 进行加氢甲酰化反应。在 80℃ 和 1:1 CO/H<sub>2</sub> 下反应混合物预平衡 1 小时后，加入 20g EO。在 3 小时后，生成 3.7wt % HPA，速率（TOF）为 4.6h<sup>-1</sup>。

### 对比例 3

用 0.077g 氯化钾重复对比例 2。在 80℃ 下 3.5 小时仅生成 3.7wt % HPA。速率（TOF）为 4.0h<sup>-1</sup>。第二个实验是在相同条件下进行的，除了用 0.06g 氯化钠代替氯化钾外。在约 25 % EO 转化率下，仅获得 4.3h<sup>-1</sup> 的零次速率。这些实验表明了促进加氢甲酰化反应中强酸和强碱的中性盐的有限效果，这与 US - A - 3687981 中声称的相反。

### 实施例 4

通过加入 0.46g 40 % 甲醇苄基三甲基铵在甲醇中的溶液。在

不到 2 小时，生成 4.73wt % HPA，速率（TOF）为  $11.8\text{h}^{-1}$ ，即是未促进的对比例 2 的 2.6 倍。

### 实施例 5

重复对比例 2，使用氢氧化铵（试验 2，对比），“ETHOQUAD” 2C/11（商标，乙酸双（ $\text{C}_{12}-13$  烷基）（羟乙基）甲基铵，用于试验 3 和 5），甲醇苄基三甲基铵（试验 4）和氢氧化苄基三甲基铵（试验 6\*  $\text{H}_2:\text{CO}=2.3:1$ ）。结果给出在表 3 并与前面实施例比较。与甲醇盐类似乙酸季铵盐促进了反应。虽然氢氧化季铵促进了反应，但氢氧化铵则未促进反应。

表 3

| 试验 | M+            | A-  | M+/Co | TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) | HPA (wt%) |
|----|---------------|-----|-------|-------------------------|-----------|
| 1  | -             | -   | 0     | 4.6                     | 3.7       |
| 2  | $\text{NH}_4$ | OH  | 0.2   | 3.6                     | 3.1       |
| 3  | $\text{NR}_4$ | OAc | 0.1   | 12.5                    | 5.4       |
| 4  | $\text{NR}_4$ | OMe | 0.2   | 11.9                    | 4.7       |
| 5  | $\text{NR}_4$ | OAc | 0.5   | 12.2                    | 5.6       |
| 6* | $\text{NR}_4$ | OH  | 0.3   | 34.5                    | 7.5       |

### 实施例 6

做了一系列实验以测定一氧化碳气氛下萃取对加氢甲酰化后钴回收的影响。

加氢甲酰化是在 300ml 或 3.791（1 加仑）规模下于  $80^\circ\text{C}$  在 MTBE 和 2.3:1 到 3.0: $\text{H}_2/\text{CO}$ （总压给出在表 4 中）中在“ETHOQUAD” 2C/11 商标作为亲油促进剂（相对于钴为 0.1 摩尔）存在下进行加氢甲酰化。反应被限制成在水萃取前生成小于 10wt % HPA。水萃取在  $25 \sim 40^\circ\text{C}$  和  $0.5 \sim 2.2\text{MPa}$ （50 ~ 300psig） $\text{CO}$  下进行，加入水量的变化以使得有机相/水相比为 1.5:1 ~ 4:1。从表 4 可看出，使用亲油性铵盐促进剂和在水萃取使得 90 % 或更多的钴催化剂随加氢甲酰化反应溶剂再循环，而 HPA 被优选浓缩并以大于 10:1 的比例萃取到水相中。这样钴催化

剂和 HPA 被有效地分离。另外试验 7 表示从试验 6 (3.79 升规模) 来的催化剂的再循环。对于试验 7, 与试验 6 中的  $35\text{h}^{-1}$  相比, 获得  $33\text{h}^{-1}$  的加氢甲酰化速率, 这说明本发明能使大部分催化剂以基本上活泼的形式再循环。

表 4

| 试验 | 加氢甲酰化       | % Co* | HPA wt% |     |
|----|-------------|-------|---------|-----|
|    | MPa (psig)  |       | AL      | OL  |
| 1  | 10.4 (1500) | 91.4  | 12.1    | 1.1 |
| 2  | 10.4 (1500) | 91.5  | 20.3    | 0.9 |
| 3  | 10.4 (1500) | 90.4  | 21.7    | 1.2 |
| 4  | 10.4 (1500) | 94.4  | 23.2    | 0.8 |
| 5# | 10.4 (1500) | 81.5  | 17.7    | 1.4 |
| 6  | 19.1 (2750) | 99.2  | 22.7    | 0.7 |
| 7# | 19.1 (2750) | 92.1  | 24.8    | 1.6 |

\* 有机层中总的钴百分比

# 再循环的催化剂

#### 对比例 4

在不加水和加入 0.14g 乙酸钠三水合物作促进剂, Na/Co 比为 0.2, 重复对比例 1。以  $41\text{h}^{-1}$  的速率生成 HPA。在冷却并加入 30g 萃取用去离子水后, 仅 77 % 钴催化剂留在上溶剂层。23 % 的钴被含水产品萃取, 这一分数近似地相当于为促进反应加入的乙酸钠量。

#### 实施例 7

加入 0.8g 乙酸四辛基磷促进剂, 每摩尔钴 0.29 摩尔促进剂,

重复对比例 1. 在约 40 % 的转化率下, 以  $27.9\text{h}^{-1}$  速率下生成 3.19wt % HPA, 较对比例 1 试验 1 中无促进剂测得的速率增加 50 % . 最后以 90 % 的转化率生成 8.1wt % 的 HPA .

在反应后, 将反应混合物冷却到室温. 加入 30.5g 去离子水以在 4.2MPa ( 600psig ) 合成气下萃取 HPA . 30 分钟后, 终止搅拌, 分离出 33.3g 含 27wt % HPA 的含水产物层. 含水层含 57ppm 钴或者说占加入的全部钴的 1 % . 分析上有机层 ( 110.5g ) 含 0.19wt % 钴, 或者说相对于最初加入的钴损失可忽略. 99 % 的钴催化剂随有机层再循环意味着钴损失为在对比例 4 用乙酸钠促进测得的钴损失的 1/23 .

#### 实施例 8

加入 0.4g 乙酸四苯基钴促进剂, 每摩尔钴 0.18 摩尔促进剂, 重复对比例 1. 在约 40 °C 的转化率下, 以  $43.5\text{h}^{-1}$  速率下生成 3.9wt % HPA, 是对比例 1 中无促进剂测得的速率的 2.3 倍. 最后在以 80 % 的转化率生成 7.3wt % 的 HPA 后终止反应.

在反应后, 将反应混合物冷却到室温. 加入 30.2g 去离子水以在 1.5MPa ( 200psig ) 合成气下萃取产物. 30 分钟后, 终止搅拌, 分离出 33.0g 含 20.5wt % HPA 的含水产物层. 含水层仅含 39ppm 钴或者说小于加入的全部钴的 1 % . 分析上溶剂层 ( 108.4g ) 含 0.2wt % 钴. 99 % 的钴催化剂随上有机层再循环意味着钴损失为在对比例 4 用乙酸钠促进测得的钴损失的 1/23 .

