[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 23/89
B01J 37/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98806566.5

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140346C

[22] 申请日 1998.5.5 [21] 申请号 98806566.5
[30] 优先权
[32] 1997. 5. 5 [33] US [31] 08/841，888
[86] 国际申请 PCT/US98/03189 1998.5.5
[87] 国际公布 WO98/50150 英 1998.11.12
[85] 进入国家阶段日期 1999.12.24
[71] 专利权人 孟山都技术有限公司
地址 美国密苏里州
[72] 发明人 J·R·埃布纳 T·S·弗兰茨克
审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴玉和 温宏艳

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制备羧酸盐的方法以及用于该方法的催化剂

[57] 摘要

用于制备羧酸盐的担载的催化剂，该催化剂含有抗碱载体，选自锇、铱和铑的许多金属颗粒，以及选自铜、钴、镍和镉或它们混合物的具有催化活性金属的敷镀物。

ISSN1008-4274

1. 用于制备羧酸盐的担载的催化剂，所述催化剂含有：

（a）40－98.95%重量的抗碱载体，其选自碳、活性炭、氧化锆和氧化钛；

（b）0.05－10%重量的选自锇、铱和铑的固着金属颗粒，其分散并部分嵌入在所述载体上，所述金属颗粒的未嵌入部分具有未嵌入的表面，该表面为元素状态；以及

（c）1－50%重量的选自铜、钴、镍、镉和它们混合物的具有催化活性的金属敷镀物，所述具有催化活性的金属为元素状态，所述敷镀物是沉积并覆盖在上述金属颗粒的至少部分未嵌入的表面，该涂层具有催化活性的外表面。

2. 权利要求 1 所述的催化剂，其中具有催化活性的金属是铜。

3. 权利要求 1 所述的催化剂，其中一些具有催化活性的金属颗粒嵌在载体上。

4. 权利要求 2 所述的催化剂，其中抗碱载体是碳载体。

5. 权利要求 4 所述的催化剂，其中所述催化剂为具有催化活性的粉末形式。

6. 权利要求 4 所述的催化剂，其中一些离散的铜颗粒嵌入在载体中。

7. 权利要求 1 所述担载的催化剂，其中固着金属颗粒占担载的催化剂重量的约 0.1～5％。

8. 权利要求 1 所述担载的催化剂，其中具有催化活性的金属与固着金属颗粒的 XPS 表面原子比例为大于 2.0。

9. 权利要求 1 所述担载的催化剂，其中具有催化活性的金属与固着金属颗粒的 XPS 表面原子比例大于相应的体相原子比。

10. 权利要求 1 所述担载的催化剂，其中具有催化活性金属的平均晶粒大小为小于约 500Å。

11. 权利要求 4 所述担载的催化剂，其中铜的平均晶粒大小为小于约 300Å。

12. 权利要求 1 所述担载的催化剂，其中敷镀物限定为一层，并且该层的厚度为约 0.3～500 纳米。

13. 权利要求 1 所述担载的催化剂，其中敷镀物限定为一层，并且该层的厚度为约 1～5 纳米。

14. 权利要求 1 所述担载的催化剂，其中所述具有催化活性的外表面没有固着金属颗粒与具有催化活性金属形成的合金。

15. 权利要求 4 所述担载的催化剂，其中所述具有催化活性的外表面没有金属与具有催化活性金属形成的合金。

16. 权利要求 1 所述的担载的催化剂，该催化剂基本上由所述抗碱载体、所述固着金属颗粒、所述具有催化活性金属组成。

制备羧酸盐的方法以及用于该方法的催化剂

发明背景

本发明涉及羧酸盐制备的方法，更具体地说，本发明涉及在新的催化剂存在下通过伯醇与氢氧化物碱反应制备羧酸盐的方法。本发明还涉及该催化剂及其组合物的制备方法。

羧酸盐可用于不同的方面。所述盐可以中和得到相应的酸，该酸在许多方面（如药物、农药化学、杀虫剂等或其前体用的原料）是有用的。许多所述羧酸在商业上是可以大量买得到的。

美国专利 4,782,183（Goto 等）公开了制备氨基羧酸盐的方法，该方法包括在阮内铜催化剂或负载在氧化锆上的铜催化剂存在下使氨基醇与碱金属氢氧化物反应。

美国专利 4,810,426（Fields 等）公开了制备 N－膦酰基甲基甘氨酸的方法：在铜催化剂存在下用过量的碱性水溶液氧化 N－膦酰基甲基乙醇胺或其环状内酯，然后在 200℃－300℃加热，生成的盐用酸中和，得到所需要的 N－膦酰基甲基甘氨酸.

美国专利 5,292,936（Franczyk）公开了制备氨基羧酸盐改进的方法。按照该方法，在有效量的阮内铜催化剂存在下使氨基醇的水溶液与碱金属氢氧化物反应，有效量的阮内铜催化剂为每 10^6 份所选元素（系选自铬、钛、铌、钽、锆、钒、钼、锰、钨、钴、镍及它们的混合物）有约 50－10,000 份。

通过先有技术方法，应用铜催化剂甚至阮内铜催化剂转变醇为羧酸盐，虽然得到了满意的结果，但是按照本发明技术现已发现，与其他的铜催化剂（包括阮内铜催化剂）相比，本发明新的催化剂可以在较短的时间内使醇转变为羧酸盐，结果当所述反应用于工业规模生产时就产生了明显的资金节省和操作费用节省.

由 Hsin-Fu Chang 等撰写的论文“Dependence of Selectivity on the Preparation Method of Copper/-Alumina Catalysts in the Dehydrogenation of Cyclohexanol”（Applied Catalysis A: General, 103（1993）233－242）叙述了在 11 种铜/铝催化剂制备中的铜无电敷镀

方法沉淀法和浸渍法。研究了该制备方法对环己醇脱氢反应的影响。结果表面，当载荷的铜增加到某一限度时脱氢作用增加，载荷的铜进一步增加则脱氢作用降低。

发明概述

本发明提供了新的和有用的制备羧酸盐的方法，该方法包括在混悬于水中并含有抗氢氧化物载体的有效量催化剂存在下，使伯醇在水存在下与强碱氢氧化物（如碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、四烷基氢氧化铵等）反应，根据催化剂的总重量，抗氢氧化物载体含有占约0.05%～10％选自镍、铱、铑以及它们混合物的十分细的固着金属。该固着的金属沉积或嵌入载体上，根据所述催化剂的总重量，使占约1％～50％重量的选自元素状态的铜、钴、镍、镉以及它们的混合物无电敷镀在至少一些固着的金属颗粒上。应该明白，这里所用的术语“无电敷镀”意指在没有应用外部电源的情况下，在合适底物上镀沉积金属的化学沉积法。

本发明还涉及用于制备羧酸盐的催化剂，该催化剂含有抗氢氧化物的载体如碳，最好为活性碳，根据所述催化剂的总重量，抗氢氧化物载体含有占约0.05％～10％选自金属镍、铱、铑以及它们混合物的颗粒形式固着的金属，它们沉积或嵌入在载体上，并且根据所述催化剂的总重量，使占约1％～50％重量的选自元素铜、钴、镍、镉以及它们的混合物无电敷镀在至少一些固着金属颗粒上。所述催化剂可以按下法制备，所述方法包括根据所述催化剂的总重量使占约1％～50％重量的选自铜、钴、镍、镉以及它们混合物的元素沉积在含约0.05％～10％重量的选自镍、铱、铑以及它们混合物的固着金属的抗氢氧化物载体上。

本发明还提供了通过无电敷镀元素铜、钴、镍、镉以及它们的混合物制备新的和有用的催化剂的方法。该方法包括以下步骤：在水中将上述敷镀金属的水溶性的离子源、合适的配位剂和承载固着金属嵌入颗粒的抗碱性载体混合在一起，然后慢慢地将还原剂加入，得到的混合物中以还原上述离子为元素形式，结果由还原反应得到的金属就无电敷镀在至少一些固着金属未嵌入的表面。

附图说明

在附图中图1为本发明新催化剂的横断面。附注数字1代表抗碱载

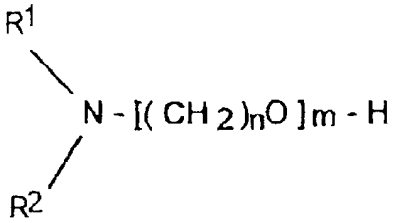
体，固着金属颗粒 2 部分地嵌入在该载体上。固着金属未嵌入的表面用具有催化活性的元素状态的非贵重金属 3 无电敷镀。在图 2 中数字 2 表示未无电敷镀的固着金属的一个颗粒。数字 4 表示沉积在载体上但未敷镀在固着金属上的非贵金属颗粒。

发明详述

在本发明方法中用作为起始原料的伯醇可以是一羟基或多羟基的脂族、环状或芳族化合物，它与强碱反应生成羧酸盐。该醇与生成的羧酸盐必须在强碱溶液中是稳定的，并且该醇至少是稍微水可溶性的。

合适的一羟基伯醇包括可以为有支链的、直链的脂族醇或环状和芳族醇，例如苄基醇，并且它们可以由各种非位阻基团取代，条件是在转变所述醇为酸的温度和压力下该取代基团不会有害地与强碱、抗氢氧化物载体或催化剂反应。合适的脂族醇包括乙醇、丙醇、丁醇、戊醇等。

以下式表示的氨基醇也用作为本发明方法的起始原料，

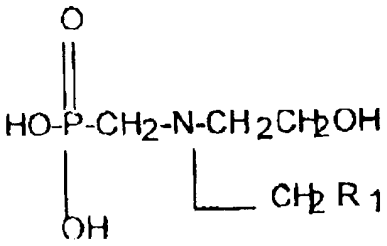


其中 n 为整数 2 ~ 10 或 10 以上， m 至少为 1，并且可以大到 50 或 50 以上。当 R^1 和 R^2 均为氢并且 n 为 2 时，该氨基醇为单乙醇胺。当 R^1 和 R^2 中一个为 $-CH_2-CH_2OH$ 或 $-CH_2COOH$，并且另一 R 基团为氢并且 n 为 2 时，从该氨基醇得到的产物应为亚氨基二乙酸盐。当 R^1 和 R^2 均为 $-CH_2CH_2OH$ 或 $-CH_2COOH$ 时，由该氨基醇得到的产物应为次氨基三乙酸盐。具体的氨基醇包括例如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N－甲基乙醇胺、N－乙基乙醇胺、N－异丙基乙醇胺、N－丁基乙醇胺、N－壬基乙醇胺、N－（2－氨基乙基）乙醇胺、N－（3－氨基丙基）乙醇胺、N,N－二甲基乙醇胺、N,N－二乙基乙醇胺、N,N－二丁基乙醇胺、N－甲基二乙醇胺、N－乙基二乙醇胺、N－丙基二乙醇胺、N－丁基二乙醇胺、N－甲基－N－（3－氨基丙基）乙醇胺和 3－氨基丙醇。

在上式中， R^1 和/或 R^2 还可以为具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基，例如

甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基等。通过实施本发明，则提供了带有上述烷基的相应氨基酸，它们可用于许多方面。R^1 或 R^2 也可以为膦酰基甲基基团，这样，起始的氨基酸可以为 N－膦酰基甲基乙醇胺，并且生成的氨基酸盐可以为 N－膦酰基甲基甘氨酸盐。当 R^1 或 R^2 中一个为膦酰基甲基，另一个为 CH_2CH_2OH 时，生成的氨基酸盐为 N－膦酰基甲基亚氨基二乙酸盐，经本技术领域已知的多种方法可以将其转变为 N－膦酰基甲基甘氨酸。当 R^1 或 R^2 中之一为膦酰基甲基，另一个为低级烷基基团时，生成的氨基酸盐为 N－烷基－N－膦酰基甲基甘氨酸盐，经美国专利 5,068,404（Miller 和 Balthazor）方法可以将其转变为 N－膦酰基甲基甘氨酸。

本发明的另一方面是本发明催化剂的应用，其中使具有下式的氨基醇化合物脱氢为相应的羧酸盐，



其中 R_1 为 C_4～C_7 芳基，优选苯基，生成的羧酸盐为 N－膦酰基甲基甘氨酸的碱金属盐。

根据起始醇的用量，用于使所述醇转变为相应酸的催化剂的用量占约 1 %～70 % 重量，优选 1 %～40 % 重量。已经发现，与常用的阮内铜催化剂相比，本发明的催化剂一般来讲可以重复地用于所述反应更长的时间。

适用于本发明方法的氢氧化物碱包括碱土金属氢氧化物如氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡等。所述氢氧化物碱还可以是四烷基氢氧化铵，其中各个烷基可以有直到5（包括 5）个碳原子，如四甲基氢氧化铵、二甲基二丙基氢氧化铵、三丁基乙基氢氧化铵等，或其他的有机强碱如胍。但是优选碱金属氢氧化物。用于本发明方法合适的碱金属氢氧化物包括氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷和氢氧化铯。由于氢氧化钠和氢氧化钾容易得到并易掌握，因此优选它们，尤其优选氢氧化钠。相

对于反应中应用的醇的羟基，应用氢氧化物碱的量为 1.0～2.0 当量范围内的等效量，它们在氨基醇起始原料的任一酸官能团中和/或任一酯官能团水解之后确定。该氢氧化物可以为片状、粉状、小丸状或为水溶液。

在本发明方法中，仅需在本发明催化剂存在下于约 70℃～250℃，优选约 100℃～190℃，最好在约 140℃～180℃，使所述醇与碱金属氢氧化物在反应容器中接触。在温度高于约 220℃，催化剂通常开始失去一些选择性。在温度低于约 50℃，可以得到满意的结果，但反应进行得非常慢。对于在以上所述温度下进行的反应，高于大气压的压力是正常的，但未必是必需的。然而，反应压力要求尽可能地低，以便获得适当高的反应速度。一般来讲，需要超过进行液态反应的最低压力，反应压力优选约 1.96×10^5 帕～约 2.94×10^6 帕，最好为约 4.90×10^5～1.96×10^6 帕。所述醇转变为相应羧酸盐的过程中释放出氢，小心地使氢从加压反应容器中排出。对排氢气口进行监测以便确定反应的速度和完成的情况。

如本技术领域所熟知，金属无电敷镀是不应用外部电流，而是应用可沉积的水可溶金属盐的水敷镀浴或水沉积溶液。优选的金属是铜，它可作为水可溶性盐，例如硫酸铜等存在于敷镀浴中。在所述浴中其他常用的成分包括还原剂、碱性氢氧化物、配位剂或螯合剂以及任选的其他配方添加剂如稳定剂、表面活性剂、增亮剂和湿润剂等。

应用的具体敷镀浴组合物的选择是基于本技术领域中熟知的几个因素。

使铜沉积优选的还原剂为甲醛或可还原为 $XCOO^-$ 离子的其他物质，这里 X 为氢（甲醛）和 CH_3（乙醛）。对于镍的无电还原，合适的还原剂包括次磷酸钠、硼氢化钠、二甲胺甲硼烷（DMAB）和肼。

合适的螯合剂或配位剂包括罗谢尔盐（四水合酒石酸钾钠）、乙二胺四乙酸（EDTA）、N－羟基乙基乙二胺三乙酸（HEEDTA）、次氮基三乙酸（NTA）、N,N,N′,N′－四（2－羟基丙基）乙二胺（乙二胺螯合剂）或保证使金属离子适当地溶于无电金属浴中的其他物质。

被敷镀的固着金属的颗粒嵌入在抗碱载体的表面以形成一底物。为了使螯合的金属最好地沉积在固着金属上，并且往往作为单体状态的金属颗粒沉积在底物上，需要使底

物在合适选择的压力、温度和时间条件下接触。合适的温度范围是从沉积溶液的凝固点～回流温度。选择金属敷镀的厚度，以便得到一催化剂的表面。一般来讲，敷镀的固着金属颗粒上沉积的碱金属的厚度为约0.3～500纳米，优选1～5纳米。

在无电敷镀浴中还可以应用表面活性剂。合适的表面活性剂为能够降低液体表面张力或降低液体与固体之间界面张力的物质。合适的物质具有水可溶（亲水）部分与有机（疏水）部分相连的一般特征，表面活性剂还包括去污剂和乳化剂。

由于转化所述醇为相应羧酸盐的反应是在强碱性溶液中进行的，因此在催化剂中应用抗氢氧化物载体是必需的。合适的载体包括二氧化钛、氧化锆和碳。其中优选碳。活性炭更好。

沉积在抗氢氧化物载体上颗粒状的固着金属系选自锇、铱、铑或它们的混合物。其中目前铱是优选的。根据催化剂的总重量，沉积在抗氢氧化物载体上固着金属的量可以在约0.05～10％重量之间变化。如果低于约0.05％重量的固着金属沉积在抗氢氧化物载体上，那么就没有足够的固着金属与铜、钴、镍和/或镉结合，以至于不能提供用于许多反应满意的催化剂。另一方面，按催化剂的总重量，如果沉积在载体上的固着金属超过约10％重量，那么敷镀金属的结晶体积就会增加。敷镀的元素状金属结晶体积越大，往往会导致催化剂还原。根据催化剂的总重量，优选应用占约0.1～5％重量的固着金属。

含有合适固着金属的适合的抗氢氧化物载体商业上是可以买得到的。

本发明的催化剂按下法制备：根据催化剂的总重量，使占约1～50％重量的选自铜、钴、镍、镉元素以及它们的混合物沉积在抗氢氧化物载体上，其中的抗氢氧化物载体具有占约0.05～10％重量的优先选自锇、铱、铑以及它们混合物的固着金属。沉积的元素（即铜、钴、镍和/或镉）的量应足以敷镀至少一些嵌入的颗粒。除了敷镀的颗粒之外，有至少一些敷镀金属颗粒嵌入在载体上而没有沉积在固着的金属上。

X－射线光电子光谱法（XPS）为可用于测定在催化剂中已沉积的表面原子相对浓度的技术。应用该项技术可以优选发现本发明催化剂中在固着金属上沉积的金属表面原子比例为大于2.0，表面原子比例更好为

大于相应的体相原子比（bulk atomic ratio）。

许多技术可以用于使固着金属沉积在抗碱底物上，并使铜、钴、镍和/或镉沉积在该固着金属上。但是优选应用金属无电沉积。以上所述金属无电沉积是指在没有应用外部电源的情况下在合适底物上使沉积金属敷镀的化学沉积法。

关于使固着金属沉积在底物上的方法，固着金属颗粒的大小是重要的特性，因为它的大小影响将要沉积的铜、钴、镍和/或镉的晶粒大小。铜、钴、镍、镉或它们混合物的平均晶粒大小应小于约500Å。在铜的情况下，平均晶粒大小最好为小于约300Å。虽然本申请人不希望受任何具体的理论束缚，但是据信为了获得高的反应收率，固着金属的均匀分布是最重要的，但是对于获得快速的反应速率它不是必需的。此外，据信具有小的、还原性能良好的、高度分散的固着金属颗粒是重要的。

实际上，将含有固着金属的底物加入水中并使其变成泥浆状。然后制备敷镀溶液（例如铜敷镀溶液），其方法如下：通过以合适的比例混合敷镀溶液；同时在开口容器中将泥浆状底物与水于约0℃～30℃或更高的温度下进行温和的搅拌。将含有配位剂和还原剂的敷镀溶液以小量递增的方式加入泥浆状物中，每次加入后监测pH值。在适当的时间间隔之后再缓慢向浆状物中加入另一递增量敷镀液。所加入的敷镀溶液量取决于固着金属上催化剂所需要催化元素的重量百分比。当完成了催化元素的沉积时，得到基本上无色的滤液。

在本发明一个具体实例中生成的水溶液含有以下有效成分：

硫酸铜	4.0 g/L
甲醛	6.0 g/L
氢氧化钠	9.0 g/L
过量的EDTA螯合剂	0.06摩尔

然后，将最终得到的催化剂过滤并用蒸馏水洗涤。过滤最好在訊性气体（如氮气）下进行，以避免催化剂与空气接触。洗涤催化剂以除去未反应的组分如百万分之几的杂质和未反应的还原剂如甲醛。现已发现，通常约有0.5～1.5％重量的碱金属留在催化剂上，它们通常是不会有害的。催化剂应以避免暴露于氧中的方式贮存，最好贮存在水中。

本发明以下述实施例详细说明，但本发明不受它们的限制。

如以上所述，制备本发明催化剂优选的方法包括：第一步，搅拌并在水中将水可溶性金属离子如铜离子、合适的配位剂和载有嵌入了固着金属颗粒的抗碱载体混合在一起，然后慢慢地将还原剂（如甲醛、肼等）加入（例如滴加）到上述搅拌的混合物中．金属离子被还原为元素金属形式，从还原反应得到的金属被无电敷镀在至少一些未嵌入的固着金属的表面．一些还原后的金属可能以单体状态金属颗粒沉积在载体上而不是沉积在固着金属上。

实施例 1

本实施例详细说明了本发明催化剂的制备方法。

向置于磁力搅拌盘上并装有用聚四氟乙烯涂层的 5cm 长磁搅拌棒的 1 L 玻璃烧杯中加入 169 ml 蒸馏水和粉末状的 5 % 重量铵－活性炭（可以从 Degussa Corporation of Ridgefield Park, NJ 购得）（按干基重，它相当于 13.37g ）。在另一 1 L 烧杯中制备铜敷镀溶液：在搅拌下按下述顺序加入以下成分，其中大多数成分可以从 MacDermid, Inc. of Waterbury, CT 购得:

（ 1 ） 687 ml 去离子水

（ 2 ） 90 ml MACuPlex Ultra Dep 1000B*

（ 3 ） 54 ml MACuPlex Ultra Dep 1000A*

（ 4 ） 18 ml MACuPlex Ultra Dep 1000D*

（ 5 ） 5 ml 37% w/w 甲醛

* MacDermid 的专利产品

总体积 854 ml

按照 MacDermid 对产品代号 17970 的说明，生成的水溶液含有以下活性成分:

硫酸铜	4.0 g/L
甲醛	6.0 g/L
氢氧化钠	9.0 g/L
过量 EDTA 螯合剂	0.06 摩尔

将得到的敷镀溶液过滤，然后加到搅拌的 5 % 铵－活性炭泥浆状物中，其方法是在 40 ℃每 3 分钟加 122 ml 。监测 pH 值以便确定反应进行的程度。当气体挥发变得太激烈时可以延长两次加入之间的时间。

在加完敷镀溶液之后，用4 L真空烧瓶、带有圆玻璃盖的350 ml粗玻璃过滤漏斗并且在圆玻璃盖顶部有释放氮气漏斗的过滤装置，经过滤收集催化剂．过滤后固体物用3～4份250 ml去离子水洗涤．

实施例2

本实施例叙述另一制备本发明催化剂的方法．

向置于磁力搅拌盘上并装有用聚四氟乙烯涂层的2.5 cm长磁搅拌棒的2 L玻璃烧杯中加入蒸馏水（190 ml），然后加入5％重量铱－活性炭（从Degussa Corporation购得）（相当于16.42 g（干重））。在4 L烧杯中于搅拌下通过加入下述成分制备敷镀铜水溶液:

（1）500 ml去离子水

（2）$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$（酒石酸盐）[29.99 g，0.106摩尔]；搅拌至溶解

（3）在另一烧杯中溶解11.79 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$（3g Cu）（0.047摩尔）在400 ml去离子水中

（4）将硫酸铜溶液（3）加至得到的酒石酸盐溶液（2）中

（5）加13.60 g 50％NaOH（0.17摩尔）

（6）11.35 ml 37％甲醛（0.15摩尔）

总体积1125 ml

将得到的敷镀溶液加到5％铱－活性炭的泥浆状物中，其方法是分约12次加入，每次加79 ml，每2.5分钟加一次．监测pH值以便确定反应进行的程度，如果溶液脱气变得太激烈，那么可以延长分次加入的时间．在敷镀溶液加到泥浆状中之后，按实施例1所述方法经过滤收集催化剂。

实施例3

重复实施例2，但将成分（1）～（5）与铱－活性炭底物混合在一起，然后将甲醛于30分钟内滴加到得到的混合物中．

实施例4

本实施例详细叙述本发明另一催化剂的制备方法以及它的应用。

向置于磁力搅拌盘上装有用聚四氟乙烯涂层的5 cm长磁力搅拌棒的4 L玻璃烧杯中加入蒸馏水（471 ml）和3％重量湿的铑－活性炭（按折干重计算相当于40.5 g 3％重量钯－活性炭）。在另一4 L烧杯中制

备铜敷镀溶液：于搅拌下按以下顺序加入下述成分：

（1）1918.6 ml 去离子水

（2）251.2 ml MACuPlex Ultra Dep 1000B

（3）150.73 ml MACuPlex Ultra Dep 1000A

（4）50.24 ml MACuPlex Ultra Dep 1000D

（5）13.96 ml 37 %重量甲醛

总体积 2384.8 ml

将敷镀溶液加到 3 %重量铑－活性炭的泥浆状物（购自 Engelhard Corporation of Iselin, NJ）中，其方法是每 2.5 分钟加 200 ml．监测 pH 值以确定反应进行的程度．如果气体挥发变得太激烈，那么在二次加入之间间隔时间可以延长。

在敷镀溶液加完之后，用 4 L 真空烧瓶、带有圆玻璃盖的 500 ml 粗玻璃过滤漏斗并且在圆玻璃盖顶部有释放氮气漏斗的过滤装置，经过滤收集催化剂。在过滤之后，固体物用 3 － 4 份 250 ml 去离子水洗涤．

实施例 5

本实施例详细叙述应用本发明催化剂使 2 －（2 －羟乙基）氨基乙基膦酸转化为 N －膦酰基甲基甘氨酸的方法．

在有搅拌装置的 300 ml 镍加压釜中放入 N －（2 －羟乙基）氨基甲基膦酸（12.0 g，0.077 mol）、水（120 g）、50 %氢氧化钠（21.7g，0.271 mol）和 12.5 g 实施例 2 催化剂。密封加压釜并在搅拌和 9.32×10^5 帕压力下将加压釜中的液相加热至 150 ℃，直至氢逸出基本停止。

实施例 6

本实施例详细叙述用本发明催化剂使 2 －氧代－ 3 －噁唑烷基甲基膦酸转化为 N －膦酰基甲基甘氨酸盐的形式。

重复实施例 5 的方法，但用 N －膦酰基甲基－ 2 －噁唑烷酮（可按美国专利 4,547,324 所述方法制备）代替 N － 2 －（羟乙基）氨基甲基膦酸。

实施例 7

本实施例详细叙述应用铜催化剂使 3 －氨基丙醇转化为 3 －氨基丙酸钠。

将3－氨基丙醇（49.8 g，0.66 mol）、12 g 实施例2催化剂在50g水中的泥浆状物、50％重量NaOH（57 g，0.7 mol）和25 g去离子水的混合物置于装有搅拌器、保持恒定反压力的气体调节器以及与IBM计算机相连的Porter氢气质量流量指示器的300 ml镍帕尔反应器中。加热至160℃，使氢气快速逸出。

实施例8

本实施例详细叙述转化肉桂醇为相应酸的方法。

在300 ml镍加压釜中装有肉桂醇（50.0 g，0.37 mol）、氢氧化钠（34.6 g，0.43 mol）、实施例2催化剂（12.8 g催化剂混悬在48.6 g水中）和水（75 g）。加压釜密封并充入氮气。加压釜在1.0×10^6帕压力下加热至170℃。在氢气逸出停止后过滤反应产物，碱性滤液用乙醚萃取。水相酸化并用乙醚萃取。酸和碱的萃取液经蒸发并分析。

实施例9

本实施例详细叙述转化聚四氢呋喃（PTHF）为相应酸性盐的方法。用于本实施例的聚四氢呋喃为具有式$H(OCH_2CH_2CH_2CH_2)_nOH$的直链聚合物，其平均分子量为约250。

在300 ml加压釜中放入15 g按实施例2制得的催化剂、35.0 g 50%重量的氢氧化钠、37.8 g聚四氢呋喃和61 g去离子水。迅速加热加压釜内容物至160℃－170℃并保持压力在1.03×10^6帕。泥浆状物保持每分钟800转。在氢气逸出停止后将反应产物冷至95℃，并从加压釜中取出。加压釜用约150 ml蒸馏水洗涤。滤液与水洗液合并，并分析二元酸。

实施例10

重复实施例9，但应用分子量约为200的聚乙二醇代替聚四氢呋喃。将二醇转化为相应的具有式$NaOOCCH_2\text{-}(OCH_2CH_2)_x\text{-}OCH_2COONa$的二元酸二钠盐。

实施例11

在本实施例中将N－苄基－N－膦酰基甲基氨基乙醇转化为N－膦酰基甲基甘氨酸相应的碱金属盐。

重复实施例9，但应用35 g N－苄基－N－膦酰基甲基氨基乙醇代替PTHF。

虽然通过相当详细的陈述具体实施例叙述了本发明，但应该懂得，通过以上叙述，鉴于上述公开，熟悉本技术领域的专业人员将会明白其他的实施例和操作技术。例如，本发明的铜催化剂除了可转化醇为酸以外还可以用于许多其他的反应，如氢化反应和脱氢反应，这对铜催化剂是通用的。此外，本发明的镍、钴、镉或它们混合物与固着金属结合的无电敷镀催化剂可用于催化其中所述金属通常用作为催化剂的反应。因此，只要不偏离本发明所述内容，可以进行许多改变。

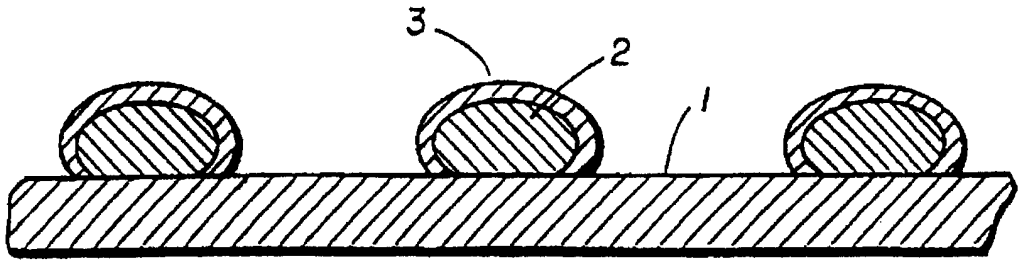


图 1

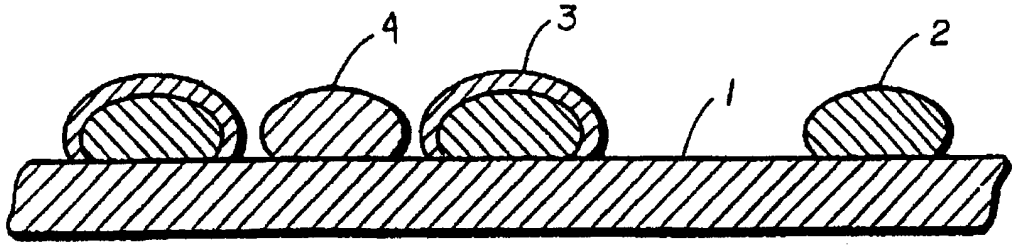


图 2