[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 57/03
C07C 51/14

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96105142.6

[45]授权公告日 2002 年 5 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1084323C

[22]申请日 1996.4.19 [24]颁证日 2002.5.8
[21]申请号 96105142.6
[30]优先权
[32]1995.4.20 [33]FR [31]9504949
[73]专利权人 罗纳－布朗克纤维和树脂中间体公司
地址 法国库伯瓦
[72]发明人 C·帕托斯 R·普朗
[56]参考文献

US－3579551	1971. 5.18	C08H17/36
US－3816489	1974. 6.11	C07C51/14

审查员 田 欣

[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 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 丁二烯羟羰基化的方法

[57]摘要

本发明涉及为了制备戊烯酸通过与一氧化碳和水反应的丁二 烯羟羰基化作用。更确切地说，在溶剂介质中，在以铱为主要成分的 催化剂和含碘或含溴的助催化剂存在下，在温度高于 30℃ 和在 25℃ 下测量的一氧化碳分压等于或高于 0.5 巴的条件下，丁二烯与一氧化 碳和水进行反应，其特征在于碘或溴/铱摩尔比低于或等于 20/1，反 应混合物中水的重量浓度低于或等于 8%。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 丁二烯的羟羰基化方法，其中在溶剂介质中，在以铱为主要成分的催化剂和含碘或含溴的助催化剂存在下，在温度高于 30℃和在 25℃下测量的一氧化碳分压等于或高于 0.5 巴的条件下，丁二烯与一氧化碳和水进行反应，其特征在于碘或溴/铱摩尔比低于或等于 20/1，反应混合物中水的重量浓度低于或等于 8%。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于反应混合物中水的重量浓度是 0.00001－5%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于反应混合物中丁二烯的浓度保持在以反应混合物总重量为基准计低于或等于 16%(重量)的值。

4. 根据权利要求的方法，其特征在于反应混合物中丁二烯的浓度低于或等于 11%(重量)。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用的铱催化剂选自：

- 金属铱； IrO_2； Ir_2O_3；
- $IrCl_3$； $IrCl_3 \cdot 3H_2O$；
- $IrBr_3$； $IrBr_3 \cdot 3H_2O$；
- 铱的碘化物；
- 铱的羧酸盐；
- $Ir_2(CO)_4Cl_2$； $Ir_2(CO)_4I_2$；
- $Ir_2(CO)_8$； $Ir_4(CO)_{12}$；
- $Ir(CO)[P(C_6H_5)_3]_2I$；
- $Ir(CO)[P(C_6H_5)_3]_2Cl$；
- $Ir[P(C_6H_5)_3]_3I$；
- $HIr[P(C_6H_5)_3]_3(CO)$；
- $Ir(acac)(CO)_2$；
- $[IrCl(cod)]_2$。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中铱的羧酸盐为乙酸铱或戊烯酸铱。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于以每升反应混合物中金属铱

的摩尔数表示的催化剂的量是 10^{-4} - 10^{-1} 摩尔/升。

8. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于含碘或含溴的助催化剂选自碘化氢、溴化氢和在反应条件下分别能生成碘化氢和溴化氢的有机碘化物和有机溴化物。

9. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于碘或溴/铱摩尔比是 1/1 至 10/1。

10. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于在反应条件下液态溶剂选自羧酸、脂族烃、脂环烃、芳烃、氯代脂族烃、氯代脂环烃、氯代芳烃、脂族醚、芳族醚、混合醚或这些溶剂中多种溶剂的混合物。

11. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于羟羰基化反应在 60 - 230℃下进行。

12. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于羟羰基化反应在 25℃测量的一氧化碳分压为 0.5 - 300 巴下进行。

说 明 书

丁二烯羟羰基化的方法

本发明涉及通过丁二烯与一氧化碳和水反应完成羟羰基化作用从而制备戊烯酸的方法.

在得到己二酸的许多方法中,其中一种方法在于丁二烯的双羰基化作用,己二酸是聚酰胺6-6基体中的二种成分中的一种.

尽管可以设想将丁二烯转变成己二酸的二个羟羰基化反应按一步进行,但实际上显现出这二个反应应该至少部分相继进行,如果人们希望达到足够高的选择性以便能够当作一种经济上可行的工业方法的话.

US3 579 551专利描述了将含有至少一个烯双键的化合物转化成羧酸的方法,该方法是在铱化合物和含碘助催化剂存在下,于温度50-330℃和一氧化碳分压为约0.3-210巴下,让所述的化合物与一氧化碳和水进行反应.

在所述的方法中,似乎可能使用任何铱的化合物,并且提及了各种类型的含碘化合物;碘/铱摩尔比可以在很大范围内变化,从1/1到2500/1,优选从3/1到300/1.

所述的反应介质可以含有与催化系统相容的任何溶剂,具有2-20个碳原子的单羧酸,如乙酸、丙酸、己酸、癸酸、十二烷酸、萘甲酸、油酸或反式-9-十八烷酸都是可取的.

说明这个专利的实施例表明,这样限定的方法主要得到支化羧酸:丙烯羟羰基化主要得到异丁酸(实施例1),而1-己烯羟羰基化主要得到支化的C7酸(实施例19).

与上面讨论的专利是同一发明人,并由此专利直接引出的US3 816 489专利中,曾提出使用碘/铑摩尔比为3/1至100/1,以便试图主要得到线性羧酸. 用于如1-己烯、1-戊烯、2-戊烯或1-十二碳烯之类的单-烯链时,这种技术似乎得到所研究的结果. 这个专利没有一个实施例是使用二烯实施的.

然而,如果人们使用US3 759 551的方法使如丁二烯之类的二烯羟羰基化,则可以看到戊烯酸(目标产品)的选择性是很低的,甚至没有,并且基本上得到相应的饱和酸,即戊酸和甲基丁酸.

EP-A-0 405 433专利提出了在羧酸溶剂中,在铑催化剂和溴化物或碘化物助催化剂存在下,丁二烯经过羟羰基化生成戊烯酸. 这种方法使用铑(即特别贵的金属)催化剂.

因此,现有技术中所描述的技术,从经济上来看还没有令人满意地解决关于丁二烯羟羰基化生成戊烯酸的问题.

本发明提出了这个问题的解决方案.

更确切地说,本发明在于丁二烯羟羰基化的方法,其方法是在溶剂介质中,在以铑为主要成分的催化剂和含碘或含溴的助催化剂存在下,在温度高于30℃和在25℃下测量的一氧化碳分压等于或高于0.5巴的条件下,丁二烯与一氧化碳和水进行反应,其特征在于碘或溴/铑摩尔比低于或等于20/1,反应混合物中水的重量浓度低于或等于8%.

优选地,反应混合物中水的重量浓度是0.00001-5%.

更优选地,反应混合物中水的重量浓度是0.01-2%.

本发明方法有利的实施方式是随着反应往前进行而逐渐加水,这样可将反应混合物中水的浓度保持在很低的值,同时还能进行羟羰基化反应.

因此,水的浓度下限是作为提示性给出的,因为在一定的时刻其下限可以是很低的,在前面考虑的连续加水的假设条件下尤其如此,这时水被快速转化.

使用的基质,丁二烯,可以少量地含有如烯丙基丁醇类的各种化合物,例如3-丁烯-2-醇、2-丁烯-1-醇和它们的混合物.

优选地,丁二烯为丁二烯/丁二烯衍生物混合物的至少80%(重量),更优选地为至少90%.

在实施本发明方法时,混合物中丁二烯的浓度也是要考虑的重要参数. 优选地,将其浓度保持在以反应混合物总重量计低于或等于16%(重量)的值.

丁二烯的浓度瞬时可以很低,在连续加入非常快速转变的丁二烯的情况下尤其如此. 因此,对于主要取决于丁二烯加入方式的这种浓度来说,不存在临界下限.

优选地,反应混合物中丁二烯的浓度低于或等于11%(重量/重量),更优选地低于或等于5.5%(重量/重量).

对于本方法所必需的铱催化剂来说,各种铱原料都是能使用的.

作为这些铱原料的实例,可以列举如下:

-金属铱;IrO_2;Ir_2O_3;

-$IrCl_3$;$IrCl_3 \cdot 3H_2O$;

-$IrBr_3$;$IrBr_3 \cdot 3H_2O$;

-铱的碘化物;

-铱的羧酸盐,尤其是乙酸铱或戊烯酸铱;

-$Ir_2(CO)_4Cl_2$;$Ir_2(CO)_4I_2$;

-$Ir_2(CO)_8$;$Ir_4(CO)_{12}$;

-$Ir(CO)[P(C_6H_5)_3]_2I$;

-$Ir(CO)[P(C_6H_5)_3]_2Cl$;

-$Ir[P(C_6H_5)_3]_3I$;

-$HIr[P(C_6H_5)_3]_3(CO)$;

-$Ir(acac)(CO)_2$;

-$[IrCl(cod)]_2$;

(acac=乙酰丙酮化物;cod=1,5-环辛二烯).

催化剂的使用量可以在很大的范围内变化.

一般地,所述催化剂的使用量以每升反应混合物金属铱的摩尔数表示为10^{-4}-10^{-1}摩尔/升,其量可得到满意的结果. 可以使用较低的量,但观察到反应速度是低的. 较高的量仅在经济方面有缺陷.

优选地, 反应混合物中铱的浓度是$5\times10^{-4}-5\times10^{-2}$摩尔/升.

关于含碘或含溴的助催化剂,在本方法的范围内可理解为碘化氢、溴化氢和在反应条件下分别能生成碘化氢和溴化氢的有机碘化物和有机溴化物;这些有机碘化物和有机溴化物更具体地是具有1-10个碳原子的烷基碘化物和烷基溴化物,其中碘甲烷和溴甲烷是更可取的.

在助催化剂中,一般地更可取的是含碘助催化剂.

碘或溴/铱摩尔比优选地是1/1至10/1.

更优选地,碘或溴/铱摩尔比是1/1至5/1.

对于该反应来说,所指出的碘或溴/铱摩尔比下限不是关键性的特征. 这个比可以小于1,但在这种情况下其缺陷是经济方面的,因为部分铱未被活化,也未挥发催化作用.

本方法的另外一个特征在于使用在丁二烯羟羰基化反应的条件下呈液态的溶剂.

这种溶剂可以是性质很不相同的. 具体地可以选择羧酸、脂族烃、环脂族烃、芳族烃、氯代脂族烃、氯代环脂族烃、氯代芳烃、脂族醚、芳族醚、混合醚或这些溶剂中多种溶剂的混合物.

在本发明的方法中,可以用作溶剂的羧酸具体地是单羧酸或二羧酸,在这些操作条件下羧酸呈液态的范围内,所述的羧酸例如是具有至多20个碳原子的饱和或不饱和的脂族酸、芳族酸. 作为这类羧酸的实例,可以列举乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、甲基丁酸、己二酸、甲基戊二酸、乙基琥珀酸、二甲基琥珀酸、戊烯酸、苯甲酸、苯乙酸或这些酸中多种酸的混合物. 使用在丁二烯羟羰基化反应中生成的羧酸可能是有利的,具体地是戊烯酸、2-甲基丁烯酸、戊酸、甲基丁酸、己二酸、甲基戊二酸、乙基琥珀酸、二甲基琥珀酸,在反应产物和催化剂循环的情况下更是如此.

更具体地,可以使用3-戊烯酸或3-戊烯酸与2-戊烯酸和/或4-戊烯酸和/或其他的反应副产物的混合物.

作为非限制性的实例,可以使用的烃、氯代烃和醚是苯、甲苯、二甲苯、氯代苯、二氯甲烷、二氯乙烷、己烷、环己烷和二苯醚.

若在工业上使用本方法,催化剂、助催化剂和未反应的丁二烯的循环可能导致在反应介质中加入数量不同但相当可观的其他化合

物,具体地是与上面列出的羧酸不同的在羟羰基化反应时生成的副产物. 这样,在反应混合物中还可能有丁烯和γ-戊内酯. 在本发明的范围内,这些化合物被看作构成溶剂系统部分.

羟羰基化反应可以在温度一般为60-230℃,优选地为90-200℃下进行.

在25℃测量的一氧化碳分压是0.5-300巴. 优选地,其压力是2-200巴,更优选地其压力是5-150巴.

正如已经指出的那样,本发明的方法可以连续或间断地实施. 根据所选择的使用方法,因此有必要适应上面限定的不同的操作条件.

人们已知,特别是由欧洲专利号0 511 126和0 536 064可知,在以铱为主要成分的催化剂和含碘或含溴的助催化剂存在下,戊烯酸经过羟羰基化生成己二酸. 使这些操作条件适合所描述的第二种羰基化条件,在最后的反应混合物经过可能的处理之后,可以被用于制备己二酸.

下面的实施例说明本发明.

实施例1

在125毫升压力釜中,装填:

-[Ir(cod)]$_2$	0.42毫摩尔铱
-HI(57%水溶液)	0.84毫摩尔
-丁二烯	2.56克(47.4毫摩尔)
-水	0.88克(48.9毫摩尔)
-二氯甲烷	66.25克

关闭压力釜并与一氧化碳供料回路相连. 将压力升到60巴一氧化碳,并将压力釜加热到160℃.

在这个温度下,用一氧化碳将压力调节到100巴,并且在这些条件下保持该试验达4小时.

试验结束后,冷却压力釜,再用气相色谱法测定反应混合物. 最后的反应混合物是均匀的和浅橘黄色的. 其混合物不含任何焦油状化合物.

得到的产率(RR)相应于每100摩尔加入的丁二烯所生成的化合物摩尔数.

得到:

3-戊烯酸产率: 25%

戊酸产率: 6%

甲基丁酸产率: 2%

甲基丁烯酸产率: 1%

丁烯产率: 9%

实施例2

如实施例1那样操作,在3-戊烯酸溶剂中,在140℃和50巴压力下进行试验 .

HI/Ir摩尔比是2.5;起始的水浓度是1.8%(重量/重量).

在温度保持4小时后,冷却反应混合物并测定(带橘黄色的、均匀的最后反应混合物,没有焦油状化合物),得到:

3-戊烯酸产率: 45%

戊酸产率: 2%

甲基丁酸产率: 1%

γ-戊内酯产率: 4%

具有6个碳原子的二酸产率: 19%

实施例3

如实施例1那样操作,在3-戊烯酸溶剂中,在140℃和200巴压力下进行试验.

HI/Ir摩尔比是2.5;起始的水浓度是1.8%(重量/重量).

在保温4小时后,冷却反应混合物并测定(带橘黄色的均匀最后反应混合物,没有焦油状化合物),得到:

3-戊烯酸产率: 40%

戊酸产率: 2%

甲基丁酸产率: 2%

γ-戊内酯产率: 5%

具有6个碳原子的二酸产率: 22%

对比试验A:

根据US3 759 551专利的实施例10进行这个对比试验.

在放于125毫升压力釜中的玻璃烧瓶里,装填如下物料:

-$(NH_4)_2IrCl_6$ 0.0478克(0.108毫摩尔铱)

-HI(57%水溶液) 2.74克(12.2毫摩尔)

-丁二烯 5.78克(107毫摩尔)

-水 0.65克(36毫摩尔)

-乙酸 20cm^3(21.8克)

HI/Ir的摩尔比是113;起始的水浓度是9.5%(重量/重量).

在165℃和42巴一氧化碳下17小时后,最后反应混合物是深栗色,有大量的焦油沉积物. 分离出2.1克这些焦油. 用气相色谱法测定液体部分.

得到:

-C5酸产率: 0.47%

其中:

-3-戊烯酸产率: 0.05%

生成的戊烯酸的量是很低的;其他的C5酸主要是戊酸和甲基丁酸.