



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96111973.X

[43]公开日 1997年5月7日

[11] 公开号 CN 1149043A

[22]申请日 96.8.30

[30]优先权

[32]95.9.2 [33]DE[31]19532393.9

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 H·巴尔曼 P·拉普 B·费尔
夏志高 S·坎加萨巴帕思

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 樊卫民

权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烯属不饱和化合物的加氢甲酰化方法

[57]摘要

这里描述了烯属不饱和化合物的醛化方法，该化合物的醛化产物不溶于或微溶于水。反应在作为反应介质的极性有机溶剂中在均相中进行。由羰基铑化合物和磺化或羧化有机膦的盐组成的催化剂体系既可以溶于极性有机溶剂又可溶于水。对于后处理，极性有机溶剂从均匀的反应混合物中蒸除，催化剂体系通过使用水从蒸馏残余物分离。

权 利 要 求 书

1、一种加氢甲酰化烯属不饱和化合物的方法，它的加氢甲酰化产物不溶于或微溶于水，该方法包括在极性有机溶剂中和在包含羰基铑化合物和磺化或羧化有机单膦或多膦的盐—该盐既可以溶于极性有机溶剂又可以溶于水—的催化剂体系的存在下，让烯属不饱和化合物在 60—180℃和 1—35MPa 下与一氧化碳和氢气在均相中进行反应，从反应混合物中馏出极性有机溶剂以及通过使用水从蒸馏残余物分离出催化剂体系。

2、根据权利要求 1 所要求的方法，其中烯属不饱和化合物是在分子中具有 10 个或 10 个以上碳原子的无环单烯烃，在分子中具有至少 6 个碳原子的多不饱和无环或环状烯烃或不饱和脂肪酸的酯类。

3、根据权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中烯属不饱和化合物是无环 C₁₆-C₃₀ 单烯烃。

4、根据权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中烯属不饱和化合物是在分子中具有至少 6 个碳原子的单环或双环烯烃。

5、根据权利要求 1 或 2 所要求的方法，其中烯属不饱和化合物是在分子中具有 8—25 个碳原子的双不饱和或三不饱和脂肪酸的酯类。

6、根据权利要求 5 所要求的方法，其中酯类是从在分子中具有 10—20 个碳原子的双不饱和或三不饱和脂肪酸衍生而来的。

7、根据权利要求 2，5 和 6 中一项或多项所要求的方法，其中酯类是从在分子中具有 1—10 个碳原子的饱和脂族单元醇衍生而来的。

8、根据权利要求 7 所要求的方法，其中脂族单元醇是甲醇。

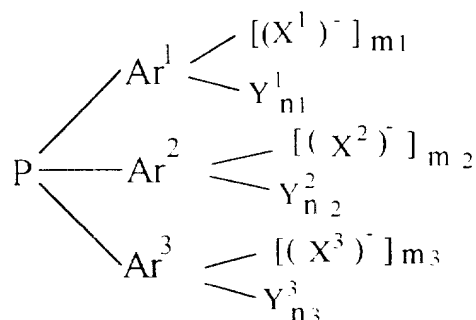
9、根据权利要求 1—8 中一项或多项所要求的方法，其中极性有机溶剂是在分子中具有 1—4 个碳原子的低分子量脂族醇或这些醇的两种或多种的混合物。

10、根据权利要求 9 所要求的方法，其中极性溶剂是甲醇或乙醇。

11、根据权利要求 1—10 中一项或多项所要求的方法，其中磺化或羧化有机膦的盐—该盐可溶于极性有机溶剂和可溶于水—的阳离子是锂离子

或结构式 $N(R^1R^2R^3R^4)^+$ 的铵离子, 其中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 可以相同或不同, 并且是氢或直链或支化的烷基, 尤其具有 1 - 4 个碳原子的烷基。

12、根据权利要求 1 - 11 中一项或多项所要求的方法, 其中磺化或羧化有机磷的盐 - 该盐可溶于极性有机溶剂和可溶于水 - 的阴离子具有以下结构式:



这里, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 各自是苯基或萘基。 X^1 , X^2 , X^3 各自是磺酸根 ($-SO_3^-$) 和/或羧酸根 ($-COO^-$), Y^1 , Y^2 , Y^3 各自是直链或支化的具有 1 - 4 个碳原子的烷基, 烷氧基, 卤素, OH , CN , NO_2 或 $(R^5R^6)N$, 其中 R^5 和 R^6 各自是直链或支化的具有 1 - 4 个碳原子的烷基, m_1 , m_2 和 m_3 是 0 - 5 中的相同的或不同的整数, 其前提条件是至少一个 m_1 , m_2 或 m_3 是大于 0, n_1 , n_2 和 n_3 是 0 - 5 中的相同的或不同的整数。

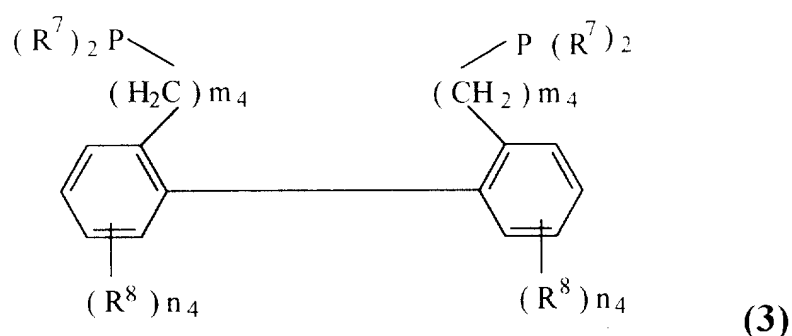
13、根据权利要求 12 所要求的方法, 其中磺化有机磷的盐 - 该盐可溶于极性有机溶剂和可溶于水 - 含有三(间 - 磺酸根苯基)磷阴离子。

14、根据权利要求 1 - 11 中一项或多项所要求的方法, 其中磺化有机磷的盐 - 该盐可溶于极性有机溶剂和可溶于水 - 的阴离子具有以下结构式:



其中 A 是相同的或不同的烷基和/或芳基, n 是 0, 1 或 2 和 R 是氢或烷基。

15、根据权利要求 1 - 11 中一项或多项所要求的方法, 其中可溶于极性有机溶剂和可溶于水的盐的阴离子是从以下结构式的二芳基化合物衍生而来的:



它被至少一个磺酸根(-SO₃⁻)或羧酸根(-COO⁻)取代, 其中, R⁷是相同或不同的烷基、环烷基、苯基、甲苯基或萘基, R⁸可以相同或不同并且是氢, 具有1 - 14个碳原子的烷基或烷氧基, 以及具有6 - 14个碳原子的环烷基、芳基或芳氧基或者被稠合的苯环, 各m₄可以相同或不同并且是0 - 5中的整数和n₄同样可以相同或不同并且是0 - 4中的整数。

16、根据权利要求15所要求的方法, 其中可溶于极性有机溶剂和可溶于水的盐的阴离子是从二芳基化合物衍生而来的, 该化合物被至少一个磺酸根取代。

17、根据权利要求1 - 16中一项或多项所要求的方法, 其中烯属不饱和化合物与氢气和一氧化碳的反应是在100 - 140℃下进行。

18、根据权利要求1 - 4和11 - 17中一项或多项所要求的方法, 其中烯烃与氢气和一氧化碳的反应是在2 - 35Mpa范围内的压力下进行的。

19、根据权利要求1, 2和5 - 17中一项或多项所要求的方法, 其中不饱和脂肪酸酯与一氧化碳和氢气的反应是在15 - 25Mpa下进行的。

20、根据权利要求1 - 19中一项或多项所要求的方法, 其中在催化剂溶液中铈的浓度是100 - 600重量ppm, 以溶液为基础计。

21、根据权利要求20所要求的方法, 其中在催化剂溶液中铈的浓度是300 - 400重量ppm, 以溶液为基础计。

22、根据权利要求1 - 21中一项或多项所要求的方法, 其中在反应溶液中每摩尔铈存在至少20摩尔, 优选40 - 80摩尔的P(III)。

23、根据权利要求1 - 22中一项或多项所要求的方法, 其中反应溶液的PH是至少3, 优选4 - 11。

24、根据权利要求1 - 8和10 - 22中一项或多项所要求的方法, 其

中反应溶液的PH是4.5 - 6.5，尤其5.5 - 6.0。

25、根据权利要求1 - 24中一项或多项所要求的方法，其中催化剂体系通过多次用水处理从蒸馏残余物中分离出来。

26、根据权利要求1 - 25中一项或多项所要求的方法，其中能够与铈形成配合物的磷被加入到用来处理蒸馏残余物的水中。

说明书

烯属不饱和化合物的加氢甲酰化方法

本发明涉及烯属不饱和化合物的加氢甲酰化方法，它们的加氢甲酰化产物是不溶于或微溶于水。该反应在作为反应介质的极性有机溶剂中在均相中进行。由羰基镍化合物和磺化或羧化有机单膦或多膦的盐组成的催化剂体系既可以溶于极性有机溶剂又可溶于水。

近年来对于烯属不饱和化合物的加氢甲酰化已建立两种方法。一种是在均相中进行，即原料烯烃、催化剂体系(羰基镍和有机膦)和反应产物一起作为溶液存在。通过从反应混合物蒸馏分离出反应产物。其它方法突出表现于存在含水催化剂相，它与反应产物分离并包括羰基镍和磺化或羧化有机膦。这一反应的变化形式使得无需使用热处理步骤就可分离出加氢甲酰化产物，它简化了催化剂的再循环和当使用端烯烃时得到特别高比例的未支化醛类。

较高级的、烯属单不饱和或多不饱和化合物的加氢甲酰化是十分有价值的。这种好处不仅延伸到烃的反应，而且延伸到不仅含有双键而且含有其它反应活性官能团的化合物。具有工业意义的此类化合物的例子是不饱和脂肪酸酯。它们通常是天然的或可以从天然原料制备并且能够大量获得。加氢甲酰化的反应产物，单甲酰基羧酸酯或多甲酰基羧酸酯，也可以含有仍未反应的双键，是供不应求的中间体，它可进一步被加工成广泛使用的产品，如聚胺、聚亚胺酯、醇酸树脂、增塑剂和合成润滑剂。

由使用羰基镍/膦催化剂的均相方法加氢甲酰化较高级的、烯属不饱和或多不饱和化合物已经被反复研究过。这一方法的经济上的利益只有当均匀溶解的催化剂体系能够无损失地从反应产物中分离出来并以活性形式返回加氢甲酰化反应器时才被确保。迄今，只能从由单不饱和脂肪酸酯的加氢甲酰化反应衍生而来的含有甲酰基脂肪酸酯的反应混合物中除去催化剂。然而，除了催化剂以非活性形式获得和催化剂体系的膦组分被完全损失以外，该操作程序还要求耗费的措施(J.Amer. Oil Chem. Soc. vol. 50,

455(1973))。

当使用具有分开的、相互不靠近的双键的多不饱和化合物时，尽管能够避免双键的异构化而进行加氢甲酰化，但以均相形式溶于反应产物中的催化剂的分离和再循环(例如通过蒸馏)是不可能的。

亚油酸和亚麻酸的甲基酯能够在基于聚硅氧烷的多相化羰基铑/膦配合物催化剂存在下被加氢甲酰化(Chemiker-Zeitung, 115(1991, S.39ff))。当使用亚油酸甲酯时，该方法以高达 79% 的收率得到单甲酰基硬脂酸酯，以所使用的双不饱和的酯为基础计。在上述催化剂体系存在下的加氢甲酰化反应中，亚麻酸得到最大 50% 的二甲酰基化合物，而三甲酰基产物至多以从属的量(低于 10%)获得。所携带的铑的量平均是最初所使用的贵金属的约 0.5%。还不能排除部分催化剂金属存在于均相溶液中以与固定金属平衡，这样，加氢甲酰化不仅在固定床催化剂上，而且在溶液中进行。

在含水催化剂溶液存在下在较高级烯属不饱和化合物的加氢甲酰化反应中不会存在反应产物与催化剂体系相互分离的困难。然而，由于烯烃在水中的低溶解性，转化率通常不能令人满意。这一缺点能够避免，如果根据 EP-B-157 316，在分子中具有 6 个以上碳原子的烯烃的加氢甲酰化反应是在包含作为催化剂的铑配合物和作为增溶剂的季铵盐的含水溶液存在下进行的话。这一方法的其它进展是 EP-B-163 234 的主题。根据该专利， C_6-C_{20} 烯烃与氢气和一氧化碳在铑和磺化芳基膦的盐(它的阳离子是季铵离子)存在下进行。这里，膦的季铵盐不仅用作催化剂组分，而且同时用作增溶剂。两种方法只涉及不含官能团的单不饱和化合物的反应。

因而，本发明的目的是开发一种方法，它能使较高分子量的烯属不饱和化合物被加氢甲酰化，其中多不饱和起始原料不是仅部分地，而是全部地转化成甲酰基化合物。此外，反应产物和催化剂体系应容易相互分离，大大避免贵金属的损失。

上述目的可由烯属不饱和化合物的加氢甲酰化方法实现，该化合物的加氢甲酰化产物不溶于或微溶于水。它包括在极性有机溶剂中和在包括羰基铑化合物和磺化或羧化有机单膦或多膦的盐(该盐既可以溶于极性有机溶剂又可以溶于水)的催化剂体系存在下，让烯属不饱和化合物在 60 - 180

℃和 1 - 35MPa 下与一氧化碳和氢气在均相中进行反应，从反应混合物中馏去极性有机溶剂以及通过使用水从蒸馏残余物分离出催化剂体系。

该新方法结合了均相中的加氢甲酰化的特性和在异相的(即含水的)催化剂相存在下加氢甲酰化的优点，从而得到新的、具有前景的操作方法，它非常适合于让较高分子量的烯属单不饱和或多不饱和化合物参与反应。特别成功的是它用于不饱和、优选多不饱和脂肪酸的酯的加氢甲酰化。

令人惊奇的是，本发明的方法能够使存在于酯分子中的多个双键(它们也可以处在非端部位置)被同时被加氢甲酰化，以使，例如，双不饱和化合物得到二甲酰基产物和三不饱和化合物得到三甲酰基产物。此外，该新方法取代了多相反应体系，该体系包括烯属不饱和的化合物和含水催化剂溶液，该方法对于如 EP-B-167 316 和 EP-B-163 234 所述的反应来说特征表现在起始原料和催化剂的均相的溶液，结果是反应速率被提高和转化率被改进。

适合作为本发明的起始原料的较高分子量的烯属不饱和化合物必须可溶于作为反应介质的极性有机溶剂和必须得到不溶于或微溶于水的加氢甲酰化产物。因此，在分子中具有 6 个或 6 个以上碳原子的无环单烯烃类，尤其 C₁₀-C₃₀ 单烯烃如三和四丁烯类和三和四异丁烯能够根据该新方法进行反应。在分子中具有至少 6 个碳原子的多不饱和无环或环状烯烃，尤其包括单环和双环烯烃，也能够由本发明的方法很好地加氢甲酰化。这些类别的化合物的例子是二环戊二烯，1,5-环辛三烯，1,5,9-环十二碳三烯，1,5-己二烯，1,7-辛二烯，1,9-癸二烯。如上所述，这一新型方法特别适合于不饱和脂肪酸酯的加氢甲酰化。这些酯类尤其是从分子中具有 8 - 25 个碳原子、优选 10 - 20 个碳原子的双不饱和或三不饱和脂肪酸和从分子中具有 1 - 10 个碳原子的饱和脂族单元醇(优选甲醇)衍生而来。这些酯类可从天然油通过酯基转移获得，如果需要，该天然油可以预先被精制和蒸馏。作为起始酯的酸组分的基础的天然油是棉籽油、茛苳子油、花生油、南瓜子油、亚麻子油、玉米油、大豆油和葵花油。

在作为权利要求的方法中使用催化剂是可溶于极性有机溶剂和可溶于水的体系并包括作为一个组分的羰基镍化合物和作为另一组分的既可以溶

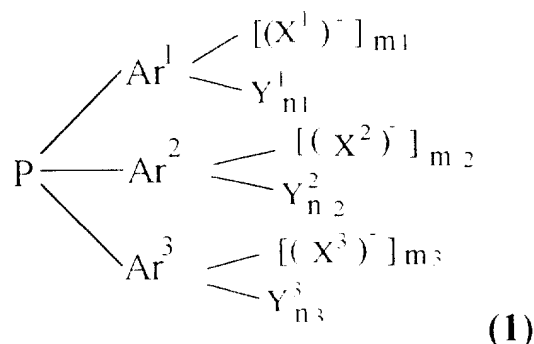
于水又可以溶于极性有机溶剂的磺化或羧化有机磷的盐。

羧基铯和磷反应形成配合物，在羧基铯化合物中的一部分一氧化碳分子被作为配体的磷分子取代。此时，铯/磷配合物的溶解性由磷的溶解性决定。磷通常相对于铯过量存在，即催化剂体系不仅含有铯/磷配合物而且含有游离磷。

对于本发明的目的，术语有机磷是指其中烷基和/或芳基键接于三价磷原子的单磷或多磷，这些烷基和/或芳基中至少一个被单或多磺化或羧化。脂族基的例子是在分子中具有 2 - 8 个碳原子的饱和烃和在分子中具有 5 - 8 个碳原子的环状烃的直链或支化基团。典型的芳基是苯基、苄基和萘基。脂族基和芳族基能够进一步被诸如烷基、羟基或卤素的基团或原子取代。所述有机磷还包括三价磷的这样一些化合物，其中磷原子是杂环的组成部分。

在催化剂体系中存在的磷不必是单一的化合物，而是可以具有不同的化学组成。因此，它们可以在连接于磷原子的基团的类型和键接方式上，在磺化度或羧化度上或在阳离子类型上不同。它们是否适合作为催化剂成分的决定因素是它们在水和在极性溶剂中的溶解性。这一要求尤其可以由这样的磺化或羧化磷的盐满足，它们的阳离子是锂离子或结构式 $N(R^1R^2R^3R^4)^+$ 的铵离子。R¹, R², R³ 和 R⁴ 可以相同或不同，并且是氢或直链或支化的烷基，尤其具有 1 - 4 个碳原子的烷基。

磺化或羧化单磷的阴离子优选对应于结构式(1):



这里，Ar¹, Ar², Ar³ 各自是苯基或萘基。X¹, X², X³ 各自是磺酸根 (-SO₃⁻) 和/或羧酸根 (-COO⁻)，Y¹, Y², Y³ 各自是直链或支化的具有 1 - 4 个碳原子的烷基，烷氧基，卤素，OH，CN，NO₂ 或 (R⁵R⁶)N，其中 R⁵ 和

R^6 各自是直链或支化的具有 1 - 4 个碳原子的烷基, m_1 、 m_2 和 m_3 是 0 - 5 中的相同的或不同的整数, 其前提条件是至少一个 m_1 、 m_2 或 m_3 是大于 0, n_1 、 n_2 和 n_3 是 0 - 5 中的相同的或不同的整数。

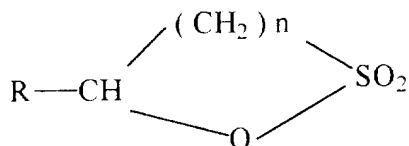
特别合适的盐是从其中 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 各自是苯基和 X^1 , X^2 , X^3 各自是处在磷的间位的磺酸根的结构式(1)的阴离子衍生出的, 即, 三(间-磺酸根苯基)-磷(缩写为 TPPTS)的盐。

已发现适合作为催化剂组分的其它盐类是二苯基(间-磺酸根苯基)-磷(缩写为 TPPMS)的那些盐, 特别是锂盐(Li-TPPMS)。

已发现适合作为催化剂组分的单磷阴离子的其它基团是结构式(2)的那些:

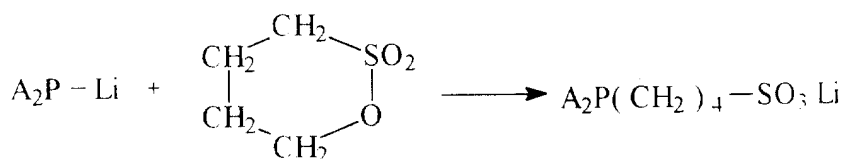


其中 A 是相同的或不同的烷基和/或芳基, n 是 0, 1 或 2 和 R 是氢或烷基。这些化合物通过用 1,2-, 1,3-或 1,4-磺酸内酯将二烷基磷类或二芳基磷类磺烷基化(sulfalkylation)获得的:



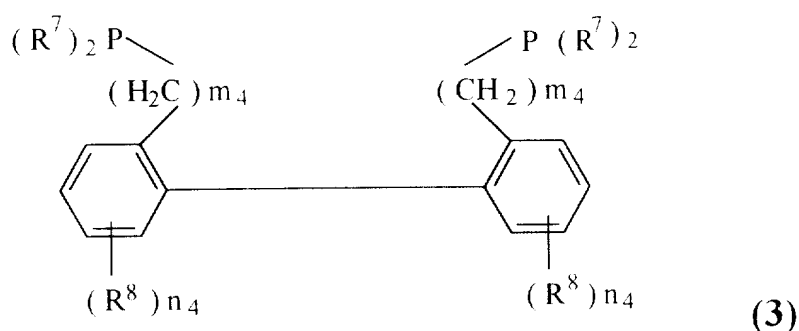
(其中 $n = 1, 2$ 或 3 和 $R = H$, 烷基),

例如根据



碱金属盐能够由常规方法转化成铵盐。

阴离子不仅能从单磷而且能从多磷形成, 尤其二磷类, 它们含有至少一个磺化或羧化有机基团。二磷阴离子优选地是从结构式(3)的二芳基化合物衍生而来:



它被至少一个磺酸根($-\text{SO}_3^-$)或羧酸根($-\text{COO}^-$)取代。在该结构式中, R^7 是相同或不同的烷基、环烷基、苯基、甲苯基或萘基, R^8 可以相同或不同并且是氢, 具有 1 - 14 个碳原子的烷基或烷氧基, 以及具有 6 - 14 个碳原子的环烷基、芳基或芳氧基或者被稠合的苯环, 各 m_4 可以相同或不同并且是 0 - 5 中的整数和 n_4 同样可以相同或不同并且是 0 - 4 中的整数。优选磺化化合物, 它们能够由普通方法获得。已发现有用的这一类化合物的代表物是由 2,2'-双(二苯基-磷基甲基)-1,1'-联苯基或 2,2'-双(二苯基-磷基甲基)-1,1'-联萘基的磺化反应获得的。可提及的杂环磷化合物的阴离子的例子是 3,4-二甲基-2,5,6-三(对磺酸根苯基)-1-磷杂降冰片二烯。

烯属不饱和起始化合物与氢气和一氧化碳的反应是在 60 - 180 °C 的温度下, 尤其 100 - 140 °C 下, 和在 1 - 35MPa 的压力下进行的。对于烯烃的加氢甲酰化, 2 - 35MPa 的压力已发现特别有用; 不饱和脂肪酸的酯类优选在 15 - 25MPa 的压力下反应。

反应是在作为反应介质的极性有机溶剂中进行的, 该溶剂不仅溶解烯属不饱和起始化合物而且溶解反应产物和催化剂体系。合适的溶剂是在分子中具有 1 - 4 个碳原子的低分子量脂族醇类。代替纯溶剂, 有可能使用这些醇类中的两种或多种的混合物, 如甲醇/乙醇, 甲醇/异丙醇混合物。已发现特别有用的反应介质是甲醇和乙醇, 它们可以含有至多 5 重量%的水, 但优选以无水形式使用。

催化剂在加入到反应体系之前被预成形。然而, 在反应混合物(即烯属不饱和化合物和溶剂)中, 在反应条件下从组分铑或铑化合物和磺化或羧化磷的溶液同样能够成功地制备催化剂。除了极细散形式的金属铑以外,

有可能使用无机铈盐如氯化铈，硫酸铈，有机酸的铈盐如乙酸铈，2-乙基己酸铈或氧化铈作为铈源。

在反应溶液中铈的浓度是 100 - 600ppm(按重量)，优选 300 - 400ppm(按重量)，以溶液为基础计。磷以这样一种量使用：至少 20 摩尔，优选 40 - 80 摩尔的 P(III)/摩尔铈。

反应溶液的 PH 应不低于 3 的值。PH 一般设定在 4 - 11 之间。当甲醇用作溶剂时，会发生由加氢甲酰化所形成的醛的乙酰化。如果希望保护羰基免受第二次反应，建议在 PH4.5-6.5，优选 5.5-6.0 下进行。

在合成气中一氧化碳与氢气的比例能够在较大范围内变化。一般来说，所使用的合成气是其中一氧化碳与氢气的体积比为 1:1 或与这一值偏离很小的合成气。

该反应能够间歇或连续进行。

对于处理反应产物，极性有机溶剂首先被蒸除。蒸馏残余物然后用水洗涤，优选在室温下，以从醛类中除去催化剂体系。如果合适，这一处理可以重复进行几次。为了完全回收铈，已发现有利的是向洗涤水中添加能与铈形成配合物的磷，最好磷同时也是催化剂组分。

本发明的方法通过下面的实施例来进行说明，但并不限于所给出的实施方案。

实施例 1

在一个已用氩气吹洗过的 Schlenk 管中装入 15ml 甲醇，60mg (0.05 mmol) 的 8.5 重量%的铈溶液(作为 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液)和 700mg (2mmol) 的二苯基(4-磺酸根丁基锂)磷。P/Rh 摩尔比是 40。溶液的 PH 值被调节至 5，然后该溶液借助于注射器被注入实验室压力釜中，该釜已用氩气吹洗过并填充了氩气。将 15g 90 重量%强度的亚麻酸甲酯(剩余物：亚油酸甲酯)装入压力釜的耐压滴液漏斗中。压力釜用用水煤气吹洗，随后设定反应压力 20MPa 和反应温度 120 °C。在 1 小时的预成形之后，滴加亚麻酸甲酯和然后由压力传感器和记录器调控压力下降。在 10 小时后完成气体的吸收。冷却压力釜，排气，它的内容物在排除空气的情况下(氩气)通过蒸馏除去甲

醇。残余物用无氧水洗涤两次(每次 15 - 20ml)来抽提催化剂体系, 然后进行分析。亚麻酸和亚油酸酯的转化率是定量的, 收率是:

5%的单甲酰基产物, 以总起始原料为基础,

22%的二甲酰基产物, 以总起始原料为基础,

82%的三甲酰基产物, 以在起始原料中使用的亚麻酸甲酯为基础。

实施例 2 - 6

实施例 2 - 6

按与实施例 1 的方式来进行, 只是改变压力, 催化剂溶液的 PH 值, 和 P/Rh 比例。所得的结果在下表中给出。

表 1

实施例	P/Rh	PH	温度 [°C]	压力 [MPa]	时间 ¹⁾ [h]	MF ²⁾	DF ³⁾ [mol%]	TF ⁴⁾	转化率 [%]
2	40	8.4	120	20	3	4	24	80	100
3	20	5.0	120	20	3	14	44	47	100
4	10	5.0	120	20	3	16	44	45	100
5	10	5.0	120	7	3	20	50	34	100
6	20	5.0	120	7	3	15	59	40	100

1) 时间, 在该时间后已吸收 90-95%的气体

2) 单甲酰基产物, 以总起始原料为基础

3) 二甲酰基产物, 以总起始原料为基础

4) 三甲酰基产物, 以所使用的亚麻酸甲酯为基础

实施例 7

在已用氩气吹洗并装有磁力搅拌器、耐压计量容器、热电偶底座和压力传感器(膨胀测量条)的一个 100ml V4A 不锈钢压力釜中, 装入 24mg 铑 (0.05mmol)(作为 $Rh_2(SO_4)_3$ 水溶液的形式)和 2.2g(3mmol)的已溶于 30ml 甲醇的三(四甲基铵-间-磺酸根苯基)膦(P/Rh 比: 60)。封闭压力釜, 用水

煤气吹洗，设定反应温度 120 °C 和反应压力 2MPa。然后从计量器添加 10g (50mmol) 的 10-十一碳烯酸甲酯。1 小时后，反应完成。形成了 97% 的由 71% 11-甲酰基十一羧酸甲酯和 29% 10-甲酰基十一羧酸甲酯组成的混合物，以及 3% 的氢化产物十一羧酸甲酯。在蒸除甲醇之后，催化剂体系被吸收在水中，并通过相分离从反应产物中分离出来。

实施例 8

在反应压力 1MPa 下，其它条件相同，重复实施例 7。仅仅在 30 分钟后结束转化反应。除了 99% 的由 70 重量% 11-甲酰基十一羧酸甲酯和 30 重量% 10-甲酰基十一羧酸甲酯组成的混合物以外，只获得 1% 的十一羧酸甲酯。在蒸除甲醇之后催化剂被吸收在水中，并从反应产物中分离出来。

实施例 9

在作为保护气的氩气气氛下，将 15ml 甲醇，0.05mmol Rh(以 60mg 的 8.5% 的铑溶液(作为 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液)形式)和 348mg(1mmol) 的 Li-TPPMS(P/Rh 摩尔比: 20)装入 Schlenk 管中。溶液的 PH 被调节至 6 和该溶液在氩气气氛中装入压力釜。在封闭压力釜和用水煤气吹洗压力釜之后，设定反应压力 10MPa 和反应温度 120 °C。从计量器加入 12g(60mmol) 的正十四碳 - 1 - 烯。1 小时后，烯烃已完全反应。形成了 98% 的具有组成: 72 重量% 正十五醛和 28 重量% 2 - 甲基 - 十四醛的加氢甲酰化产物，以及 2% 的氢化产物正十四烷。醛类主要以二甲基乙缩醛的形式获得(约 70%)。在蒸除绝大部分的甲醇溶剂之后，反应产物与约 10ml 水混合以分离出催化剂配合物。有机相再次用约 5ml 水萃取。在合并含水萃取液之后，在减压下蒸去水，催化剂体系被再次溶于甲醇中。

实施例 10 - 15

按实施例 9 中所述回收的催化剂体系被再次用于正十四碳 - 1 - 烯的加氢甲酰化。条件与实施例 9 中一样。实验结果在表 2 中给出。

实施例	转化率 (%)	收率 (%)	正十五醛 (%)	2-甲基十四醛 (%)	十四烷 (%)
10	100	98	72	28	2
11	100	96	70	30	4
12	100	98	71	29	2
13	100	99	70	30	1
14	100	98	71	29	2
15	100	97	70	30	3

实施例 16

在作为保护气的氩气气氛下，将 25ml 甲醇，0.05mmol Rh(以 60mg 的 8.5%的铑溶液(作为 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液)形式)和 348mg(1mmol)的 Li-TPPMS(P/Rh 摩尔比: 20)装入 Schlenk 管中。溶液的 PH 被调节至 11 和该溶液在氩气气氛中装入压力釜。在封闭压力釜和用水煤气吹洗压力釜之后，设定反应压力 10MPa 和反应温度 120 °C。从计量器加入 12g(60mmol)的正十四碳-1-烯。1 小时后，烯烃已完全反应。形成了 98%的具有组成: 71 重量%正十五醛和 29 重量% 2-甲基-十四醛的加氢甲酰化产物，以及 2%的氢化产物正十四烷。只有 3%的所形成的醛类是以二甲基乙缩醛的形式获得的(作为高 PH 值 11 的结果)。

实施例 17

在作为保护气的氩气气氛下，将 15ml 甲醇，0.05mmol Rh(以 60mg 的 8.5%的铑溶液(作为 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液)形式)和 348mg(1mmol)的 Li-TPPMS(P/Rh 摩尔比: 20)装入 Schlenk 管中。溶液的 PH 被调节至 6 和该溶液在氩气气氛中装入压力釜。在封闭压力釜和用水煤气吹洗压力釜之后，设定反应压力 20MPa 和反应温度 120 °C。从计量器加入 16g(50mmol)工业亚麻酸甲酯(55%的亚麻酸甲酯，剩余物约 15%亚油酸甲酯，约 20%油酸甲酯)。3 小时后，烯烃已完全反应。反应混合物含有 23 重量%的单甲酰基产物，22 重量%的二甲酰基产物和 47 重量%的三甲酰基产物。基于

在工业产物中亚麻酸甲酯的比例为 55%，基于三重加氢甲酰化产物的形成，这意味着 85% 的选择性。