

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

C07F 9/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821928. X

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1326824C

[22] 申请日 2003.9.9 [21] 申请号 03821928. X

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 16 [33] US [31] 10/244,264

[86] 国际申请 PCT/US2003/028049 2003. 9. 9

[87] 国际公布 WO2004/037761 英 2004. 5. 6

[85] 进入国家阶段日期 2005. 3. 16

[73] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 G·S·托勒森 T·A·普克特

[56] 参考文献

US5840647A 1998. 11. 24

US5208362A 1993. 5. 4

审查员 周 元

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 12 页

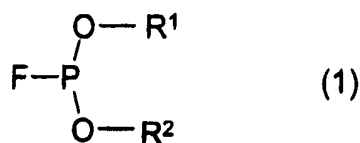
[54] 发明名称

减少因使用氟亚磷酸酯催化剂而产生的氟化物杂质的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种降低方法中氟化物含量的方法，该反应使用了含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂。

1. 一种降低化学方法中的氟化物含量的方法，其中所述化学方法选自加氢甲酰化反应、氢化反应、异构化反应、氢氰化反应、硅氢化反应、环丙烷化反应、调聚反应、碳氢键活化反应、烯烃复分解反应、烯烃共聚反应、丁二烯二聚反应、低聚反应、丁二烯聚合反应、霍克反应以及芳烃偶联反应，其中所述化学方法包括将反应剂混合物在催化剂存在下进行反应生成含有氟化物的产物，该催化剂含有一种或多种选自 VIII 族金属和镧的过渡金属，以及一种或多种具有下述通式的氟亚磷酸酯化合物：



其中 R<sup>1</sup> 与 R<sup>2</sup> 是含有总共至多 40 个碳原子的烃基并且其中氟亚磷酸酯配体的克摩尔数与过渡金属的克原子数的比例为至少 1:1，所述方法包括向所述反应混合物中引入添加剂，其用量足以实现降低所述产物中的氟化物含量的目的，其中所述添加剂选自(a) 选自钙、钠、镁、铝、锌、银、锂、钾、铜、镉、钡、和硅的氧化物、羧酸盐、氢氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、磷酸盐、柠檬酸盐、硼酸盐和抗坏血酸盐、以及它们的混合物，以及(b) 滑石、水滑石、分子筛、离子交换树脂、薄膜、及其混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述化学方法是使烯烃加氢甲酰化生成醛。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述添加剂选自钙、钠、镁、铝、锌、银、锂、钾、铜、镉、钡和硅的含有 1-20 个碳原子的羧酸盐、以及它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述添加剂选自滑石、水滑石、分子筛、离子交换树脂、薄膜、及其混合物。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述添加剂选自钙盐、镁盐、及其混合物。

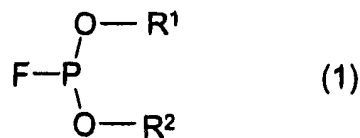
6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述添加剂选自羧酸钙、羧酸镁、及

其混合物。

7. 根据权利要求1的方法，其中所述添加剂选自硬脂酸钙、醋酸钙、硬脂酸镁、及其混合物。

8. 根据权利要求1的方法，其中所述添加剂是硬脂酸钙。

9. 一种降低加氢甲酰化方法中氟化物含量的方法，其中所述方法包括将反应剂混合物中的链烯烃在催化剂存在下进行反应，生成含有氟化物的醛产物，该催化剂含有一种或多种选自 VIII 族金属和镧的过渡金属、以及一种或多种具有下述通式的氟亚磷酸酯化合物



其中 R<sup>1</sup> 与 R<sup>2</sup> 是含有总共至多 40 个碳原子的烃基并且其中氟亚磷酸酯配体的克摩尔数与过渡金属的克原子数的比例为至少 1:1，所述方法包括向所述反应剂混合物中引入添加剂，其用量足以实现降低所述产物中的氟化物含量的目的，其中所述添加剂选自(a) 选自钙、钠、镁、铝、锌、银、锂、钾、铜、镉、钡、和硅的氧化物、羧酸盐、氢氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、磷酸盐、柠檬酸盐、硼酸盐和抗坏血酸盐、以及它们的混合物，以及(b) 滑石、水滑石、分子筛、离子交换树脂、薄膜、及其混合物。

10. 根据权利要求11的方法，其中所述添加剂选自钙、钠、镁、铝、锌、银、锂、钾、铜、镉、钡、和硅的含有 1-20 个碳原子的羧酸盐、以及它们的混合物。

11. 根据权利要求11的方法，其中所述添加剂选自滑石、水滑石、分子筛、离子交换树脂、薄膜、及其混合物。

12. 根据权利要求11的方法，其中所述添加剂选自钙盐、镁盐、及其混合物。

13. 根据权利要求11的方法，其中所述添加剂选自羧酸钙、羧酸镁、及其混合物。

14. 根据权利要求11的方法，其中所述添加剂选自硬脂酸钙、醋酸钙、硬脂酸镁、及其混合物。

15. 根据权利要求11的方法，其中所述添加剂是硬脂酸钙。

---

16. 根据权利要求 11 的方法，其中所述醛产物是异丁醛与正丁醛的混合物。

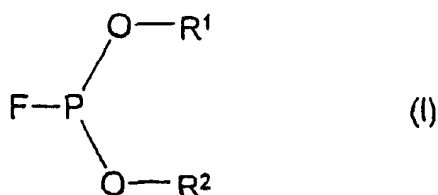
## 减少因使用氟亚磷酸酯 催化剂而产生的氟化物杂质的方法

### 发明领域

本发明涉及一种降低存在于使用含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂的方法中的氟化物含量的方法。更具体地说，本发明涉及一种使用含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂制备产物的方法，其中向该方法的反应混合物中引入添加剂以降低氟化物在产物中的含量。

### 发明背景

由美国专利号 5,840,647 已知，某些氟亚磷酸酯配体可用于形成过渡金属配合物，后者在各种过渡金属催化的方法中可用作催化剂。特别适宜的方法是经加氢甲酰化或羰基合成反应形成醛。由上述专利还已知，氟亚磷酸二酯化合物可用作将烯烃转化为醛的催化剂体系中的配体。该氟亚磷酸酯配体可以替代在各种使用过渡金属作为主要催化剂成分的催化剂体系中的已知亚磷酸盐和/或膦配体或者与它们联合使用。因此，该催化剂体系含有一种或多种选自 VIII 族金属和铈的过渡金属以及一种或多种具有下述通式的氟亚磷酸酯化合物的组合：



其中  $\text{R}^1$  与  $\text{R}^2$  是含有总共至多 40 个碳原子的烃基，其中氟亚磷酸酯配体的克摩尔数与过渡金属的克原子数比为至少 1:1。该催化剂体系可用于各种过渡金属催化的方法中，例如加氢甲酰化反应、氢化反应、异构化反应、氢氰化反应、硅氢化反应、羰基化反应、氧化反应、乙酸化反应、环氧化反应、羟胺化反应、二羟基化反应、环丙烷化反应、调节聚合反应、碳氢键活化反应、烯烃转位反应、烯烃二聚反应、低聚反应、烯烃聚合反应、烯烃-一氧化碳共聚反

应、丁二烯二聚反应和低聚反应、丁二烯聚合反应、以及其它碳-碳键形成反应，例如霍克反应与芳烃偶联反应。含有铈作为过渡金属的催化剂体系尤其适合用于由烯烃制备醛类的加氢甲酰化反应，因此优选这种催化剂体系。

当在各种类型的反应中使用上述含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂时，由于氟亚磷酸酯配体-过渡金属配合物发生分解，所以反应中可能存在氟化物。因此，当使用含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂制备产物时，要求采取措施降低可能在制备过程中生成的氟化物含量。

因此，本发明的目的在于提供一种使用含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂的方法，其中在该方法中可能生成的氟化物含量被降低。

### 发明概述

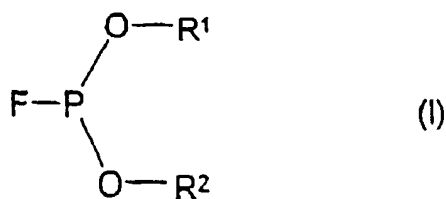
本发明包括向含氟亚磷酸酯过渡金属催化方法的反应混合物中加入添加剂以降低存在于该方法中的氟化物含量。

### 发明详述

本发明包括向含氟亚磷酸酯过渡金属催化方法的反应混合物中加入添加剂以降低存在于该方法中的氟化物含量。降低方法中的氟化物浓度可以减轻腐蚀问题，同时还可以降低反应产物中所含的氟化物含量。

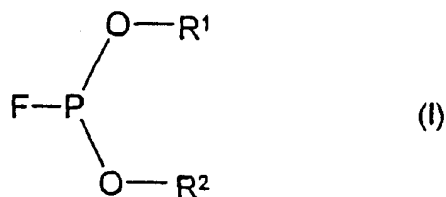
本发明的方法适用于任何使用含氟亚磷酸酯催化剂的过渡金属催化方法。这类方法的实例有氢化反应、异构化反应、氢氰化反应、硅氢化反应、羰基化反应、氧化反应、乙酸化反应、环氧化反应、羟胺化反应、二羟基化反应、环丙烷化反应、调节聚合反应、碳氢键活化反应、烯烃转位反应、烯烃二聚反应、低聚反应、烯烃聚合反应、烯烃-一氧化碳共聚反应、丁二烯二聚反应和低聚反应、丁二烯聚合反应、以及其它碳-碳键形成反应，例如霍克反应与芳烃偶联反应。优选该方法是形成醛的加氢甲酰化反应或羰基合成反应。含有铈作为过渡金属的催化剂体系尤其适合用于由烯烃制备醛类的加氢甲酰化反应，因此优选这种催化剂体系。

本发明的含氟亚磷酸酯的金属催化剂定义在美国专利号 5,840,647 中。更具体地说，该含氟亚磷酸酯的催化剂含有一种或多种选自 VIII 族金属和铈的过渡金属以及一种或多种具有下述通式的氟亚磷酸酯化合物的组合：



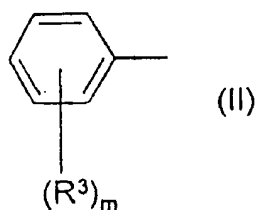
其中  $\text{R}^1$  与  $\text{R}^2$  是含有总共至多 40 个碳原子的烃基，其中氟亚磷酸酯配体的克摩尔数与过渡金属的克原子数之比为至少 1:1。

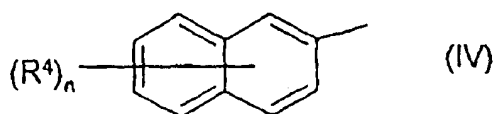
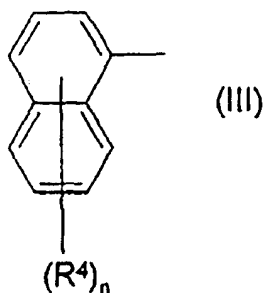
当与过渡金属联合用于形成上述方法中所用的催化剂体系时，具有如下结构的氟亚磷酸酯化合物为有效配体。



$\text{R}^1$  与  $\text{R}^2$  代表的烃基可以是相同或不同的，且选自未被取代和被取代的含有至多 40 个碳原子的烷基、环烷基与芳基。取代基  $\text{R}^1$  与  $\text{R}^2$  的总碳数目优选为 2-35 个碳原子。 $\text{R}^1$  和/或  $\text{R}^2$  独立代表的烷基实例包括乙基、丁基、戊基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基及其各种异构形式。烷基可以被取代，例如具有至多二个取代基例如烷氧基、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧羰基、烷酰氧基、氰基、磺酸、磺酸盐等。 $\text{R}^1$  和/或  $\text{R}^2$  独立代表的环烷基实例有环戊基、环己基与环庚基。环烷基可以被烷基或可能取代烷基的任意取代基取代。 $\text{R}^1$  和/或  $\text{R}^2$  独立代表的烷基与环烷基优选为含有至多 8 个碳原子的烷基、苯甲基、环戊基、环己基或环庚基。

$\text{R}^1$  和/或  $\text{R}^2$  独立代表的芳基实例包括碳环芳基例如苯基、萘基、蒽基及其被取代的衍生物。 $\text{R}^1$  和/或  $\text{R}^2$  独立代表的碳环芳基实例具有下述结构：

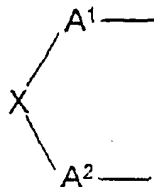




其中  $R^3$  和  $R^4$  可以代表一个或多个独立选自下面的取代基：烷基、烷氧基、卤素、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧羰基、烷酰氧基、磺酸、磺酸盐等。前述烷基、烷氧基、烷酰基、烷氧羰基、以及烷酰氧基中的烷基部分通常含有至多 8 个碳原子。尽管  $M$  可以代表 0-5,  $n$  可以代表 0-7, 但是每个  $m$  和  $n$  的数值通常不超过 2。  $R^3$  和  $R^4$  优选代表低级烷基, 即含有至多 4 个碳原子的直链或支链烷基, 且  $m$  和  $n$  各自是 0、1 或 2。

或者, 结合在一起的  $R^1$  和  $R^2$  或者  $R^1$  和  $R^2$  一起可以代表含有至多 40 个碳原子、优选 12-36 个碳原子的二价亚烃基。这类二价基团的实例包括含有 2-12 个碳原子的亚烷基、亚环烷基和亚芳基。亚烷基和亚环烷基的具体实例包括亚乙基、亚丙基、1, 3-丁二基、2,2-二甲基-1,3-丙二基、1,1,2-三苯基乙二基、2,2,4-三甲基-1,3-戊二基、1,2-环己基等。  $R^1$  和  $R^2$  一起代表的亚芳基实例在本文中 can 以例举下面的结构(V)、(VI)和(VII)。

$R^1$  和  $R^2$  一起代表的二价基团包括具有如下结构的基团



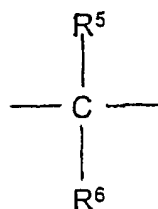
其中

每个  $A^1$  和  $A^2$  是亚芳基, 例如含有 6-10 个环碳原子的二价碳环芳基, 其

中氟亚磷酸酯(I)的每个酯氧原子与 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 的环碳原子相连接;

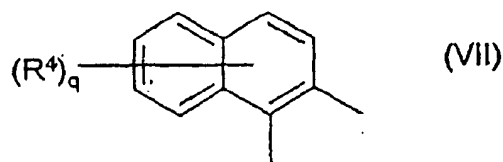
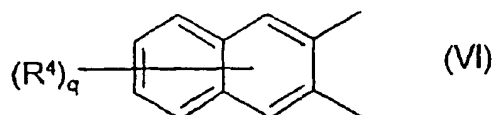
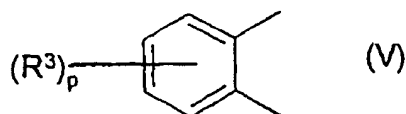
X 是(i) 直接位于 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 的环碳原子之间的化学键;

或(ii) 氧原子、具有-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-结构的基团, 其中 y 是 2-4, 或者具有如下结构的基团



其中 R<sup>5</sup> 是氢、烷基或芳基, 例如式(II)、(III)和(IV)所示的芳基, R<sup>6</sup> 是氢或烷基。基团-C(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)-的总碳原子数目通常不超过 20, 优选为 1-8 个碳原子。通常, 当 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 一起代表二价亚烃基时, 该亚磷酸酯的酯氧原子也就是式(I)中所示的氧原子被含有至少 3 个碳原子的碳链隔开。

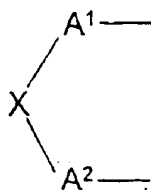
每个 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 代表的亚芳基实例包括具有下式的二价基团:



其中 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 可以代表一个或多个独立选自下面的取代基: 烷基、烷氧基、卤素、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧羰基、烷酰氧基、磺酸、磺酸盐等。这类烷基、烷氧基、烷酰基、烷氧羰基、和烷酰氧基中的烷基部分通常含有至多 8 个碳原子。尽管 P 可以是

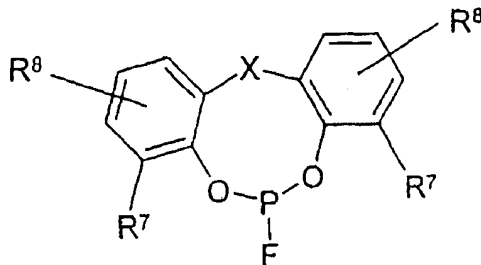
0-4, q 可以是 0-6, 但是每个 p 和 q 的数值通常不超过 2。R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 优选代表低级烷基, 即含有至多 4 个碳原子的直链或支链烷基, 且 p 和 q 各自代表 0、1 或 2。

例如具有最高稳定性的氟亚磷酸酯是那些其中酯氧原子直接和碳环、芳基的环碳原子结合, 例如由式(II)-(VII)中任一结构所代表的芳基或亚芳基上的环碳原子相连的氟亚磷酸酯。当 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自独立代表芳基例如苯基时, 进一步优选位于与氟亚磷酸酯酯氧原子相连的环碳原子邻位的一个或两个环碳原子被烷基取代, 特别是支链烷基例如异丙基、叔丁基、叔辛基等。类似地, 当 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 一起代表具有下式的基团时

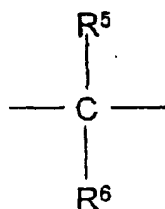


位于与氟亚磷酸酯酯氧原子相连的环碳原子邻位的亚芳基 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 被烷基取代, 优选支链烷基例如异丙基、叔丁基、叔辛基等。

最优的氟亚磷酸酯具有如下结构:



其中每个 R<sup>7</sup> 是含有 3-8 个碳原子的烷基; 每个 R<sup>8</sup> 是氢、具有 1-8 个碳原子的烷基或者具有 1-8 个碳原子的烷氧基; X 是(i) 直接位于每个与 X 相连的亚苯基的环碳原子之间的化学键; 或(ii) 具有下式的基团



其中每个 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 是氢或具有 1-8 个碳原子的烷基。

式(I)的氟亚磷酸酯可以通过已经公开的方法或其类似手段制备得到。参见例如 Riesel 等人, *J. Z. Anorg. Allg. Chem.*, 603, 145 (1991)、Tulloch 等人, *J. Org. Chem.*, 25, 2016 (1960)、White 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7125 (1970)以及 Mayer 等人, *Z. Naturforsch., Bi. Chem. Sci.*, 48, 659 (1993)和美国专利 4,912,155 中描述的方法。氟亚磷酸酯化合物的有机部分,也就是由  $R^1$  和  $R^2$  代表的残基可以由手性或光学活性化合物衍生得到。由手性乙二醇或苯酚衍生而来的氟亚磷酸酯配体将得到手性配体。

本发明的催化剂体系同时含有一种或多种选自 VIII 族金属和铈的过渡金属以及一种或多种如上所述的氟亚磷酸酯化合物。过渡金属可以以各种金属化合物例如过渡金属的羧酸盐形式提供。可用作活性催化剂中铈源的铈化合物包括羧酸的铈 II 或铈 III 盐,其实例包括四乙酸二铈盐二水合物、醋酸铈(II)、异丁酸铈(III)、2-乙基己酸铈(II)、苯甲酸铈(II)和辛酸铈(II)。另外,铈羰基类例如  $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$  和乙酰丙酮二羰基铈(I)也是合适的铈源。此外,当配合物中的膦部分很容易被本发明的氟亚磷酸酯配体替代时,还可以使用铈有机膦配合物例如三(三苯基膦)铈羰基氢化物。不太适宜的铈源是强无机酸的铈盐,例如盐酸盐、溴酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐等。

氟亚磷酸酯配体的克摩尔数与过渡金属的克原子数的比例可以在较宽范围内变化,例如氟亚磷酸酯配体克摩尔数:过渡金属克原子数的比例为 1:1 至 200:1。对于含铈催化剂体系来说,氟亚磷酸酯克摩尔数:铈克原子数的比例优选为 1:1 至 70:1,尤其优选为 1:1 至到 50:1。

减少氟化物的添加剂可以是任意一种能够降低方法中氟化物含量而同时不会对含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂活性产生不利影响的物质。添加剂可以按照足以将氟化物含量降低至所需任意程度的任意量使用。而且,添加剂可以以任意方式引入至该方法的反应混合物中。适宜用作减少反应混合物中氟化物的添加剂的物质实例有钙、钠、镁、铝、锌、银、锂、钾、铜、镉、钡、和/或硅的氧化物、羧酸盐、氢氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、磷酸盐、柠檬酸盐、硼酸盐和/或抗坏血酸盐。羧酸盐的实例是由含有 1-20 个碳原子的羧酸得到的,例如甲酸、丙酸、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、十二烷基酸、十四烷基酸、十六烷基酸、硬脂酸或者二十烷基酸。其它适合用作添加剂的还有混合盐例如碳酸镁铝(又名滑石和水滑石);分子筛;离子交换树脂;薄膜。更优选地,该减少氟

化物的添加剂是钙盐例如硬脂酸钙或乙酸钙、或者镁盐例如硬脂酸镁等。在反应中还可以使用这些添加剂的混合物

参照下面的实施例可以更容易地理解本发明。当然，一旦本发明被完全公开，本发明很多的其它形式对于本领域技术人员而言将是显而易见的，因此应该理解这些实施例仅仅是为了示例的目的而列举的，并不意味着以任何方式构成对本发明范围的限制。

### 实施例

在下面的实施例中，按照下面的方法测量氟化物的浓度。

#### 分析氟化物浓度的方法

下面所描述的方法是对 Orion 氟化物复合电极模型#96-09 手册中所述方法的改进。本方法使用被称作 TISAB II 的缓冲液。TISAB 表示总离子强度缓冲液，它被用来提供恒定的本底离子强度、分解氟化物、以及调节溶液 pH。

测量样品中所含氢氟酸的浓度是通过将样品和等量的 TISAB II 缓冲液 (Orion # 940909, 氟化物选择电极的推荐缓冲液) 摇匀，然后分离出缓冲液部分。向缓冲液部分中加入等量的蒸馏水，用连接有 Metrohm 751 GPD Titrino 滴定仪的 Orion (# 96-09) 氟化物离子选择电极测量氟化物浓度。测量单位是毫伏，通过使用校准图表将其转化为百万分之一 (ppm)。

在下面的实施例中，含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂被用于使丙烯加氢甲酰化形成丁醛。加氢甲酰化反应在有或没有用于降低氟化物含量的反应混合物添加剂的条件下进行。加氢甲酰化反应在除去水蒸气的反应器中进行，该反应器由垂直排列的具有 2.5 厘米内径、长度为 1.2 米的不锈钢管组成。反应器具有焊接在靠近作为气态反应物进口的反应器底部侧面上的过滤元件。反应器含有与反应器轴向排列在其中心的热电偶套管用于测量加氢甲酰化反应混合物的温度。反应器底部具有交叉的高压管道线路。一条交叉线路可以加入非气态反应物例如 1-辛烯或补给溶剂，另一线路通向差压(D/P)单元的高压线路，差压单元用来测量反应器中的催化剂浓度，底部管道用于排除反应结束时的催化剂溶液。

在除去水蒸气进行丙烯的加氢甲酰化反应中，将加氢甲酰化的反应混合物或者含有催化剂的溶液在一定压力下和引入的丙烯反应物、氢气和一氧化碳以及任意一种惰性进料例如氮气一起进行喷射。当催化剂溶液中生成丁醛时，丁

醛与未反应的反应气体作为蒸气通过侧门从反应器顶部逸出。逸出的蒸气在高压分离器中冷却，在那里丁醛产物与未反应的丙烯一起冷凝。未冷凝的气体通过压力调节阀降压至大气压下。这些气体通过一系列的干冰收集器，在那里收集得到所有的其它醛产物。将来自高压分离器中的产物与来自干冰收集器中的产物混合，随后通过标准气/液相色谱(GLC)技术称重并分析，得到其净重与丁醛产物的正/异异构体比例。

反应器的气态进料通过双汽缸歧管与高压调节器进料入反应器中。氢气通过市场上可买到的 Deoxo® (注册商标为 Engelhard Inc.)催化床除去所有的氧气杂质，并通过流量控制器 D/P 单元和控制阀。一氧化碳通过类似的加热至 125 °C 的 Deoxo® 床、羰基铁除去床(如美国专利 4,608,239 所述)。氮可以作为惰性气体加入至混合物。如果加入的话，氮要计量，并在氢气 Deoxo® 床之前与进料氢气混合。丙烯从用氢气加压的进料箱中进料入反应器。丙烯进料速率通过液体质量流量计控制。进料箱中物料含量降低的速率也通过该流量计测量。全部气体与丙烯都要通过预热器以保证液态丙烯汽化。

#### 实施例 1(对照)

在氮气下，使用 0.0375 克二羰基丙酮基乙酸铑(又名二羰基铑酸, 15 毫克 Rh)、2.12 克 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基-苯基)氟亚磷酸酯(4.37 毫摩尔, [L]/[Rh] = 30)、以及 190 毫升邻苯二甲酸二辛基酯制备得到催化剂溶液。将其在氩气氛下进料至反应器中，反应器密封。用氢气、一氧化碳与氮气将反应器加压到 260 psig (18.9 巴)，并加热到 145 °C。然后开始丙烯的进料，调节其进料速率使达到下述在标准温度和压力(STP)下以升/分钟为单位记录的速率：氢气 = 3.70 升/分钟 STP；一氧化碳 = 3.70 升/分钟 STP；氮气 = 1.12 升/分钟 STP 以及丙烯 = 2.08 升/分钟 STP。以绝对压力计算，这相当于向反应器中进料入下述的分压：氢气 = 96 (6.6 巴)；一氧化碳 = 96 (6.6 巴)；氮气 = 29 (2.0 巴)；以及丙烯 = 54 绝对压力(3.7 巴)。

反应在上述条件下进行 5 小时。最后三小时的丁醛生成速率平均是 68.0 g/小时，其催化活性是 4.45 千克丁醛/铑一小时克。产物的正:异比率是 2.05/1。

在反应期间每隔 1 小时测量一次醛产物中的氟化物浓度。每小时测得的氟化物在醛中的含量分别为：0.26 ppm、0.8 ppm、1.7 ppm、1.8 ppm、和 2.1 ppm。

#### 实施例 2

在氮气下, 使用 0.0375 克二羰基丙酮基乙酸铑(15 毫克 Rh)、2.12 克 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基-苯基)氟亚磷酸酯(4.37 毫摩尔,  $[L]/[Rh] = 30$ )、0.06 克作为减少氟化物的添加剂的硬脂酸钙以及 190 毫升邻苯二甲酸二辛基酯制备得到催化剂溶液。将其在氩气氛下进料至反应器中, 反应器密封。用氢气、一氧化碳与氮气将反应器加压到 260 psig (18.9 巴), 并加热到 145°C。然后开始丙烯的进料, 调节其进料速率使达到下述在标准温度和压力(STP)下以升/分钟为单位记录的速率: 氢气 = 3.70 升/分钟 STP; 一氧化碳 = 3.70 升/分钟 STP; 氮气 = 1.12 升/分钟 STP 以及丙烯 = 2.08 升/分钟 STP。以绝对压力计算, 这相当于向反应器中进料入下述的分压: 氢气 = 96 (6.6 巴); 一氧化碳 = 96 (6.6 巴); 氮气 = 29 (2.0 巴); 以及丙烯 = 54 绝对压力(3.7 巴)。

反应在上述条件下进行 5 小时。最后三小时的丁醛生成速率平均是 68.0 g/小时, 其催化活性是 3.92 千克丁醛/铑一小时克。产物的正:异比率是 2.02/1。

在反应期间每隔 1 小时测量一次醛产物中的氟化物浓度。每小时测得的氟化物在醛中的含量分别为: 0.26 ppm、0.11 ppm、0.08 ppm、0.075 ppm、和 0.045 ppm。

### 实施例 3 (对照)

在氮气下, 使用 0.0375 克二羰基丙酮基乙酸铑(15 毫克 Rh)、1.06 克 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基-苯基)氟亚磷酸酯(2.18 毫摩尔,  $[L]/[Rh] = 15$ )、以及 190 毫升二辛基邻苯二甲酸盐制备得到催化剂溶液。将其在氩气氛下进料至反应器中, 反应器密封。用氢气、一氧化碳与氮气将反应器加压到 260 psig (18.9 巴), 并加热到 115°C。然后开始丙烯的进料, 调节其进料速率使达到下述在标准温度和压力(STP)下以升/分钟为单位记录的速率: 氢气 = 3.70 升/分钟 STP; 一氧化碳 = 3.70 升/分钟 STP; 氮气 = 1.12 升/分钟 STP 以及丙烯 = 2.08 升/分钟 STP。以绝对压力计算, 这相当于向反应器中进料入下述的分压: 氢气 = 96 (6.6 巴); 一氧化碳 = 96 (6.6 巴); 氮气 = 29 (2.0 巴); 以及丙烯 = 54 绝对压力(3.7 巴)。

反应在上述条件下进行 5 小时。最后三小时的丁醛生成速率平均是 98.13 g/小时, 其催化活性是 6.45 千克丁醛/铑一小时克。产物的正:异比率是 2.68/1。

在反应期间每隔 1 小时测量一次醛产物中的氟化物浓度。每小时测得的氟化物在醛中的含量分别为: 1.7 ppm、0.16 ppm、0.49 ppm、0.18 ppm、和 0.19 ppm。

### 实施例 4

在氮气下, 使用 0.0375 克二羰基丙酮基乙酸铑(15 毫克 Rh)、1.06 克 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基-苯基)氟亚磷酸酯(2.18 毫摩尔, [L]/[Rh] = 15)、0.06 克作为减少氟化物的添加剂的醋酸钙以及 190 毫升二辛基邻苯二甲酸盐制备得到催化剂溶液。将其在氩气氛下进料至反应器中, 反应器密封。用氢气、一氧化碳与氮气将反应器加压到 260 psig (18.9 巴), 并加热到 115°C。然后开始丙烯的进料, 调节其进料速率使达到下述在标准温度和压力(STP)下以升/分钟为单位记录的速率: 氢气 = 3.70 升/分钟 STP; 一氧化碳 = 3.70 升/分钟 STP; 氮气 = 1.12 升/分钟 STP 以及丙烯 = 2.08 升/分钟 STP。以绝对压力计算, 这相当于向反应器中进料入下述的分压: 氢气 = 96 (6.6 巴); 一氧化碳 = 96 (6.6 巴); 氮气 = 29 (2.0 巴); 以及丙烯 = 54 绝对压力(3.7 巴)。

反应在上述条件下进行 5 小时。最后三小时的丁醛生成速率平均是 83.7 g/小时, 其催化活性是 5.33 千克丁醛/铑一小时克。产物的正:异比率是 2.58/1。

在反应期间每隔 1 小时测量一次醛产物中的氟化物浓度。每小时测得的氟化物在醛中的含量分别为: 0.12 ppm、0.035 ppm、0.025 ppm、0.024 ppm、和 0.018 ppm。

#### 实施例 5

在氮气下, 使用 0.0375 克二羰基丙酮基乙酸铑(15 毫克 Rh)、1.06 克 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基-苯基)氟亚磷酸酯(2.18 毫摩尔, [L]/[Rh] = 15)、0.06 克作为减少氟化物的添加剂的硬脂酸钙以及 190 毫升二辛基邻苯二甲酸盐制备得到催化剂溶液。将其在氩气氛下进料至反应器中, 反应器密封。用氢气、一氧化碳与氮气将反应器加压到 260 psig (18.9 巴), 并加热到 115°C。然后开始丙烯的进料, 调节其进料速率使达到下述在标准温度和压力(STP)下以升/分钟为单位记录的速率: 氢气 = 3.70 升/分钟 STP; 一氧化碳 = 3.70 升/分钟 STP; 氮气 = 1.12 升/分钟 STP 以及丙烯 = 2.08 升/分钟 STP。以绝对压力计算, 这相当于向反应器中进料入下述的分压: 氢气 = 96 (6.6 巴); 一氧化碳 = 96 (6.6 巴); 氮气 = 29 (2.0 巴); 以及丙烯 = 54 绝对压力(3.7 巴)。

反应在上述条件下进行 5 小时。最后三小时的丁醛生成速率平均是 99.5 g/小时, 其催化活性是 6.36 千克丁醛/铑一小时克。产物的正:异比率是 2.59/1。

在反应期间每隔 1 小时测量一次醛产物中的氟化物浓度。每小时测得的氟化物在醛中的含量分别为: 0.014 ppm、0.012 ppm、0.004 ppm、0.0018 ppm、

和 0.006 ppm。

### 实施例 6

在氮气下，使用 0.0375 克二羰基丙酮基乙酸铑(15 毫克 Rh)、1.06 克 2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基-苯基)氟亚磷酸酯(2.18 毫摩尔, [L]/[Rh] = 15)、0.06 克作为减少氟化物的添加剂的硬脂酸镁以及 190 毫升邻苯二甲酸二辛基酯制备得到催化剂溶液。将其在氩气氛下进料至反应器中，反应器密封。用氢气、一氧化碳与氮气将反应器加压到 260 psig (18.9 巴)，并加热到 115°C。然后开始丙烯的进料，调节其进料速率使达到下述在标准温度和压力(STP)下以升/分钟为单位记录的速率：氢气 = 3.70 升/分钟 STP；一氧化碳 = 3.70 升/分钟 STP；氮气 = 1.12 升/分钟 STP 以及丙烯 = 2.08 升/分钟 STP。以绝对压力计算，这相当于向反应器中进料入下述的分压：氢气 = 96 (6.6 巴)；一氧化碳 = 96 (6.6 巴)；氮气 = 29 (2.0 巴)；以及丙烯 = 54 绝对压力(3.7 巴)。

反应在上述条件下进行 5 小时。最后三小时的丁醛生成速率平均是 83.4 g/小时，其催化活性是 5.36 千克丁醛/铑一小时克。产物的正:异比率是 2.52/1。

在反应期间每隔 1 小时测量一次醛产物中的氟化物浓度。每小时测得的氟化物在醛中的含量分别为：0.013 ppm、0.013 ppm、0.012 ppm、0.0012 ppm、和 0.01 ppm。

以上实施例证明，本发明成功地降低了在使用包含氟亚磷酸酯的过渡金属催化剂的反应中的氟化物含量。

尽管已经参照具体实施方案对本发明进行了描述，但是显然对于本领域技术人员而言，对本发明进行各种其它的变型将是显而易见的。权利要求书以及本发明通常应该理解为包括所有这些具有显而易见性的形式和变型，只要其落入了本发明的真正主旨和范围内。