

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 27/20

C07C 51/14

C07C 67/38 B01J 23/24

B01J 27/132 B01J 27/24

B01J 27/188

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95197581.1

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1073064C

[22] 申请日 1995. 12. 15

[21] 申请号 95197581.1

[30] 优先权

[32] 1994. 12. 19 [33] US [31] 08/359,178

[32] 1995. 7. 28 [33] US [31] 08/509,039

[86] 国际申请 PCT/US95/16438 1995. 12. 15

[87] 国际公布 W096/19427 英 1996. 6. 27

[85] 进入国家阶段日期 1997. 8. 8

[73] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 J·R·佐伊勒尔 E·M·G·维斯特

小·H·L·布朗宁 G·G·梅弗尔德

[56] 参考文献

US435036 1982. 10. 12 _

US4558153 1982. 12. 10 _

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 烯烃的羰基化

[57] 摘要

公开的是一种脂肪族羰基化合物的制备方法,该化合物选自脂肪族羧酸、脂肪族羧酸的烷基酯和脂肪族羧酸的酸酐,方法是在催化体系存在下烯烃羰基化,该催化体系包含(1)第一组分,选自 6 族金属的至少一种,即 Cr、Mo 和/或 W 和(2)第二组分,选自某些卤化物和 15 族元素的叔或季化合物中至少一种,15 族元素即 N、P 和/或 As。本方法在没有 8、9 和 10 族金属(Fe、Ru、Os、Co、Rh、In、Ni、Pd 和 Pt)和甲酸及甲酸酯存在下进行。本方法包括对现有方法的改进,因为它可以在温和的羰基化条件下进行,而不需使用贵金属催化剂、易挥发的有毒材料,诸如四羰基合镍、甲酸或甲酸酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 脂肪族羰基化合物的制备方法, 该化合物选自脂肪族羧酸、脂肪族羧酸的烷基酯和脂肪族羧酸的酸酐, 所述方法包括将一氧化
5 碳与包含 2-8 个碳原子的烯烃和催化体系的混合物在 75~350℃ 的温度和 8~104 巴的绝对压力条件下接触, 该催化体系包含 (1) 第一组分, 它选自 6 族金属中至少一种, 和 (2) 第二组分, 它选自至少下述之一:

(i) 卤化物, 选自氯、溴或碘的化合物;

10 (ii) 碱金属化合物;

(iii) 15 族元素的季有机化合物的盐;

(iv) 15 族元素的三取代有机化合物; 和

(v) 三代磷的氧化物;

15 其中第 6 族金属浓度为 0.0001-1M, 本方法在基本上不存在如下物质的条件下进行: (1) 8、9 和 10 族金属和 (2) 甲酸和甲酸酯。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化体系包含 (A) 至少一种 6 族金属, (B) 至少一种碘化物和 (C) 至少一种组分, 它选自碱金属盐、季磷化合物的盐、三代磷或三代磷氧, 所述烃含 2~8 个碳原子。

20 3. 根据权利要求 1 的方法, 其中的包含烯烃与催化体系的混合物还含有一种有机溶剂, 所述催化体系包含: (A) 至少一种 6 族金属, (B) 至少一种碘化合物和 (C) 至少一种组分, 它选自碱金属盐、季磷化合物的盐、三代磷或三代磷氧, 该烯烃含 2~8 个碳原子, 其中本方法在如下条件下进行: 绝对压力 18~104 巴, 温度 150~250℃。

25 4. 根据权利要求 3 的方法, 其中溶剂为脂肪族羧酸, 催化体系包含 (A) 钼, (B) 碘化氢、碘代烷烃或其混合物, (C) 碱金属的碘盐、季磷化合物的碘盐、三代磷或三代磷氧, 该烯烃含 2~4 个碳原子。

5. 权利要求 1 的方法，其中的羧基化合物是丙酸，所述的包含烯烃与催化体系的混合物还包含水，其中烯烃为乙烯，且该催化体系包含：（A）钼，（B）碘化氢、碘代烷烃或其混合物，（C）至少一种组分，选自碱金属的碘盐、季磷化合物的碘盐、三代磷或三代磷氧，反应条件为绝对压力 18~104 巴、温度 150~250℃。

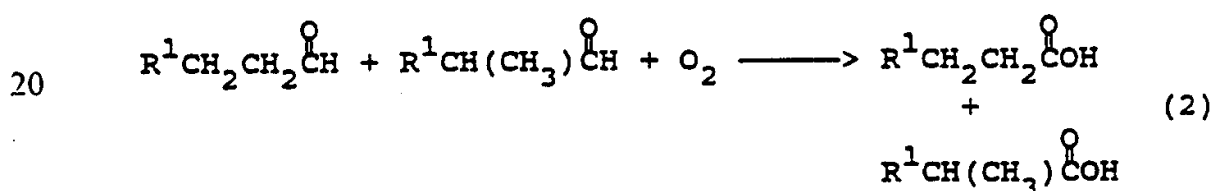
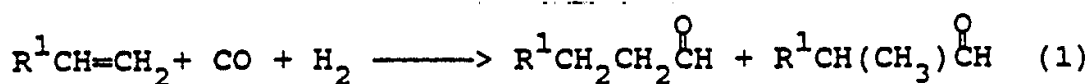
说明书

烯烃的羧基化

5 本发明涉及由烯烃的羧基化作用制备含氧化合物的方法。更具体地，本发明是关于含氧化合物的制备，诸如羧酸、酯和酸酐，方法是将一氧化碳与烯烃和催化体系的混合物相接触，该催化体系包含一种族 6 金属和一种卤化物，卤化物选自氯、溴和碘的化合物。

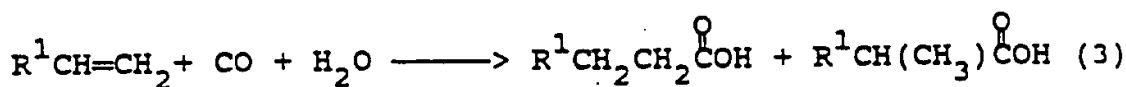
10 羧酸及其酸酐和酯在化学工业上有不同的应用。例如，丙酸及其某些盐类用作饲料和食品工业中的防腐剂。丙酸酐和丁酸酐用于纤维素酯的制造业，在塑料工业中纤维素酯得到了大量应用。

乙酰化合物诸如乙酸、乙酸酐和乙酸甲酯，由非常有效的方法制备，即依据目标产物，在水存在下或无水下甲醇和/或乙酸甲酯的羧基化。含 8 个或更多碳原子的脂肪族羧酸易从天然物质得到，如天然存在的脂肪和油。仍需求直接制备含 3 - 9 碳的脂肪族羧酸的有效方法。现在，大量的此类 $C_3 - C_9$ 羧酸在商业规模上由两种方法之一制备。第一种方法是 15 烯烃的依次加氢甲酰化和氧化，如反应式 (1) 和 (2) 所示：

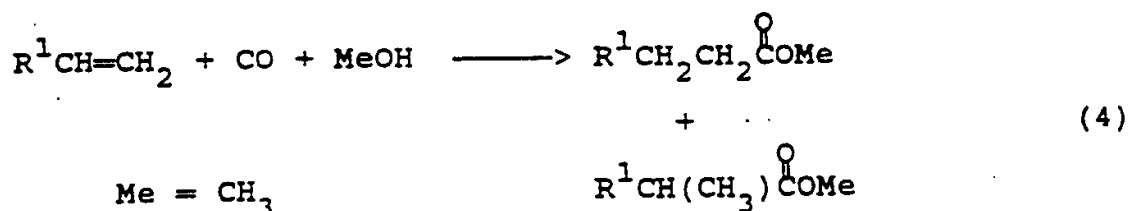


第二种商业方法包括丁烷的氧化或不饱和天然酸的氧化。羧酸的任何衍生物需要一附加化学处理步骤。例如，丙酸酯可由丙酸与醇的酯化作用 25 制得，使用本领域中已知的种种催化剂；而丙酸酐可由丙酸与乙酸酐的交换反应制备。

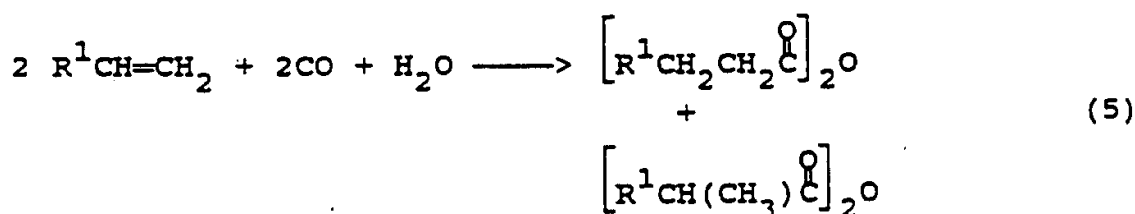
加氢羧基化（也可称为加氢羧化），示于反应式 (3)，表示羧酸制备的一种直接方法（一步）。更重要地是，它在衍生物的直接生产上是有利的。所述衍生物如低碳羧酸的酯和酸酐。如反应式 (4) 和 (5) 30 例示，这些方法有潜力使用烯烃和一氧化碳单步直接生产羧酸衍生物，因而省去了多步骤处理。



5



10



- 15 涉及反应式 (3)、(4) 和 (5) 中的化学是众所周知的, 它们见诸于: Pino 等, 借助金属羰基化合物的有机合成, 编辑 I.Wender 和 P.Pino, 卷 2, John Wiley&Sons 公司, 纽约 NY. 第 233 - 296 页 (1977); Mullen, 用一氧化碳的新合成法, 编辑 J.Falbe, Springer - Verlag 公司, 柏林, 德国, 第 275 - 286 页 (1980); Colquhoun 等, 羰基化作用羰基化合物的直接合成法, Plenum 出版社, 纽约 NY., 第 102 - 106 页, 119 - 130 页 (1991); Forster 等, 催化剂周刊 - 科学和工程, 23, 89 (1981)。但是, 这种化学方法明显地只在高压高温羰基化设备有商业化应用, 该设备仅用于生产丙酸。见 Samel 等, “丙酸及其衍生物”, 在 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry 中, 第 5 版, 卷 A22, 25 VCH 出版社, 纽约 NY. 223 页 (1993)。该丙酸生产方法使用高毒性 (极易挥发) 的 Ni(CO)₄ 催化剂和高压 (>186 bar, 2700 psi), 需要特殊的高压设备。而且, 高温 (>270 °C) 导致极度腐蚀, 因此需要使用内镀贵重金属的反应器。操作条件在 Bertleff “羰基化作用” 中更清楚地给出, 见 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 卷 A5, VCH 出版社, 纽约 NY, 第 223 页 (1986)。
- 30

在反应式 (3)、(4) 和 (5) 的化学过程中使用中等压力和温度在下列文献中有叙述; 上文引用的文献 Pino 等, Mullen, Colquhoun

等和 Forster 等；美国专利 3579551、3579552、3816488、3816489、3818060、3821265 和 3852346；Bittler 等 *Ang.Chem.,Int.Ed.* 7,329(1968) 和 Tsuji, *Organic Synthesis With palladium Compounds*, Springer - Verlag, 柏林, 德国, 第 81 - 84 页 (1980)。这些方法需要贵重催化剂, 如铑、
5 铱或钌催化剂, 还未在商业规模上使用。铑、铱或钌基催化剂的沉淀倾向是众所周知的, 尤其是在产品分离过程中, 这已导致产品分离过程中这些催化剂稳定性技术的发展。利用钴-碘或钴-镍催化体系的中等压力方法在美国专利 3944604、3989751、3946055 和 3980683 中有描述。

在铑-碘-6A 族金属和铱-碘-6A 族金属催化体系存在下烯烃
10 的羰基化在美国专利 3821265 中有叙述。铬或钼也包含在该方法中, 以便在蒸馏过程中稳定铑或铱催化配合物。

在催化体系存在下由烯烃羰基化制备羧酸、酯和酸酐在美国专利 4372889、4407726、4625055、4537871、4335058、4483803、
15 4354036 和 4540811 中有描述, 该催化体系包含 (1) 一种镍化合物, (2) 6 族金属, 即铬、钼或钨, (3) 三价磷、三价胺或碱金属, (4) 卤化物, 如碘化物。体系中生成的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的毒性仍然是个问题和缺陷。

本发明的发明人不知道任何描述以 6 族金属作为单一金属组分使
烯烃羰基化的专利和出版物。然而, 6B 族金属与其它基质一起应用于
诱导羰基化反应以及通过向烯烃中加入甲酸酯盐衍生物而诱导生成酯和
20 酸。例如, Imbeaux 等, 在 *J.Chem.Soc.,Chem.Comm*, 1678 - 1679 (1992) 中公开了如下内容, 即使用化学计量的 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 用氟离子诱导碘代烷及二碘代烷生成酯和内酯。美国专利 3790607 描述了碳氟碘化物向酯转变的羰基化作用的高压工艺, 使用一系列的金属羰基化合物, 包括 6 族金属的羰基化合物。两例中的基质是碘化物, 而不是烯烃, 它
25 们按化学计量比使用或者表现出有限的催化性能。

美国专利 4558153 描述了向烯烃中添加甲酸酯盐使用含 6 族金属、
卤化物和含磷促进剂的催化剂。该专利所述工艺中的羰基单元来源于甲
酸或甲酸酯, 它们必须在分离的生产操作中形成。美国专利 4558153 毫
毫没有考虑向烯烃中添加一氧化碳以生成羰基单元。实际上, 该发明的大
30 大部分实例中没有用到一氧化碳。

最后, 使用 6 族金属氧化物, 尤其是化学式为 W_2O_5 的氧化钨, 作为
非均质催化剂用于醇的羰基化, 公开于美国专利 1998218, 1998219、

1998220 中。但是，6 族金属氧化物的功能作为强酸，反应在高压和高温下进行，即约 193 bar (2800psi) 和 375℃。

本发明提供了一种脂肪族羰基化合物的制备方法，该化合物选自脂肪族羧酸、脂肪族羧酸的烷基和芳基酯、脂肪族羧酸的酸酐。本方法包含使一氧化碳与包含烯烃与催化体系的混合物接触，该催化体系包含

(1) 第一组合，选自 6 族金属中至少一种，即铬、钼、钨或它们的混合物，(2) 第二组分，选自下述组分中至少一种：

(i) 卤化物，选自氯、溴或碘的化合物；

(ii) 碱金属化合物；

10 (iii) 15 族元素的有机季化合物盐；

(iv) 15 族元素的三元取代有机化合物；及

(v) 三代磷的氧化物；

在羰基化温度和压力条件下，其中本方法在下列物质基本不存在下进行：(1) 8、9 和 10 族金属，即 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、和

15 Rt；(2) 甲酸和甲酸酯。本发明提供的优点和益处包括 (1) 避免了贵重金属，如 Rh 和 Ir；(2) Ni 的基本上不存在消除了 Ni(CO)₄ 危害的潜在问题，同时导致更高的产率；(3) 产品分离和催化剂再循环可能带来更少的问题。本发明的另一益处是工艺操作中既不需要甲酸也不需要甲酸酯。本方法要求在基本不存在甲酸或甲酸酯条件下进行，这意谓全部，

20 或基本上全部，如至少 95mol% 的由本方法得到的羰基化合物的羰基单元得自一氧化碳，而非甲酸。

优选的是上述方法中，催化体系包含(A)至少一种 6 族金属，(B)至少一种碘化物和(C)至少一种组分，它选自碱金属盐、季磷化合物的盐、三代磷或三代磷氧，所述烃含 2~8 个碳原子。

25 优选的是上述方法中，包含烯烃与催化体系的混合物还含有一种有机溶剂，所述催化体系包含：(A) 至少一种 6 族金属，(B) 至少一种碘化合物和 (C) 至少一种组分，它选自碱金属盐、季磷化合物的盐、三代磷或三代磷氧，该烯烃含 2~8 个碳原子，其中本方法在如下条件下进行：绝对压力 18~104 巴，温度 150~250℃。

30 进一步地其中溶剂为脂肪族羧酸，催化体系包含 (A) 钼，(B) 碘化氢、碘代烷烃或其混合物，(C) 碱金属的碘盐、季磷化合物的碘盐、

三代膦或三代膦氧，该烯烃含 2~4 个碳原子。

优选的是上述方法中的羰基化合物是丙酸，所述的包含烯烃与催化体系的混合物还包含水，其中烯烃为乙烯，且该催化体系包含：(A) 钼，(B) 碘化氢、碘代烷烃或其混合物，(C) 至少一种组分，选自碱金属的碘盐、季膦化合物的碘盐、三代膦或三代膦氧，反应条件为绝对压力 18~104 巴、温度 150~250℃。

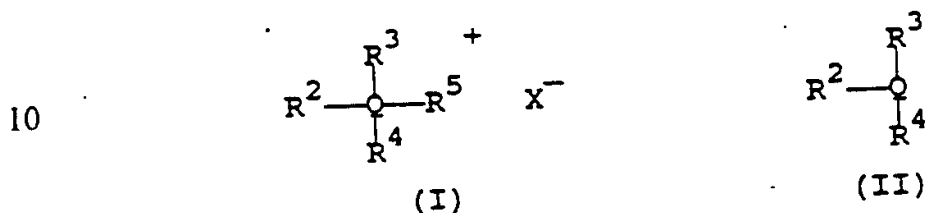
本发明提供的催化剂的第一和基本组分可以是 6 族元素中任一种 (IUPAC 分类法)，即 Cr、Mo、W，或其混合物。但是，Mo 是最活泼元素，因而优选。理论上，6 族金属能以含 6 族金属化合物的任一种形式添加。但是，最活泼金属 Mo 通常以其不同的氧化物形式或其六羰基衍生物存在有效，优选后者。

6 族金属的催化有效量可在很宽范围内变化，但液相反应介质中的金属浓度典型地将为 0.0001~1mol，优选浓度 0.005~0.5mol。对于优选的钼体系，该摩尔浓度范围相当于重量浓度范围 10~96000ppm 和 50~48000ppm Mo。

氯化物、溴化物或碘化物组分可以任何量的形式添加，如卤代烷烃、卤化氢、盐诸如上文定义的催化组分 (2) (ii) 和 (2) (iii) 的卤、

盐、卤素单体或它们的任意组合。卤素组分优选是碘化物。当卤素组分存在时，6族金属： X^- （其中X是Cl、Br或I）的原子比为1:1 ~ 1:1000，优选1:1 ~ 1:100。

组分(2)(ii)的碱金属化合物实例包括卤化物，尤其是碘化物，和锂、钾、铷和/或铯的烷基羧酸盐。15族元素(IUPAC分类法)，即氮、磷和砷的季有机化合物的盐和15族元素的三代有机化合物实例包括有如下通式的化合物：



其中 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 为含最高达20个碳原子的烃基，Q为N、P或As，X是阴离子。由于其可获得性，含N或P的化合物通常是优选的。15族元素的季有机化合物和三元取代有机化合物也可以是含氮杂环化合物，如吡啶、喹啉、咪唑、N-甲基吡啶鎓卤化物，N,N'-二甲基咪唑鎓卤化物及其它类似物；或双磷化合物，如1,2-双(二苯基磷基)乙烷。

三代磷氧的实例包括有如下化学式的化合物：



其中 R^2 、 R^3 和 R^4 如上定义。基于其低挥发性和易于获得性，三辛基磷氧特别优选。NMR分析指出大部分活化体系中通式为(II)的三代磷的使用导致磷向季磷或磷氧化合物的就地转化。

30 组分(2)(i)、(2)(ii)、(2)(iii)、(2)(iv)和(2)(v)可以单独或联合使用。可能使用的组分(2)(ii)、(2)(iii)、(2)(iv)和(2)(v)的总量为1 ~ 200，优选

1 ~ 30 克原子[组分 (2) (ii) 情况下]或摩尔[组分 (2) (iii)、(2) (iv) 和 (2) (v) 情况下]每克原子的 6 族金属。第二催化组分的优化转化在很大程度上依赖于烯烃试剂和生成的产品的特性目的产物及组合设计考虑。然而, 优选的催化体系包含: (A) 6 族金属, 尤其是 Mo, (B) 至少一种碘化物, (C) 至少一种组分, 选自碱金属盐、季磷化合物的盐、三代磷或三代磷氧。碘化合物 (B) 可以以任何构成组分 (C) 的化合物的碘盐形式提供。但是, 碘化合物 (B) 更典型地是碘化氢和/或碘代烷烃给出, 例如, 含最高达 8 个碳原子的碘代烷烃。当一种碘代烷烃用于本方法, 它将优选与烯烃试剂相对应, 如, 当烯烃试剂是乙烯时优选碘代乙烷。因此, 在乙烯羰基化以生产丙酸和/或丙酸酐中, 催化体系基本上由如下成分组成: 六羰基钼形式的钼、碘代乙烷形式的碘、碘化锂形式的锂和三辛基磷氧。已经发现这种催化体系具有极好的活性和稳定性。

最低可行压力依赖于诸多因素, 例如所用烯烃的特性 (因为烯烃根据链长而产生蒸气压)、温度、所用的具体催化体系和不同催化组分的浓度。通常, 本方法可以在绝对总压为 8 ~ 346bar (约 116 ~ 5020 磅/英寸² 绝对压力 - psia) 的范围内操作, 优选绝对总压力范围为 18 ~ 104bar (约 261 ~ 1509psia)。对乙烯羰基化, 特别地优选总压为 28.6 ~ 83bar。

本羰基化工艺通常可以在 75 ~ 350 °C 下运行, 优选 150 ~ 250 °C, 最优选方案 150 ~ 200 °C。一氧化碳可以基本纯净的形式使用, 如商业产品, 但根据需要可以存在惰性稀释剂, 诸如二氧化碳、氮气、甲烷和稀有气体。惰性稀释剂的存在不影响羰基化反应, 但它们的存在使增加总压成为必需, 以保持所需的 CO 分压。微量水的存在, 诸如可能在商业试剂产品中发现的水, 无论如何, 完全可以接受。加入羰基化工艺的气体优选地包含最高达 50 % 体积氢气的一氧化碳。氢气的存在已被发现对羰基化率有良好的效果。

尽管烯烃可从大量烯键不饱和化合物中选取, 例如含 2 ~ 20 个碳原子的烯烃, 但是在烯烃选择上仍有内在限制。例如, 使用本文所述的催化体系, 对长链烯烃的羧羰基化导致沿碳链在任何碳原子上可产生羧基或羰基。例如, 1 - 戊烯的羧羰基化给出己酸、2 - 甲基戊酸和 2 - 乙基丁酸的混合物。对含 5 个或更多碳原子的烯烃, 其产品分布的控制方

法仍未发现。因此，本羰基化方法用于生成高碳酸（ C_6 或更高）的有效性受到限制，要求体系中混合物可以接受或者是优选的。内烯烃在此反应中也有用，但亦将导致混合物产品。因此，优选的烯烃试剂由 C_2 - C_4 α -烯烃组成，即乙烯、丙烯和丁烯，它们最多仅两种可能产品，易于分离。

5 本方法可以间歇式的、半连续的或连续的方式操作。使用为极有效传质设计的生产系统可以显著促进羰基化率，尤其当使用轻烯烃（ C_2 - C_4 ）时。

本方法在有机溶剂或稀释剂存在下进行，所述溶剂或稀释剂例如：
10 羧酸和酯，烃类如辛烷、苯、甲苯、二甲苯和四氢化萘，或卤代烃如氯代苯类，例如，三氯代苯，或者羧酸，或酯如乙酸溶纤剂等。在某些场合一种材料可以同时作溶剂和试剂。例如，脂肪族羧酸酐可以在基本无水条件下羧酸存在下由烯烃的羰基化制得。在本方法的这种实施方案中，羧酸同时起操作溶剂和反应试剂的功用。溶剂混合物也可使用，例
15 如丙酸乙酯和丙酸的混合物。如果使用，羧酸应优选地对应于反应生成的酸或酸酐的酸部分，因为优选的溶剂是体系固有的那种，例如，在乙烯羰基化时使用丙酸和/或丙酸乙酯。如果不是反应物或产物本身，溶剂或稀释剂优选在反应混合物中沸点与目标产物有足够差异的物质，以使它能容易分离，正如本领域的技术人员将显而易见的那样。

20 此反应应在最少量腐蚀性金属存在下进行。如所附实施例中所述，我们已经发现，典型的腐蚀性金属，尤其是Ni和Fe，抑制羰基化速率，因此，正如上文所强调，羰基化过程通常在基本上没有8、9和10族金属存在下操作，例如低于300份/百万份（ppm），特别是不存在Ni和Fe下。Ni导致的抑制作用使本发明的羰基化工艺区别于美国专利
25 4372889、4407726、4625055、4537871、4335058、4483803、4354036、4540811中所述工艺，其中Ni是它们公开的催化体系的第一组分。

本发明提供的方法的第一应用是含3~9个碳原子的羧酸的制备，优选是含3~5个碳原子，最优选地为丙酸及其酸酐的制备，方法是通
30 过适当烯烃的羰基化作用。在羧酸的制备中，水包含在羰基化混合物中，根据前面所述，该混合物包含烯烃、惰性有机溶剂和催化体系。典型地，加入羰基化段的水量为至少1摩尔/摩尔烯烃，优选地每摩尔烯烃加1~

3 摩尔水。正如本领域中所熟知的那样，羧酸酐的制备在基本上无水条件下进行。在限量水存在下进行本方法可以制得羧酸和羧酸酐的混合物。

本发明的羰基化方法在下述实施例中作进一步阐述。对于戊烯羰基化实验，用气相色谱（GC）进行分析，使用 Hewlett Packard 5890 GC，
5 用 75M（0.53mm 内径，2.5 μ m 胶片）Quadrex 007 CMPS 毛细管柱，壬烷作为标物。分流进样，样品分析由 TCD 分析器完成。对乙烯羰基化实验，分析由 GC 执行，使用 Hewlett Packard 5890 GC，用 25M（0.25mm 内径，0.25 μ m 胶片）Quadrex 007 FFAP 毛细管柱，P-二甲苯作内标物。分流进样，样品分析用 TCD 分器完成。给出的压力是总压，以绝对
10 巴为单位。

实施例 1

5.1g 47% 含水碘化氢（0.0187 摩尔 HI）溶液，8g 水，以丙酸作溶剂稀释至 115g。包括 HI 溶液，水的总量为 0.6 摩尔。溶液加入 300ml 机械搅拌耐腐蚀高压釜中，内含 1.45g（0.0055 摩尔，5.5mmol）六羰
15 基合钼（ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ）和 6.55g（0.025mol, 25mmol）三苯基膦（ Ph_3P ）。高压釜然后密封，用氮气彻底清洗。

然后，1-戊烯（35g，0.5 摩尔）通过高压进液漏斗加入高压釜。系统然后用氢气加压至 2.7 bar（39psia），再用一氧化碳加压至 7.9bar（115psi）。混合物加热至 175 $^{\circ}\text{C}$ ，它使压力显著地升至 21.7 ~ 25.1bar
20 （315 ~ 350psi），然后用一氧化碳调整压力至 35.5 bar（515psi）。反应在 175 $^{\circ}\text{C}$ 、35.5 bar 下维持 5 小时，随需要加入一氧化碳以保持压力。高压釜然后冷却，放气，取样并分析 1-戊烯、反-2-戊烯、顺-2-戊烯、己酸、2-甲基戊酸和 2-乙基丁酸。2-甲基戊酸和 2-乙基丁酸不能完全分离，它们作为支链 C_6 酸一起给出分析结果。分
25 析结果示于表 I。表 I 中对每种组分的报导值是反应混合物中存在的该组分的重量百分数。

实施例 2

10.7g 水（0.6 摩尔）溶于 104.3g 丙酸的溶液加入到 300ml 机械搅拌的耐腐蚀的高压釜中，釜内含 2.90g（0.011 摩尔，11mmol）六羰
30 基合钼（ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ）和 1.02g（0.01 摩尔）二水合乙酸锂（ $\text{LiOAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。高压釜然后密封，用 N_2 彻底清洗。

然后，1-戊烯（35g，0.5mol）通过高压进液漏斗加入高压釜中。

体系然后用氢气加压至 2.7 bar (29psia), 再用一氧化碳加至 7.9bar (115psi)。混合物加热至 200 °C, 然后用一氧化碳调整压力至 35.5 bar (515psi)。反应在 200 °C、35.5 bar 下维持 5 小时, 根据需要加入一氧化碳以保持压力。高压釜然后冷却, 放气, 取样并分析 1 - 戊烯、反式 - 2 - 戊烯、顺式 - 2 - 戊烯、己酸、2 - 甲基戊酸和 2 - 乙基丁酸。如实施例 1, 2 - 甲基戊酸和 2 - 乙基丁酸作为支链 C₆ 酸一起被报导。分析结果示于表 I。本实施例说明, 正确选择催化共促剂, 卤化物不是必须的, 但没有它将导致方法变劣, 即使使用更多的催化剂和在更高的温度下进行。

10 实施例 3

除了三苯基磷省去以外, 重复实施例 1 所述步骤。得到的分析数据示于表 I。本实施例表明 6 族金属和碘组分对催化来说是足够的, 但劣于含附加共促剂的体系。

对比实施例 1

15 除省去 Mo(CO)₆ 外, 重复实施例 1。从示于表 I 的分析数据可见, 仅极微量的同分异构 C₆ 羧酸可被检测到。本实施例说明 6 族金属是必需的。

实施例 4

20 除用 6.95g (25mmol) 三苯基磷氧 (Ph₃PO) 取代三苯基磷以外, 重复实施例 1 的步骤。得到的分析数据示于表 I。本实施例说明了 15 族的氧化物的效用。

实施例 5

重复实施例 1 所述步骤, 除用 1.94g (0.0055mol) 六羰基合钨 (W(CO)₆) 取代 Mo(CO)₆ 以外。得到的分析数据示于表 I。

25 实施例 6

10.2g 47 % 含水碘化氢 (0.0394 摩尔 HI) 溶液, 6.93g 水, 以丙酸作溶剂稀释至 115g。包括 HI 溶液, 含水总量为 0.6 摩尔。该溶液加入到 300ml、耐腐蚀、机械搅拌的高压釜中, 釜内含 3.87g (0.011mol, 11mmol) 六羰基合钨 (W(CO)₆) 和 13.9 (0.05mol) 三苯基磷氧。高压釜然后密封, 用氮气彻底冲洗。

1 - 戊烯 (35g, 0.5mol) 通过高压进液漏斗加入高压釜。系统然后用氢气加压至 2.7 bar (29psia), 再用一氧化碳加压至 7.9bar

(115psi)。混合物加热至 200 °C，然后用一氧化碳调整压力至 52.7 bar (765psia)。高压釜在 200 °C、52.7bar 下维持 5 小时，根据需要添加一氧化碳以保持压力。高压釜然后冷却，放气，取样并分析 1 - 戊烯、反式 - 2 - 戊烯、顺式 - 2 - 戊烯、己酸、2 - 甲基戊酸、2 - 乙基丁酸。如实施例 1，2 - 甲基戊酸和 2 - 乙基丁酸作为支链 C₆ 酸一起报导。分析结果示于表 I。

实施例 7

除用 1.21g (0.0055mol) 六羰基合铬 (Cr(CO)₆) 取代 Mo(CO)₆ 外，重复实施例 1 所述步骤。分析结果示于表 I。本实施例说明铬的使用相当于催化体系中的 6A 族金属组分。

实施例 8

除用 2.42g (0.011mol) 六羰基合铬 (Cr(CO)₆) 取代 W(CO)₆ 且 HI 被 2.50g (0.037mol) LiI 取代外，重复实施例 6 的步骤。分析结果示于表 I。本实施例用以说明了同时使用 Cr 作为第一催化组分和使用其它碘化物源 (LiI) 的情况。

实施例 9

除用 19mmol HCl (以浓盐酸加入) 取代 HI，重复实施例 1 所述步骤。分析结果示于表 I，它指出，尽管劣于碘化物，氯化物作为催化剂的卤化物组分是有效的。

实施例 10

除了在 Ph₃P 仍然存在下另加 6.95g (0.025mol) Ph₃PO 以外，重复实施例 9 的步骤。分析结果示于表 I，且进一步说明氯化物虽然稍差，但仍是一种实用的卤化物组分。

实施例 11

除了用溴化氢 (HBr，19mmol，以浓的 HBr 水溶液形式) 取代 HI 以外，重复实施例 4 步骤。从本实施例得到的分析数据示于表 I，该数据指出溴化物是催化体系的一种有用卤化物组分，但效果稍差。

实施例 12

除用 2.50g(19mmol) LiI 取代 HI 组分外，重复实施例 4 步骤。由本实施例得到的分析数据示于表 I，这些数据证实 LiI 既可作卤化物组分源也可作共促剂的用途。

实施例 13

除了 HI 水溶液为 2.37g (9.4mmol I₂) I₂ 分子、 1.43g 水所取代外, 重复实施例 1 所述步骤。分析结果示于表 I, 这些结果说明了不同碘源的用途。

5 实施例 14

除了含水 HI 的量调低至 1.5g 47 % 含水 HI (0.0055mol HI) 以外, 重复实施例 1 所述步骤。分析结果示于表 I。此过程和催化体系给出正常异构体 (n - 己酸) 的更高产量。

实施例 15

10 除了在 5 小时反应期内使用 52.7 bar (765psia) 的压力以外, 重复实施例 1 步骤。分析结果示于表 I。

实施例 16

除了在 5 小时反应期内使用 69.9 bar (1015 psia) 的压力外, 重复实施例 1 所述步骤。分析结果示于表 I。

15 实施例 17

除反应在 52.7 bar (765 pis) 和 200 °C 下进行外, 重复实施例 12 所述步骤。由本实验得到的分析结果示于表 I。高温和高压的使用提高了产生的羧酸总量。

实施例 18

20 10.2g 47 % 含水碘化氢 (0.0394mol HI), 6.93g 水的溶液, 以丙酸作溶剂稀释至 150g。含水总量, 包括含水 HI 溶液, 为 0.6 摩尔。此溶液加入 300ml, 机械搅拌、防腐蚀的高压釜中, 釜内含 2.90g (0.011mol, 11mmol) 六羰基合钼 (Mo(CO)₆) 和 19.3g (0.05mol) 三辛基磷氧。高压釜然后密封, 用氮气彻底冲洗。

25 1 - 戊烯 (35g, 0.5mol) 通过高压液体进料漏斗加入高压釜。系统然后用氢气加压至 2.7 bar (29psia), 再用一氧化碳加压至 7.9bar (115psia)。混合物加热至 200 °C, 然后用一氧化碳调整压力至 52.7 bar (765psia)。反应在 200 °C、52.7bar 下维持 5 小时, 根据需要随时补加 CO 以保持压力。高压釜然后冷却, 放气, 取样并分析 1 - 戊烯、反式 - 2 - 戊烯、顺式 - 2 - 戊烯、己酸、2 - 甲基戊酸和 2 - 乙基丁酸。
30 如实施例 1, 2 - 甲基戊酸和 2 - 乙基丁酸作为支链 C₆ 酸一起报导。分析结果示于表 I。

实施例 19

重复实施例 8 所述步骤, 但是用 19.3g (0.05mol) 三辛基膦氧取代三苯基膦氧。由本实施例得到的分析数据示于表 I。

实施例 20

- 5 除用 35g (0.5mol) 2 - 戊烯取代 1 - 戊烯和 $W(CO)_6$ 为 2.90g (0.011mol) $Mo(CO)_6$ 所取代以外, 重复实施例 6 步骤。得到的分析结果示于表 I。本实施例说明内烯烃同样适用于本方法。它也用以说明在本方法中观察到的烯烃的异构化无足轻重, 因为异构体也导致目标羧酸的生成。

10

表 I

实施例	1 - 戊烯	2 - 戊烯	支链 C_6 羧酸	己酸
1	0.6	2.3	15.3	7.7
2	10.9	4.1	2.2	0.9
3	1.5	8.6	1.1	3.0
C-1	4.8	8.2	0.3	微量
4	2.9	11.5	7.2	4.0
5	0.7	6.6	4.9	5.5
6	0.5	4.5	8.4	1.6
7	1.5	7.1	3.9	4.5
8	0.7	7.5	2.1	3.2
9	2.8	2.6	0.6	1.6
10	5.2	4.0	0.7	2.2
11	3.3	7.2	0.3	2.2
12	0.9	11.7	2.2	3.9
13	0.6	7.4	5.4	5.4
14	0.5	7.5	6.4	10.8
15	0.3	6.4	6.6	6.8
16	0.9	5.7	7.2	7.3
17	0.9	8.0	7.4	2.6
18	0.8	9.5	6.5	2.4
19	0.5	6.9	2.0	2.8
20	0.8	15.4	4.1	3.3

实施例 21

一种溶液，由 72g (4.0mol) 水、54.6g 碘代乙烷 (EtI) 和 178g (2.97mol) 乙酸组成，将其加入 1l 机械搅拌的防腐蚀高压釜中，釜内含 5.81g (0.022mol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 38.6g (0.1mol) 四丁基碘化磷 (Bu_4PI)。 (乙酸同时作反应溶剂和内标物。) 高压釜装一浸渍管用于取样。密封高压釜，用氮气试漏，然后依次用氢气、一氧化碳，最后用乙烯，以 6.9 bar (100psi) 的增量加压。

高压釜然后加热至 180 °C，再用 1:1 乙烯：一氧化碳的混合物调压至 55.1bar (800psi)。此条件维持 90min。反应的第一小时内每 8 分钟由浸渍管取出液体样品并分析，借以监测反应进展。90min 反应期过去后，反应被冷却并放气。分析反应产物溶液，测乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸和丙酸。

生成的丙酰基的摩尔数 (丙酸和丙酸乙酯之和) 可用下式由 GC 数据测得：

$$n_p = \frac{[(X_{pa}/74) + (X_{ep}/102)]}{[(X_{ea}/88) + (X_{aa}/60)]} \cdot n_{ao}$$

其中

- 20 n = 摩尔数
 x = 重量分数 (得自 GC 分析)
 n_p = 丙酰基产物的总摩尔数
 n_{ao} = 初始存在的乙酰基摩尔数
= 开始加入的乙酸

25 还有，其中 ep = 丙酸乙酯； pa = 丙酸； ea = 乙酸乙酯； aa = 乙酸。

分析数据示于表 II。表 II 中对每种组分的报道值是该组分存在于反应混合物中的重量百分数。但产生的丙酰基例外，它是总摩尔数 (摩尔丙酰基)。依上所述计算得到。

实施例 22 - 30

30 实施例 22 - 30 重复实施例 21 所述步骤，以下情况例外 (i) 实施例 22 中用 40mmol 四丁基碘化磷， (ii) 实施例 23 - 30 中四丁基碘化磷由下列第二催化组分 (mmol) 取代：

实施例 23	碘化钠	(100)
实施例 24	碘化锂	(100)
实施例 25	碘化钾	(100)
实施例 26	四丁基碘化铵	(100)
5 实施例 27	四-n-辛基碘化磷	(40)
实施例 28	碘化铯	(100)
实施例 29	三苯基磷	(100)
实施例 30	三苯基磷氧	(100)

10 由实施例 22 - 30 得到的分析结果和各实施例中产生的丙酰基总摩尔数示于表 II.

实施例 31

除用 95.3g 47 % 含水碘化氢 (0.35mol HI) 取代碘代乙烷外, 重复实施例 21 所述步骤. 分析结果示于表 II.

表 II

实施例	丙酸乙酯	乙酸	丙酸	摩尔丙酰基
21	1.1	33.4	38.7	2.85
22	0.8	38.3	22.9	1.47
23	1.2	38.6	35.8	2.29
24	1.0	44.9	14.0	0.79
25	0.6	46.0	14.6	0.79
26	0	36.6	27.3	1.80
27	0	39.0	13.6	0.89
28	1.4	39.0	36.1	2.29
29	0	39.6	28.2	1.71
30	2.4	45.2	21.4	1.19
31	0	46.6	15.2	0.86

15 实施例 32

考虑到反应率的测量, 由耐腐蚀合金制成的 21 高压釜装配高压冷凝器和浸渍管, 以便在反应期间取样. 向高压釜中加入 5.81g (0.022mol) Mo(CO)_6 、19.3g (0.050mol) 四丁基碘化磷、109.2g (0.700mol) 碘代乙烷和 555g (7.5mol) 丙酸. 使用冷却的乙二醇/水混合物使冷凝器
20 温度设置在 5 - 10 °C. 高压釜然后用氮气在 68.9bar (1000psi) 进行压

力试验，并形成 2mol/hr 的气体清洗流，通过高压冷凝器。在反应期间，该气体清洗允许反应混合物形成的气体成分的控制，且对动力学测量是必需的。

氮气排掉，高压釜用含 5 % 氢气的一氧化碳加压至 24.1 bar (350psi)，然后加热至 180 °C。在加热及其后的反应期间一直维持 2mol/hr 的气体清洗流。使用由 7 % H₂、48 % CO 和 45 % 乙烯组成的混合气体，在用 2mol/hr 清洗气以维持气体混合物的同时，升压至 55.1 bar (800psi)。5 小时内每 20 分钟取液体样品并分析碘代乙烷、丙酸乙酯、丙酸酐和丙酸。每小时也取出气体样品，用 GC 分析，以确证气体混合物成分一致。形成的丙酸酐摩尔数 (n_{pan})，根据下述方程，由 GC 数据确定：

$$n_{\text{pan}} = \frac{x_{\text{pan}}}{130} \cdot \frac{n_{\text{pa}}^{\circ} + n_{\text{ei}}^{\circ}}{[(X_{\text{ei}}/156) + (X_{\text{pa}}/74) + (X_{\text{pan}}/130) + (X_{\text{ep}}/102)]}$$

其中

n_i=组分的摩尔数

x_i=组分的重量分数 (得自 GC 分析)

n_{pa}[°]=开始存在的丙酸的摩尔数

=最初加入的丙酸

n_{ei}[°]=开始加入的碘代乙烷

w_i=反应混合物的重量

还有，ep = 丙酸乙酯；pa = 丙酸；pan = 丙酸酐；ei = 碘代乙烷。

画出摩尔数对时间的关系曲线，在反应初始的 100 分钟，反应显示出基本上线性的行为。因此，反应率 (表示为产生的丙酸酐的摩尔数/千克的初始反应溶液/小时) 使用反应最初 100min 期间的关系曲线上的最佳拟合斜率易于确定。由于转变不超过 35 %，所以这符合本领域的通常实践，且符合初始反应率的方法。使用此方法，丙酸酐的生成率测得为 1.69mol/kg·hr (236g/ kg·hr)。

实施例 33

除从加料气体中去掉氢气外，重复实施例 32。丙酸酐的生成率降至 1.24mol/ kg·hr (174g/ kg·hr)，因而说明原料中含氢气产生有益结果。

实施例 34

为说明镍是本发明的羧基化方法的抑制剂，重复实施例 32，例外的是也加入 2.49g (0.010mol) 四水合乙酸镍。反应率为 0.88mol/ kg·hr (123g/ kg·hr) 。

5 实施例 35

为说明铁是本方法的抑制剂，重复实施例 32，不同的是也加入 1.74g (0.010mol) 乙酸亚铁以外。反应率为 0.43mol/ kg·hr (60g/ kg·hr) 。

实施例 36

10 除碘代乙烷的量减至 31.2g (0.20mol) 以外，重复实施例 32。丙酸酐生成率为 1.32mol/ kg·hr (185g/ kg·hr)，因而说明本方法可以在相当低碘浓度下进行。