

[19] Patents Registry  
The Hong Kong Special Administrative Region  
香港特別行政區  
專利註冊處

[11] 1245240 B  
CN 107382699 B

[12] **STANDARD PATENT (R) SPECIFICATION**  
**轉錄標準專利說明書**

[21] Application no. 申請編號  
18104751.1

[51] Int. Cl.  
C07C 51/09 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)

[22] Date of filing 提交日期  
11.04.2018

---

[54] PROCESS FOR PRODUCTION OF ACRYLATES FROM EPOXIDES  
用於由環氧化物製備丙烯酸酯的工藝

---

---

[30] Priority 優先權 26.10.2011 US 61/551,496	[73] Proprietor 專利所有人 NOVOMER, INC. 諾沃梅爾公司 1 Bowdoin Square, Suite 300 Boston Massachusetts 02114 UNITED STATES OF AMERICA
[43] Date of publication of application 申請發表日期 24.08.2018	
[45] Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期 09.04.2020	
CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期 CN 201710361942.6 25.10.2012	[72] Inventor 發明人 PORCELLI, RICHARD V. 理查德·V·波爾切利 FARMER, JAY J. 杰伊·J·法默 LAPOINTE, ROBERT E. 羅伯特·E·拉普安特
CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期 CN 107382699 24.11.2017	
Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期 22.02.2019	[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址 LI Wing Hong 20/F., Central Tower 28 Queen's Road Central HONG KONG

---



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107382699 B

(45)授权公告日 2019.02.22

(21)申请号 201710361942.6

(22)申请日 2012.10.25

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107382699 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(30)优先权数据  
61/551,496 2011.10.26 US

(62)分案原申请数据  
201280061231.2 2012.10.25

(73)专利权人 诺沃梅尔公司  
地址 美国纽约

(72)发明人 理查德·V·波尔切利  
杰伊·J·法默  
罗伯特·E·拉普安特

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

代理人 沈锦华

(51)Int.Cl.  
C07C 51/09(2006.01)  
C07C 57/04(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2010118128 A1, 2010.10.14,  
EP 0441447 A1, 1991.08.14,  
US 2005240032 A1, 2005.10.27,  
US 2466501 A, 1949.04.05,  
US 3176042 A, 1965.03.30,  
CN 1771238 A, 2006.05.10,  
CN 1041591 A, 1990.04.25,

审查员 郝小燕

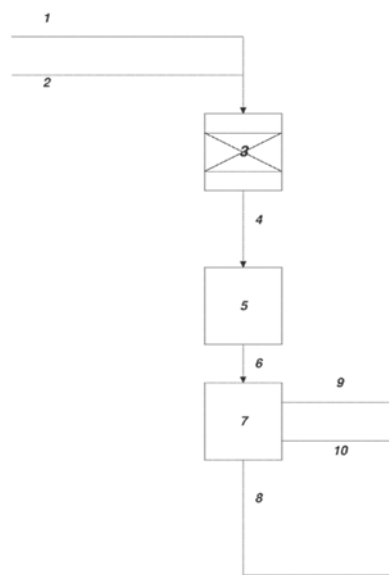
权利要求书5页 说明书25页 附图2页

### (54)发明名称

用于由环氧化物制备丙烯酸酯的工艺

### (57)摘要

本申请涉及用于由环氧化物制备丙烯酸酯的工艺。本发明的方法包括以下步骤：提供包含环氧化物和一氧化碳的原料流；使所述原料流与羰基金属在第一反应区中接触，以实现至少一部分所提供的环氧化物向 $\beta$ 内酯的转化；将来自所述第一反应区的流出物引导至第二反应区，在所述第二反应区中使所述 $\beta$ 内酯经受将其转化成选自以下组成的组的化合物的条件： $\alpha$ ， $\beta$ 不饱和酸、 $\alpha$ ， $\beta$ 不饱和酯、 $\alpha$ ， $\beta$ 不饱和酰胺及任选取代的聚丙内酯聚合物；以及分离包含所述 $\alpha$ - $\beta$ 不饱和羧酸、所述 $\alpha$ - $\beta$ 不饱和酯、所述 $\alpha$ - $\beta$ 不饱和酰胺或所述聚丙内酯的最终产物。



1. 一种用于生产丙烯酸的方法,所述方法包括:

在0.5大气压和500大气压之间的压力下和室温和400℃之间的温度下,在第一反应区中在羰基金属化合物存在下将环氧乙烷与一氧化碳接触,其中所述羰基金属化合物支撑于固体支撑体上;

在所述第一反应区中羰基化所述环氧乙烷的至少一部分以生成β丙内酯;

在0.01大气压和500大气压之间的压力下和0℃和300℃之间的温度下,将包含β丙内酯的产物流引导至第二反应区;以及

在所述第二反应区中在催化剂的存在下将所述β丙内酯的至少一部分转化成丙烯酸,其中所述β丙内酯到所述丙烯酸的所述转化以连续流动方式来执行。

2. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括将所述丙烯酸从所述第二反应区分离。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和50℃和200℃之间的温度下。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二反应区在0.01大气压和50大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述第二反应区中的所述催化剂包含磷酸、五氧化二磷、氧化铝、氧化铁、氧化钛、氢氧化钙、氧化镁、或磷酸二钠,或其任意组合。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固体支撑体包括聚合物支撑体。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述聚合物支撑体包括聚苯乙烯、二乙烯苯、聚乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯烃、或聚四氟乙烯,或其任意组合。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固体支撑体包括无机固体。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固体支撑体包括二氧化硅、玻璃、硅藻土、金属氧化物、金属盐、陶瓷、粘土或分子筛或其任意组合。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固体支撑体包括氧化锆或二氧化钛或其组合。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羰基金属化合物具有式 $[QM_y(CO)_w]^x$ ,其中:

Q是任何配位体或多于一种配位体并且不是必须存在的;

M是金属原子;

y是1至6的整数,包括端点;

w是便于提供稳定羰基金属的数字;并且

x是-3至+3的整数,包括端点。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中M是Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu、Zn、Al、Ga或In。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中M是Co。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括:Ti(CO)<sub>7</sub>、V<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub>、Cr(CO)<sub>6</sub>、Mo(CO)<sub>6</sub>、W(CO)<sub>6</sub>、Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Tc<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Fe(CO)<sub>5</sub>、Ru(CO)<sub>5</sub>Os(CO)<sub>5</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>、Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>或Ni(CO)<sub>4</sub>。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 。
17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ 、 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ 、 $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ 或 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 。
18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 。
19. 一种用于生产丙烯酸酯的方法,所述方法包括:  
在第一反应区中在羰基金属化合物存在下将环氧乙烷与一氧化碳接触,其中所述羰基金属化合物支撑于固体支撑体上;  
在0.5大气压和500大气压之间的压力下和室温和400℃之间的温度下,在所述第一反应区中羰基化所述环氧乙烷的至少一部分以生成β丙内酯;  
在0.01大气压和500大气压之间的压力下和0℃和300℃之间的温度下,将所述β丙内酯和 $\text{C}_{1-20}$ 醇引导至第二反应区;以及  
在所述第二反应区中在催化剂的存在下将所述β丙内酯和所述 $\text{C}_{1-20}$ 醇的至少一部分转化成丙烯酸酯,其中所述β丙内酯和所述 $\text{C}_{1-20}$ 醇到所述丙烯酸酯的所述转化以连续流动方式来执行。
20. 根据权利要求19所述的方法,进一步包括将所述丙烯酸酯从所述第二反应区分离。
21. 根据权利要求19所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和50℃和200℃之间的温度下。
22. 根据权利要求19所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。
23. 根据权利要求19所述的方法,其中所述第二反应区在0.01大气压和50大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。
24. 根据权利要求19所述的方法,其中所述 $\text{C}_{1-20}$ 醇是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、2-乙基己醇、烯丙醇、β-乙氧基-乙醇、庚醇、辛醇、壬醇、正癸醇、正十一醇、鲸蜡醇、正十二醇、正十四醇、二乙二醇单乙基醚、环己醇、糠醇、苯甲醇或乙二醇,或其任意组合。
25. 根据权利要求19所述的方法,其中所述 $\text{C}_{1-20}$ 醇是 $\text{C}_{1-8}$ 醇。
26. 根据权利要求19所述的方法,其中在所述第二反应区中的所述催化剂包括金属氧化物、沸石、二氧化硅、铝硅酸盐或活性炭,或其任意组合。
27. 根据权利要求19所述的方法,其中所述固体支撑体包括聚合物支撑体。
28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述聚合物支撑体包括聚苯乙烯、二乙烯苯、聚乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯烃、或聚四氟乙烯,或其任意组合。
29. 根据权利要求19所述的方法,其中所述固体支撑体包括无机固体。
30. 根据权利要求19所述的方法,其中所述固体支撑体包括二氧化硅、玻璃、硅藻土、金属氧化物、金属盐、陶瓷、粘土或分子筛或其任意组合。
31. 根据权利要求19所述的方法,其中所述固体支撑体包括氧化锆或二氧化钛或其组合。
32. 根据权利要求19所述的方法,其中所述羰基金属化合物具有式 $[\text{QM}_y(\text{CO})_w]^x$ ,其中:  
Q是任何配位体或多于一种配位体并且不是必须存在的;  
M是金属原子;

y是1至6的整数,包括端点;

w是便于提供稳定羰基金属的数字;并且

x是-3至+3的整数,包括端点。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中M是Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu、Zn、Al、Ga或In。

34. 根据权利要求32所述的方法,其中M是Co。

35. 根据权利要求19所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括:Ti(CO)<sub>7</sub>、V<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub>、Cr(CO)<sub>6</sub>、Mo(CO)<sub>6</sub>、W(CO)<sub>6</sub>、Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Tc<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Fe(CO)<sub>5</sub>、Ru(CO)<sub>5</sub>Os(CO)<sub>5</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>、Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>或Ni(CO)<sub>4</sub>。

36. 根据权利要求19所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>。

37. 根据权利要求19所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括[Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[Ti(CO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>、[V(CO)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Ru(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Os(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>、[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>、[Tc(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>、[Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>或[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>。

38. 根据权利要求19所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括[Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>。

39. 一种用于生产聚丙内酯的方法,所述方法包括:

在0.5大气压和500大气压之间的压力下和室温和400℃之间的温度下,在第一反应区中在羰基金属化合物存在下将环氧乙烷与一氧化碳接触,其中所述羰基金属化合物支撑于固体支撑体上;

在所述第一反应区中羰基化所述环氧乙烷的至少一部分以生成β丙内酯;

在0.01大气压和500大气压之间的压力下和0℃和300℃之间的温度下,将包含β丙内酯的产物流引导至第二反应区;以及

在所述第二反应区中在催化剂的存在下将所述β丙内酯的至少一部分转化成聚丙内酯,其中所述β丙内酯到所述聚丙内酯的所述转化以连续流动方式来执行。

40. 根据权利要求39所述的方法,进一步包括将所述聚丙内酯从所述第二反应区分离。

41. 根据权利要求39所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和50℃和200℃之间的温度下。

42. 根据权利要求39所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。

43. 根据权利要求39所述的方法,其中所述第二反应区在0.01大气压和50大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。

44. 根据权利要求39所述的方法,其中所述固体支撑体包括聚合物支撑体。

45. 根据权利要求44所述的方法,其中所述聚合物支撑体包括聚苯乙烯、二乙烯苯、聚乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯烃、或聚四氟乙烯,或其任意组合。

46. 根据权利要求39所述的方法,其中所述固体支撑体包括无机固体。

47. 根据权利要求39所述的方法,其中所述固体支撑体包括二氧化硅、玻璃、硅藻土、金属氧化物、金属盐、陶瓷、粘土或分子筛或其任意组合。

48. 根据权利要求39所述的方法,其中所述固体支撑体包括氧化锆或二氧化钛或其组合。

49. 根据权利要求39所述的方法,其中所述羰基金属化合物具有式 $[QM_y(CO)_w]^x$ ,其中:  
Q是任何配位体或多于一种配位体并且不是必须存在的;  
M是金属原子;  
y是1至6的整数,包括端点;  
w是便于提供稳定羰基金属的数字;并且  
x是-3至+3的整数,包括端点。
50. 根据权利要求49所述的方法,其中M是Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu、Zn、Al、Ga或In。
51. 根据权利要求49所述的方法,其中M是Co。
52. 根据权利要求39所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括:Ti(CO)<sub>7</sub>、V<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub>、Cr(CO)<sub>6</sub>、Mo(CO)<sub>6</sub>、W(CO)<sub>6</sub>、Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Tc<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Fe(CO)<sub>5</sub>、Ru(CO)<sub>5</sub>Os(CO)<sub>5</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>、Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>或Ni(CO)<sub>4</sub>。
53. 根据权利要求39所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>。
54. 根据权利要求39所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括 $[Co(CO)_4]^-$ 、 $[Ti(CO)_6]^{2-}$ 、 $[V(CO)_6]^-$ 、 $[Rh(CO)_4]^-$ 、 $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Os(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ 、 $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ 、 $[Tc(CO)_5]^-$ 、 $[Re(CO)_5]^-$ 或 $[Mn(CO)_5]^-$ 。
55. 根据权利要求39所述的方法,其中所述羰基金属化合物包括 $[Co(CO)_4]^-$ 。
56. 一种用于生产丙烯酰胺的方法,所述方法包括:  
在0.5大气压和500大气压之间的压力下和室温和400℃之间的温度下,在第一反应区中在羰基金属化合物存在下将环氧乙烷与一氧化碳接触,其中所述羰基金属化合物支撑于固体支撑体上;  
在所述第一反应区中羰基化所述环氧乙烷的至少一部分以生成β丙内酯;  
在0.01大气压和500大气压之间的压力下和0℃和300℃之间的温度下,将所述β丙内酯和有机胺引导至第二反应区;以及  
在所述第二反应区中将所述β丙内酯和所述有机胺的至少一部分转化成丙烯酰胺,其中所述β丙内酯和所述有机胺到所述丙烯酰胺的所述转化以连续流动方式来执行。
57. 根据权利要求56所述的方法,进一步包括将所述丙烯酰胺从所述第二反应区分离。
58. 根据权利要求56所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和50℃和200℃之间的温度下。
59. 根据权利要求56所述的方法,其中所述第一反应区在20大气压和200大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。
60. 根据权利要求56所述的方法,其中所述第二反应区在0.01大气压和50大气压之间的压力下和100℃和250℃之间的温度下。
61. 根据权利要求56所述的方法,其中所述有机胺是氨。
62. 根据权利要求56所述的方法,其中所述固体支撑体包括聚合物支撑体。
63. 根据权利要求62所述的方法,其中所述聚合物支撑体包括聚苯乙烯、二乙烯苯、聚乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯烃、或聚四氟乙烯,或其任意组合。
64. 根据权利要求56所述的方法,其中所述固体支撑体包括无机固体。

65. 根据权利要求56所述的方法, 其中所述固体支撑体包括二氧化硅、玻璃、硅藻土、金属氧化物、金属盐、陶瓷、粘土或分子筛或其任意组合。

66. 根据权利要求56所述的方法, 其中所述固体支撑体包括氧化锆或二氧化钛或其组合。

67. 根据权利要求56所述的方法, 其中所述羰基金属化合物具有式  $[QM_y(CO)_w]^x$ , 其中:

Q 是任何配位体或多于一种配位体并且不是必须存在的;

M 是金属原子;

y 是 1 至 6 的整数, 包括端点;

w 是便于提供稳定羰基金属的数字; 并且

x 是 -3 至 +3 的整数, 包括端点。

68. 根据权利要求67所述的方法, 其中 M 是 Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu、Zn、Al、Ga 或 In。

69. 根据权利要求67所述的方法, 其中 M 是 Co。

70. 根据权利要求56所述的方法, 其中所述羰基金属化合物包括:  $Ti(CO)_7$ 、 $V_2(CO)_{12}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Tc_2(CO)_{10}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Ru(CO)_5$ 、 $Os(CO)_5$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Os_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Co_2(CO)_8$  或  $Ni(CO)_4$ 。

71. 根据权利要求56所述的方法, 其中所述羰基金属化合物包括  $Co_2(CO)_8$ 。

72. 根据权利要求56所述的方法, 其中所述羰基金属化合物包括  $[Co(CO)_4]^-$ 、 $[Ti(CO)_6]^{2-}$ 、 $[V(CO)_6]^-$ 、 $[Rh(CO)_4]^-$ 、 $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Os(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ 、 $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ 、 $[Tc(CO)_5]^-$ 、 $[Re(CO)_5]^-$  或  $[Mn(CO)_5]^-$ 。

73. 根据权利要求56所述的方法, 其中所述羰基金属化合物包括  $[Co(CO)_4]^-$ 。

## 用于由环氧化物制备丙烯酸酯的工艺

[0001] 本申请是申请日为2012年10月25日,申请号为201280061231.2、发明名称为“用于由环氧化物制备丙烯酸酯的工艺”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及化学合成领域。更具体地说,本发明涉及一种用于通过环氧化物原料羰基化来制备丙烯酸及其衍生物的综合工艺。

### 背景技术

[0003]  $\beta$ 内酯是一类具有巨大工业潜力的化学化合物。

[0004] 例如, $\beta$ 内酯(例如, $\beta$ 丙内酯(BPL))可经历反应产生有价值的化学衍生物,所述化学衍生物包括:3-羟基丙酸及其酯、丙二醇、丙烯酸、丙烯酸酯及酰胺、琥珀酸酐、琥珀酸、丁二醇、聚丙内酯可生物降解聚合物及其它。 $\beta$ 内酯本身还具有作为特殊消毒剂对医疗产品进行消毒的一些工业用途。

[0005] 然而,由于 $\beta$ 丙内酯一直以来都难以用选择性和高产率的方式进行生产,并且因为已发现其为可能的人类致癌物,对这种高度感兴趣的和反应性化学中间体的使用受到限制。得益于其它替代方案,一些曾代表经济上有吸引力的工艺(如丙烯酸及其酯的生产)的先前商业应用已经被淘汰。对于丙烯酸的生产,其工业已经变为丙烯氧化。多年以来,丙烯都是一种价格低廉的原料,并且对丙烯酸的替代路线几乎不感兴趣。然而,因为丙烯的制备与石油精炼紧密相关,其价格随原油价格波动。丙烯的可用性进一步受到对石油精炼工业中其它产物的需求的影响。因此丙烯的价格近年来已经急剧升高。这种动态已经引起了人们对丙烯酸替代路线的兴趣。由于环氧乙烷(EO)可衍生自廉价的源自天然气产品的乙烯,使用EO作为丙烯酸的原料正变得日益具有吸引力。EO羰基化能以极佳的产率和选择性提供 $\beta$ 丙内酯,然而这种毒性化学品的处理和运输问题仍然存在。

[0006] 为了利用 $\beta$ 丙内酯(其仅是包括 $\beta$ 丁内酯及其它感兴趣的内酯化学中间体的一类相似内酯的一个实例)的独特化学特性,需要开发避免纯化或分离 $\beta$ 丙内酯的综合工艺。

[0007] 因此,本发明的主要目的是提供 $\beta$ 内酯的综合制备和转化而无需对它们中间体进行分离,以避免潜在接触某些内酯类的危险,同时提供经济上有利的制备工艺。

[0008] 商业上, $\beta$ 丙内酯过去一直通过烯酮与甲醛的反应来制备。烯酮的制备是基于减压下有磷酸三乙酯存在的情况下乙酸的高温(700°C至750°C)热分解。这种烯酮的制备工艺是机械上复杂的、高度能量密集的并且是一种向大气的非所希望排放的来源。分离后,在存在通常被称为Friedel-Crafts催化剂的氯化铝催化剂的情况下,高度反应性单体烯酮可与醛反应以形成 $\beta$ 内酯。

[0009] 烯酮和甲醛反应得到 $\beta$ 丙内酯。与乙醛反应产生 $\beta$ 丁内酯,而与巴豆醛反应形成聚酯,所述聚酯接下来热分解为山梨酸。所述氯化铝本身在使用时具有许多危险,所述危险包括无水氯化铝与水或碱潜在的剧烈反应。这种高活性催化剂还导致大量不必要的副产物形成,所述副产物必须要从需要的内酯产物中分离和移除,这导致进一步处理的困难和额外



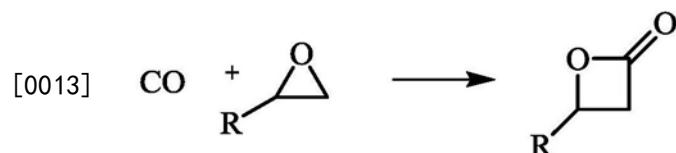
的工人接触机会。使用氯化铝Friedel-Crafts催化剂的总体问题是其在反应中经常被消耗、难以回收和再生,以及使用后通常必须被销毁而产生大量腐蚀性废物。

[0010] 因而,依靠一种用于通过对应的环氧化物,具体是与β丙内酯对应的环氧乙烷的羰基化来制备β内酯,并且更具体地说制备中间体β丙内酯的更好工艺是有利的。

## 发明内容

[0011] 在某些实施方案中,本发明提供用于通过综合β内酯的衍生物的制备来制备β内酯(例如β丙内酯)的衍生物的方法,例如通过环氧乙烷的羰基化,其中β丙内酯转化成丙烯酸,以此作为大量可能的有价值的衍生物的一个实例。在某些实施方案中,本发明提供用于将环氧乙烷和一氧化碳转化成丙烯酸及其酯的综合工艺,其中不需要分离β丙内酯作为单独的中间体产物。

[0012] 羰基化应用于环氧化物如环氧乙烷时导致环氧化物开环和羰基(C=O)官能团形式的碳加成同时发生,这导致β丙内酯通过以下总体反应形成



[0014] 实例包括:

[0015] 环氧丙烷+CO→β丁内酯



[0017] 环氧乙烷+CO→β丙内酯



[0019] 在适中的温度和压力下,环氧化物的所述羰基化可被羰基金属催化,所述羰基金属最通常是VIII族羰基化合物并且尤其是钴的羰基化合物。所述羰基化反应可在液相中与均相(即可溶的)催化剂络合物,或与非均相(即负载于固体载体上的活性羰基钴)催化剂进行。所述反应还可在蒸汽相中使用非均相的、负载形式的羰基钴进行。

[0020] 如果目标是丙烯酸或丙烯酸酯的制备,β丙内酯分别进行热解或醇解。一个实例是在140℃至180℃和25巴至250巴下使用铜粉催化剂使β丙内酯与磷酸反应以定量地形成丙烯酸—这种反应有时用水催化。如果同一反应在有醇存在的情况下进行,对应的丙烯酸酯直接形成。β丙内酯的所述热解实际上曾被用作Celanese Corporation在1957和1974年间制备约35,000吨/年纯化丙烯酸及其酯的基础。在这个实例中,首先将β丙内酯从甲醛与烯酮的反应产物中分离,这具有工人接触和对环境释放危险中间体的可能性,因为对高纯度最终丙烯酸或丙烯酸酯产物的需要要求中间体β丙内酯的纯化达到高级规格。

[0021] 通过选择适当的羰基化和热解工艺和条件以使所述两个反应步骤直接连接,本发明使得消除与分离所述中间体内酯相关的危险和花费成为可能。

[0022] 在某些实施方案中,本发明的工艺还可与环氧乙烷的形成直接综合,因此避免了

对这种毒性及潜在爆炸性中间体的分离和贮存。在某些实施方案中,本发明的工艺由乙烯气体进料,所述乙烯气体在第一反应区中转化成环氧乙烷,来自所述第一反应区的环氧乙烷接下来进料至发生羰基化以得到BPL的第二反应区,来自所述第二反应区的流出物接下来进料至将所述BPL转化成丙烯酸或相关的丙烯酸酯衍生物的第三阶段。

[0023] 在某些实施方案中,本发明提供用于合成丙烯酸的方法,所述方法包括以下步骤:

[0024] 提供包含环氧乙烷和一氧化碳的气态原料流;

[0025] 将所述原料流引导至第一反应区,其中使其与羰基金属化合物接触并且其中至少一部分所述环氧乙烷转化成包含 $\beta$ 丙内酯的羰基化产物流;

[0026] 将所述羰基化产物流引导至第二反应区,其中使其与催化剂接触,所述催化剂催化 $\beta$ 丙内酯转化成丙烯酸;

[0027] 从所述第二反应区中回收丙烯酸产物流;以及

[0028] 从所述产物流中分离丙烯酸。

[0029] 在其它实施方案中,本发明提供用于合成聚丙内酯的方法,所述方法包括以下步骤:

[0030] 提供包含环氧乙烷和一氧化碳的气态原料流;

[0031] 将所述原料流引导至第一反应区,其中使其与羰基金属化合物接触并且其中至少一部分所述环氧乙烷转化成包含 $\beta$ 丙内酯的产物流;

[0032] 将所述包含 $\beta$ 丙内酯的产物流引导至含有合适的任选溶剂和聚合催化剂的聚合反应器;

[0033] 从所述聚合反应器中回收聚丙内酯产物流;以及

[0034] 从所述产物流中分离聚丙内酯。

[0035] 在另一个实施方案中,本发明提供用于合成聚3-羟基丁酸酯的方法,所述方法包括以下步骤:

[0036] 提供包含对映体富集的环氧丙烷和一氧化碳的气态原料流;

[0037] 将所述原料流引导至第一反应区,其中使其与羰基金属化合物接触并且其中至少一部分所述环氧丙烷转化成包含 $\beta$ 丁内酯的产物流;

[0038] 将所述包含 $\beta$ 丁内酯的产物流引导至含有任选溶剂和聚合催化剂的聚合反应器;

[0039] 从所述聚合反应器中回收聚3-羟基丁酸酯产物流;以及

[0040] 从所述产物流中分离聚3-羟基丁酸酯。

## 附图说明

[0041] 图1示出用于使用负载型催化剂由环氧化物制备 $\beta$ 内酯的工艺示意图。

[0042] 图2示出具有用于捕获羰基化反应器下游未反应原料的设备的、用于使用负载型催化剂由环氧化物制备 $\beta$ 内酯的工艺示意图。

[0043] 定义

[0044] 具体官能团和化学术语的定义在以下更详细描述。出于本发明目的,化学元素根据Periodic Table of the Elements,CAS版本,Handbook of Chemistry and Physics,第75版,封面内页来识别并且具体官能团总体上如其中描述来定义。另外,有机化学的一般原理以及具体官能部分和反应性描述于Organic Chemistry,Thomas Sorrell,University

Science Books, Sausalito, 1999; Smith和March March's Advanced Organic Chemistry, 第5版, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 第3版, Cambridge University Press, Cambridge, 1987; 每个参考文献的全部内容以引用方式并入本文。

[0045] 本发明的某些化合物可包括一个或多个不对称中心, 并且因而可以各种立体异构体, 例如对映异构体和/或非对映异构体形式存在。因此, 本发明化合物和其组合物可呈个别对映异构体、非对映异构体或几何异构体形式, 或可呈立体异构体的混合物形式。在某些实施方案中, 本发明的化合物是对映体纯化合物。在某些实施方案中, 提供对映异构体或非对映异构体的混合物。

[0046] 此外, 如本文描述的某些化合物可具有一个或多个双键, 其可以Z或E异构体形式存在, 除非另外指示。本发明另外涵盖呈大致上不含其它异构体的单独异构体形式, 以及替代地, 呈各种异构体的混合物, 例如对映异构体的外消旋混合物形式的化合物。

[0047] 如本文使用, 术语“异构体”包括任何和所有几何异构体和立体异构体。举例来说, “异构体”包括属于本发明范围内的顺-和反-异构体、E-和Z-异构体、R-和S-对映异构体、非对映异构体、(D)-异构体、(L)-异构体、其外消旋混合物和其其它混合物。例如, 在一些实施方案中, 立体异构体可大致上不含一个或多个相应立体异构体来提供, 并且还可被称为“立体化学富集”。

[0048] 当特定对映异构体优选时, 它可在一些实施方案中大致上不含相反对映异构体来提供, 并且还可被称为“光学富集”。如本文使用, “光学富集”是指化合物由显著更大比例的一种对映异构体组成。在某些实施方案中, 化合物由至少约90重量%的优选对映异构体组成。在其它实施方案中, 化合物由至少约95重量%、98重量%或99%重量的优选对映异构体组成。优选对映异构体可通过本领域技术人员已知的任何方法从外消旋混合物中分离, 包括手性高压液相色谱法(HPLC)以及形成和结晶手性盐或通过不对称合成来制备。参见例如 Jacques等人, Enantiomers, Racemates and Resolutions (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., 等人, Tetrahedron 33:2725 (1977); Eliel, E.L. Stereochemistry of Carbon Compounds (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions 第268页 (E.L. Eliel, 编辑, Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)。

[0049] 如本文使用, 术语“卤代”和“卤素”是指选自氟(氟代, -F)、氯(氯代, -Cl)、溴(溴代, -Br)和碘(碘代, -I)的原子。

[0050] 如本文使用, 术语“脂族”或“脂族基团”表示烃部分, 其可为直链(即, 非支链)、支链或环状(包括稠合、桥连和螺旋稠合多环)并且可完全饱和或可含有一个或多个不饱和单元, 但是并非芳族。除非另外规定, 否则脂族基团含有1-30个碳原子。在某些实施方案中, 脂族基团含有1-12个碳原子。在某些实施方案中, 脂族基团含有1-8个碳原子。在某些实施方案中, 脂族基团含有1-6个碳原子。在一些实施方案中, 脂族基团含有1-5个碳原子。在一些实施方案中, 脂族基团含有1-4个碳原子。在一些实施方案中, 脂族基团含有1-3个碳原子。在一些实施方案中, 脂族基团含有1-2个碳原子。合适脂族基团包括但不限于直链或支链烷基、烯基和炔基基团, 以及其杂合物如(环烷基)烷基、(环烯基)烷基或(环烷基)烯基。

[0051] 如本文使用,术语“不饱和的”是指一个部分具有一个或多个双键或三键。

[0052] 单独或作为较大部分的一部分来使用的术语“环脂族”、“碳环”或“碳环的”是指如本文描述的饱和或部分不饱和的环状脂族单环或双环系统,其具有3至12个成员,其中脂族环系统如上文定义和本文描述来任选取代。环脂族基团包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环庚烯基、环辛基、环辛烯基和环辛二烯基。在一些实施方案中,环烷基具有3-6个碳。术语“环脂族”、“碳环”或“碳环的”也包括稠合至一个或多个芳族或非芳族环的脂族环,如十氢萘基或四氢萘基,其中连接基团或点是在脂族环上。在某些实施方案中,术语“3至8员碳环”是指3至8员饱和或部分不饱和的单环碳环。在某些实施方案中,术语“3至14员碳环”和“C<sub>3-14</sub>碳环”是指3至8员饱和或部分不饱和的单环碳环,或7至14员饱和或部分不饱和的多环碳环。在某些实施方案中,术语“C<sub>3-20</sub>碳环”是指3至8员饱和或部分不饱和的单环碳环,或7至20员饱和或部分不饱和的多环碳环。

[0053] 如本文使用,术语“烷基”是指通过移除单一氢原子从含有一个与六个之间的碳原子的脂族部分衍生的饱和、直链或支链烃基团。除非另外规定,否则烷基含有1-12个碳原子。在某些实施方案中,烷基含有1-8个碳原子。在某些实施方案中,烷基含有1-6个碳原子。在一些实施方案中,烷基含有1-5个碳原子。在一些实施方案中,烷基含有1-4个碳原子。在某些实施方案中,烷基含有1-3个碳原子。在一些实施方案中,烷基含有1-2个碳原子。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、仲戊基、异戊基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、仲己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十一烷基、十二烷基等。

[0054] 如本文使用,术语“烯基”表示通过移除单一氢原子从具有至少一个碳-碳双键的直链或支链脂族部分衍生的一价基团。除非另外规定,否则烯基含有2-12个碳原子。在某些实施方案中,烯基含有2-8个碳原子。在某些实施方案中,烯基含有2-6个碳原子。在一些实施方案中,烯基含有2-5个碳原子。在一些实施方案中,烯基含有2-4个碳原子。在一些实施方案中,烯基含有2-3个碳原子。在一些实施方案中,烯基含有2个碳原子。烯基包括例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、1-甲基-2-丁烯-1-基等。

[0055] 如本文使用,术语“炔基”是指通过移除单一氢原子从具有至少一个碳-碳三键的直链或支链脂族部分衍生的一价基团。除非另外规定,否则炔基含有2-12个碳原子。在某些实施方案中,炔基含有2-8个碳原子。在某些实施方案中,炔基含有2-6个碳原子。在一些实施方案中,炔基含有2-5个碳原子。在一些实施方案中,炔基含有2-4个碳原子。在一些实施方案中,炔基含有2-3个碳原子。在一些实施方案中,炔基含有2个碳原子。代表性炔基包括但不限于乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、1-丙炔基等。

[0056] 单独或作为较大部分如“芳烷基”、“芳烷氧基”或“芳氧基烷基”的一部分使用的术语“芳基”是指具有总共五个至20个环成员的单环和多环系统,其中系统中的至少一个环是芳族并且其中系统中的每个环含有三个至十二个环成员。术语“芳基”可与术语“芳基环”互换使用。在本发明的某些实施方案中,“芳基”是指芳族环系统,其包括但不限于苯基、联苯、萘基、蒽基等,其可带有一个或多个取代基。也包含如本文使用的术语“芳基”的范围内的如下基团,在此基团中芳族环稠合至一个或多个额外环,如苯并呋喃基、茚满基、邻苯二甲酰亚胺基、萘亚胺基、菲啶基或四氢萘基等。在某些实施方案中,术语“6至10员芳基”和“C<sub>6-10</sub>芳基”是指苯基或8至10员多环芳基环。在某些实施方案中,术语“6至12员芳基”是指

苯基或8至12员多环芳基环。在某些实施方案中,术语“C<sub>6-14</sub>芳基”是指苯基或8至14员多环芳基环。

[0057] 单独或作为较大部分例如“杂芳烷基”或“杂芳烷氧基”的一部分使用的术语“杂芳基”和“杂芳-”是指如下基团,这些基团具有5至14个环原子,优选地5个、6个或9个环原子;具有6个、10个或14个在环状阵列中共用的 $\pi$ 电子;并且除了碳原子以外,具有一个至五个杂原子。术语“杂原子”是指氮、氧或硫,并且包括任何氧化型氮或硫,以及任何季铵化形式的碱性氮。杂芳基包括但不限于噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、四唑基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡啶并[2,3-b]-1,4-噁嗪-3(4H)-酮。杂芳基可为单环或双环。术语“杂芳基”可与术语“杂芳基环”、“杂芳基”或“杂芳族”互换使用,任何这些术语包括任选取代的环。术语“杂芳烷基”是指以杂芳基取代的烷基,其中烷基和杂芳基部分独立地任选取代。在某些实施方案中,术语“5至10员杂芳基”是指具有1至3个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5至6员杂芳基环,或具有1至4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的8至10员双环杂芳基环。在某些实施方案中,术语“5至12员杂芳基”是指具有1至3个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5至6员杂芳基环,或具有1至4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的8至12员双环杂芳基环。

[0058] 如本文使用,术语“杂环”、“杂环基”、“杂环基团”,和“杂环”可互换使用并且是指稳定5至7员单环或7至14员双环杂环部分,其为饱和或部分不饱和的,并且除了碳原子以外,具有一个或多个,优选地一个至四个如上文定义的杂原子。当涉及杂环的环原子使用时,术语“氮”包括被取代的氮。举例来说,在具有0-3个选自氧、硫或氮的杂原子的饱和或部分不饱和环中,氮可为N(如在3,4-二氢-2H-吡咯基中)、NH(如在吡咯烷基中)或<sup>+</sup>NR(如在N-取代的吡咯烷基中)。在一些实施方案中,术语“3至7员杂环”是指具有1至2个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3至7员饱和或部分不饱和单环杂环。在一些实施方案中,术语“3至8员杂环”是指具有1至2个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3至8员饱和或部分不饱和单环杂环。在一些实施方案中,术语“3至12员杂环”是指具有1至2个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3至8员饱和或部分不饱和单环杂环,或具有1至3个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的7至12员饱和或部分不饱和多环杂环。在一些实施方案中,术语“3至14员杂环”是指具有1至2个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3至8员饱和或部分不饱和单环杂环,或具有1至3个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的7至14员饱和或部分不饱和多环杂环。

[0059] 杂环可在产生稳定结构的任何杂原子或碳原子处连接至其侧基,并且任何环原子可任选取代。这类饱和或部分不饱和杂环基团的实例包括但不限于四氢呋喃基、四氢噻吩基、吡咯烷基、吡咯烷酮基、哌啶基、吡咯啉基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基、十氢喹啉基、噁唑烷基、哌嗪基、二噁烷基、二氧戊环基、二氮杂卓基、氧氮杂卓基、硫氮杂卓基、吗啉基和奎宁环基。术语“杂环”、“杂环基”、“杂环基环”、“杂环基团”、“杂环部分”和“杂环状基”可在本文中互换使用,并且也包括其中杂环基环稠合至一个或多个芳基、杂芳基或环脂族环的基

团,如二氢吡啶基、3H-吡啶基、色满基、菲啉基或四氢喹啉基,其中连接基团或点在杂环基环上。杂环基可为单环或双环。术语“杂环基烷基”是指以杂环基取代的烷基,其中烷基和杂环基部分独立地任选取代。

[0060] 如本文使用,术语“部分不饱和”是指包括至少一个双键或三键的环部分。术语“部分不饱和”意欲包括具有多个不饱和部位的环,但是不欲包括如本文定义的芳基或杂芳基部分。

[0061] 本领域普通技术人员了解如本文描述的合成方法可利用各种保护基团。如本文使用,术语“保护基”是指具体官能部分例如O、S或N被遮蔽或阻断,从而如果需要的话允许反应选择性地多官能化合物中的另一个反应性部位执行。在一些实施方案中,保护基选择性地以良好产率反应以给出对于预计反应稳定的受保护底物;保护基优选地通过不侵袭其它官能团的易于得到的优选无毒试剂来选择性地移除;保护基形成可分离的衍生物(更优选地不产生新的立体中心);并且保护基优选地具有最小额外官能度以避免其它反应部位。作为非限制实例,羟基保护基团包括甲基、甲氧基甲基(MOM)、甲硫基甲基(MTM)、叔-丁硫基甲基、(苯基二甲基甲硅烷基)甲氧基甲基(SMOM)、苄氧基甲基(BOM)、对-甲氧基苄氧基甲基(PMBM)、(4-甲氧基苄氧基)甲基(对-AOM)、愈创木酚甲基(GUM)、叔-丁氧基甲基、4-戊烯基氧基甲基(POM)、甲硅烷氧基甲基、2-甲氧基乙氧基甲基(MEM)、2,2,2-三氯乙氧基甲基、双(2-氯乙氧基)甲基、2-(三甲基硅烷基)乙氧基甲基(SEMOR)、四氢吡喃基(THP)、3-溴四氢吡喃基、四氢噻喃基、1-甲氧基环己基、4-甲氧基四氢吡喃基(MTHP)、4-甲氧基四氢噻喃基、4-甲氧基四氢噻喃基S,S-二氧化物、1-[(2-氯基-4-甲基)苯基]-4-甲氧基哌啶-4-基(CTMP)、1,4-二噁烷-2-基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、2,3,3a,4,5,6,7,7a-八氢-7,8,8-三甲基-4,7-甲桥苯并呋喃-2-基、1-乙氧基乙基、1-(2-氯乙氧基)乙基、1-甲基-1-甲氧基乙基、1-甲基-1-苄氧基乙基、1-甲基-1-苄氧基-2-氟代乙基、2,2,2-三氯乙基、2-三甲基硅烷基乙基、2-(苯基氢硒基)乙基、叔-丁基、烯丙基、对-氯苯基、对-甲氧基苯基、2,4-二硝基苯、苄基、对-甲氧基苄基、3,4-二甲氧基苄基、邻-硝基苯、对-硝基苄基、对-卤代苄基、2,6-二氯苄基、对-氰基苄基、对-苯基苄基、2-吡啶甲基、4-吡啶甲基、3-甲基-2-吡啶甲基N-氧桥、二苯基甲基、p,p'-二硝基二苯甲基、5-二苯并环庚基、三苯基甲基、 $\alpha$ -萘基二苯甲基、对-甲氧基二苯甲基、二(对-甲氧基苯基)苯基甲基、三(对-甲氧基苯基)甲基、4-(4'-溴苯酰基氧基苯基)二苯基甲基、4,4',4''-三(4,5-二氯苯二甲酰亚氨基苯基)甲基、4,4',4''-三(乙酰丙酸基氧基苯基)甲基、4,4',4''-三(苯甲酰氧基苯基)甲基、3-(咪唑-1-基)双(4',4''-二甲氧基苯基)甲基、1,1-双(4-甲氧基苯基)-1'-苄基甲基、9-蒎基、9-(9-苯基)咕吨基、9-(9-苯基-10-氧代)蒎基、1,3-苯并二硫戊环-2-基、苯并异噻唑基S,S-二氧桥、三甲基硅烷基(TMS)、三乙基硅烷基(TES)、三异丙基硅烷基(TIPS)、二甲基异丙基硅烷基(IPDMS)、二乙基异丙基硅烷基(DEIPS)、二甲基己基硅烷基、叔-丁基二甲基硅烷基(TBDMS)、叔-丁基二苯基硅烷基(TBDPS)、三苄基硅烷基、三-对-二甲苯基硅烷基、三苯基硅烷基、二苯基甲基硅烷基(DPMS)、叔-丁基甲氧基苯基硅烷基(TBMPS)、甲酸酯、苯甲酰甲酸酯、醋酸酯、氯醋酸酯、二氯醋酸酯、三氯醋酸酯、三氟醋酸酯、甲氧基醋酸酯、三苯基甲氧基醋酸酯、苄氧基醋酸酯、对-氯苄氧基醋酸酯、3-苯基丙酸酯、4-氧代戊酸酯(乙酰丙酸酯)、4,4-(亚乙二硫代)戊酸酯(乙酰丙基二硫缩醛)、新戊酸酯、金刚烷酸酯、巴豆酸酯、4-甲氧基巴豆酸酯、苯甲酸酯、对-苯基苯甲酸酯、2,4,6-三甲基苯甲酸酯(三甲基苯甲酸酯)、烷基甲基碳酸酯、9-芴甲基碳酸

酯(Fmoc)、烷基乙基碳酸酯、2,2,2-三氯乙基碳酸烷基酯(Troc)、2-(三甲基硅烷基)碳酸乙酯(TMSEC)、2-(苯磺酰基)碳酸乙酯(Psec)、2-(三苯基磷鎓基)碳酸乙酯(Peoc)、烷基异丁基碳酸酯、烷基乙烯基碳酸酯烷基烯丙基碳酸酯、对-硝基苄基碳酸烷基酯、烷基苄基碳酸酯、烷基对-甲氧基苄基碳酸酯、烷基3,4-二甲氧基苄基碳酸酯、烷基邻-硝基苄基碳酸酯、烷基对-硝基苄基碳酸酯、烷基S-苄基硫代碳酸酯、4-乙氧基-1-萘基碳酸酯、甲基二硫代碳酸酯、2-碘苯甲酸酯、4-叠氮丁酸酯、4-硝基-4-甲基戊酸酯、邻-(二溴甲基)苯甲酸酯、2-甲酰苯磺酸酯、2-(甲硫基甲氧基)乙基、4-(甲硫基甲氧基)丁酸酯、2-(甲硫基甲氧基甲基)苯甲酸酯、2,6-二氯-4-甲基苯氧基醋酸酯、2,6-二氯-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基醋酸酯、2,4-双(1,1-二甲基丙基)苯氧基醋酸酯、氯二苯基醋酸酯、异丁酸酯、单琥珀酸酯、(E)-2-甲基-2-丁烯酸酯、邻-(甲氧基羰基)苯甲酸酯、 $\alpha$ -萘甲酸酯、硝酸酯、烷基N,N,N',N'-四甲基偶磷二酰胺、烷基N-氨基甲酸苯酯、硼酸酯、二甲基硫磷基、烷基2,4-二硝基苯基次磺酸、硫酸酯、甲磺酸酯(methanesulfonate)(甲磺酸酯(mesylate))、苄基磺酸酯,和甲苯磺酸酯(Ts)。示例性保护基团在本文中详述,然而,应认识到本公开不欲限于这些保护基团;实际上,各种额外等效保护基团可容易使用上述标准来识别并且用于本公开的方法中。另外,各种保护基团由Greene和Wuts描述(以下)。

[0062] 如本文描述,本发明的化合物可含有“任选取代的”部分。总体上,术语“取代”,不论前面有无术语“任选地”,是指指定部分的一个或多个氢以合适取代基置换。除非另外指示,“任选取代的”基团可在基团的每个可取代位置处具有合适取代基,并且当任何给定结构中的多于一个位置可用选自指定组的多于一个取代基取代时,取代基可在每个位置处相同或不同。本发明预期的取代基的组合优选地是导致形成稳定或化学可行的化合物的那些取代基。如本文使用,术语“稳定”是指在经受条件以允许其产生、检测以及在某些实施方案中其回收、纯化和用于本文公开的一个或多个用途时大致上不改变的化合物。

[0063] “任选取代的”基团的可取代碳原子上的合适一价取代基独立地为卤素; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$ ;  $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}Ph$ ,其可以 $R^\circ$ 取代; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ ,其可以 $R^\circ$ 取代; $-CH=CHPh$ ,其可以 $R^\circ$ 取代; $-NO_2$ ;  $-CN$ ;  $-N_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$ ;  $-C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$ ;  $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ,  $SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)SR^\circ$ ;  $-SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(O)C(O)R^\circ$ ;  $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$ ;  $-C(NOR^\circ)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$ ;  $-S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$ ;  $-N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(NH)NR^\circ_2$ ;  $-P(O)_2R^\circ$ ;  $-P(O)R^\circ_2$ ;  $-OP(O)R^\circ_2$ ;  $-OP(O)(OR^\circ)_2$ ;  $SiR^\circ_3$ ;  $-(C_{1-4}$ 直链或支链烯炔) $O-N(R^\circ)_2$ ;或 $-(C_{1-4}$ 直链或支链烯炔) $C(O)O-N(R^\circ)_2$ ,其中每个 $R^\circ$ 可如以下定义来取代并且独立地为氢、 $C_{1-8}$ 脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或具有0至4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5至6员饱和、部分不饱和或芳基环,或,虽然如以上定义,但是两个独立出现的 $R^\circ$ ,与其插入原子一起,形成具有0至4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3至12员饱和、部分不饱和或芳基单环或多环,其可如以下定义来取代。

[0064]  $R^\circ$ (或通过使两个独立出现的 $R^\circ$ 与其插入原子结合在一起所形成的环)上的合适

一价取代基独立地为卤素、 $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$ 、 $-(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$ 、 $-O(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SiR^\bullet_3$ 、 $-OSiR^\bullet_3$ 、 $-C(O)SR^\bullet$ 、 $-(C_{1-4}\text{直链或支链烯烃})C(O)OR^\bullet$ 或 $-SSR^\bullet$ ，其中每个 $R^\bullet$ 未取代或当前面有“卤代”时仅以一个或多个卤素取代，并且独立地选自 $C_{1-4}$ 脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-(CH_2)_{0-1}Ph$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5至6员饱和、部分不饱和或芳基环。 $R^\circ$ 的饱和碳原子上的合适二价取代基是包括 $=O$ 和 $=S$ 。

[0065] “任选取代的”基团的饱和碳原子合适二价取代基包括以下： $=O$ 、 $=S$ 、 $=NNR^{*2}$ 、 $=NNHC(O)R^*$ 、 $=NNHC(O)OR^*$ 、 $=NNHS(O)_2R^*$ 、 $=NR^*$ 、 $=NOR^*$ 、 $-O(C(R^{*2}))_{2-3}O-$ 或 $-S(C(R^{*2}))_{2-3}S-$ ，其中每个独立出现的 $R^*$ 选自氢、可如下定义来取代的 $C_{1-6}$ 脂族，或具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未经取代的5至6员饱和、部分不饱和或芳基环。“任选取代的”基团的结合至邻位可取代碳的合适二价取代基包括： $-O(CR^{*2})_{2-3}O-$ ，其中每个独立出现的 $R^*$ 选自氢、可如下定义来取代的 $C_{1-6}$ 脂族，或具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未经取代的5至6员饱和、部分不饱和或芳基环。

[0066]  $R^*$ 的脂族基上的合适取代基包括卤素、 $-R^\bullet$ 、 $-(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-OH$ 、 $-OR^\bullet$ 、 $-O(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^\bullet$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^\bullet$ 、 $-NR^\bullet_2$ 或 $-NO_2$ ，其中每个 $R^\bullet$ 未取代或当前面有“卤代”时仅以一个或多个卤素取代，并且独立地为 $C_{1-4}$ 脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5至6员饱和、部分不饱和或芳基环。

[0067] “任选取代的”基团的可取代氮上的合适取代基包括

$-R^\dagger$ 、 $-NR^\dagger_2$ 、 $-C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)OR^\dagger$ 、

$-C(O)C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$ 、 $-S(O)_2R^\dagger$ 、 $-S(O)_2NR^\dagger_2$ 、 $-C(S)NR^\dagger_2$ 、 $-C(NH)NR^\dagger_2$

或 $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$ ；其中每个 $R^\dagger$ 独立地为氢、可如下定义来取代的 $C_{1-6}$ 脂族、未取代 $-OPh$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未取代5至6员饱和、部分不饱和或芳基环，或，虽然在以上定义，但是两个独立出现的 $R^\dagger$ ，与其插入原子结合在一起形成具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未取代3至12员饱和、部分不饱和或芳基单环或双环。

[0068]  $R^\dagger$ 的脂族基上的合适取代基独立地为卤素、 $-R^\bullet$ 、 $-(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-OH$ 、 $-OR^\bullet$ 、 $-O(\text{卤代}R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^\bullet$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^\bullet$ 、 $-NR^\bullet_2$ 或 $-NO_2$ ，其中每个 $R^\bullet$ 未取代或当前面有“卤代”时仅以一个或多个卤素取代，并且独立地为 $C_{1-4}$ 脂族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5至6员饱和、部分不饱和或芳基环。

[0069] ‘羰基化’是指将一氧化碳添加至有机化合物，由此使有机底物分子增加一个碳原子的反应。此外，所得化合物含有 $C=O$ 羰基官能团。

## 具体实施方式

[0070] 在一方面，本发明涵盖将环氧化物转化成丙烯酸衍生物和聚酯的综合过程和方法。在另一方面，本发明提供适合于实现环氧化物转化成丙烯酸衍生物和聚酯的系统。

[0071] I. 本发明方法

[0072] 在某些实施方案中，本发明涵盖将环氧化物转化成丙烯酸酯和相关产物的方法。在某些实施方案中，这些方法包括以下步骤：



[0073] i) 提供包含环氧化物和一氧化碳的原料流;

[0074] ii) 使原料流与羰基金属在第一反应区中接触, 以实现至少一部分所提供的环氧化物向 $\beta$ 内酯的转化;

[0075] iii) 将来自第一反应区的流出物引导至第二反应区, 其中 $\beta$ 内酯经受将它转化成选自由以下组成的组的化合物的条件: $\alpha, \beta$ 不饱和酸、 $\alpha, \beta$ 不饱和酯、 $\alpha, \beta$ 不饱和酰胺和任选取代的聚丙内酯聚合物; 以及

[0076] iv) 分离包含 $\alpha-\beta$ 不饱和羧酸、 $\alpha-\beta$ 不饱和酯、 $\alpha-\beta$ 不饱和酰胺或聚丙内酯的最终产物,

[0077] 其中原料流的组成、羰基金属的特性来自第一反应区的流出物的组成、第二反应区中的条件的特性和分离方式如下文和本文中的类和子类所定义。

[0078] 以下部分更全面地描述方法的每个步骤和用于实现每个步骤的条件。

[0079] Ia) 原料流

[0080] 第一反应级(即由环氧化物原料流进料的级)在本文中也称为羰基化级。此级的用途是将进料至此级中的环氧化物通过羰基化来转化成 $\beta$ 内酯。

[0081] 如以上提及, 原料流含有环氧化物和一氧化碳。在某些实施方案中, 原料流包含 $C_{2-20}$ 脂族或芳族环氧化物。在某些实施方案中, 原料流包含 $C_{2-12}$ 脂族环氧化物。在某些实施方案中, 原料流包含选自由以下组成的组的环氧化物: 环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、2-环氧丁烷、1-己烯氧化物、1-辛烯氧化物、表氯醇和两种或更多种这些环氧化物的混合物。在某些实施方案中, 原料流包含环氧乙烷。在某些实施方案中, 原料流包含环氧丙烷。

[0082] 在某些实施方案中, 原料流包含含有环氧化物和一氧化碳的气体混合物。在某些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的摩尔比在约1:1至约10,000:1范围内。在某些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的摩尔比为约5000:1、约2500:1、约2000:1、约1500:1、约1000:1、约500:1、约1:500、约200:1、约100:1、约50:1、约20:1、约10:1、约5:1或约1:1。在一些实施方案中, 一氧化碳与环氧化物的比率基于其它反应条件来选择以使得反应以经济的和时间可行的方式来进行。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约1:1与约100:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约1:1与约1000:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约10:1与约1000:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约10:1与约10,000:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约100:1与约1000:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约10:1与约1000:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约10:1与约500:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约10:1与约100:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约10:1与约50:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约20:1与约200:1之间。在一些实施方案中, 原料流中的一氧化碳与环氧化物的比率在约50:1与约200:1之间。

[0083] 在某些实施方案中, 气态原料流包含环氧乙烷(E0) 和一氧化碳(C0)。在某些实施方案中, 气态E0/C0流在使得混合物高于环氧乙烷露点的温度、压力和E0:C0气体比下提供。在某些实施方案中, 气态E0/C0混合物包含比环氧乙烷更大分压的一氧化碳。在某些实施方

案中,加热E0/C0气态原料流以维持环氧乙烷保持气相的温度和压力。确定E0/C0原料流保持气态的组成、温度和压力在本领域技术人员的能力范围内,这些混合物可在实验上,或通过参考环氧乙烷的相位图来确定。

[0084] 在某些实施方案中,原料流进一步包含一种或多种额外组分。在某些实施方案中,额外组分包括不直接参与环氧化物或其衍生物的化学反应的稀释剂。在某些实施方案中,这类稀释剂可包括一种或多种惰性气体(例如氮、氩、氦等)或挥发性有机分子如烃类、醚类等。在某些实施方案中,进料流可包含氢、痕量二氧化碳、甲烷和通常发现于工业一氧化碳流中的其它化合物。在某些实施方案中,进料流可进一步包含可在涉及将环氧化物转化成各种最终产物的一个或多个过程中具有直接或间接化学功能的材料。在某些实施方案中,这类功能材料可包括但不限于:挥发性羰基金属化合物(例如 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 等)、质子化合物(例如水或醇)和稳定剂(例如胺碱、磷化合物等)。

[0085] 额外反应物可包括一氧化碳与另一种气体的混合物。在一些实施方案中,一氧化碳以与氢的混合物(例如,合成气)形式来提供。一氧化碳和氢的比率可为任何比率,包括但不限于1:1、1:2、1:4、1:10、10:1、4:1或2:1。一氧化碳来源尤其包括但不限于:木气、发生炉煤气、煤气、城市煤气、人造煤气、煤加氢气(hygas)、道森(Dowson)煤气或水煤气。在一些实施方案中,一氧化碳在超大气压力下提供。应提供一定数量的一氧化碳以实现环氧化物起始材料向 $\beta$ -内酯的有效转化。

[0086] 在某些实施方案中,原料流特征在于它基本上不含氧。在某些实施方案中,原料流特征在于它基本上不含水。在某些实施方案中,原料流特征在于它基本上不含氧和水。

[0087] 在某些实施方案中,上述过程的步骤i)中提供的原料流包含环氧乙烷。在某些实施方案中,原料流中的环氧乙烷从乙烯的气相氧化来直接获得。此实施方案是有利的,因为它避免分离、存储和运输有毒和具有爆炸性的环氧乙烷的需要。在某些实施方案中,环氧乙烷在产生并且进料至羰基化级时保持于气相中,无需将其冷凝成液体。因此,在某些实施方案中,本发明涵盖将乙烯气体转化成丙烯酸或其衍生物的方法,此过程包括步骤:

[0088] 将乙烯进料至氧化级以产生包含环氧乙烷的反应流(优选地使用已知商业过程如在银存在下通过 $\text{O}_2$ 来氧化);

[0089] 在第二级中,在羰基金属化合物存在下使含有环氧乙烷的流与一氧化碳接触以提供包含 $\beta$ 丙内酯的产物流;以及

[0090] 将含有 $\beta$ 丙内酯的产物流引导至转化级,其中它经受一定条件以将它转化成选自以下组成的组的最终产物:丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺和聚丙内酯。

[0091] 在某些实施方案中,首先处理环氧乙烷原料流以移除水。在某些实施方案中,首先处理环氧乙烷原料流以移除二氧化碳。在某些实施方案中,此方法包括将一氧化碳添加至环氧乙烷流的步骤。在某些实施方案中,一氧化碳的此添加在环氧乙烷流进入羰基化级之前完成。

[0092] Ib) 催化剂

[0093] 如以上提及,第一反应级包含至少一种羰基金属化合物。典型地,提供单一羰基金属化合物,但是在某些实施方案中,提供两种或更多种羰基金属化合物的混合物。优选地,所提供的羰基金属化合物能够使环氧化物开环并且促进将一氧化碳插入所得金属碳键中。具有此反应性的羰基金属化合物在本领域中是熟知的并且用于实验室试验以及工业过程

如醛化。

[0094] 在一些实施方案中,此过程的羰基化级中的羰基金属化合物包括具有通式 $[QM_y(CO)_w]^x$ 的化合物,其中:

[0095] Q是任何配位体或多于一种配位体并且不是必须存在的;

[0096] M是金属原子;

[0097] y是1至6的整数,包括端点;

[0098] w是便于用于提供稳定羰基金属的数字;并且

[0099] x是-3至+3的整数,包括端点。

[0100] 在某些实施方案中,其中羰基金属化合物具有式 $QM_y(CO)_w]^x$ ,M选自由以下组成的组:Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu、Zn、Al、Ga和In。在某些实施方案中,M是Co。

[0101] 在某些实施方案中,羰基化级中的羰基金属化合物包括第9组羰基金属。在某些实施方案中,第9组羰基金属化合物选自由以下组成的组: $Co_2(CO)_8$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 和两种或更多种这些化合物的混合物。在某些实施方案中,羰基金属包括钴化合物。在某些实施方案中,第9组羰基金属化合物包括部分 $Co(CO)_4^-$ 。

[0102] 在某些实施方案中,所提供的羰基金属化合物包括阴离子羰基金属(anionic metal carbonyl)部分(即x是负整数)。在其它实施方案中,所提供的羰基金属化合物包括中性羰基金属化合物(即x是零)。在某些实施方案中,所提供的羰基金属化合物包括羰基金属氢化物。在一些实施方案中,所提供的羰基金属化合物充当预催化剂,其原位与一种或多种反应组分、添加剂或固体载体反应,以提供不同于最初提供的化合物的活性物质。这类预催化剂特定地由本发明涵盖,确认给定反应中的活性物质可能并非确定地已知,因此原位识别这类反应性物质本身不偏离本发明的精神或教导。

[0103] 在某些实施方案中,其中羰基金属化合物包括阴离子羰基金属物质,羰基金属物质具有通式 $[QM_y(CO)_{w^*}]^{z-}$ ,其中Q、M和y如上文和本文描述的类和子类中所定义, $w^*$ 是例如用于提供稳定阴离子羰基金属的整数,并且z是1至3的整数。

[0104] 在某些实施方案中,阴离子羰基金属物质包括来自周期表的第5、7或9组的金属的单阴离子羰基络合物或来自周期表的第4或8组的金属的二阴离子羰基络合物。在一些实施方案中,阴离子羰基金属化合物含有钴或锰。在一些实施方案中,阴离子羰基金属化合物含有铈。合适阴离子羰基金属化合物包括但不限于: $[Co(CO)_4]^-$ 、 $[Ti(CO)_6]^{2-}$ 、 $[V(CO)_6]^-$ 、 $[Rh(CO)_4]^-$ 、 $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Os(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ 、 $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ 、 $[Tc(CO)_5]^-$ 、 $[Re(CO)_5]^-$ 和 $[Mn(CO)_5]^-$ 。在某些实施方案中,阴离子羰基金属包括 $[Co(CO)_4]^-$ 。在一些实施方案中,在羰基化级中可存在两种或更多种阴离子羰基金属络合物的混合物。

[0105]  $[QM_y(CO)_{w^*}]^{z-}$ 的术语“例如用于提供稳定阴离子羰基金属”在本文中用于意谓 $[QM_y(CO)_{w^*}]^{z-}$ 是可通过分析方法例如NMR、IR、X射线结晶学、喇曼光谱学和/或电子自旋共振(EPR)来表征的物质或可在合适阳离子或原位形成的物质存在下以催化剂形式分离。应了解可形成稳定羰基金属络合物的金属具有形成多核络合物的已知配位能力和倾向,其与可存在的任选配位体Q的数量和特性和络合物上的电荷一起确定可由一氧化碳用于配位的部位数量,并且由此确定 $w^*$ 的值。典型地,这类化合物符合“18-电子规则”。这类知识在关于羰基金属化合物的合成和表征的领域的普通技术人员的掌握之中。

[0106] 在其中所提供的羰基金属化合物是阴离子物质的实施方案中,也必须存在一个或多个阳离子。本发明对于这类阳离子的特性没有具体限制。在某些实施方案中,与阴离子羰基金属化合物相关的阳离子包括简单金属阳离子如来自周期表的第1或2组的那些阳离子(例如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等)。在其它实施方案中,与所提供的阴离子羰基金属化合物相关的阳离子是过渡金属或过渡金属络合物。在其它实施方案中,与所提供的阴离子羰基金属化合物相关的阳离子是有机阳离子。在某些实施方案中,与所提供的阴离子羰基金属化合物相关的阳离子是庞大非亲电的阳离子如‘鎓盐’(例如 $\text{Bu}_4\text{N}^+$ 、 $\text{PPN}^+$ 、 $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Ph}_4\text{As}^+$ 等)。在某些实施方案中,羰基金属阴离子与质子化氮化合物相关。在一些实施方案中,与阴离子羰基金属化合物相关的阳离子包括或与羰基化反应区中存在的固体相关。这些固体可包括无机材料或聚合物材料如以下更全面描述的那些材料。

[0107] 在某些实施方案中,所提供的羰基金属化合物包括中性羰基金属。在某些实施方案中,这类中性羰基金属化合物具有通式 $\text{QM}_y(\text{CO})_{w'}$ ,其中Q、M和y如上文和本文描述的类和子类中所定义,并且 $w'$ 是例如用于提供稳定中性羰基金属的整数。在某些实施方案中,中性羰基金属具有通式 $\text{QM}(\text{CO})_{w'}$ 。在某些实施方案中,中性羰基金属具有通式 $\text{M}(\text{CO})_{w'}$ 。在某些实施方案中,中性羰基金属具有通式 $\text{QM}_2(\text{CO})_{w'}$ 。在某些实施方案中,中性羰基金属具有通式 $\text{M}_2(\text{CO})_{w'}$ 。在某些实施方案中,中性羰基金属具有通式 $\text{M}_3(\text{CO})_{w'}$ 。在某些实施方案中,中性羰基金属具有通式 $\text{M}_4(\text{CO})_{w'}$ 。

[0108] 在某些实施方案中,中性羰基金属选自由以下组成的组: $\text{Ti}(\text{CO})_7$ ;  $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$ ;  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ;  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ;  $\text{W}(\text{CO})_6$ ;  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ;  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ;  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ;  $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Os}(\text{CO})_5$ ;  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ;  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ;  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ;  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ;  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ;  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ;  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

[0109] 在某些实施方案中,如上所述的任何羰基金属化合物的一个或多个一氧化碳配位体替换为配位体Q。在某些实施方案中,配位体Q存在并且代表膦配位体。在某些实施方案中,Q存在并且代表环戊二烯基(cp)配位体。

[0110] 在某些实施方案中,本发明的反应系统和方法包括羰基金属氢化物(或者被称为氢化羰基金属化合物)。在某些实施方案中,这类化合物以羰基金属氢化物形式来提供。在其它实施方案中,羰基金属氢化物通过使用在本领域中已知的方法与氢气或与质子酸反应来原位产生(参见例如Chem. Rev., 1972, 72 (3), 第231–281页DOI:10.1021/cr60277a003,其全部以引用方式并入本文)。

[0111] 在某些实施方案中,羰基金属氢化物(如所提供或原位产生)包括以下中的一个或多个: $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{HCoQ}(\text{CO})_3$ 、 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 、 $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{Q}$ 、 $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Q}$ 、 $\text{HRe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{HMo}(\text{CO})_3\text{Q}$ 、 $\text{HOs}(\text{CO})_2\text{Q}$ 、 $\text{HMo}(\text{CO})_2\text{Q}_2$ 、 $\text{HFe}(\text{CO})_2\text{Q}$ 、 $\text{HW}(\text{CO})_2\text{Q}_2$ 、 $\text{HRuCOQ}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 或 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ,其中每个Q独立地如下文和本文中的类和子类所定义。在某些实施方案中,羰基金属氢化物(如所提供或原位产生)包括 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 。在某些实施方案中,羰基金属氢化物(如所提供或原位产生)包括 $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ,其中每个R独立地为任选取代的芳基、任选取代的 $\text{C}_{1-20}$ 脂族基、 $\text{C}_{1-10}$ 烷氧基和任选取代的苯氧基。在某些实施方案中,羰基金属氢化物(如所提供或原位产生)包括 $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{cp}$ ,其中cp代表任选取代的环戊二烯基配位体。在某些实施方案中,羰基金属氢化物(如所提供或原位产生)包括 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 。在某些实施方案中,羰基金属氢化物(如所提供或原位产生)包括 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 。

[0112] 在某些实施方案中,对于如上所述的任何羰基金属化合物,M'包括过渡金属。在某些实施方案中,对于如上所述的任何羰基金属化合物,M选自周期表的第5(Ti)至10(Ni)组。在某些实施方案中,M是第9组金属。在某些实施方案中,M是Co。在某些实施方案中,M是Rh。在某些实施方案中,M是Ir。在某些实施方案中,M是Fe。在某些实施方案中,M是Mn。

[0113] 在某些实施方案中,一个或多个配位体Q存在于所提供的羰基金属化合物中。在某些实施方案中,Q是膦配位体。在某些实施方案中,Q是三芳基膦。在某些实施方案中,Q是三烷基膦。在某些实施方案中,Q是亚磷酸盐配位体。在某些实施方案中,Q是任选取代的环戊二烯基配位体。在某些实施方案中,Q是cp。在某些实施方案中,Q是cp\*。

[0114] 在某些实施方案中,环氧化物/一氧化碳流所进料的反应区包括固体羰基金属化合物。在某些实施方案中,反应区包括固体支撑的羰基金属化合物。在某些实施方案中,固体支撑的羰基金属化合物包括VIII族羰基金属。在某些实施方案中,VIII族羰基金属化合物选自由以下组成的组:Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>、Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>16</sub>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>和两个或更多个这些化合物的混合物。在某些实施方案中,固体支撑的羰基金属包括钴化合物。在某些实施方案中,固体支撑的羰基金属包括部分Co(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>。在某些实施方案中,钴化合物是Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>或从其中衍生的化合物。在某些实施方案中,固体支撑的羰基金属从合适金属盐原位形成。在某些实施方案中,固体支撑的羰基金属是处理金属或金属盐产生的化合物,其吸附于固体载体上,然后在合适条件下用一氧化碳处理以将至少一部分金属或盐转化成羰基金属化合物。在某些实施方案中,固体支撑的羰基金属是处理钴金属或钴盐产生的化合物,其吸附于固体载体上,然后在合适条件下用一氧化碳处理以将至少一部分钴或钴盐转化成钴羰基化合物。

[0115] 第一反应区中的羰基金属浓度未特别受到限制,但是鉴于转化率与选择度之间的平衡,可在约0.005至约20mmol羰基金属/立方厘米固体载体体积的范围内。在某些实施方案中,每cc固体载体存在0.1至5mmol羰基金属。

[0116] 在某些实施方案中,第一反应区还包括其它材料和/或添加剂如金属盐、酸、碱、Lewis碱性有机化合物Lewis酸性有机化合物Lewis酸性金属化合物等。在某些实施方案中,相对于在没有这类添加剂的系统中执行的反应,这类添加剂增加环氧化物羰基化反应速率。在某些实施方案中,添加剂包括铝盐。在某些实施方案中,添加剂包括锌盐。在某些实施方案中,添加剂包括过渡金属盐。在某些实施方案中,添加剂包括金属配位体络合物,其包含有机配位体如卟啉类、手性金属等。在某些实施方案中,添加剂包括高分子量醇、有机酸或胺。在某些实施方案中,添加剂包括固体支撑材料。在某些实施方案中,添加剂包括固体支撑金属化合物、醇、有机酸或胺或鎓盐。

[0117] 在某些实施方案中,第一反应区中的固体载体包括无机材料。许多合适无机载体在本领域中为已知的并且本领域技术人员了解适合于此用途的材料。在某些实施方案中,合适无机固体载体包括但不限于材料如:二氧化硅、玻璃、氧化铝、氧化锆、硅藻土(diatomaceous earth)、金属氧化物、金属盐、陶瓷、粘土、分子筛、硅藻土(kieselgur)、二氧化钛等。在某些实施方案中,第一反应区中的固体载体包括硅胶。在某些实施方案中,第一反应区中的固体载体包括氧化铝。在某些实施方案中,第一反应区中的固体载体包括玻璃。在某些实施方案中,第一反应区中的固体载体包括陶瓷。在某些实施方案中,第一反应区中的固体载体包括硅藻土。

[0118] 在其它实施方案中,第一反应区中的固体载体包括聚合物载体。合适聚合物载体

在本领域中为已知的并且本领域技术人员了解适合于此用途的材料。在某些实施方案中，聚合物载体可包括聚苯乙烯、二乙烯苯、聚乙烯基吡啶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚烯烃、聚四氟乙烯和其组合或衍生物。在某些实施方案中，聚合物载体包括阳离子交换树脂。在某些实施方案中，聚合物载体包括阴离子交换树脂。

[0119] 羰基化反应条件和操作

[0120] 在某些实施方案中，第一反应区中的羰基化反应至少部分地以气相来操作。在这些实施方案中，环氧化物和一氧化碳在入口处以气体形式进料到反应器并且含有 $\beta$ 内酯的产物流从反应器出口移除。在某些实施方案中， $\beta$ 内酯流也以气相来移除。在某些实施方案中，环氧化物和一氧化碳以气体形式进料到反应器，并且 $\beta$ 内酯流以液相来移除。在这些实施方案中，羰基金属化合物可以固体或固体支撑化合物形式存在(多相催化)。

[0121] 羰基化反应条件基于许多因素来选择以实现环氧化物向 $\beta$ -内酯的转化。温度、压力和反应时间影响反应速度和效率。另外，反应物彼此和催化剂的比率影响反应速度和效率。

[0122] 在某些实施方案中，第一反应区中的羰基化以溶液相来操作。在这些实施方案中，环氧化物和一氧化碳在入口处进料到反应器并且含有 $\beta$ 内酯的产物流经由气体扫除或挥发作用从反应器出口移除。这类反应器可以沸腾反应器设计来操作并且操作参数可在本领域中获得。在这些实施方案中，羰基金属化合物可以任选地溶解于溶剂中的可溶性化合物形式存在(均相催化)，或可以固体或固体支撑化合物形式存在(多相催化)。反应物可以气体或液体或以这些形式的组合来进料。在其中第一反应区以溶液相操作的某些实施方案中，反应区包括高沸点反应介质如高沸点有机溶剂或离子液体，当 $\beta$ 内酯从反应器出口出空时，这种反应介质保留于反应区中。

[0123] 第一反应区在正一氧化碳压力下操作。在某些实施方案中，第一反应区中的一氧化碳分压在约0.5大气压至约500大气压范围内。在某些实施方案中，第一反应区中的一氧化碳分压在约0.5大气压至约350大气压范围内。在某些实施方案中，一氧化碳分压在约5至约100大气压范围内。在某些实施方案中，一氧化碳分压在约10至约50大气压、约5至约20大气压、约1至约10大气压或约5至约50大气压范围内。在一些实施方案中，压力可在约0.5大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约0.5大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约1大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约1大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约1大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约10大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约10大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约50大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约50大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约100大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约100大气压至约250大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约200大气压至约300大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约200大气压至约500大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中，压力可在约250大气压至约500大气压(绝对)范围内。

[0124] 在某些实施方案中，第一反应区可包括一个或多个一氧化碳入口(即一氧化碳源独立于可在环氧化物原料流中与环氧化物掺合引入的一氧化碳)。在某些实施方案中，环氧

化物和一氧化碳经由单独入口引入第一反应区。在一些实施方案中，反应压力完全由一氧化碳来供应。举例来说，反应物和催化剂在大气压或真空下进料到反应器，并且一氧化碳添加至反应器向反应压力增加压力。在一些实施方案中，所有反应物在反应压力下供应至反应器。

[0125] 在某些实施方案中，第一反应区在从周围温度至约400℃范围内的温度下。在某些实施方案中，第一反应区在从约50℃至约250℃范围内的温度下。在某些实施方案中，第一反应区中的温度在从约40℃至约200℃范围内。在某些实施方案中，第一反应区中的温度在从约50℃至约150℃范围内。在某些实施方案中，第一反应区中的温度在从约100℃至约220℃范围内。在某些实施方案中，第一反应区中的温度在从约60℃至约120℃范围内。在某些实施方案中，第一反应区中的温度在从约40℃至约80℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约50℃至100℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约50℃至200℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约100℃至150℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约100℃至200℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约100℃至250℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约150℃至250℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约150℃至300℃范围内。在一些实施方案中，温度在从约200℃至300℃范围内。在一些实施方案中，反应物和催化剂在标准温度下供应至反应器，然后在反应器中加热。在一些实施方案中，反应物在进入反应器之前预加热。

[0126] 在某些实施方案中，第一反应区中的羰基化以气相来操作。在这些实施方案中，环氧化物和一氧化碳以气相进料并且在反应中产生的β内酯经由气体扫除来移除。在某些实施方案中，催化剂是固体或固体支撑的。总体上，气相反应没有反应物或催化剂的任何溶剂。在某些实施方案中，第一反应区中的气相可主要包含一氧化碳和环氧化物底物，而在其它实施方案中，还可存在额外气体或稀释剂。在某些实施方案中，这类稀释剂可包括氮、氢、烃气体等。在某些实施方案中，第一反应区中的气氛基本上不含氧。在某些实施方案中，第一反应区中的气氛基本上不含水。在某些实施方案中，第一反应区中的气氛基本上不含水和氧。

[0127] 在一些实施方案中，羰基化反应以连续操作来执行。将反应物连续进料到第一反应区。在一些实施方案中，反应器包括气体夹带叶轮。反应物可在标准温度和压力下进料到反应器，然后一旦在反应器中就加热或加压至反应条件。反应器本身可有益于连续操作的任何反应器，包括不限于连续搅拌釜式反应器或管式反应器。在一些实施方案中，反应器是绝热反应器和/或等温反应器。在一些实施方案中，反应器压力是恒定的。在一些实施方案中，反应器压力随着反应进展而变化。在一些实施方案中，反应器温度随着反应进展而变化。在一些实施方案中，反应以分批操作来执行。本领域普通技术人员认识到温度、压力、催化剂比率、反应物、催化剂和溶剂的浓度、流动速率都可优化或改变以获得给定反应结果。

[0128] 在一些实施方案中，反应保持足以允许环氧化物完全、接近完全或基于反应动力学和或反应条件尽可能完全反应成β-内酯的一段时间。在一些实施方案中，反应时间确立为反应器内的停留时间。反应可通过降低反应器温度或压力、回收具体反应物或引入中止化合物来停止。反应可在环氧化物至β-内酯的任何时点或任何转化百分比下停止。例如，反应可在50%环氧化物转化成β-内酯时停止。

[0129] 在此方法的一个实施方案中，环氧化物包括环氧乙烷，其与一氧化碳组合并且在

50-200℃的温度和10-200大气压的压力下,在由硅胶、氧化铝、沸石或聚合物组成的载体上的钴基催化剂或预催化剂如二钴八羰基、硝酸钴、醋酸钴、氯化钴或类似化合物上反应,以产生β丙内酯。使用过量一氧化碳来进行的反应可导致环氧乙烷的几乎完全耗尽。挥发性较小的β丙内酯可通过冷凝来从未反应的一氧化碳蒸气流中分离,然后直接进料到下一个步骤。在另一个替代方案中,如果羰基化反应进行至环氧乙烷的完全耗尽,那么含有产物β丙内酯的一氧化碳的整个流出物混合物可以气相来直接进料到下一个步骤。

[0130] 在某些实施方案中,可能需要在一系列级中操作此过程的第一反应区。在一个这类实施方案中,将第一反应区(例如,羰基化)分隔成多个个别反应区,其中每个反应区实现原料中的环氧化物部分转化成β内酯。然后,将离开一个反应区的未反应的环氧化物和一氧化碳进料到下一个反应区的入口。在某些实施方案中,在一个级中形成的β内酯在进料到下一个级之前部分或全部地从反应流中移除。以这种方式,可在环氧化物原料的消耗与内酯衍生副产物的形成之间获得平衡,因为在一些条件下,较高转化导致不需要的副产物的更大形成。在某些实施方案中,反应器内的个别反应区由较低温度区来分隔,在所述较低温度区中,内酯冷凝并且从反应流中分离,然后它进入下一个反应区。在某些实施方案中,这类反应器中的个别反应区减小尺寸以使得每个级被设定尺寸以有效地容纳离开前一级的未反应的环氧化物的一部分,所述未反应的环氧化物从所述前一级中进料。在某些实施方案中,羰基化反应区包括2个与20个之间的个别反应级。在其中内酯在各级之间分开的实施方案中,所得多个内酯流可各自进料到此过程的内酯转化级,或其可合并成一个流。

#### [0131] 羰基化反应产物

[0132] 如上所述,羰基化反应的主要反应产物是β-内酯。另外,产物流可含有其它反应副产物、未反应的反应物以及催化剂和溶剂。在一些实施方案中,未反应的反应物包括环氧化物或一氧化碳。因此,反应可不继续进行至完成并且可被认为是部分反应。

[0133] 在一些实施方案中,未反应的环氧化物的量足以防止形成琥珀酸酐,潜在羰基化反应副产物。不受特定理论约束,推测将β-内酯转化成琥珀酸酐的第二反应未继续进行,除非所有环氧化物都消耗。因此,进料到反应器的在未反应的情况下离开的余下百分比的环氧化物似乎防止形成琥珀酸酐。在一些实施方案中,产物流含有小于约5%环氧化物、小于约3%环氧化物、小于约1%环氧化物或小于约0.1%。注意,按照反应条件可能要求,所有百分比可基于摩尔、基于重量或基于体积来应用。

[0134] 在一些实施方案中,副产物形成包括形成琥珀酸酐。在一些实施方案中,副产物形成包括形成以下化合物中的一个或多个:巴豆醛、丙烯酸、1,4二噁烷、丙烯酸二聚体和三聚体、2-羟乙基丙烯酸酯、2,5己二烯醛、3-氧杂己内酯、二乙二醇单丙烯酸酯、3-羟基丙酸、二乙二醇丙烯酸酯、5-戊内酯和/或2,6-二甲基-1,3-二噁烷-4-醇。

#### [0135] 内酯转化

##### [0136] 概述

[0137] 在本发明的过程的下一个级中,来自羰基化反应区的流出物进料到第二反应区,其中β内酯经受将它转化成选自由以下组成的组的化合物的条件:α,β不饱和酸、α,β不饱和酯、α,β不饱和酰胺和聚合物。第二反应级或者在本文中称为β内酯转化级。

[0138] 由羰基化步骤产生的β内酯流被传送至第二反应区中的内酯转化步骤。内酯转化步骤在以下更详细地讨论。β-内酯流可在内酯转化步骤之前任选地以许多方式来处理。此



处理可包括但不限于：加热、冷却或压缩所述流；将所述流冷凝至液体状态并且将液体前送；将聚合抑制剂添加至所述流；将所选择的组分冷凝至液体状态并且将其余气态组分前送；将所选择的组分冷凝至液体状态并且将液化组分前送；洗涤所述流以移除杂质；添加用于内酯转化反应的反应物/催化剂；和两个或更多个这些步骤的任何组合。

[0139] 在某些实施方案中，在离开第一反应区的产物流中， $\beta$ 内酯首先通过将它冷凝至液体而从挥发性更大的组分中分离。这容易通过冷却产物流和/或增加压力来实现。在其它实施方案中，将羰基化级的整个流出物在没有任何分隔级的情况下传送至第二反应级。如果所有环氧化物已经消耗，此实施方案尤其可为适用的，在此情况下离开羰基化级的产物流基本上包含 $\beta$ 内酯和一氧化碳（任选地与其它气体或挥发性化合物混合，如果其存在于原料中或原位产生）。

[0140] 接着，转向内酯转化步骤，将以上讨论的 $\beta$ -内酯流前送至第二反应区以将其中包含的 $\beta$ 内酯转化成以下更详细描述若干最终产物中的任何一种。如以上讨论，在一些实施方案中， $\beta$ -内酯流可在羰基化步骤之间经历额外处理步骤并且可以气体或液体形式进入此过程的内酯转化级。内酯转化步骤本身可以气相或液相来执行，并且可纯净地，或在载运气体、溶剂或其它稀释剂的存在下执行。

[0141] 在某些实施方案中，内酯转化步骤以连续流动方式来执行。在某些实施方案中，内酯转化步骤以连续流动方式、以气相来执行。在某些实施方案中，内酯转化步骤以连续流动方式、以液相来执行。在某些实施方案中，内酯转化步骤以液相、以分批或半分批方式来执行。内酯转化步骤可在各种条件下执行。在某些实施方案中，反应可在促进 $\beta$ 内酯转化成最终产物的一个或多个步骤的一种或多种催化剂的存在下执行。

[0142] 在某些实施方案中，向 $\beta$ -内酯转化级进给含有小于5%环氧化物（相对于 $\beta$ 内酯）的进料流。在某些实施方案中，向 $\beta$ -内酯转化级进给含有小于2%环氧化物的进料流。在某些实施方案中，向 $\beta$ -内酯转化级进给含有小于1%环氧化物、小于0.5%环氧化物、小于0.25%环氧化物、小于0.1%环氧化物或小于0.05%环氧化物的进料流。在某些实施方案中，向 $\beta$ -内酯转化级进给基本上不含有未反应的环氧化物的进料流。注意，按照反应条件可能要求，所有百分比可基于摩尔、基于重量或基于体积来应用。

[0143] 在某些实施方案中， $\beta$ 内酯转化步骤包括固体催化剂并且转化至少部分地在气体级中进行。在某些实施方案中， $\beta$ 内酯转化级中的固体催化剂包括固体酸催化剂。在某些实施方案中， $\beta$ 内酯以液体形式引入并且与固体催化剂接触，并且羧酸（例如，丙烯酸）或酸衍生物（例如，丙烯酸衍生物）以气流形式移除。在其它实施方案中， $\beta$ 内酯以气体形式引入、与固体催化剂接触，并且丙烯酸或丙烯酸衍生物以气流形式移除。在具体实施方案中， $\beta$ 丙内酯和水的混合物与固体酸催化剂接触，并且气态丙烯酸从反应区中回收。在某些实施方案中， $\beta$ 丙内酯和低级醇的混合物与固体酸催化剂接触，并且气态丙烯酸酯从反应区中回收。

[0144] 在某些实施方案中，以上过程的特征在于进料速率、反应速率和反应器尺寸调整以使得此过程中的每个后续级可利用来自前一个级的基本上所有流出物。在某些实施方案中，方法包括调节选自以下组成的组的一个或多个系统参数的一个或多个步骤：乙烯和氧进料速率和/或比率、乙烯氧化区反应温度、一氧化碳进料速率、羰基化级温度、羰基化级反应压力、进入内酯转化级的一种或多种反应物的进料速率、内酯转化级的温度和/或压力，和任何两个或更多个这些参数的组合。在某些实施方案中，执行系统参数的此调节以使

得每个级的每单位时间的转化率匹配前一个级的每单位时间的转化率以使得前一个级的流出物可直接用于进料到后续级。在某些实施方案中,这些方法包括分析来自一个或多个级的流出物以评估其内容物的一个或多个步骤。在某些实施方案中,这类分析步骤包括执行光谱学(例如红外光谱学、核磁共振谱学、紫外线或可见光光谱学等)、色谱(例如气体或液相色谱)。在某些实施方案中,这类分析以提供关于流出物的化学组成的实时数据的径流或滞流模式来执行。在某些实施方案中,这类数据用于提供调整一个或多个如上所述系统参数的提示。

[0145] 羧酸产生

[0146] 在某些实施方案中, $\beta$ 内酯转化级的产物是 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸或酯。对于 $\beta$ 内酯可分别经历热解或醇解成羧酸(例如,丙烯酸)或酯(例如,丙烯酸酯)的方法,存在多个可能的选择方案。在一个实施方案中, $\beta$ 丙内酯直接进料到含有热磷酸的反应器,任选地包括铜金属、铜盐或其它催化剂,以产生丙烯酸蒸气,这些蒸气连续移除以避免形成不必要的副产物。丙烯酸的形成可在大气、超大气或低于大气压力下、在高达300°C的温度下进行。然后,将所产生的丙烯酸冷凝并且通过为本领域技术人员已知的任何方法来纯化。适用于将 $\beta$ 内酯转化成羧酸的额外化合物包括但不限于硫酸、氯化锌、硫酸氢钠、硼酸、硼酸酐、五氧化二磷以及金属催化如氧化铝、氧化铁、氧化钛等。此外,可使用碱性催化,包括氢氧化钙、氧化镁、硼砂、磷酸二钠等。

[0147] 在某些实施方案中,可将水添加至此过程以充当催化剂。不受理论约束或限制本发明的范围,据信水可通过打开 $\beta$ 内酯以形成 $\beta$ 羟酸中间物而有助于此转化,然后所述中间物脱水以提供所需 $\alpha,\beta$ 不饱和酸并且使水再生。水可添加至进入第二反应区之前的 $\beta$ 内酯流,或它可存在于(或独立地添加至)第二反应区中。在某些实施方案中, $\beta$ 丙内酯转化成丙烯酸使用方法如美国专利号3,176,042、2,485,510、2,623,067、2,361,036中公开的那些方法来执行,所述专利各自以引用方式并入本文。在其它实施方案中,丙烯酸酯产生可碱催化,参见例如Journal of Organic Chemistry, 57(1), 389-91 (1992) 和其中的参考文献,其全部以引用方式并入本文。

[0148] 在本领域中已知的许多催化剂可使用,或经过调适以用于此步骤。在一些实施方案中,条件包括与如美国专利号2,352,641; 2,376,704; 2,449,995; 2,510,423; 2,623,067; 3,176,042和英国专利号GB 994,091中描述的脱水剂如硫酸、磷酸或其酯反应,所述专利全部各自以引用方式并入本文。

[0149] 在其它实施方案中,内酯可与卤素化合物反应以产生 $\beta$ 卤代酸、 $\beta$ 卤代酯或 $\beta$ 卤代酸性卤化物,然后其可经历脱卤化氢作用和/或溶剂分解以提供相应丙烯酸或丙烯酸酯。在某些实施方案中,美国专利号2,422,728(以引用方式并入本文)中公开的条件用于此过程。

[0150] 类似地,多种方法可用来将 $\beta$ 内酯转化成 $\alpha,\beta$ 不饱和酯。举例来说,大多数方法在 $\beta$ 内酯转化级中使用醇(或将其添加至进料到此级之前的 $\beta$ 内酯流)以促进 $\beta$ 内酯开环成 $\beta$ 羟基酯或 $\beta$ 烷氧基酸,其均可转化成 $\alpha,\beta$ 不饱和酯。在某些实施方案中,内酯转化步骤在醇存在下执行。在某些实施方案中,内酯转化步骤在 $C_{1-20}$ 醇存在下执行。在某些实施方案中,内酯转化步骤在 $C_{1-8}$ 醇存在下执行。在某些实施方案中,内酯转化步骤在选自以下组成的组的醇存在下执行:甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇和2-乙基己醇。在一些实施方案中,所使用的醇是庚醇、辛醇、壬醇、正癸醇、正十一醇、鲸蜡醇、n-codecylalcohol、正十四醇和其它伯醇。此外,

其它醇可用于 $\beta$ 丙内酯转化步骤,例如,仲丁醇、叔丁醇、烯丙醇、 $\beta$ -乙氧基-乙醇、二乙二醇单乙基醚、环己醇(cyclohexanol)、糠醇苯甲醇和乙二醇,尤其如上所述。

[0151]  $\beta$ 内酯转化总体上在催化剂存在下执行。举例来说,在一些实施方案中, $\beta$ 内酯在脱水催化剂存在下与醇反应。示例性脱水催化剂尤其包括但不限于:金属氧化物(例如,氧化铝、氧化钛)、沸石、二氧化硅和铝硅酸盐。典型地,这类转化以液相来执行,并且产物酯通过蒸馏来分离。

[0152] 在一些实施方案中, $\beta$ 内酯转化可以活性碳作为催化剂来执行以产生 $\alpha,\beta$ 不饱和酯。在一些实施方案中, $\beta$ 内酯在气相中并且在活性碳催化剂上与醇反应以产生酯。活性碳可以任何形式来供应,例如,粉状、粒状、挤塑、珠粒、浸渍有其它元素(例如,碘、银、金属阳离子等)。

[0153] 在一些实施方案中,反应可包括聚合抑制剂以防止形成聚合物。示例性聚合抑制剂包括铜、铜盐、对苯二酚、锰、锰盐、铬和铬盐。

[0154] 如上所述,当 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸或酯是所需产物时, $\beta$ 内酯转化步骤可在各种温度和压力范围内操作。在一些实施方案中,温度在从约0°C至约300°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至50°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至100°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至150°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至200°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约50°C至100°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约50°C至200°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约100°C至150°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约100°C至200°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约100°C至250°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约150°C至250°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约150°C至300°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约200°C至300°C范围内。

[0155] 在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约500大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约10大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约10大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约50大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约50大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约100大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约100大气压至约250大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约200大气压至约300大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约200大气压至约500大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约250大气压至约500大气压(绝对)范围内。

[0156] 申请人注意各自全部以引用方式并入本文的美国专利号2,466,501、2,376,704描述了由 $\beta$ 内酯来产生 $\alpha,\beta$ 不饱和酯的方法。

[0157] 不饱和酰胺

[0158] 或者,氨或有机胺可存在于此级中以促进 $\beta$ 内酯开环以产生 $\beta$ 羟基酰胺,其可转化

成 $\alpha$ , $\beta$ 不饱和酰胺。在某些实施方案中,内酯转化在氨存在下执行以产生丙烯酰胺。在某些实施方案中,内酯转化在 $C_{1-20}$ 胺存在下执行以产生N-取代丙烯酰胺衍生物。示例性胺包括但不限于甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、戊基胺和二烷基胺。在一些实施方案中,胺和 $\beta$ 内酯均可溶于水。

[0159] 如上所述,当 $\alpha$ , $\beta$ 不饱和酰胺是所需产物时, $\beta$ 内酯转化步骤可在各种温度和压力范围内操作。一些反应是放热的,因此较低温度,以及控制反应温度的足够热传递可为有用的。如上所述,当 $\alpha$ , $\beta$ 不饱和酰胺是所需产物时, $\beta$ 内酯转化步骤可在各种温度和压力范围内操作。在一些实施方案中,温度在从约0°C至约300°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至50°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至100°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至150°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约0°C至200°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约50°C至100°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约50°C至150°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约50°C至200°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约100°C至150°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约100°C至200°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约100°C至250°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约150°C至250°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约150°C至300°C范围内。在一些实施方案中,温度在从约200°C至300°C范围内。

[0160] 在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约500大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约10大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约10大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约50大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约50大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约100大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约100大气压至约250大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约200大气压至约300大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约200大气压至约500大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约250大气压至约500大气压(绝对)范围内。

[0161] 申请人注意全部以引用方式并入本文的美国专利号2,548,155描述了由 $\beta$ 内酯来产生 $\alpha$ , $\beta$ 不饱和酰胺的方法。

[0162] 聚合作用

[0163] 在本发明的另一个实施方案中,来自羰基化步骤的 $\beta$ 内酯进料到包括聚合催化剂的后续级中。这提供了产生可生物降解聚酯如聚(3-羟基丁酸酯)(P-3HB)和聚(丙内酯)而不需要处置和运输 $\beta$ 内酯的机会。用于内酯(如己内酯和 $\beta$ 内酯)的开环聚合的许多催化剂是已知的。任何这类催化剂可用于本发明过程。

[0164] 适合于本文公开方法的开环聚合步骤的催化剂公开于例如:Journal of the American Chemical Society(2002),124(51),15239-15248;Macromolecules,第24卷,第20期,第5732-5733页,Journal of Polymer Science,部分A-1,第9卷,第10期,第2775-2787

页;Inoue,S.,Y.Tomoi,T.Tsuruta&J.Furukawa;Macromolecules,第26卷,第20期,第5533-5534页;Macromolecules,第23卷,第13期,第3206-3212页;Polymer Preprints(1999),40(1),508-509;Macromolecules,第21卷,第9期,第2657-2668页;和Journal of Organometallic Chemistry,第341卷,第1-3期,第83-9页;以及美国专利号3,678,069、3,169,945、6,133,402;5,648,452;6,316,590;6,538,101;和6,608,170。其各自全部以引用方式并入本文。

[0165] 在其中 $\beta$ 内酯转化步骤包括使 $\beta$ 内酯聚合的某些实施方案中,此步骤包括任选地在一种或多种溶剂存在下使 $\beta$ 内酯与聚合催化剂接触的步骤。合适溶剂可包括但不限于:烃类、醚类、酯、酮、腈、酰胺、砜、卤化烃类等。在某些实施方案中,选择溶剂以使得所形成的聚合物可溶于反应介质。

[0166] 在其中 $\beta$ 内酯转化步骤包括使 $\beta$ 内酯聚合以形成聚酯的某些实施方案中,此步骤包括连续聚合。这类连续聚合可连续搅拌槽式反应器或塞流式反应器中进行以使得聚合物或聚合物溶液以它形成时的基本上相同速率来回收。使内酯聚合成聚酯可使用许多聚合引发剂尤其包括但不限于醇、胺、多元醇、多元胺和二醇来执行。此外,各种催化剂可用于聚合反应,包括但不限于金属(例如锂、钠、钾、镁、钙、锌、铝、钛、钴等)金属氧化物、碱金属和碱土金属的碳酸盐、各种金属的硼酸盐、硅酸盐。

[0167] 如上所述,当聚酯是所需产物时, $\beta$ 内酯转化步骤可在各种温度和压力范围内操作。如上所述,当 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸或酯是所需产物时, $\beta$ 内酯转化步骤可在各种温度和压力范围内操作。在一些实施方案中,温度在从约0℃至约300℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约0℃至50℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约0℃至100℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约0℃至150℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约0℃至200℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约50℃至100℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约50℃至150℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约50℃至200℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约100℃至150℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约100℃至200℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约100℃至250℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约150℃至250℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约150℃至300℃范围内。在一些实施方案中,温度在从约200℃至300℃范围内。

[0168] 在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约500大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约0.01大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约10大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约1大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约10大气压至约50大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约10大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约50大气压至约100大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约50大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约100大气压至约200大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约100大气压至约250大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约200大气压至约300大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约200大气压至约500大气压(绝对)范围内。在一些实施方案中,压力可在约250大气压至约500大气压(绝对)

范围内。

[0169] 申请人注意各自全部以引用方式并入本文的美国专利号3,169,945和3,678,069描述了由 $\beta$ 内酯来产生聚酯的方法。

[0170] 具体综合实施方案

[0171] 结合如上所述的概念和细节,本发明包括以下方法:

[0172] 合成丙烯酸的方法包括以下步骤:

[0173] 1) 提供包含环氧乙烷和一氧化碳的气态原料流;

[0174] 2) 将原料流引导至第一反应区,其中所述流与羰基金属化合物接触并且其中至少一部分环氧乙烷转化成包含 $\beta$ 丙内酯的产物流;

[0175] 3) 任选地将水添加至包含 $\beta$ 丙内酯的产物流;

[0176] 4) 将包含 $\beta$ 丙内酯的产物流引导至第二反应区,其中所述流与催化剂接触,所述催化剂催化 $\beta$ 丙内酯转化成丙烯酸;

[0177] 5) 从第二反应区中回收丙烯酸产物流;以及

[0178] 6) 从产物流中分离丙烯酸。

[0179] 合成丙烯酸酯的方法包括以下步骤:

[0180] 1) 提供包含环氧乙烷和一氧化碳的气态原料流;

[0181] 2) 将原料流引导至第一反应区,其中所述流与羰基金属化合物接触并且至少一部分环氧乙烷转化成包含 $\beta$ 丙内酯的产物流;

[0182] 3) 将 $C_{1-8}$ 醇添加至包含 $\beta$ 丙内酯的产物流;

[0183] 4) 将包含 $\beta$ 丙内酯和 $C_{1-8}$ 醇的产物流引导至第二反应区,其中所述流与催化剂接触,所述催化剂催化 $\beta$ 丙内酯和 $C_{1-8}$ 醇转化成相应丙烯酸酯;

[0184] 5) 从第二反应区中回收丙烯酸酯产物流;以及

[0185] 6) 从产物流中分离丙烯酸酯。

[0186] 合成聚丙内酯的方法包括以下步骤:

[0187] 1) 提供包含环氧乙烷和一氧化碳的气态原料流;

[0188] 2) 将原料流引导至第一反应区,其中所述流与羰基金属化合物接触并且至少一部分环氧乙烷转化成包含 $\beta$ 丙内酯的产物流;

[0189] 3) 将包含 $\beta$ 丙内酯的产物流引导至含有合适溶剂和聚合催化剂的聚合反应器;

[0190] 4) 从聚合反应器中回收聚丙内酯产物流;以及

[0191] 5) 从产物流中分离聚丙内酯。

[0192] 在某些实施方案中,合成丙烯酸、丙烯酸酯或聚丙内酯的上述方法在步骤(1)之前包括将乙烯氧化以提供环氧乙烷的额外步骤。在某些实施方案中,这类步骤包括以下分步骤:在乙烯氧化反应器中、在合适催化剂存在下使乙烯与氧接触以将至少一部分乙烯转化成环氧乙烷,从乙烯氧化反应器中回收气态环氧乙烷流;以及将气态环氧乙烷流与一氧化碳组合以提供原料流。

[0193] 在某些实施方案中,在合成丙烯酸、丙烯酸酯或聚丙内酯的上述方法中,将包含 $\beta$ 丙内酯的产物流引导至下一个反应步骤的步骤包括供给呈气体形式的 $\beta$ 丙内酯。在某些实施方案中,将包含 $\beta$ 丙内酯的产物流引导至下一个反应步骤的步骤包括供给呈液体形式的 $\beta$ 丙内酯。

[0194] 合成聚3-羟基丁酸酯的方法包括以下步骤:

[0195] 1) 提供包含环氧丙烷和一氧化碳的气态原料流;

[0196] 2) 将原料流引导至第一反应区,其中所述流与羰基金属化合物接触并且至少一部分环氧丙烷转化成包含 $\beta$ 丁内酯的产物流;

[0197] 3) 将包含 $\beta$ 丁内酯的产物流引导至含有合适溶剂和聚合催化剂的聚合反应器;

[0198] 4) 从聚合反应器中回收聚3-羟基丁酸酯产物流;以及

[0199] 5) 从产物流中分离聚3-羟基丁酸酯。

[0200] 在某些实施方案中,合成聚3-羟基丁酸酯的上述方法中提供的原料流包含对映体富集环氧丙烷。

[0201] 在某些实施方案中,在合成丙烯酸、丙烯酸酯、聚丙烯内酯或聚3-羟基丁酸酯的上述方法中,第一反应区中的羰基金属化合物包括钴羰基化合物。在某些实施方案中,第一反应区中的羰基金属化合物包括铑羰基化合物。

[0202] II) 本发明的系统

[0203] 在另一方面,本发明提供合成丙烯酸或丙烯酸衍生物的系统。在某些实施方案中,此系统包括:

[0204] 第一反应器,其包括:由环氧化物源和一氧化碳源进料的入口;催化剂床,其包含一种或多种羰基金属化合物;和反应器出口,其提供包含 $\beta$ 内酯的出口流;以及

[0205] 第二反应器包括:由第一反应区的出口流进料的入口;包含酸催化剂的催化剂床,其中水和 $\beta$ 内酯反应以提供 $\alpha,\beta$ 不饱和酸;和反应器出口,其提供包含 $\alpha,\beta$ 不饱和酸的产物流。

[0206] 在某些实施方案中,上述系统中的第二反应器进一步包括进水口。在某些实施方案中,上述系统进一步包括冷凝器,其具有由第二反应器的产物流进料的入口和回收液体 $\alpha,\beta$ 不饱和酸产物的出口。

[0207] 在另一个实施方案中,本发明提供合成丙烯酸酯的系统。在某些实施方案中,此系统包括:

[0208] 第一反应器,其包括:由环氧化物源和一氧化碳源进料的入口;催化剂床,其包括一种或多种羰基金属化合物;和反应器出口,其提供包含 $\beta$ 内酯的出口流;以及

[0209] 第二反应器包括:由第一反应区的出口流进料的第一入口;以 $C_{1-8}$ 醇进料的第二入口,包括催化剂的催化剂床,其中醇与 $\beta$ 内酯反应以提供 $\alpha,\beta$ 不饱和酯;和反应器出口,其提供包含 $\alpha,\beta$ 不饱和酯的产物流。

[0210] 在另一个实施方案中,本发明提供合成聚酯的系统。在某些实施方案中,此系统包括:

[0211] 第一反应器,其包括:由环氧化物源和一氧化碳源进料的入口;催化剂床,其包括一种或多种羰基金属化合物;和反应器出口,其提供包含 $\beta$ 内酯的出口流;以及

[0212] 第二反应器包括:由第一反应区的出口流进料的第一入口;包含聚合催化剂和溶剂的催化剂溶液,和反应器出口,其提供包含聚酯聚合物溶液的产物流。

[0213] 如上所述过程的一些任选但是非限制性配置展示于图1和2。

[0214] 在图1中,将一氧化碳(1)和环氧化物(例如,环氧乙烷(2))混合并且进料到羰基化反应器(3),其含有支撑催化剂(例如,钴催化剂)。如本领域技术人员认识到,反应器的构造

可采用许多形式,包括位于包含容器内的催化剂床或催化剂填充管等。提供热传递、温度和压力控制等细节未包含在内但是如本领域技术人员公认是任何反应器系统设计的重要组成部分。

[0215] 产物气体(4)含有未反应的一氧化碳和产物 $\beta$ 内酯(例如, $\beta$ 丙内酯)。在一个具体操作模式中,反应以较大过量一氧化碳来进行,流出气体(4)不含有(或只有少量)残留未反应的环氧化物。

[0216] 然后,将流出气体(4)直接进料到热解反应器(5),其含有将 $\beta$ 内酯(例如, $\beta$ 丙内酯)转化成羧酸(例如,丙烯酸)的合适催化剂。举例来说,热解反应器可为在产生丙烯酸的合适温度和压力下含有热磷酸/催化剂溶液的容器。当形成酸时,它作为蒸气产物来移除,随后通过已知方法分离成主要含有未反应的一氧化碳的气流(9),和粗羧酸产物(10),其通过本领域技术人员熟知的方法来经历进一步纯化至所需规格。或者,热解反应器可包括多相催化剂如固体支撑酸并且 $\beta$ 内酯(例如, $\beta$ 丙内酯)转化成羧酸(例如,丙烯酸)可在内酯和羧酸大致上处于气相的情况下来执行。

[0217] 从热解反应器获得的净化流(8)提供防止重副产物和废催化剂积聚的方法。定期添加补充催化剂(未展示图1)以补充反应介质。

[0218] 图2展示类似于图1的另一个配置,但是它包括通过使用本领域技术人员熟知的工艺设备的冷凝步骤(5),将未反应的一氧化碳和环氧化物(例如,环氧乙烷)(6)在羰基化反应器(3)和热解反应器(8)之间分离。对于此情况,一氧化碳(1)与环氧乙烷(2)在羰基化反应器(3)中的反应不一定导致环氧乙烷完全反应。将冷凝的 $\beta$ 内酯(例如, $\beta$ 丙内酯)(7)直接进料到热解反应器(8)来以与图1的配置中解释的方式类似的方式转化成丙烯酸。如这类过程典型的,有仍然提供轻气态产物(12)的净化、粗丙烯酸(13)的分离以进一步纯化至所需规格以及重副产物和废催化剂(11)的净化。

[0219] 图1和2只是说明性的,而不限本发明的可能配置的描述。

[0220] 本发明的益处包括能够以有效方式从一氧化碳来产生有价值的工业产物如丙烯酸和丙烯酸酯而不存在与利用此总体路线的先前努力相关的个人或环境损害的可能性,所述一氧化碳是可从许多原料,包括天然气、油、煤炭、生物质或废弃产物来获得的反应物。

[0221] 其它实施方案

[0222] 前述是本发明的某些非限制实施方案的描述。因此,应了解本文描述的本发明的实施方案仅仅说明性本发明的原则的应用。在本文中提及所说明实施方案的细节不欲限制权利要求书的范围,所述权利要求书本身列出被视为本发明必不可少的那些特征。



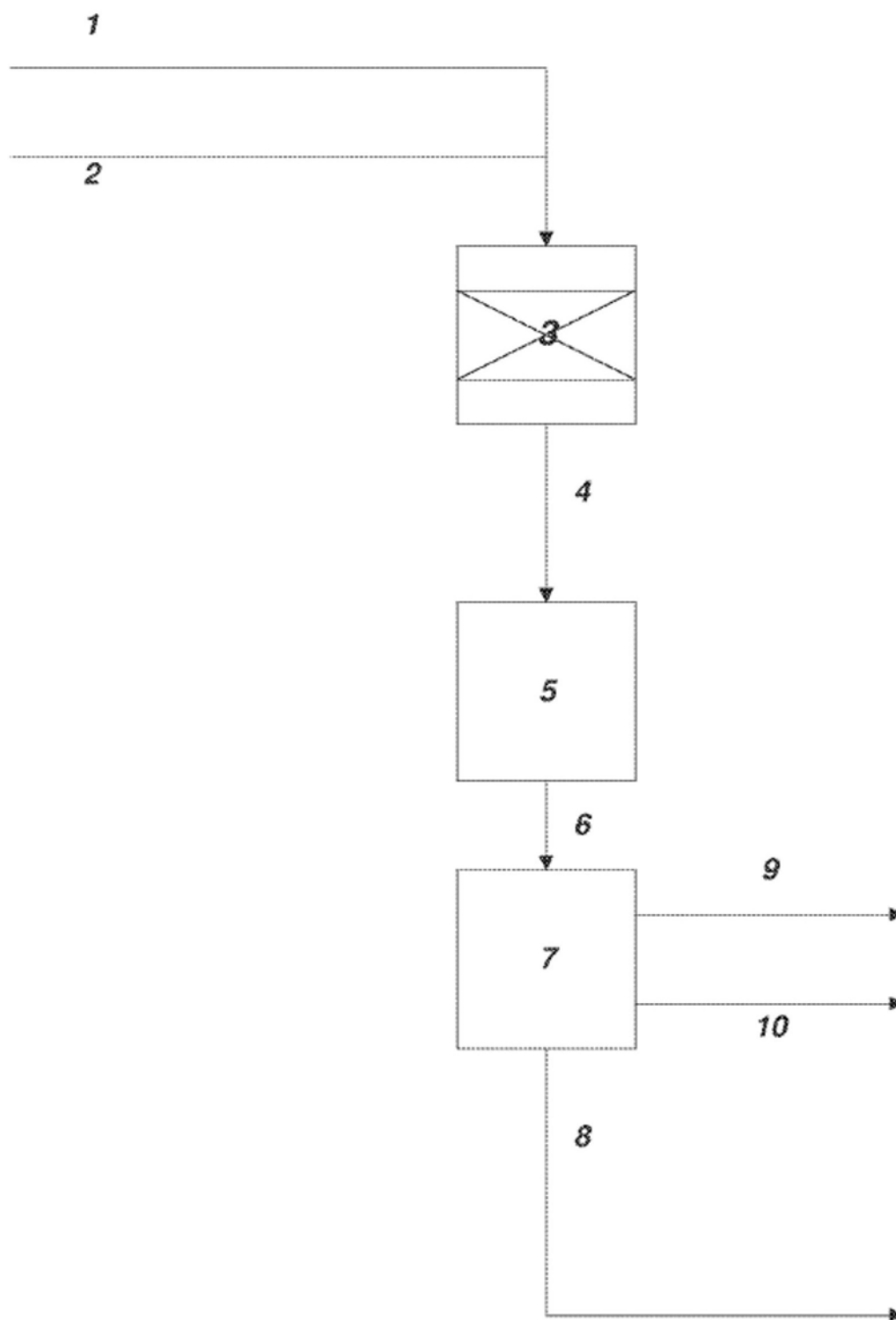


图1

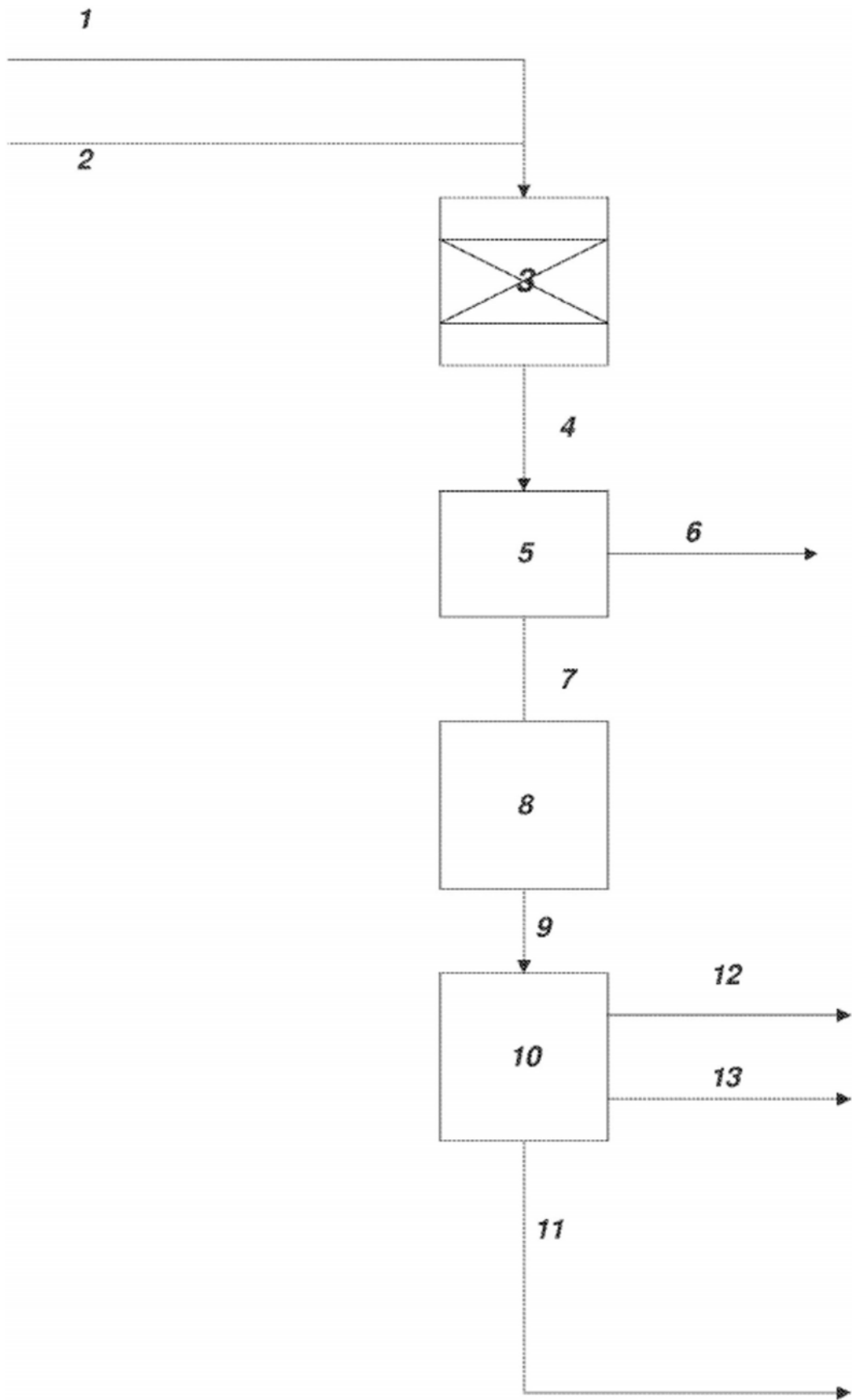


图2