



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103140482 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201180047249.2

奥兰·斯坦利·弗鲁彻

(22)申请日 2011.08.25

奈·A·克林顿

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

申请公布号 CN 103140482 A

代理人 沈锦华

(43)申请公布日 2013.06.05

(51)Int.Cl.

C07D 307/60(2006.01)

(30)优先权数据

61/377,917 2010.08.28 US

(56)对比文件

WO 03050154 A2, 2003.06.19, 全文.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 5096470 A, 1992.03.17, 全文.

2013.03.29

US 6773578 B1, 2004.08.10, 全文.

(86)PCT国际申请的申请数据

US 2245404 A, 1941.06.10, 附图, 第2-5页.

PCT/US2011/049125 2011.08.25

ROWLEY et al..Catalytic Double

(87)PCT国际申请的公布数据

Carbonylation of Epoxides to Succinic

W02012/030619 EN 2012.03.08

Anhydrides:Catalyst Discovery, Reaction

(73)专利权人 诺沃梅尔公司

Scope, and Mechanism.《J.AM.CHEM.SOC》.2007,

地址 美国纽约

第129卷第4948-4960页.

(72)发明人 斯科特·D·艾伦

审查员 宋时雨

伯纳德·杜安·东贝克

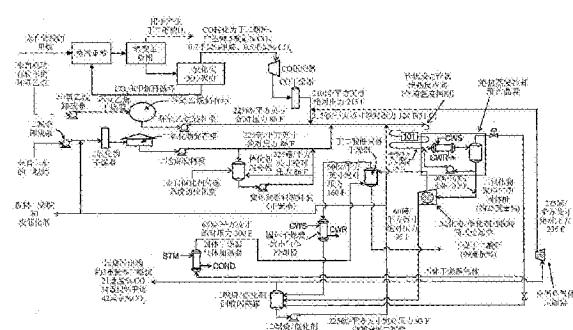
权利要求书3页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

由环氧乙烷制备的丁二酸酐

(57)摘要

连续流动系统和方法通过环氧乙烷与一氧化碳和至少一种催化剂的双羰基化作用产生丁二酸酐。在一些实施例中，使用单一催化剂进行所述双羰基化作用。在其它实施例中，使用第一催化剂促进第一羰基化作用，并且使用与所述第一催化剂不同的第二催化剂促进第二羰基化作用。通过结晶从产物流分离所述丁二酸酐并且所述催化剂被再循环到所述反应流中。



1. 一种合成酸酐的方法,其包含以下步骤:

a) 在反应条件下向反应容器中供应包含环氧化物、至少一种催化剂、至少一种溶剂和一氧化碳的反应流以促进所述环氧化物的双羰基化作用,从而在所述反应容器中形成所述酸酐,所述酸酐在连续流动过程中在反应产物流中离开所述反应容器;

b) 在引起所述酸酐结晶的条件下处理含有所述酸酐的所述反应产物流,使得所述反应产物流包含结晶酸酐和液相,所述液相包含溶解的催化剂和溶剂;

c) 使所述结晶酸酐与所述液相分离;和

d) 将所述包含溶解的催化剂和溶剂的液相再循环到所述包含所述环氧化物的反应流中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤b)是在绝热蒸发冷却结晶器中进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤c)是在转筒式过滤器中进行。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤d)包含在将所述包含溶解的催化剂和溶剂的液相返回到所述反应流中之前将其供应到回收闪蒸罐中以分离挥发性物质。

5. 根据权利要求4所述的方法,其进一步包含通过进行至少一个选自由以下步骤组成的群组的步骤来处理所述液相:干燥所述液相;加热或冷却所述液相;移除废催化剂;添加溶剂;和这些步骤中的两者或两者以上的任何组合。

6. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的方法,其中所述环氧化物是选自由环氧乙烷、环氧丙烷、表氯醇、1,2-环氧丁烷、2,4环氧丁烷和C₅-30α烯烃的氧化物组成的群组。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述环氧化物是环氧乙烷。

8. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的方法,其中所述酸酐是选自由丁二酸酐、甲基丁二酸酐、氯甲基丁二酸酐、乙基丁二酸酐和C₅-30酸酐组成的群组。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述酸酐是丁二酸酐。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中第一羰基化反应是在50磅/平方英寸到5000磅/平方英寸的压力下进行。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中第一羰基化反应是在50磅/平方英寸到2000磅/平方英寸的压力下进行。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中第一羰基化反应是在200磅/平方英寸到1000磅/平方英寸的压力下进行。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中第一羰基化反应是在200磅/平方英寸到600磅/平方英寸的压力下进行。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中第一羰基化反应是在0℃到125℃的温度下进行。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中第一羰基化反应是在30℃到100℃的温度下进行。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中第一羰基化反应是在40℃到80℃的温度下进行。

17. 根据权利要求1到5和10到16中任一权利要求所述的方法,其中所述反应是在稳态反应条件下操作。

18. 根据权利要求1到5和10到16中任一权利要求所述的方法,其中所述双羰基化作用是在一个或一个以上连续搅拌槽式反应器中进行。

19. 根据权利要求1到5和10到16中任一权利要求所述的方法,其中所述双羰基化作用是在一个或一个以上塞式流动反应器中进行。

20. 根据权利要求1到5和10到16中任一权利要求所述的方法,其中所述双羰基化反应是在绝热反应器中进行。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述绝热反应器是管状反应器。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中所述绝热反应器是壳管式反应器。

23. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂是选自由以下溶剂组成的群组:1,4-二噁烷;1,3-二噁烷;四氢呋喃;四氢吡喃;二甲氧基乙烷;甘醇二甲醚;乙醚;叔丁基甲基醚;2,5-二甲基四氢呋喃;乙酸乙酯;乙酸丙酯;乙酸丁酯;丙酮;2-丁酮;环己酮;甲苯;乙腈;二氟苯以及其组合。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述溶剂包含1,4-二噁烷。

25. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种催化剂是单一催化剂。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述单一催化剂是 $[(\text{C1TPP})\text{A1}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$,其中C1TPP是间-四(4-氯苯基)卟啉并且THF是四氢呋喃。

27. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种催化剂包含:第一催化剂,其经选择以促进所述双羰基化作用中的第一羰基化作用;和与所述第一催化剂不同的第二催化剂,其经选择以促进所述双羰基化作用中的第二羰基化作用。

28. 根据权利要求1所述的方法,其中所述催化剂包含过渡金属羰基化合物。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中所述过渡金属羰基化合物具有式 $[\text{QM}_y(\text{CO})_w]^{x-}$ 的化合物,其中:

Q是配体且未必存在;

M是过渡金属原子;

y是整数1到6,包括1和6;

w是一个提供稳定金属羰基的数值;并且

x是整数-3到+3,包括-3和+3。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中Q是双牙膦配体。

31. 根据权利要求29所述的方法,其中M是选自由以下各项组成的群组:Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu和Zn。

32. 根据权利要求29所述的方法,其中M是Co。

33. 根据权利要求29所述的方法,其中所述催化剂进一步包含路易斯酸性共催化剂(Lewis acidic co-catalyst)。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中所述过渡金属羰基化合物是阴离子性,并且所述路易斯酸性共催化剂是阳离子性。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中所述过渡金属羰基化合物包含羰基钴酸盐并且所述路易斯酸性共催化剂包含以金属为中心的路易斯酸(Lewis acid)。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中所述以金属为中心的路易斯酸是式 $[\text{M}'(\text{L})_b]^{c+}$ 的金属络合物,其中:

M'是金属;

每个L是配体;

b是整数1到6,包括1和6;

c是1、2或3;并且

其中,如果存在一个以上L,则每个L可相同或不同。

37.根据权利要求36所述的方法,其中M'是选自由过渡金属、第13族或第14族金属和镧系元素组成的群组。

38.根据权利要求36所述的方法,其中M'是过渡金属或第13族金属。

39.根据权利要求36所述的方法,其中M'是选自由铝、铬、铟和镓组成的群组。

40.根据权利要求36所述的方法,其中M'是铝。

41.根据权利要求36所述的方法,其中M'是铬。

42.根据权利要求36所述的方法,其中所述以金属为中心的路易斯酸包括双阴离子性四配位基配体。

43.根据权利要求42所述的方法,其中所述双阴离子性四配位基配体是选自由以下各项组成的群组:卟啉衍生物;萨伦衍生物(salen derivative);二苯并四甲基四氮杂[14]轮烯(tmtaa)衍生物;酞菁衍生物;和特罗斯特配体(Trost ligand)衍生物。

44.根据权利要求1所述的方法,其中步骤c)包含过滤所述反应产物流。

45.根据权利要求29所述的方法,其中x是整数0到3,包括0和3。

由环氧乙烷制备的丁二酸酐

[0001] 相关申请案的交叉参考

[0002] 本发明主张2010年8月28日申请的美国临时专利申请案第61/377,917号的优先权，其内容以引用的方式并入本文中。

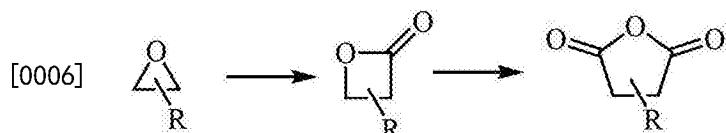
技术领域

背景技术

[0003] 酸酐，尤其丁二酸酐是多种应用中常用的有价值的反应性中间物。举例来说，在共聚物中使用酸酐产生生物可降解的聚酯。此外，酸酐是有机合成中有效的中间物，因为其易于开环形成二元酸或其它衍生物。丁二酸酐尤其适用作4碳型通用化学品(如四氢呋喃、 γ 丁内酯和1,4-丁二醇)的前驱体。

[0004] 早先的酸酐(包括丁二酸酐)生产方法包括使相应酸脱水或使顺丁烯二酸酐氢化。其它生产方法包括炔烃、链烯酸和内酯的催化羧基化作用。许多方法具有产量低、产生许多副产物或缺乏通用性的缺点。寻求一种新颖方法，其可以使用经济上更合算的起始物质。

[0005] 美国专利第6,852,865号公开了一般类型 $[\text{路易斯酸} (\text{Lewis acid})]^+ [\text{M}(\text{CO})_x]^-$ 的一种明确定义的双金属催化剂，其用于应变杂环的环扩展羧基化作用。相关催化剂可使所得 β -内酯以高产率羧基化为丁二酸酐，同时保留立体化学纯度。鉴于对映异构性纯环氧氧化物的许多合成方法和产生 β -内酯的环氧氧化物羧基化作用的新发展，这些 β -内酯的后续羧基化作用组成用于立体选择性合成丁二酸酐的通用型两步骤方法(方案1)。



[0007] 方案1

发明内容

[0008] 在多个方面，本发明包括合成丁二酸酐的方法，其包括以下步骤：在反应条件下向反应容器中提供包括环氧乙烷、至少一种催化剂、至少一种溶剂和一氧化碳的反应流来促进环氧乙烷的双羧基化作用，从而在连续流动过程中在反应流中形成丁二酸酐；b)在引起丁二酸酐结晶的条件下处理含有丁二酸酐的反应流使得反应流包括结晶丁二酸酐和液相，所述液相包括催化剂和溶剂；c)从液相分离结晶丁二酸酐；和d)使催化剂和溶剂再循环到包括环氧乙烷的反应流中。

[0009] 在一些实施例中，溶剂包括二噁烷。在一些实施例中，在绝热蒸发冷却结晶器中进行步骤b)。在一些实施例中，在转筒式过滤器中进行步骤c)。在一些实施例中，步骤d)包括在将包括催化剂和溶剂的溶液返回到反应流中之前将所述溶液供应到回收闪蒸罐中以分离挥发性物质的子步骤。在一些实施例中，所述方法进一步包括通过进行至少一个选自由以下步骤组成的群组的步骤来处理溶液：干燥溶液；加热或冷却溶液；移除废催化剂；添加

溶剂;和这些步骤中的两者或两者以上的任何组合。

[0010] 在一些实施例中,在约50磅/平方英寸到约5000磅/平方英寸的压力下进行第一羰基化反应。在一些实施例中,在约50磅/平方英寸到约2000磅/平方英寸的压力下进行第一羰基化反应。在一些实施例中,在约200磅/平方英寸到约1000磅/平方英寸的压力下进行第一羰基化反应。在一些实施例中,在约200磅/平方英寸到约600磅/平方英寸的压力下进行第一羰基化反应。

[0011] 在一些实施例中,在约0°C到约125°C的温度下进行第一羰基化反应。在一些实施例中,在约30°C到约100°C的温度下进行第一羰基化反应。在一些实施例中,在约40°C到约80°C的温度下进行第一羰基化反应。

[0012] 在一些实施例中,所述至少一种催化剂是单一催化剂。在一些实施例中,单一催化剂是 $[(\text{C1TPP})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$,其中C1TPP是间-四(4-氯苯基)卟啉并且THF是四氢呋喃。在一些实施例中,所述至少一种催化剂包括:第一催化剂,其经选择以促进双羰基化作用的第一羰基化作用;和与第一催化剂不同的第二催化剂,其经选择以促进双羰基化作用的第二羰基化作用。

[0013] 在一些实施例中,催化剂包括金属羰基化合物。在一些实施例中,金属羰基化合物具有式 $[\text{QM}_y(\text{CO})_w]^x$,其中:Q是任何配体并且未必存在;M是金属原子;y是整数1到6(包括1和6);w是一个数字,其可提供稳定金属羰基;并且x是整数-3到+3(包括-3和+3)。

[0014] 在一些实施例中,M是选自由以下每一者组成的群组:Ti、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Cu、Zn、Al、Ga和In。在一些实施例中,M是Co。

[0015] 在一些实施例中,羰基化作用催化剂进一步包括路易斯酸性共催化剂(Lewis acidic co-catalyst)。在一些实施例中,金属羰基化合物是阴离子性,并且路易斯酸性共催化剂是阳离子性。在一些实施例中,金属羰基络合物包括羰基钴酸盐,并且路易斯酸性共催化剂包括以金属为中心的路易斯酸(metal-centered Lewis acid)。

[0016] 在一些实施例中,以金属为中心的路易斯酸是式 $[\text{M}'(\text{L})_b]^{c+}$ 的金属络合物,其中:M'是金属;每个L是配体;b是整数1到6(包括1和6);c是1、2或3;并且其中如果存在一个以上L,则每个L可相同或不同。在一些实施例中,M'是选自由过渡金属、第13族或第14族金属和镧系元素组成的群组。在一些实施例中,M'是过渡金属或第13族金属。在一些实施例中,M'是选自由铝、铬、铟和镓组成的群组。在一些实施例中,M'是铝。在一些实施例中,M'是铬。

[0017] 在一些实施例中,路易斯酸包括双阴离子性四配位基配体。在一些实施例中,双阴离子性四配位基配体是选自由以下每一者组成的群组:卟啉衍生物;萨伦衍生物(salen derivative);二苯并四甲基四氮杂[14]轮烯(tmtaa)衍生物;酞菁衍生物;和特罗斯特配体(Trost ligand)衍生物。在一些实施例中,步骤c)包括过滤反应流的子步骤。

[0018] 在多个方面,本发明提供丁二酸酐合成系统,其包括:一氧化碳源;环氧乙烷源;溶剂源;催化剂源;至少一个反应容器,通过一氧化碳源、环氧乙烷源、溶剂源和催化剂源向其供应反应流,所述反应流包括一氧化碳、环氧乙烷、溶剂和催化剂;绝热蒸发冷却结晶器,其由所述至少一个反应容器提供进料;转筒式过滤器,其由绝热蒸发冷却结晶器提供进料;固体干燥器,其由转筒式过滤器提供进料;和回收闪蒸罐,其由绝热蒸发冷却结晶器、转筒式过滤器和固体干燥器提供进料,所述回收闪蒸罐将再循环的催化剂和溶剂供应到反应流中。

[0019] 在一些实施例中，反应容器包括管状反应器。在一些实施例中，反应容器包括壳管式绝热反应器。在一些实施例中，绝热蒸发冷却结晶器包括进料冷却器和结晶器闪蒸罐。

[0020] 在一些实施例中，一氧化碳源包括：甲烷源；蒸汽重整单元，其由甲烷源提供进料；氢变压吸附单元，其由蒸汽重整单元提供进料；一氧化碳变压吸附单元，其由氢变压吸附单元提供进料；一氧化碳压缩器，其由一氧化碳变压吸附单元提供进料；和一氧化碳干燥器，其由一氧化碳压缩器提供进料。

[0021] 在一些实施例中，溶剂源包括：溶剂卸载泵；溶剂干燥器，其由溶剂卸载泵提供进料；和溶剂储存槽，其由溶剂干燥器提供进料；和溶剂装料泵，其由溶剂储存槽提供进料。

[0022] 在一些实施例中，催化剂源包括催化剂混合槽和由催化剂混合槽提供进料的催化剂装料泵，其中溶剂装料泵将溶剂供应到催化剂混合槽中。

附图说明

[0023] 图1展示本发明的一个实施例中用于由环氧乙烷制造丁二酸酐的工艺流程系统。

具体实施方式

[0024] 定义

[0025] 下文更详细地描述特定官能团和化学术语的定义。出于本发明的目的，根据元素周期表(Periodic Table of the Elements), CAS版, 化学与物理手册(Handbook of Chemistry and Physics), 第75版, 封二识别化学元素，并且通常根据其中所描述来定义特定官能团。此外，有机化学的一般原理以及特定官能部分和反应性描述于有机化学，托马斯·索瑞尔，大学科技书籍，索萨利托，1999(Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999)；史密斯和马奇，马氏高级有机化学，第五版，约翰威立出版公司，纽约，2001(Smith and March's Advanced Organic Chemistry, 5th Edition, John Wiley&Sons, Inc., New York, 2001)；拉洛克，综合有机转化，VCH出版公司，纽约，1989(Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989)；克鲁瑟斯，有机合成的一些现代方法，第三版，剑桥大学出版社，剑桥，1987(Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987)中；每篇文献的全部内容均以引用的方式并入本文中。

[0026] 除非另有说明，否则如本文中所描述的某些化合物可具有一个或一个以上双键，所述双键可以Z或E异构体形式存在。本发明另外涵盖呈实质上不含其它异构体的个别异构体形式和替代性地呈多种异构体的混合物(例如对映异构体的外消旋混合物)形式的化合物。除上文提及的化合物本身外，本发明还涵盖包含一种或一种以上化合物的组合物。

[0027] 如本文中所用，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”包括顺式异构体和反式异构体、E-异构体和Z-异构体、R-对映异构体和S-对映异构体、非对映异构体、(D)-异构体、(L)-异构体、它们的外消旋混合物和它们的其它混合物，这些均属于本发明的范围内。举例来说，在一些实施例中，所提供的化合物可实质上不含一种或一种以上相应立体异构体并且也可称为“立体化学富集”。

[0028] 如本文中所用的术语“卤基”和“卤素”是指选自氟(氟基,-F)、氯(氯基,-Cl)、溴

(溴基、-Br) 和碘(碘基、-I)的原子。如本文中所用的术语“卤素型”是指经一个或一个以上卤素原子取代的化合物。

[0029] 如本文中所用的术语“脂肪族”或“脂肪族基”表示烃部分，其可以是直链(即未分支)、分支链或环状(包括稠合、桥联和螺稠合多环)并且可以是完全饱和或可能含有一个或一个以上不饱和单元，但其不是芳香族。除非另有说明，否则脂肪族基含有1到30个碳原子。在某些实施例中，脂肪族基含有1到12个碳原子。在某些实施例中，脂肪族基含有1到8个碳原子。在某些实施例中，脂肪族基含有1到6个碳原子。在一些实施例中，脂肪族基含有1到5个碳原子，在一些实施例中，脂肪族基含有1到4个碳原子，在其它实施例中，脂肪族基含有1到3个碳原子，并且在其它实施例中，脂肪族基含有1到2个碳原子。合适脂肪族基包括(但不限于)直链或分支链烷基、烯基和炔基以及其杂合体，如(环烷基)烷基、(环烯基)烷基或(环烷基)烯基。

[0030] 如本文中所用的术语“杂脂肪族”是指一个或一个以上碳原子独立地由一个或一个以上选自由氧、硫、氮、磷或硼组成的群组的原子置换的脂肪族基。在某些实施例中，一个或两个碳原子独立地由氧、硫、氮或磷中的一者或一者以上置换。杂脂肪族基团可以是经取代或未经取代、分支链或未分支、环状或非环状，并且包括“杂环”、“杂环基”、“杂环脂肪族”或“杂环性”基团。

[0031] 如本文中所用的术语“环氧化物”是指经取代或未经取代的环氧乙烷。经取代的环氧乙烷包括经单取代的环氧乙烷、经双重取代的环氧乙烷、经三重取代的环氧乙烷和经四重取代的环氧乙烷。所述环氧化物可如本文中所定义进一步任选地经取代。在某些实施例中，环氧化物包含单一环氧乙烷部分。在某些实施例中，环氧化物包含两个或两个以上环氧乙烷部分。

[0032] 如本文中所用的术语“丙烯酸酯”是指任何具有与酰基羰基邻接的乙烯基的酰基。所述术语涵盖经单取代的乙烯基、经双重取代的乙烯基和经三重取代的乙烯基。丙烯酸酯的实例包括(但不限于)：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、肉桂酸酯(3-苯基丙烯酸酯)、巴豆酸酯、惕各酸酯(tiglate)和千里酸酯(senecioate)。因为已知环丙烷基团在某些情况下可呈现极类似双键，因此本文中丙烯酸酯的定义内特定地包括环丙烷酯。

[0033] 如本文中所用的术语“聚合物”是指具有高相对分子质量的分子，其结构包含实际上或概念上由具有低相对分子质量的分子衍生的单元的多重重复。在某些实施例中，聚合物仅包含一种单体物质(例如聚环氧乙烷)。在某些实施例中，本发明的聚合物是一种或一种以上环氧化物的共聚物、三元共聚物、杂聚物、嵌段共聚物或梯度杂聚物。

[0034] 如本文中所用的术语“不饱和”意指具有一个或一个以上双键或三键的部分。

[0035] 如本文中所用的术语“烷基”是指通过移除单个氢原子而从含有1到6个碳原子的脂肪族部分获得的饱和直链或分支链烃基。除非另有说明，否则烷基含有1到12个碳原子。在某些实施例中，烷基含有1到8个碳原子。在某些实施例中，烷基含有1到6个碳原子。在一些实施例中，烷基含有1到5个碳原子，在一些实施例中，烷基含有1到4个碳原子，在其它实施例中，烷基含有1到3个碳原子，并且在其它实施例中，烷基含有1到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。

[0036] 如本文中所用的术语“碳环”是指单环和多环部分，其中环仅含碳原子。除非另有

说明，否则碳环可以是饱和、部分不饱和或芳香族并且含有3到20个碳原子。术语“碳环”还包括稠合到一个或一个以上芳香族或非芳香族环的脂肪族环，如十氢萘基或四氢萘基，其中连接基团或连接点位于脂肪族环上。在一些实施例中，碳环基团是双环。在一些实施例中，碳环基团是三环。在一些实施例中，碳环基团是多环。在某些实施例中，术语“3到14元碳环”和“C₃₋₁₄碳环”是指3到8元饱和或部分不饱和单环碳环或7到14元饱和或部分不饱和多环碳环。

[0037] 代表性碳环包括环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、双环[2,2,1]庚烷、降冰片烯、苯基、环己烯、萘、螺[4.5]癸烷。

[0038] 单独使用或如在“芳烷基”、“芳烷氧基”或“芳氧基烷基”中作为较大部分的一部分使用的术语“芳基”是指具有总共5到20个环成员的单环和多环系统，其中系统中至少一个环是芳香族并且其中系统中的每个环均含有3到12个环成员。术语“芳基”可与术语“芳基环”互换地使用。在本发明的某些实施例中，“芳基”是指芳香环系统，其包括(但不限于)苯基、联苯基、萘基、蒽基等，其可带有一个或一个以上取代基。如本文中使用，术语“芳基”的范围内还包括芳香环稠合到一个或一个以上其它环的基团，如苯并呋喃基、茚满基、邻苯二甲酰亚胺基、萘酰亚胺基、菲啶基或四氢萘基等。在某些实施例中，术语“6到10元芳基”和“C₆₋₁₀芳基”是指苯基或8到10元多环芳基环。

[0039] 单独使用或作为较大部分(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-”是指满足以下条件的基团：具有5到14个环原子，优选具有5、6或9个环原子；在环状阵列中共享6、10或14个电子；并且除碳原子外还具有1到5个杂原子。术语“杂原子”是指氮、氧或硫，并且包括氮或硫的任何氧化形式和碱性氮的任何季铵化形式。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、吲哚嗪基、嘌呤基、萘啶基、苯并呋喃基和蝶啶基。如本文中所用的术语“杂芳基”和“杂芳-”还包括杂芳香环稠合到一个或一个以上芳基环、环脂肪族环或杂环基环的基团，其中连接基团或连接点位于杂芳香环上。非限制性实例包括吲哚基、异吲哚基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、吲唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、酞嗪基、喹唑啉基、喹喔啉基、4H-喹嗪基、咔唑基、吖啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、啡噁嗪基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基和吡啶并[2,3-b]-1,4-噁嗪-3(4H)-酮。杂芳基可以是单环或双环。术语“杂芳基”可与术语“杂芳基环”、“杂芳基基团”或“杂芳香族”互换地使用，任何这些术语均包括任选地经取代的环。术语“杂芳烷基”是指经杂芳基取代的烷基，其中烷基和杂芳基部分独立地任选地经取代。在某些实施例中，术语“5到14元杂芳基”是指具有1到3个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元杂芳基环，或具有1到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的8到14元多环杂芳基环。

[0040] 如本文中所用，术语“杂环”和“杂环基”可互换地使用并且是指稳定的5到7元单环杂环部分或7到14元双环杂环部分，其可以是饱和、部分不饱和或芳香族并且除碳原子外还具有一个或一个以上(优选1到4个)如上文所定义的杂原子。当关于杂环的环原子使用时，术语“氮”包括经取代的氮。作为实例，在具有0到3个选自氧、硫或氮的杂原子的饱和或部分不饱和环中，氮可以是N(如在3,4-二氢-2H-吡咯基中)、NH(如在吡咯烷基中)或⁺NR(如在N-经取代的吡咯烷基中)。在一些实施例中，术语“3到14元杂环”是指具有1到2个独立地选自

氮、氧或硫的杂原子的3到8元饱和或部分不饱和单环杂环，或具有1到3个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的7到14元饱和或部分不饱和多环杂环。

[0041] 杂环可在任何产生稳定结构的杂原子或碳原子处连接到其侧基并且任何环原子均可任选地经取代。所述饱和或部分不饱和杂环基的实例包括(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。本文中术语“杂环”、“杂环基”、“杂环基环”、“杂环基团”和“杂环部分”可互换地使用并且还包括杂环基环稠合到一个或一个以上芳基、杂芳基或环脂肪族环的基团，如二氢吲哚基、3H-吲哚基、苯并二氢吡喃基、菲啶基或四氢喹啉基，其中连接基团或连接点位于杂环基环上。杂环基可以是单环或双环。术语“杂环基烷基”是指经杂环基取代的烷基，其中烷基和杂环基部分独立地任选地经取代。

[0042] 如本文中所用，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”打算涵盖具有多个不饱和位点的环，但不打算包括如本文中所定义的芳基或杂芳基部分。

[0043] 如本文中所描述，本发明化合物可含有“任选地经取代的”部分。通常，无论是否位于术语“任选地”之后，术语“经取代”均意指所指定部分的一个或一个以上氢由合适取代基置换。除非另有指示，否则“任选地经取代的”基团可在所述基团的每一可取代位置处具有合适取代基，且当任何既定结构中一个以上位置可经一个以上选自指定群组的取代基取代时，每一位置处的取代基可相同或不同。本发明预想的取代基组合优选是引起形成稳定或化学可行化合物的取代基组合。如本文中所用的术语“稳定”是指在经历允许其生产、检测和(在某些实施例中)其回收、纯化的条件时以及在用于一个或一个以上本文中公开的目的时实质上不发生变化的化合物。

[0044] “任选地经取代的”基团中可取代的碳原子上的合适单价取代基可以独立地是卤素； $-(CH_2)_{0-4}R^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}OR^o$ ； $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^o)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}SR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}Ph$ ，其可经 R^o 取代； $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ ，其可经 R^o 取代； $-CH=CHPh$ ，其可经 R^o 取代； $-NO_2$ ； $-CN$ ； $-N_3$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)R^o$ ； $-N(R^o)C(S)R^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)NR^o_2$ ； $-N(R^o)C(S)NR^o_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)OR^o$ ； $-N(R^o)N(R^o)C(O)R^o$ ； $-N(R^o)N(R^o)C(O)NR^o_2$ ； $-N(R^o)N(R^o)C(O)OR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^o$ ； $-C(S)R^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^o)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^o_3$ ； $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^o$ ； $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR$ 、 $SC(S)SR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^o_2$ ； $-C(S)NR^o_2$ ； $-C(S)SR^o$ ； $-SC(S)SR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^o_2$ ； $-C(O)N(O)R^o$ ； $-C(O)C(O)R^o$ ； $-C(O)CH_2C(O)R^o$ ； $-C(NOR^o)R^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}SSR^o$ ； $-(CH_2)_{0-4}S(O)_{2R^o}$ ； $-(CH_2)_{0-4}S(O)_{2R^o}$ ； $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_{2R^o}$ ； $-S(O)_{2NR^o_2}$ ； $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^o$ ； $-N(R^o)S(O)_{2NR^o_2}$ ； $-N(R^o)S(O)_{2R^o}$ ； $-(OR^o)R^o$ ； $-C(NH)NR^o_2$ ； $-P(O)_{2R^o}$ ； $-P(O)R^o_2$ ； $-OP(O)R^o_2$ ； $-OP(O)(OR^o)_2$ ； SiR^o_3 ； $-(C_{1-4} \text{ 直链或分支链亚烃基})O-N(R^o)_2$ ；或 $-(C_{1-4} \text{ 直链或分支链亚烃基})C(O)O-N(R^o)_2$ ，其中每个 R^o 可如下文所定义经取代并且可以独立地是氢、 C_{1-8} 脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元饱和、部分不饱和或芳基环，或尽管有以上定义，但两个独立出现的 R^o 与其插入原子共同形成具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3到12元饱和、部分不饱和或芳基单环或多环，其可如下文所定义经取代。

[0045] R^o (或由两个独立出现的 R^o 与其插入原子共同形成的环)上的合适单价取代基可以

独立地是卤素、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^\bullet)_2$ ； $-\text{O}(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C(O)R}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C(O)OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C(O)OR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C(O)N(R^o)}_2$ ； $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^\bullet_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SiR}^\bullet_3$ 、 $-\text{OSiR}^\bullet_3$ 、 $-\text{C(O)SR}^\bullet$ 、 $-(\text{C}_{1-4}\text{直链或分支链亚烃基})\text{C(O)OR}^\bullet$ 或 $-\text{SSR}^\bullet$ ，其中每个 R^\bullet 未经取代或在位于“卤基”之后时仅经一个或一个以上卤素取代，并且独立地选自 C_{1-4} 脂肪族、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元饱和、部分不饱和或芳基环。 R^o 的饱和碳原子上的合适二价取代基包括 $=\text{O}$ 和 $=\text{S}$ 。

[0046] “任选地经取代的”基团中饱和碳原子上的合适二价取代基包括以下基团： $=\text{O}$ 、 $=\text{S}$ 、 $=\text{NNR}^*_2$ 、 $=\text{NNHC(O)R}^*$ 、 $=\text{NNHC(O)OR}^*$ 、 $=\text{NNHS(O)}_2\text{R}^*$ 、 $=\text{NR}^*$ 、 $=\text{NOR}^*$ 、 $-\text{O}(\text{C(R}^*_2))_{2-3}\text{O}-$ 或 $-\text{S}(\text{C(R}^*_2))_{2-3}\text{S}-$ ，其中每次独立出现的 R^* 是选自氢、 C_{1-6} 脂肪族（其可如下文所定义经取代）或未经取代的具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元饱和、部分不饱和或芳基环。结合到“任选地经取代的”基团中邻位可取代的碳的合适二价取代基包括： $-\text{O}(\text{CR}^*_2)_{2-3}\text{O}-$ ，其中每次独立出现的 R^* 是选自氢、 C_{1-6} 脂肪族（其可如下文所定义经取代）或未经取代的具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0047] R^* 的脂肪族基上的合适取代基包括卤素、 $-\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^\bullet$ 、 $-\text{O}(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C(O)OH}$ 、 $-\text{C(O)OR}^\bullet$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^\bullet$ 、 $-\text{NR}^\bullet_2$ 或 $-\text{NO}_2$ ，其中每个 R^\bullet 未经取代或在位于“卤基”之后时仅经一个或一个以上卤素取代，并且独立地为 C_{1-4} 脂肪族、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元饱和、部分不饱和或芳基环。

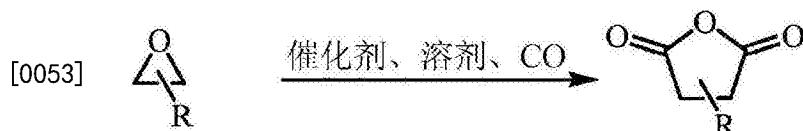
[0048] “任选地经取代的”基团的可取代的氮上的合适取代基包括 $-\text{R}^\dagger$ 、 $-\text{NR}^\dagger_2$ 、 $-\text{C(O)R}^\dagger$ 、 $-\text{C(O)OR}^\dagger$ 、 $-\text{C(O)C(O)R}^\dagger$ 、 $-\text{C(O)CH}_2\text{C(O)R}^\dagger$ 、 $-\text{S(O)}_2\text{R}^\dagger$ 、 $-\text{S(O)}_2\text{NR}^\dagger_2$ 、 $-\text{C(S)NR}^\dagger_2$ 、 $-\text{C(NH)NR}^\dagger_2$ 或 $-\text{N(R}^\dagger)\text{S(O)}_2\text{R}^\dagger$ ；其中每个 R^\dagger 独立地是氢、 C_{1-6} 脂肪族（其可如下文所定义经取代）、未经取代的 $-\text{OPh}$ 或未经取代的具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元饱和、部分不饱和或芳基环，或尽管有以上定义，但两个独立出现的 R^\dagger 与其插入原子共同形成未经取代的具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3到12元饱和、部分不饱和或芳基单环或双环。

[0049] R^\dagger 的脂肪族基上的合适取代基独立地为卤素、 $-\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^\bullet$ 、 $-\text{O}(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C(O)OH}$ 、 $-\text{C(O)OR}^\bullet$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^\bullet$ 、 $-\text{NR}^\bullet_2$ 或 $-\text{NO}_2$ ，其中每个 R^\bullet 未经取代或在位于“卤基”之后时仅经一个或一个以上卤素取代，并且独立地为 C_{1-4} 脂肪族、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或具有0到4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5到6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0050] 如本文中所用，术语“催化剂”是指可增加化学反应速率同时本身不发生损耗或经历永久化学变化的物质。

[0051] 双羰基化作用

[0052] 本发明的方法实现环氧化物的双羰基化作用，由此每个环氧化物分子与两个一氧化碳分子反应产生酸酐（例如环酐）。通过本发明的催化剂和条件促进双羰基化作用。优选在单一过程中使用无需分离或纯化第一次羰基化作用的产物即可进行两次羰基化反应的反应条件实现双羰基化作用。



[0054] 方案2

[0055] 在已知催化剂和条件下,早先未实现方案2的有效过程,因为发现两个步骤(由环氧化物形成内酯和由内酯形成酐)具有不同并且通常互斥的反应需求。本发明的一个实施例涵盖催化剂/溶剂组合,其使得可按单锅(single pot)反应模式成功进行此过程。本发明提供使环氧化物的双羰基化作用能够实现从而得到酸酐产物的催化剂和方法。在一些实施例中,所述过程是连续过程。在一些实施例中,酸酐产物可结晶以便其可从催化剂分离。在一个实施例中,环氧化物是环氧乙烷并且产物是丁二酸酐,但环氧化物可以是任何可形成可结晶的酸酐衍生物的环氧化物。举例来说,当产物是甲基丁二酸酐时,环氧化物可以是环氧丙烷。

[0056] 本文中所描述的催化剂可用于在连续流动过程中使环氧化物成功转化为酸酐。在一些实施例中,在单一反应中(即在单一反应容器中在一组反应条件下)进行转化。反应容器可以是连续流动反应容器。在其它实施例中,使用一个以上反应容器在连续流动下进行转化,但不分离中间物内酯产物。在一些实施例中,使用单一催化剂进行双羰基化作用。

[0057] 在一些实施例中,双羰基化作用针对两个羰基化作用步骤使用单一催化剂。在一些实施例中,使用两种催化剂,其中一种催化剂经选择以改进第一羰基化作用步骤的性能并且另一种催化剂经选择以改进第二羰基化作用步骤的性能。在其它实施例中,使用第一催化剂促进第一羰基化作用,并且使用与第一催化剂不同的第二催化剂促进第二羰基化作用。在这些实施例中,优选选择可最佳化特定羰基化作用步骤的反应速率的催化剂和溶剂。

[0058] 在本发明的一些实施例中,转化在单个连续流动反应容器中在反应容器中的受控反应条件下或沿反应容器的长度方向进行。在一些实施例中,反应流进入反应容器时的反应条件与产物流离开反应容器时的反应条件不同,使得反应流进入反应容器时的反应条件促进第一羰基化作用,并且产物流离开反应容器时的反应条件促进第二羰基化作用。已发现反应条件的若干方面会影响这些过程的结果,包括(但不限于)存在反应溶剂、基质浓度、存在的催化剂的量以及反应进行时的压力和温度。

[0059] 图1展示本发明的一个优选实施例中用于由环氧乙烷制造丁二酸酐的工艺流程系统。在这一实施例中,环氧化物通过卸载泵从环氧化物源(例如机动有轨车)转移到储存槽中,环氧化物储存于所述储存槽中直到需要使用。在这一实施例中,环氧化物优选是环氧乙烷(EO)。溶剂(例如二噁烷)通过卸载泵从溶剂源(例如卡车)转移到干燥器中,随后储存于储存槽中。催化剂储存于混合槽中。来自一氧化碳源的一氧化碳(CO)在压缩器中压缩并且在干燥器中干燥。在某些实施例中,一氧化碳与氢一起从甲烷源(例如管线)通过蒸汽-甲烷重整产生。氢例如通过变压吸附(PSA)而分离并且可用于其它目的,例如用于制造丁二醇。通过另一次PSA纯化CO,随后压缩,且将二氧化碳和甲烷再循环以用于进一步蒸汽重整。通过装料泵供应溶剂,所述装料泵将一部分溶剂传送到催化剂混合槽中以形成浆料或溶液。当产生浆料时,其可通过装料泵供应以与另外的溶剂组合形成催化剂-溶剂溶液。通过装料泵供应EO,并且向EO中施加CO,随后与催化剂-溶剂溶液混合形成反应流。在温度控制下将反应流供应到管状或壳管式绝热反应器中。

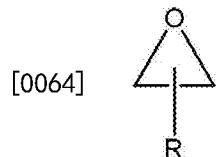
[0060] 接着可将离开反应器的产物流传送到分离过程以使酸酐产物与溶剂、催化剂、副产物和未反应的反应物分离。分离可以是一个步骤或步骤的组合。此外,分离可以是固体-液体、液体-液体或液体-气体分离。在一个实施例中,将离开反应器的产物流供应到绝热蒸

发冷却酐结晶器中,所述绝热蒸发冷却酐结晶器包括结晶器进料冷却器和后面的结晶器闪蒸罐。这一过程产生挥发性物流以及固体丁二酸酐与催化剂在溶剂中的浆料。催化剂优选在溶剂中具有高度可溶性使得其仍溶解于浆料中。在一个实施例中,将浆料供应到溶剂/催化剂回收转筒式过滤器中,在转筒式过滤器中,液体溶液与固体丁二酸酐分离。将固体丁二酸酐流传送到丁二酸酐固体干燥器(其优选是回转炉)中,固体丁二酸酐流从所述丁二酸酐固体干燥器中作为产物离开。冷却来自结晶器闪蒸罐的挥发性物流并且将剩余气相传送到固体干燥器气体加热器中,剩余气相在所述固体干燥器气体加热器中干燥并且加热,随后传送到丁二酸酐固体干燥器中用于干燥丁二酸酐。将离开丁二酸酐固体干燥器的气流传送到气体冷却器中,随后与冷却的挥发性物流中的液体组分和离开二噁烷/催化剂回收转筒式过滤器的液体溶液一起供应到溶剂/催化剂回收闪蒸罐中。离开回收闪蒸罐的溶剂/催化剂液体通过回收泵传送到反应流中,随后进入反应器中。将一部分离开回收闪蒸罐的气流排出并且将一部分气流在压缩器中压缩并且再循环回到CO进料流中。

[0061] 环氧化物和反应物

[0062] 所述方法通常适用并且可使用多种环氧化物起始物质。环氧化物基质(和相关内酯中间物和酐产物)可未经取代(即环氧乙烷)或可经单取代、邻位双重取代(顺式或反式)。所述方法也可用于经季位双重取代、三重取代或四重取代的环氧化物,但这些基质反应更慢并且酐产率倾向于降低。环氧化物上的取代基可以是任何可与本文中所描述的反应条件相容的取代基。

[0063] 在某些实施例中,环氧化物具有式I:



[0065] 本文中所描述的方案和结构中出现的R基团和任何其它化学变量涵盖由有机化学领域的技术人员认为可与具有这些化学变量的分子的结构和功能相容的化学部分和官能团。示例性官能团包括经取代和未经取代的环状和非环状烃部分、经取代和未经取代的环状和非环状含杂原子部分,以及包含杂原子、卤素和类金属元素的常见官能团。为进一步定义合适基团的范围,下文提供某些定义。但是,请了解,这些定义仅意为代表性的并且以下定义中不存在特定基团或部分未必意指排除这些基团或暗示本发明不涵盖所述基团。

[0066] 在任何展示化学变量连接到与环的一个键交叉的一个键情况下(例如关于上文中的R、下文中某些配体中的R^d等所展示),这一方式意指一个或一个以上所述变数任选地连接到具有交叉键的环。所述环上的每个R基团可在任何合适位置处连接,通常认为此意指替代母环(parent ring)上的氢原子而连接所述基团。这种方式包括两个R基团可连接到同一环原子的可能性。此外,当环上存在一个以上R基团时,每个R基团可与其所连接的其它R基团相同或不同,并且每个基团是与可在其它地方连接到同一分子的其它基团无关地定义,尽管其可由相同识别符表示。

[0067] 在式I的环氧化物的一个实施例中,每个R基团可独立地选自由以下每一者组成的群组:(a)C₁到C₂₀烷基;(b)C₂到C₂₀烯基;(c)C₂到C₂₀炔基;(d)最多C₁₂碳环;(e)最多C₁₂杂环;(f)-C(R¹³)_zH_(3-z);和(g)聚合物链。两个或两个以上R基团可与其所连接的碳原子共同形成

一个或一个以上环，并且(a)到(e)中的任一项均可任选地经一个或一个以上F基团进一步取代。

[0068] F在每次出现时可独立地选自由以下每一者组成的群组：卤素；-OR¹⁰；-OC(O)R¹³；-OC(O)OR¹³；-OC(O)NR¹¹R¹²；-CN；-CNO；-C(O)R¹³；-C(O)OR¹³；-C(O)NR¹¹R¹²；-C(R¹³)_zH_(3-z)；-NR¹¹C(O)R¹⁰；-NR¹¹C(O)OR¹⁰；-NCO；-NR¹²SO₂R¹³；-S(O)_xR¹³；-S(O)₂NR¹¹R¹²；-NO₂；-N₃；-(CH₂)_kR¹⁴；-(CH₂)_k-Z-R¹⁶；和-(CH₂)_m-R¹⁴。

[0069] R¹⁰在每次出现时可独立地选自由以下每一者组成的群组：-C(R¹³)_zH_(3-z)；C₁到C₁₂烷基；C₂到C₁₂烯基；C₂到C₁₂炔基；最多C₁₂碳环；最多C₁₂杂环；-S(O)₂R¹³；-Si(R¹⁵)₃；-H；和羟基保护基。

[0070] R¹¹和R¹²在每次出现时可独立地选自由以下每一者组成的群组：-H；C₁到C₁₂烷基；C₂到C₁₂烯基；C₂到C₁₂炔基；和-C(R¹³)_zH_(3-z)。当R¹¹和R¹²均存在时，其可任选地与其所连接的原子共同形成3到10元环。

[0071] R¹³在每次出现时可独立地选自由以下每一者组成的群组：-H；C₁到C₁₂烷基；C₂到C₁₂烯基；C₂到C₁₂炔基；最多C₁₂碳环；和最多C₁₂杂环。

[0072] R¹⁴在每次出现时可独立地选自由以下每一者组成的群组：卤素；-OR¹⁰；-OC(O)R¹³；-OC(O)OR¹³；-OC(O)NR¹¹R¹²；-CN；-CNO；-C(R¹³)_zH_(3-z)；-C(O)R¹³；-C(O)OR¹³；-C(O)NR¹¹R¹²；-NR¹¹C(O)R¹³；-NR¹¹C(O)OR¹⁰；-NR¹¹SO₂R¹³；-NCO；-N₃；-NO₂；-S(O)_xR¹³；-SO₂NR¹¹R¹²；最多C₁₂杂环；和最多C₁₂碳环。

[0073] R¹⁵在每次出现时可独立地选自由以下每一者组成的群组：C₁到C₆烷基；C₂到C₆烯基；C₂到C₆炔基；和最多C₁₂经取代或未经取代的碳环。

[0074] R¹⁶在每次出现时可独立地选自由以下每一者组成的群组：C₁到C₁₂烷基；C₂到C₁₂烯基；C₂到C₁₂炔基；最多C₁₂杂环；最多C₁₂碳环；和-C(R¹³)_zH_(3-z)。

[0075] Z是二价连接基团并且可选自由以下每一者组成的群组：-(CH=CH)_a-；-(CH≡CH)_a-；-C(O)-；-C(=NOR¹¹)-；-C(=NNR¹¹R¹²)-；-O-；-N(R¹¹)-；-N(C(O)R¹³)-；-S(O)_x-；聚醚；和聚氨。

[0076] a可以是1、2、3或4。

[0077] k可以是整数1到8(包括1和8)。

[0078] m可以是整数1到8(包括1和8)。

[0079] x可以是0、1或2。

[0080] z可以是1、2或3。

[0081] 当然，本发明涵盖使用包含这些变量定义的任何组合的环氧化物。举例来说，如下文中所论述，将所述方法应用到以下代表性未经取代和经单取代的环氧化物中：环氧乙烷(4)、环氧丙烷(6)、1,2-环氧丁烷(8)；1,2-环氧己烷(10)；1,2-环氧十二烷(12)；环己基环氧乙烷(14)；正丁基缩水甘油醚(16)；叔丁基二甲基硅烷基缩水甘油醚(18)；苯甲基缩水甘油醚(20)；10,11-环氧十一-1-醇(22)；4,5-丁酸环氧戊酯(24)；5,6-环氧己烷腈(26)；N,N-二甲基-10,11-十一烷基酰胺(28)；1,2-环氧-5-己烯(30)；1,2-环氧-7-辛烯(32)；(2,3-环氧基丙基)苯(34)；氯化苯乙烯(36)；和1,2,7,8-四环氧辛烷(38)。环氧乙烷(4)和环氧丙烷(6)具有特定商业利益。

[0082] 如下文所论述，将所述方法也应用到以下代表性经双重取代的环氧化物中：顺-2，

3-环氧丁烷(40)；反-2,3-环氧丁烷(42)；反-3,4-环氧己烷(44)；和反-2,3-环氧辛烷(46)。

[0083] 如下文所论述，将所述方法也应用到以下代表性对映异构性富集环氧化物中：(R)-环氧丙烷((R)-6)；(S)-1,2-环氧己烷((S)-10)；和(R)-苯甲基缩水甘油醚((R)-20)。

[0084] 这些代表性环氧化物证明所述方法适用于多种经取代的环氧化物基质，包括含有醚、醇、酯、酰胺、腈、硅烷基醚、烯和芳香族物的环氧化物基质。应理解，这些清单并不完全，也可存在其它官能团，例如已成功使用经酮和缩醛取代的环氧化物。

[0085] 其它反应物可包括一氧化碳，或一氧化碳与另一种气体的混合物。在一些实施例中，一氧化碳是以与氢的混合物(例如合成气)形式提供。一氧化碳与氢的比率可以是任何比率，包括(但不限于)1:1、1:2、1:4、1:10、10:1、4:1或2:1。在一些实施例中，一氧化碳是以含有其它气体的混合物形式提供。一氧化碳源尤其包括(但不限于)：木煤气、发生炉煤气、煤气、民用煤气、人造煤气、加氢煤气(hygas)、道森煤气(Dowson gas)或水煤气。在一些实施例中，如上文所描述从另一种烃(例如甲烷)通过蒸汽重整提供一氧化碳。可通过变压吸附纯化一氧化碳以降低蒸汽重整流出物中其它气体的量。在一些实施例中，在超大气压力下提供一氧化碳。所供应的一氧化碳量应实现使环氧化物起始物质有效转化为酸酐。

[0086] 催化剂

[0087] 本发明涵盖使用包含路易斯酸与过渡金属羰基络合物的组合的羰基化作用催化剂。如本文中所用的术语路易斯酸是指任何能够接受电子对并且并非布隆斯特-洛利酸(Bronsted-Lowry acid)的亲电子物质。

[0088] 在某些实施例中，催化剂包含式 $[Q(T(CO)_v)]^{u+} \{[QT(CO)_v]^{s-}\}^t$ 的络合物，其中Q是任何配体并且未必存在；T是过渡金属；u是整数1到6(包括1和6)；s是整数1到4(包括1到4)；t是一个数字，其使t乘以s等于u；并且v是整数1到9(包括1和9)。举例来说，在一个实施例中，u和s均是1。在另一实施例中，u和s均是2。在某些实施例中，v是整数1到4(包括1和4)。在一个实施例中，v是4。

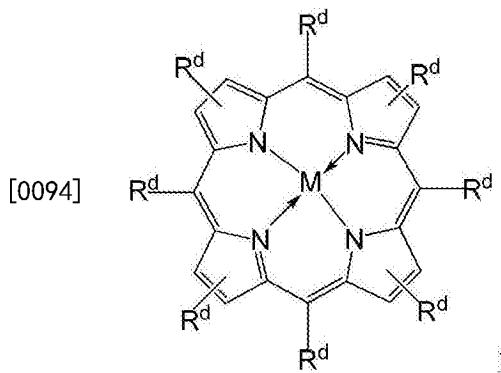
[0089] 路易斯酸

[0090] 在某些实施例中，催化剂的路易斯酸部分包括来自周期表中第3族到第14族的元素或含有镧系元素金属。有效路易斯酸可以是中性(例如化合物AlCl₃、CrCl₂、CrCl₃、ZnCl₂、BF₃、BCl₃、Yb(OTf)₃、FeCl₂、FeCl₃、CoCl₂等)或阳离子性(例如式 $[M(L)_b]^{c+}$ 的金属络合物，其中M是金属，每个L是配体，b是整数1到6(包括1和6)，并且c是1、2或3，并且其中如果存在一个以上L，则每个L可相同或不同)。已发现一系列广泛的金属路易斯酸可适用于本发明。在某些实施例中，M是过渡金属、第13族或第14族金属或镧系元素。过渡金属和第13族金属具有特定益处。举例来说，在某些实施例中，M是铝、铬、铟或镓。在一些实施例中，M是铝或铬。

[0091] 类似地，催化剂的金属路易斯酸组分中可能存在多种配体(L)。在某些实施例中，配体可以是双阴离子性四配位基配体。

[0092] 合适配体包括(但不限于)：卟啉衍生物1、萨伦衍生物2、二苯并四甲基四氮杂[14]轮烯(tmtaa)衍生物3、酞菁衍生物4和特罗斯特配体衍生物5。在某些实施例中，卟啉、萨伦和tmtaa衍生物具有特定效用。在一些情况下，催化剂中可能存在一种以上路易斯酸组分的混合物。下文更完全地描述结构1到5中出现的R基团的示例性定义。

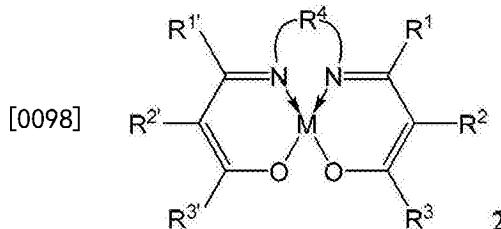
[0093] 在某些实施例中，金属络合物包括式1的金属M和配体L：



[0095] 其中R^d在每次出现时是独立地选自由以下每一者组成的群组:-H;C₁-C₁₂烷基;C₂-C₁₂烯基;C₂-C₁₂炔基;卤素;-OR¹⁰; -OC(O)R¹³; -OC(O)OR¹³; -OC(O)NR¹¹R¹²; -CN; -CNO; -C(O)R¹³; -C(R¹³)_zH_(3-z); -C(O)OR¹³; -C(O)NR¹¹R¹²; -NR¹¹R¹²; -NR¹¹C(O)R¹⁰; -NR¹¹C(O)OR¹³; -NR¹¹SO₂R¹³; -NCO; -N₃; -NO₂; -S(O)_xR¹³; -SO₂NR¹¹R¹²; -C(R¹³)_zH_(3-z); -(CH₂)_kR¹⁴; -(CH₂)_k-Z-R¹⁶; 和-(CH₂)_k-Z-(CH₂)_m-R¹⁴, 并且

[0096] 其中R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、Z、k、m、x和z是如上文所定义。

[0097] 在某些实施例中,金属络合物包括式2的金属M和配体L:

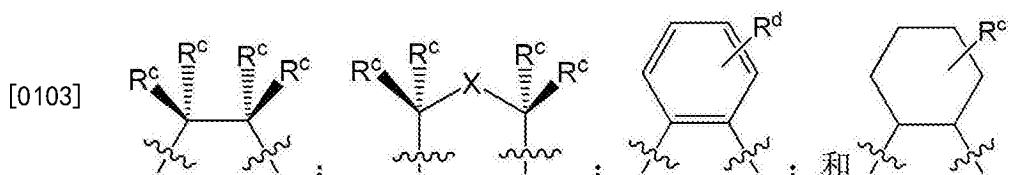


[0099] 其中R¹和R⁴是独立地选自由以下每一者组成的群组:-H;C₁到C₁₂烷基;C₂到C₁₂烯基;C₂到C₁₂炔基;-C(R¹³)_zH_(3-z);-(CH₂)_kR¹⁴;和-(CH₂)_k-Z-R¹⁴,

[0100] 其中R²、R^{2'}、R³和R^{3'}是独立地选自由以下每一者组成的群组:(i) C₁-C₁₂烷基;(ii) C₂-C₁₂烯基;(iii) C₂-C₁₂炔基;(iv) 最多C₁₂碳环;(v) 最多C₁₂杂环;(vi) -(CH₂)_kR¹⁴;(vii) R²⁰;和(viii)-C(R¹³)_zH_(3-z),

[0101] 其中(i)到(v)中的每一者可任选地经一个或一个以上R²⁰基团进一步取代;并且其中R²和R³以及R^{2'}和R^{3'}可任选地与其所连接的碳原子共同形成一个或一个以上环,所述一个或一个以上环又可经一个或一个以上R²⁰基团取代;并且

[0102] 其中R⁴是选自由以下每一者组成的群组:



[0104] 其中X是二价连接基团,其选自由以下每一者组成的群组:-N(R¹¹)-;-O-;-S(O)_x-;-(CH₂)_k-;-C(O)-;-C(=NOR¹⁰)-;-C(R^c)₂-;聚醚;C₃到C₈经取代或未经取代的碳环;和C₁到C₈经取代或未经取代的杂环,

[0105] 其中R^d是如上文所定义,

[0106] 其中R^c在每次出现时是独立地选自由以下每一者组成的群组:(a) C₁-C₁₂烷基;(b) C₂-C₁₂烯基;(c) C₂-C₁₂炔基;(e) 最多C₁₂碳环;(f) 最多C₁₂杂环;(g) R²⁰;(h) -C(R¹³)_zH_(3-z);和(i) -

H,

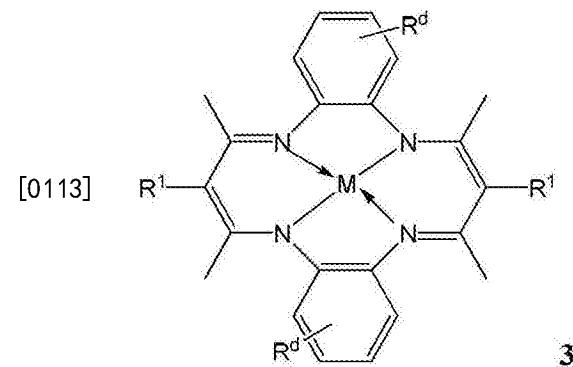
[0107] 其中两个或两个以上R^c基团可与其所连接的碳原子共同形成一个或一个以上环，
 [0108] 其中当两个R^c基团连接到同一个碳原子时,其可共同形成选自由以下每一者组成的群组的部分:3到8元螺环;羧基(C=O);肟(C=NOR¹⁰);腙(C=NNR¹¹R¹²);亚胺(C=NR¹¹);和
 烯基(C=CR¹¹R¹²),并且

[0109] 其中(a)到(f)中的任一者可任选地经一个或一个以上R²⁰基团进一步取代,

[0110] 其中R²⁰在每次出现时是独立地选自由以下每一者组成的群组:-H;卤素;-OR¹⁰;-OC(O)R¹³; -OC(O)OR¹³; -OC(O)NR¹¹R¹²; -CN; -CNO; -C(O)R¹³; -C(O)OR¹³; -C(O)NR¹¹R¹²; -C(R¹³)zH_(3-z); -NR¹¹R¹²; -NR¹¹C(O)R¹⁰; -NR¹¹C(O)OR¹⁰; -NCO; -NR¹²SO₂R¹³; -S(O)_xR¹³; -S(O)₂NR¹¹R¹²; -NO₂; -N₃; -(CH₂)_kR¹⁴; -(CH₂)_k-Z-R¹⁶; 和-(CH₂)_k-Z-(CH₂)_m-R¹⁴,并且

[0111] 其中R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、Z、k、m、x和z是如上文所定义。

[0112] 在某些实施例中,金属络合物包括式3的金属M和配体L:

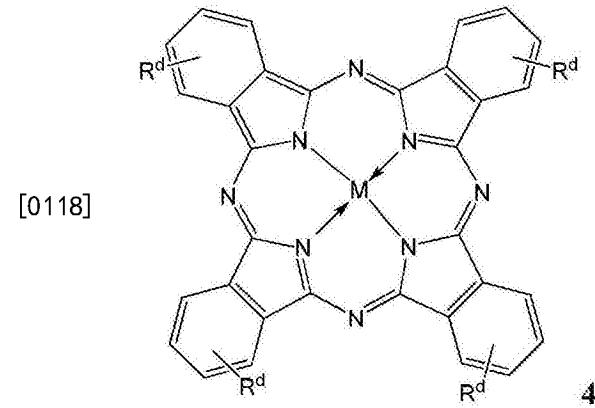


[0114] 其中R^d是如上文所定义,

[0115] 其中R¹在每次出现时是独立地选自由以下每一者组成的群组:-H;C₁到C₁₂烷基;C₂到C₁₂烯基;C₂到C₁₂炔基;-C(R¹³)zH_(3-z);-(CH₂)_kR¹⁴;和-(CH₂)_k-Z-R¹⁴,并且

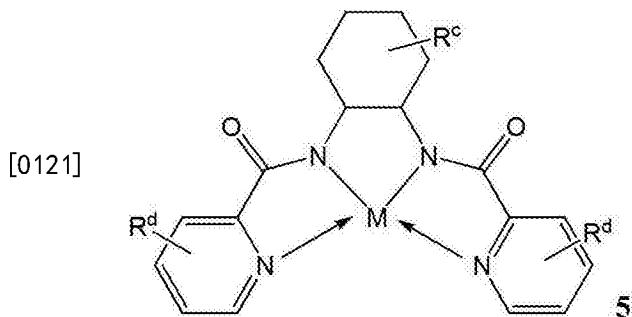
[0116] 其中R¹³、R¹⁴、Z、k和z是如上文所定义。

[0117] 在某些实施例中,金属络合物包括式4的金属M和配体L:



[0119] 其中R^d是如上文所定义。

[0120] 在某些实施例中,金属络合物包括式5的金属M和配体L:



[0122] 其中R^c和R^d是如上文所定义。

[0123] 过渡金属羰基络合物

[0124] 催化剂中所包括的过渡金属羰基络合物可以是中性或阴离子性。在某些实施例中，金属羰基络合物是阴离子性，例如来自周期表中第5族、第7族或第9族的金属的单阴离子性羰基络合物，或来自周期表中第4族或第8族的金属的双阴离子性羰基络合物。在某些实施例中，金属羰基络合物含有来自周期表中第7族或第9族的金属，例如钴、锰或铑。合适阴离子性金属羰基络合物的实例包括(但不限于)： $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 和 $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 。在某些实施例中，可使用 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 。在一些情况下，催化剂中可能存在两种或两种以上过渡金属羰基络合物的混合物。

[0125] 尽管本文中公开的金属羰基络合物通常是二元金属羰基络合物(即其具有式M(CO)_v并且仅由金属和羰基配体组成)，但这并不是本发明的限制性要求，并且也涵盖使用混合型配体金属羰基络合物。举例来说，可能存在双牙膦配体以及羰基配体。也预期在一些反应条件下，可在反应期间从二元络合物现场形成混合型配体羰基络合物。无论添加或现场形成，本发明涵盖含有混合型配体羰基络合物的催化剂。

[0126] 本发明所涵盖的催化剂中路易斯酸和金属羰基络合物组分的化学计量可变化。通常，这两种组分以使两种物质的电荷平衡的比率存在。举例来说，如果路易斯酸是单价阳离子并且金属羰基络合物是二价阴离子，则其可以电荷平衡比2:1(即2个 $[\text{路易斯酸}]^{++}$ $[\text{M}(\text{CO})_x]^{2-}$)存在。在一些情况下，如果羰基络合物的电荷超过路易斯酸组分的电荷(因为羰基络合物的化学计量过量，或因为路易斯酸是中性物质)，则可通过存在第1族或第2族金属阳离子或通过非金属阳离子(例如铵、𬭸或砷阳离子)来平衡羰基络合物的过量负电荷。

[0127] 在一些情况下，金属路易斯酸的金属原子可与一个或一个以上其它中性配位配体配位(例如满足金属原子的配位价)，一种尤其优选的这种配体是四氢呋喃(THF)，然而请了解，在不偏离本发明范围情况下，许多其它溶剂和其它配体(如此项技术中众所周知的溶剂和配体)也可发挥这一作用。也应认识到，在反应条件下，可以用可能存在的试剂、产物、中间物或溶剂置换配位配体。本发明也涵盖这些现场产生的物质。正如许多催化过程，添加到反应中的特定催化剂的结构并非始终是活性物质。

[0128] 在相关情况下，适用于本发明的方法的催化剂可从个别组分现场形成。举例来说，可将路易斯酸和金属羰基络合物单独添加到进行反应的反应容器中。在这种情况的一个特定实例中，替代添加四-(4-氯苯基)-卟吩双-四氢呋喃四羰基钴酸铝(1c)作为催化剂，可单独添加四-(4-氯苯基)-卟吩氯化铝和四羰基钴酸钠。在类似程序中，卟啉四氟硼酸铝化合物($\text{TPP}(\text{Al})^+ \text{BF}_4^-$)与四羰基钴酸双(三苯基膦)亚铵($\text{PPN}^+ \text{Co}(\text{CO})_4^-$)现场组合产生活性催化剂。因此请理解，这些将现场产生路易斯酸/金属羰基对的试剂组合属于本发明的范围内。

[0129] 不希望受任何理论约束或由此限制本发明的范围,相信使路易斯酸组分(其是阳离子性)与金属羰基络合物(其是阴离子性)组合的催化剂尤其适用于本发明的羰基化过程。还相信具有形成非离子性缔合倾向的路易斯酸/金属羰基组合可能有效性较低(例如如果两种组分的金属之间倾向于形成共价或配位共价键)。在这些情况下,宜添加其它组分防止这种缔合发生。作为一个实例,当路易斯酸组分是以铟卟啉络合物为基础并且金属羰基组分是四羰基钴酸盐时,可通过添加三苯基膦来改进羰基化反应。再次不受理论约束或由此限制本发明的范围,相信膦可与铟配位并且由此破坏其与催化剂的钴酸盐组分结合的倾向。

[0130] 在一些情况下,已发现反应混合物中存在过量的催化剂中的过渡金属羰基组分是有利的。举例来说,金属羰基络合物可以约2倍到约10倍过量存在。如果与路易斯酸相比存在过量的阴离子性金属羰基络合物,则可如上文所描述平衡负电荷,通过存在碱金属或碱土金属来平衡过量负电荷。

[0131] 溶剂

[0132] 关于溶剂(即反应溶剂),已发现可通过存在溶剂来改进本发明的方法。在一些实施例中,溶剂具有低极性到中度极性。在一些实施例中,溶剂完全溶解环氧化物基质,从而产生反应混合物,所用催化剂至少可部分溶解于所述反应混合物中。此外,在一些方面,溶剂不含反应性官能团。

[0133] 在一些实施例中,溶剂包括路易斯碱(Lewis base)。如本文中所用的术语路易斯碱是指任何能够提供电子对的亲核物质。在一些实施例中,存在合适溶剂可抑制聚合副产物形成,并且在一些情况下可提高反应速率和/或产率。

[0134] 在某些实施例中,路易斯碱与环氧化物不同。在其它实施例中,路易斯碱是环氧化物(即反应在纯环氧化物中进行)。实际上,尽管使用非环氧化物型溶剂可产生较高产率,但发现某些催化剂可使双羰基化作用在纯环氧化物中实现。

[0135] 在某些实施例中,所用溶剂将完全溶解环氧化物并且提供反应混合物,所用催化剂至少可部分溶解于所述反应混合物中。合适溶剂可包括醚、酮、芳香族烃、卤烃、酯、腈和一些醇。举例来说(但非限制性),合适溶剂可包括:1,4-二噁烷;1,3-二噁烷;四氢呋喃;四氢吡喃;二甲氧基乙烷;甘醇二甲醚;乙醚;叔丁基甲基醚;2,5-二甲基四氢呋喃;乙酸乙酯;乙酸丙酯;乙酸丁酯;丙酮;2-丁酮;环己酮;甲苯;乙腈;和二氟苯。在一些实施例中,溶剂包括1,4-二噁烷、甲苯和/或二甲氧基乙烷。在一个实施例中,溶剂包括1,4-二噁烷。两种或两种以上上述溶剂的混合物也适用,并且在一些情况下可优选单一溶剂。举例来说,甲苯与1,4-二噁烷的混合物可适用。

[0136] 在某些实施例中,发现与极性溶剂相比,具有低极性到中度极性的路易斯碱可改进反应性能。因此,在某些实施例中,溶剂可包括极性低于1,3-二噁烷($\epsilon = 20$ 下的介电常数=13.6)的路易斯碱。在某些实施例中,溶剂包括极性低于邻二氟苯($\epsilon = 13$)的路易斯碱。在某些实施例中,溶剂包括极性低于间二氟苯($\epsilon = 5$)的路易斯碱。在某些实施例中,溶剂包括极性与1,4-二噁烷($\epsilon = 2.2$)实质上相同的路易斯碱。

[0137] 在某些实施例中,发现与强供电子性路易斯碱相比,具有低供电子性到中度供电子性的路易斯碱可改进反应性能。因此,在某些实施例中,溶剂可包括供电子性低于四氢呋喃的路易斯碱。在某些实施例中,溶剂可包括供电子性低于2-甲基四氢呋喃的路易斯碱。在

某些实施例中，溶剂可包括供电子性低于2,5-二甲基四氢呋喃的路易斯碱。在某些实施例中，溶剂可包括供电子性高于二氟苯的路易斯碱。在某些实施例中，溶剂可包括供电子性高于甲苯的路易斯碱。在某些实施例中，溶剂可包括供电子性与1,4-二噁烷实质上相同的路易斯碱。

[0138] 应了解，尽管1,4-二噁烷在与实例中描述的多种催化剂组合使用时产生尤其高产量的酐，但其它溶剂和溶剂混合物(包括未明确公开的溶剂和混合物)可与这些催化剂一起使用。尽管这些组合中的一些组合可能产生较低产量，但其仍属于本发明的范围内。还应了解，本发明绝不限于本申请案中示例的代表性催化剂。尤其是现已证明可通过适当选择催化剂和溶剂来进行高产量双羰基化作用，所属领域的技术人员将认识到我们的教示可推广到其它催化剂/溶剂组合。

[0139] 一般来说，高极性、反应性或质子性溶剂通常不符合或不适用于本发明的方法。不合格溶剂包括离子性液体、氯化烃、环丁砜、二甲基亚砜、甲酰胺、吡啶等。

[0140] 优选添加足以使环氧化物浓度达到约0.1M到约20M(例如约0.1M到约5M或约0.5M到约2M)的量的溶剂。

[0141] 反应条件

[0142] 基于多种因素选择羰基化反应条件以实现环氧化物转化为酸酐。温度、压力和反应时间影响反应速度和效率。此外，反应物之间的比率以及反应物与催化剂的比率影响反应速度和效率。

[0143] 在一些实施例中，反应温度可在约-20℃到约600℃范围内。在一些实施例中，反应温度是约-20℃、约0℃、约20℃、约40℃、约60℃、约80℃、约100℃、约200℃、约300℃、约400℃、约500℃或约600℃。在一些实施例中，在标准温度下将反应物、催化剂和溶剂供应到反应器中，并且接着在反应器中加热。在一些实施例中，反应物在进入反应器之前经预先加热。在一些实施例中，反应物在进入反应器之前经冷却。

[0144] 接着考虑温度的影响，在某些实施例中，发现反应温度影响本发明的方法的速率和结果。与较低温度相比，反应在较高温度下进行地更快，但形成反应副产物的倾向可能增加。

[0145] 在一些实施例中，反应压力可在约50磅/平方英寸表压到约5000磅/平方英寸表压范围内。在一些实施例中，反应压力是约100磅/平方英寸表压、约200磅/平方英寸表压、约300磅/平方英寸表压、约400磅/平方英寸表压、约500磅/平方英寸表压、约600磅/平方英寸表压、约700磅/平方英寸表压、约800磅/平方英寸表压、约900磅/平方英寸表压或约1000磅/平方英寸表压。在一些实施例中，压力在约50磅/平方英寸表压到约2000磅/平方英寸表压范围内。在一些实施例中，压力在约100磅/平方英寸表压到约1000磅/平方英寸表压范围内。在一些实施例中，压力在约200磅/平方英寸表压到约800磅/平方英寸表压范围内。在一些实施例中，反应压力是完全通过一氧化碳提供。举例来说，在大气压力下或在真空下将反应物、催化剂和溶剂装入反应器，并且向反应器中添加一氧化碳以使压力增加到反应压力。在一些实施例中，在反应压力下将所有反应物、溶剂和催化剂供应到反应器中。

[0146] 反应进行时的气氛可任选地包括其它气体。这些其它气体可包括例如氢气、甲烷、氮气、二氧化碳、空气和痕量蒸汽。如上文所描述，本发明还特定地涵盖其中其它含有一氧化碳的气流提供反应进行时的气氛的方法。可通过在相对高一氧化碳压力下进行反应来在

较高反应温度下最小化不良副产物。因此在一些情况下，最佳温度将视反应进行时的压力而定。在高一氧化碳压力(例如大于约400磅/平方英寸)下，发现高温(例如高达约120°C)对反应有利。在一些情况下，反应可在约40°C到约80°C范围内的温度下进行。为避免形成副产物，可在低温(例如<0°C)下用CO加压反应混合物并且仅在允许CO与反应混合物接触后才进行加热。如果需要最小化副产物，则可在加热混合物之前(例如至少在加热前5分钟)施加一段时间的CO压力。

[0147] 在一些实施例中，基于其它反应条件选择催化剂与环氧化物的比率，使得反应以经济且时间可行方式进行。在一些实施例中，以摩尔计，催化剂与环氧化物的比率是约1:10000。在一些实施例中，催化剂与环氧化物的摩尔比率是约1:5000、约1:2500、约1:2000、约1:1500、约1:1000、约1:750、约1:500、约1:250、约1:200、约1:150或约1:100。在一些实施例中，环氧化物浓度在约0.1M到约5.0M范围内。在一些实施例中，环氧化物浓度在约0.5M到约3.0M范围内。

[0148] 在使用第一催化剂促进第一羧基化作用并且使用与第一催化剂不同的第二催化剂促进第二羧基化作用的实施例中，反应容器或容器中的催化剂可以恒定比率和恒定浓度存在或催化剂的浓度或比率可在双羧基化作用期间变化。反应流可在进入反应容器时仅主要包括第一催化剂，并且在过程中的随后时间引入第二催化剂。可在使第一催化剂与中间物内酯显著分离后将第二催化剂引入内酯，或可在不使第一催化剂与内酯分离的情况下将第二催化剂引入反应流。或者，第一催化剂和第二催化剂均可在整个过程中始终存在于反应流中。

[0149] 在一些实施例中，催化剂优选以足以使反应过程在方便的时间间隔(例如小于约24小时，例如小于约3小时)内完成的量存在。实际上，以环氧化物基质计，这可能需要催化装载在0.0001摩尔百分比到约20摩尔百分比范围内。在某些实施例中，催化剂装载可在约0.0001摩尔百分比到约1摩尔百分比(例如约0.0001摩尔百分比到约0.1摩尔百分比或约0.0001摩尔百分比到约0.01摩尔百分比)范围内。在某些实施例中，催化剂装载可在约0.001摩尔百分比到约20摩尔百分比(例如约0.1摩尔百分比到约1摩尔百分比或约0.067摩尔百分比到约5摩尔百分比)范围内。在一些实施例中，以环氧化物基质计，催化剂装载小于约0.154摩尔百分比。在一个这种实施例中，环氧化物是环氧乙烷。

[0150] 在一些实施例中，基于反应动力学和/或反应条件，保持羧基化反应进行一段时间从而足以使环氧化物转化为酸酐的反应完成、接近完成或尽可能完成。在一些实施例中，反应时间保持约24小时、约12小时、约8小时、约6小时、约3小时、约2小时或约1小时。在一些实施例中，反应时间设定为反应器内的滞留时间。可通过降低反应器温度或压力、取出特定反应物或引入淬灭性化合物来停止反应。反应可在任何时间或任何百分比的环氧化物转化为酸酐时停止。

[0151] 在与酸酐产物实质上分离后，催化剂优选从产物流再循环并且返回到反应流中。在一些实施例中，在整个分离和再循环过程中，催化剂保持实质上溶解于溶剂中。在一些实施例中，通过结晶和过滤来分离反应产物。在一些实施例中，在分离产物后进一步处理催化剂再循环流。当存在两种或两种以上催化剂时，在一些实施例中，进一步处理催化剂再循环流以将不同催化剂分离为两种或两种以上催化剂再循环流。分离不同催化剂可仅产生具有不同催化剂比率的催化剂再循环流，或分离过程可实质上完全分离不同催化剂。其它处理

步骤包括(但不限于)将再循环流供应到闪蒸罐中以分离挥发性物质、干燥再循环流、加热或冷却再循环流、移除废催化剂和添加溶剂。

[0152] 分离

[0153] 分离可通过多种分离方法实现,包括(但不限于)固体-液体、气体-液体和液体-液体分离技术。在一些实施例中,所分离的酸酐产物流部分占反应产物的约0%到约100%。分离过程可产生包含溶剂和催化剂的再循环流和酸酐流。在一些实施例中,分离过程引起所有或几乎所有反应催化剂留存于再循环流中。

[0154] 在一些实施例中,第二反应产物流300的温度降低是温度从反应温度降低达1%到约99% (基于绝对温标)。在一些实施例中,在分离步骤3中,第二反应产物流300的温度降低约1°C到约600°C。在一些实施例中,在分离步骤3中,第二反应产物流300中一氧化碳的压力或分压降低约1磅/平方英寸表压到约5000磅/平方英寸表压。

[0155] 在一些实施例中,分离过程包括向反应产物流添加组分。这一组分引起物流中酸酐的溶解度降低,并且引起酸酐沉淀。在一些实施例中,在特定反应和反应器出口条件下,反应产物流接近或超过酸酐的饱和点。在一些实施例中,分离方法是结晶、过滤或沉降。可用多种技术(包括(但不限于)蒸发冷却结晶、冷却结晶、闪蒸罐、干燥、过滤和这些技术的组合)实现分离。

[0156] 在一些实施例中,分离过程包括分离气相中的酸酐(例如蒸馏、闪蒸等)。在一些实施例中,通过液体-液体萃取法实现酸酐分离。萃取过程涉及将反应产物流分配到两种不可混溶的溶剂中。在萃取过程中,一部分酸酐将分配到一种溶剂中并且另一种溶剂将至少含有反应催化剂。在一些实施例中,在萃取后,含有酸酐产物的溶剂将成为酸酐产物,并且含有催化剂的物流将再循环。

[0157] 羰基化反应产物

[0158] 在一些实施例中,在羰基化反应中,未反应的环氧化物可能阻止酸酐形成。不受特定理论约束,推测到除非所有环氧化物均耗尽,否则第二羰基化反应(将β-内酯转化为酸酐)并未进行。

[0159] 如上文所描述,双羰基化反应的反应产物是酸酐。在一些实施例中,产物是环酐。在一些实施例中,产物是丁二酸酐、甲基丁二酸酐、氯甲基丁二酸酐、乙基丁二酸酐或C₅₋₃₀酸酐。此外,反应可能产生副产物,并且反应器的出口可能含有未反应的反应物以及催化剂和溶剂。在一些实施例中,未反应的反应物包括β-内酯、环氧化物或一氧化碳。因此,反应可能未完全进行并且可视为部分反应。

[0160] 实例

[0161] 可修改图1中描述的过程的过程参数以最佳化酐生产效率。图1的实施例描述适用于本发明的一个实施例的说明性并且非限制性过程参数。在此图中,所用溶剂是二噁烷并且基于使用这一溶剂时环氧化物的有效转化、酐的分离和催化剂的再循环来选择参数。产物流是约99.9重量%丁二酸酐。离开第二PSA单元的气流是约98.5重量%CO、约0.7重量%甲烷和约0.5重量%二氧化碳。供应EO、二噁烷和二噁烷-催化剂浆料并且在约225磅/平方英寸绝对压力的压力和约30°C的温度下组合。在约210磅/平方英寸绝对压力的压力和约100°C的温度下施用CO。反应流在约215磅/平方英寸绝对压力的压力和约50°C的温度下进入反应器,并且产物流在约200磅/平方英寸绝对压力的压力和约90°C的温度下离开反应

器。含有约25重量%丁二酸酐的浆料在约160磅/平方英寸绝对压力的压力和约35℃的温度下离开蒸发冷却再结晶器。从回收闪蒸罐的气流排出的轻质物质含有约3重量%二噁烷、约21重量%CO、约34重量%甲烷和约42重量%二氧化碳。

[0162] 羰基化作用催化剂和其它相关实验细节描述于美国化学学会期刊(J.Am.Chem.Soc.)2007(129)第4948-4960页和其中公开的支持资料以及美国专利第6,852,865号和美国专利申请公开案第2005/0014977号和第2007/0213524号中,其全部内容均以引用的方式并入本文中。

[0163] 请了解,本文中所描述的本发明的实施例仅说明本发明的原理的应用。本文中对所说明实施例的细节的参考并不打算限制权利要求的范围,被认为是本发明所必需的特征由所述权利要求本身陈述。

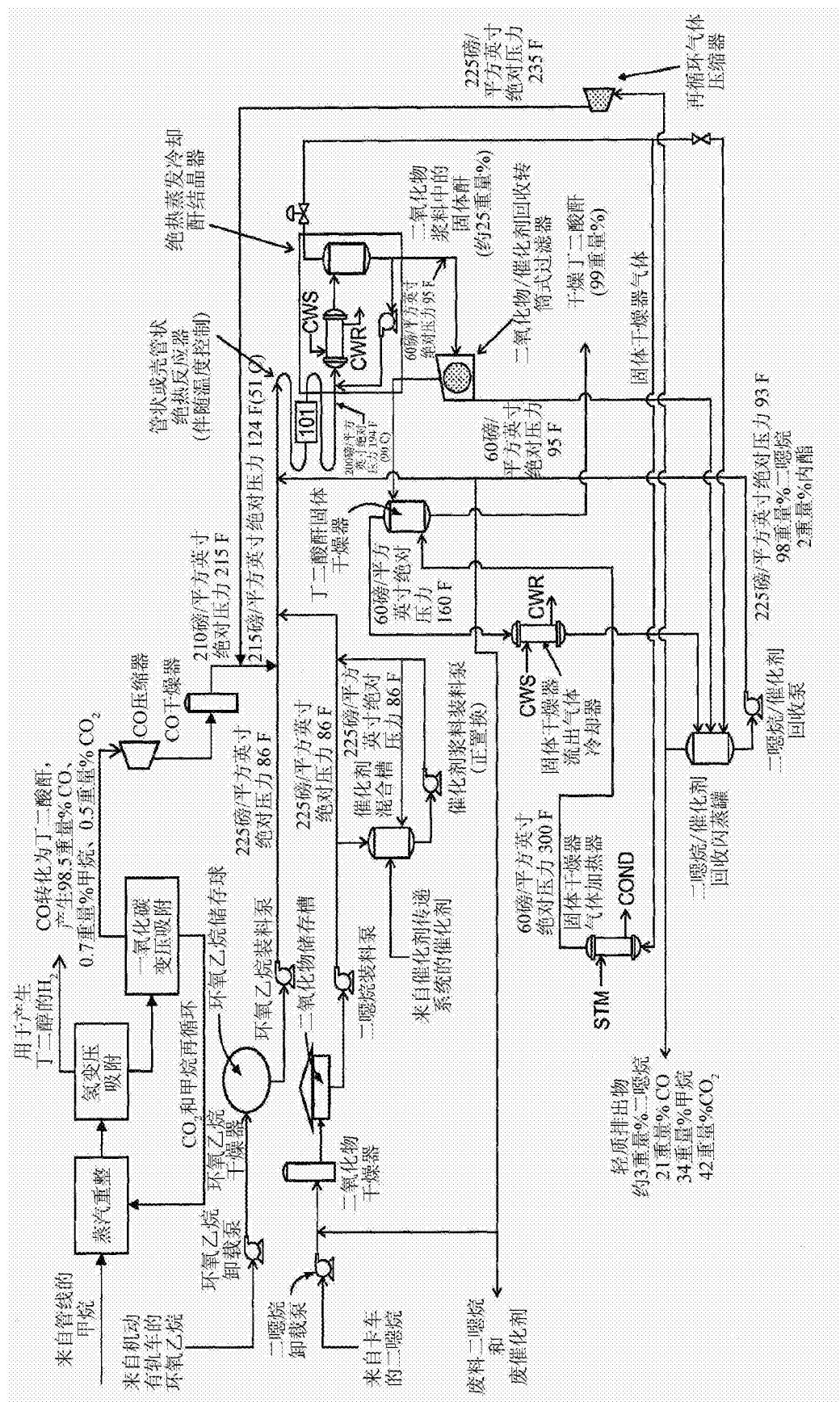


图1