



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104254512 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201380016784. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 22

C07C 51/12(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 51/10(2006. 01)

13/431369 2012. 03. 27 US

C07C 59/06(2006. 01)

C07C 59/305(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 69/24(2006. 01)

2014. 09. 26

C07C 67/297(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/033520 2013. 03. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/148513 EN 2013. 10. 03

(71) 申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 S. D. 巴尼基 R. T. 亨布尔

S. N. 费林 A. J. 维特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 韦欣华 李炳爱

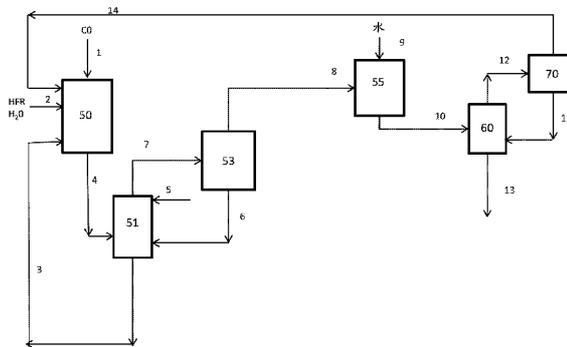
权利要求书3页 说明书41页 附图1页

(54) 发明名称

在高级羧酸和均相催化剂存在下的甲醛的氢羧基化

(57) 摘要

公开了一种用于通过在均相酸催化剂和羧酸存在下的甲醛的羧基化生产和纯化乙醇酸或乙醇酸衍生物的方法。本发明公开了氢羧基化以及相应的均相酸催化剂和乙醇酸的分离。所述均相酸催化剂容易从氢羧基化反应流出物中分离和再循环,而且所述羧酸容易从乙醇酸中除去并且所述羧酸被再循环。



在乙酸中采用均相催化剂的氢羧基化

1. 一种用于制备乙醇酸的方法,其包括:

(A) 将一氧化碳、含水甲醛、均相酸催化剂和含有 3-6 个碳原子的羧酸进料到氢羧基化反应区,以产生包含所述均相酸催化剂和乙醇酸和羧酸的酯的流出物;

(B) 通过用第一亲水性溶剂萃取所述流出物以形成第一萃取液水相和第一萃余液有机相来从所述流出物中回收所述均相酸催化剂,所述第一萃取液水相包括在所述流出物中包含的主要量的所述均相酸催化剂,所述第一萃余液有机相包括在所述流出物中包含的主要量的所述乙醇酸和羧酸的酯;

(C) 分离所述第一萃余液有机相和所述第一萃取液水相;和

(D) 将所述第一萃取液水相再循环至步骤(A)。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤(A)中的所述羧酸和所述含水甲醛的所述进料以羧酸:甲醛为 0.5:1-6:1 的摩尔比进行,而且步骤(A)中的所述均相酸催化剂和所述含水甲醛的所述进料以均相酸催化剂:甲醛为 0.001:1-0.1:1 的摩尔比进行;或者其中步骤(A)中的所述羧酸和所述含水甲醛的所述进料以羧酸:甲醛为 0.5:1-4:1 的摩尔比进行,而且步骤(A)中的所述均相酸催化剂和所述含水甲醛的所述进料以均相酸催化剂:甲醛为 0.01:1-0.07:1 的摩尔比进行;或者其中步骤(A)中的所述羧酸和所述含水甲醛的所述进料以羧酸:甲醛为 0.5:1-2.5:1 的摩尔比进行,而且步骤(A)中的所述均相酸催化剂和所述含水甲醛的所述进料以均相酸催化剂:甲醛为 0.01:1-0.07:1 的摩尔比进行。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述第一亲水性溶剂含有分别基于第一亲水性溶剂总重量计的 15 重量%-100 重量%的水和 0 重量%-85 重量%的乙醇酸,其中所述流出物的所述萃取进一步采用第一疏水性溶剂进行,所述第一疏水性溶剂选自具有 6-20 个碳原子的烃和具有 4-20 个碳原子的醚中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述羧酸选自 2-甲基丁酸、正戊酸和异戊酸中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤(B)中的所述萃取发生在连续的逆流第一萃取器中,其中所述第一萃取液水相离开所述第一萃取器的底部,并且所述第一萃余液有机相离开所述第一萃取器的顶部,其中将所述第一亲水性溶剂在所述流出物上方进料到所述第一萃取器,而且其中基于重量的所述第一亲水性溶剂对所述流出物的进料比为 0.1:1-20:1,而且其中所述第一亲水性溶剂对所述流出物的所述进料比为 0.5:1-4:1。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中步骤(B)中的所述萃取发生在连续的逆流第一萃取器中,其中所述第一萃取液水相离开所述第一萃取器的底部,并且所述第一萃余液有机相离开所述第一萃取器的顶部,其中将所述第一亲水性溶剂在所述流出物上方进料到所述第一萃取器,而且其中基于重量的所述第一亲水性溶剂对所述流出物的进料比为 0.1:1-20:1,所述方法进一步包括将所述第一疏水性溶剂进料到所述第一萃取器,其中基于重量的所述第一疏水性溶剂对所述流出物的进料比为 0.01:1-5:1,而且其中所述疏水性溶剂选自自己烷、环己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、具有 90 至 325°C 的沸程的异链烷烃混合烃、甲基萘、二乙醚、二丙醚、二异丙基醚、二丁基醚、甲基叔丁基醚和甲基叔戊基醚。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中基于所述含水甲醛的总重量计,所述含水甲醛含有 35 重量%-85 重量%的甲醛,一氧化碳对甲醛的摩尔比为 1:1-10:1,并且所述氢羧基化反应区在 35bar 表压-200bar 表压的压力和 120°C-220°C 的温度下操作。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述均相酸催化剂选自盐酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氟酸、高氯酸、磷酸、硝酸、硫酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、氟磺酸、氯磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酰基甲磺酸、甲烷三磺酸、双(甲磺酰基)甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、九氟丁磺酸和双(三氟甲基)磺酰胺中的至少一种;或者其中所述均相酸催化剂选自硫酸、三氟甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、双(三氟甲基)磺酰胺和九氟丁磺酸中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述均相酸催化剂包括三氟甲磺酸。

10. 根据权利要求 1 的方法,其进一步包括:

(E) 水解所述第一萃余液有机相,以产生包括乙醇酸和所述羧酸的水解混合物;

(F) 通过用第二疏水性溶剂萃取所述水解混合物以形成含有在所述水解混合物中包含的主要量的所述乙醇酸的第二萃余液水相和含有在所述水解混合物中包含的主要量的所述羧酸的第二萃取液有机相来从所述水解混合物中回收所述羧酸,所述第二疏水性溶剂选自具有 4-20 个碳原子的酯、具有 4-20 个碳原子的醚、具有 4-20 个碳原子的酮和具有 6-20 个碳原子的烃中的至少一种;

(G) 分离所述第二萃余液水相和所述第二萃取液有机相;

(H) 将所述第二萃取液有机相分离成所述第二疏水性溶剂和所述羧酸,将所述第二疏水性溶剂再循环到步骤(F),并将所述羧酸再循环到步骤(A);

(I) 使第一乙二醇与所述第二萃余液水相反应,同时除去水,以产生含有乙醇酸酯低聚物和乙醇酸低聚物的酯化流出物和包含水的塔顶物流;和

(J) 使氢气与所述酯化流出物反应以产生第二乙二醇,将所述第二乙二醇分离成产物乙二醇和所述第一乙二醇,并将所述第一乙二醇再循环到步骤(I)。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中在(A)中所述羧酸选自丙酸、正丁酸、异丁酸、2-甲基丁酸、正戊酸和异戊酸中的至少一种;而且

(B) 通过用所述第一亲水性溶剂以及任选地用第一疏水性溶剂萃取所述流出物从所述流出物中回收所述均相酸催化剂,所述第一亲水性溶剂含有分别基于第一亲水性溶剂总重量计的 15 重量% -100 重量%的水和 0 重量% -85 重量%的乙醇酸,所述第一疏水性溶剂选自己烷、环己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、具有 90 至 325°C 的沸程的异链烷烃混合烃、甲基萘、二乙醚、二丙醚、二异丙基醚、二丁基醚、甲基叔丁基醚和甲基叔戊基醚中的至少一种。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中步骤(A)中的所述羧酸和所述含水甲醛的所述进料以羧酸:甲醛为 0.5:1-4:1 的摩尔比进行,而且步骤(A)中的所述均相酸催化剂和所述含水甲醛的所述进料以均相酸催化剂:甲醛为 0.01:1-0.07:1 的摩尔比进行;或者其中步骤(A)中的所述羧酸和所述含水甲醛的所述进料以羧酸:甲醛为 0.5:1-2.5:1 的摩尔比进行,而且步骤(A)中的所述均相酸催化剂和所述含水甲醛的所述进料以均相酸催化剂:甲醛为 0.01:1-0.07:1 的摩尔比进行。

13. 根据权利要求 11 的方法,其中用所述第一疏水性溶剂进行所述萃取,而且所述第一疏水性溶剂选自己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和甲基叔丁基醚中的至少一种。

14. 根据权利要求 11 的方法,其中所述羧酸选自 2-甲基丁酸、正戊酸和异戊酸中的至少一种。

15. 根据权利要求 11 的方法,其中步骤(B)中的所述萃取发生在连续的逆流第一萃取

器中,其中所述第一萃取液水相离开所述第一萃取器的底部,并且所述第一萃余液有机相离开所述第一萃取器的顶部,其中将所述第一亲水性溶剂在所述流出物上方进料到所述第一萃取器,而且其中基于重量的所述第一亲水性溶剂对所述流出物的进料比为 0.5:1-4:1,所述方法进一步包括将所述第一疏水性溶剂进料到所述第一萃取器,其中基于重量的所述第一疏水性溶剂对所述流出物的进料比为 0.01:1-5:1,而且其中基于重量的所述第一亲水性溶剂对所述流出物的进料比为 0.5:1-4:1。

16. 根据权利要求 11 的方法,其中基于所述含水甲醛的总重量计,所述含水甲醛含有 35 重量% -85 重量%的甲醛,一氧化碳对甲醛的摩尔比为 1:1-10:1,并且所述氢羧基化反应区在 35bar 表压 -200bar 表压的压力和 120°C -220°C 的温度下操作。

17. 根据权利要求 11 的方法,其进一步包括:

(E) 水解所述第一萃余液有机相,以产生包括乙醇酸和所述羧酸的水解混合物;

(F) 通过用第二疏水性溶剂萃取所述水解混合物以形成含有在所述水解混合物中包含的主要量的所述乙醇酸的第二萃余液水相和含有在所述水解混合物中包含的主要量的所述羧酸的第二萃取液有机相来从所述水解混合物中回收所述羧酸,所述第二疏水性溶剂选自乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸异丙酯、甲基叔丁基醚、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、甲基丙基酮和甲苯中的至少一种;

(G) 分离所述第二萃余液水相和所述第二萃取液有机相;和

(H) 将所述第二萃取液有机相分离成所述第二疏水性溶剂和所述羧酸,将所述第二疏水性溶剂再循环到步骤(F),并将所述羧酸再循环到步骤(A)。

18. 根据权利要求 17 的方法,其进一步包括:

(I) 使第一乙二醇与所述第二萃余液水相反应,同时除去水,以产生含有乙醇酸酯低聚物和乙醇酸低聚物的酯化流出物和包含水的塔顶物流;和

(J) 使氢气与所述酯化流出物反应以产生第二乙二醇,将所述第二乙二醇分离成产物乙二醇和所述第一乙二醇,并将所述第一乙二醇再循环到步骤(I)。

19. 根据权利要求 11 的方法,其中从所述第一萃余液有机相中分离出所述第一疏水性溶剂并再循环至步骤(B)。

20. 根据权利要求 29 的方法,其中所述第一疏水性溶剂与所述第二疏水性溶剂是相同的。

在高级羧酸和均相催化剂存在下的甲醛的氢羧基化

发明领域

[0001] 本发明涉及一种通过在均相酸催化剂和羧酸存在下的甲醛的羧基化生产和纯化乙醇酸或乙醇酸衍生物的方法。本发明公开了氢羧基化以及相应的均相酸催化剂和乙醇酸的分离,其中所述均相酸催化剂容易从氢羧基化反应流出物中分离和再循环,而且所述羧酸容易从乙醇酸中除去并且所述羧酸被再循环。

背景技术

[0002] 乙醇酸(也称为 2-羟基乙酸或 α -羟基乙酸)可用于多种目的,包括作为原料生产乙二醇。通过在水、醇和/或羧酸的存在下的一氧化碳和甲醛的酸催化反应来制备乙醇酸。这些方法通常需要高温和高压以实用的速率进行。例如,通常通过在酸性催化剂(例如硫酸)的存在下使甲醛与一氧化碳和水在高温和高压(例如,在高于 480bar 绝压(在本文中简称为“bar”),并在 200-225°C)下反应来制备乙醇酸。或者,可以在氟化氢作为催化剂和溶剂的存在下采用较低的压力。但是,这些方法需要昂贵的构造材料和/或用于氟化氢的回收和再循环方案。另外,容易获得且便宜的甲醛起始材料通常含有高浓度的水,其抑制了羧基化反应的速率,并使乙醇酸产物的纯化变得困难。因为乙醇酸与羧酸在典型的工艺温度下发生反应,所以采用蒸馏的方法分离乙醇酸和羧酸是不可行的。乙酸是在其疏水性方面与乙醇酸是相似的,这使得用于分离乙醇酸和乙酸的萃取方法没有了吸引力。因此,需要一种用于由含水甲醛起始材料制造乙醇酸的经济的方法,其能够在温和的温度和压力下实现,并易于从粗氢羧基化反应器产物中分离出乙醇酸。

发明内容

[0003] 在第一实施方案中,本发明提供了一种用于制备乙醇酸的方法,其包括:

(A) 将一氧化碳、含水甲醛、均相酸催化剂和含有 3-6 个碳原子的羧酸进料到氢羧基化反应区,以产生包含所述均相酸催化剂和乙醇酸和羧酸的酯的流出物;

(B) 通过用第一亲水性溶剂萃取所述流出物以形成第一萃取液水相和第一萃余液有机相来从所述流出物中回收所述均相酸催化剂,所述第一萃取液水相包括在所述流出物中包含的主要量的均相酸催化剂,所述第一萃余液有机相包括在所述流出物中包含的主要量的乙醇酸和羧酸的酯;

(C) 分离所述第一萃余液有机相和所述第一萃取液水相;和

(D) 将所述第一萃取液水相再循环至步骤(A)。

[0004] 在第二实施方案中,本发明提供了一种用于制备乙醇酸的方法,其包括:

(A) 将一氧化碳、含水甲醛、均相酸催化剂和羧酸进料到氢羧基化反应区,以产生包含所述均相催化剂和乙醇酸和羧酸的酯的流出物,所述羧酸选自丙酸、正丁酸、异丁酸、2-甲基丁酸、正戊酸和异戊酸中的至少一种;

(B) 通过用第一亲水性溶剂以及任选地用第一疏水性溶剂萃取所述流出物以形成第一萃取液水相和第一萃余液有机相来从所述流出物中回收所述均相酸催化剂,所述第一

亲水性溶剂含有分别基于第一亲水性溶剂总重量计的 15 重量% -100 重量%的水和 0 重量% -85 重量%的乙醇酸,所述第一疏水性溶剂选自己烷、环己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、具有 90 至 325℃的沸程的异链烷烃混合烃、甲基萘、二乙醚、二丙醚、二异丙基醚、二丁基醚、甲基叔丁基醚和甲基叔戊基醚中的至少一种,所述第一萃取液水相包括在所述流出物中包含的主要量的均相酸催化剂,所述第一萃余液有机相包括在所述流出物中包含的主要量的乙醇酸和羧酸的酯;

(C) 分离所述第一萃余液有机相和所述第一萃取液水相;和

(D) 将所述第一萃取液水相再循环至步骤(A)。

附图说明

[0005] 图 1 是用于使用均相酸催化剂的含水甲醛进料在戊酸中的氢羧基化的本发明的一个实施方案的示意图。

具体实施方式

[0006] 在第一实施方案中,本发明提供了一种用于制备乙醇酸的方法,其包括:

(A) 将一氧化碳、含水甲醛、均相酸催化剂和含有 3-6 个碳原子的羧酸进料到氢羧基化反应区,以产生包含所述均相酸催化剂和乙醇酸和羧酸的酯的流出物;

(B) 通过用第一亲水性溶剂萃取所述流出物以形成第一萃取液水相和第一萃余液有机相来从所述流出物中回收所述均相酸催化剂,所述第一萃取液水相包括在所述流出物中包含的主要量的均相酸催化剂,所述第一萃余液有机相包括在所述流出物中包含的主要量的乙醇酸和羧酸的酯;

(C) 分离所述第一萃余液有机相和所述第一萃取液水相;和

(D) 将所述第一萃取液水相再循环至步骤(A)。

[0007] 除非另外指出,否则在说明书和权利要求书中提出的表示成分、性能(例如分子量)、反应条件等的数量的全部数字应理解为在所有情况下都是被术语“约”来修饰的。因此,除非有相反的指示,否则在下面的说明书和所附的权利要求书中提出的数值参数是近似值,其可以依据本发明所寻求获得的期望性能而变化。最低限度地,每个数值参数应当根据被报告的有效数字的值并通过使用常规的舍入技术来解释。另外,本公开内容和权利要求书中所述的范围旨在包括具体的整个范围,并不仅是一个或多个端点。例如,描述为 0-10 的范围旨在披露 0-10 的所有整数,例如 1、2、3、4 等;0-10 的所有分数,例如 1.5、2.3、4.57、6.1113 等,以及端点 0 和 10。另外,与化学取代基相关的范围,例如“C₁-C₅ 烃”,旨在具体地包括并披露 C₁ 和 C₅ 烃以及 C₂、C₃ 和 C₄ 烃。

[0008] 尽管陈述本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,但是具体实施例中陈述的数值尽可能被准确地报告。但是,任意数值本质上含有在它们各自的实验测量中发现的因标准偏差必然会产生的一定误差。

[0009] 将理解的是,提及一个或多个方法步骤并不排除在组合的所述步骤之前或之后存在其他方法步骤,也不排除在那些被清楚识别的步骤之间插入方法步骤。另外,用字母标记方法步骤或成分是识别离散的活动或成分的便利方式,而且,除非有相反的指示,否则所述的字母标记可以以任意顺序布置。

[0010] 如本文所使用的,术语“和 / 或”当在两个或更多个项目的清单中使用,是指所列出的项目中的任何一个可以被单独使用,或可以使用所列出的项目中的两个或更多个的任意组合。例如,如果组合物被描述为含有组分 A、B 和 / 或 C,则组合物可以只包含 A;只包含 B;只包含 C; A 和 B 的组合; A 和 C 的组合; B 和 C 的组合;或 A、B 和 C 的组合。

[0011] 如本文所使用的,术语“乙醇酸”是指化学化合物乙醇酸,也称为 2-羟基乙酸。如本文所使用的,术语“乙醇酸低聚物”是指乙醇酸与其自身的反应产物,特别是由一摩尔的羧基和另一摩尔的醇基之间的反应形成的直链酯或环酯。该“乙醇酸低聚物”包括但不限于(2-羟基乙酰氧基)乙酸(G2)、2-(2'-羟基乙酰氧基)乙酰氧基乙酸(G3)和 2-(2'-(2'')-羟基乙酰氧基)乙酰氧基)乙酰氧基乙酸(G4)。如本文所使用的,术语“乙醇酸和羧酸的酯”是指由羧酸与乙醇酸和 / 或其低聚物的端羟基反应生成的酯。

[0012] 如本文所使用的,术语“氢羧基化反应区”是指所述方法的一部分,在此部分中将一氧化碳、含水甲醛、均相酸催化剂和羧酸进料,并制得乙醇酸和羧酸的酯。如本文所使用的,术语“流出物”是指离开氢羧基化反应区的含有均相酸催化剂和“乙醇酸和羧酸的酯”的液体流。

[0013] 如本文所使用的,术语“均相酸催化剂”是指在反应条件下可溶于或部分可溶于反应混合物的酸催化剂。均相酸催化剂可以是如下面进一步描述的 Brønsted 酸或 Lewis 酸。

[0014] 如本文所使用的,术语“水解”是指与水反应。如本文所使用的,术语“水解混合物”是指在使其“水解”后的第一萃余液有机相;所述“水解混合物”包含是所述“乙醇酸和羧酸的酯”的“水解”产物的乙醇酸和羧酸。

[0015] 如本文所使用的,术语“萃取”是指基于溶解度的相对差异使进料组分分离为不混溶液体。如本文所使用的,术语“进料”意在具有它在液-液萃取技术中通常理解的含义,它是包含待萃取或待分离的材料溶液。如本文所使用的,术语“萃取溶剂”意在与术语“萃取剂”或“溶剂”同义,并且意在表示用于该萃取过程中以从进料中萃取出材料或溶质的不混溶的液体。术语“萃取液”是在萃取溶剂与进料接触后,从该萃取溶剂离开的不混溶的液体。术语“萃余液”意在表示在进料与萃取溶剂接触后,从进料离开的液体相。术语“清洗溶剂”应理解为表示用于清洗或提高萃余相或萃取相的纯度的液体。

[0016] 如本文所使用的,术语“疏水性溶剂”是指与水混合时将发生相分离的溶剂。在本发明中,疏水性溶剂的实例是“酯”、“醚”、“酮”和“烃”,其为本领域技术人员所熟知的术语。在本发明中,使用第一亲水性溶剂的步骤(B)的萃取产生第一萃余液有机相和第一萃取液水相。如本文所使用的,术语“主要量”,例如“在所述流出物中包含的主要量的均相酸催化剂”是指至少 50 重量%的包含在所述流出物中的均相酸催化剂。在另一实例中,当第一萃取液水相包括在所述流出物中包含的主要量的均相酸催化剂时,所述均相酸催化剂在所述第一萃取液水相中的重量除以所述均相酸催化剂在所述流出物中的重量为至少 50 重量%。如本文所使用的,术语“次要量”,例如“在所述流出物中包含的次要量的均相酸催化剂”是指低于 50 重量%的所述流出物中的均相酸催化剂。如本文所使用的,术语“亲水性溶剂”是指可与水混溶的溶剂。

[0017] 如本文所使用的,术语“摩尔比”是指一种组分的摩尔数除以另一种组分的摩尔数。例如,如果羧酸对甲醛的摩尔比为 2:1,则对于每摩尔甲醛而言,存在 2 摩尔羧酸。请注意,水在任何含水甲醛进料中均不被考虑在羧酸对甲醛的摩尔比中。

[0018] 如本文所使用的,术语“乙二醇和乙醇酸的反应”和“使乙二醇和乙醇酸反应”,以及“使乙二醇与第二萃余液水相反应”(所述第二萃余液水相包含乙醇酸)是指当乙二醇和乙醇酸存在于典型的反应条件下时发生的多个反应。这些反应包括乙二醇和乙醇酸之间的反应以及乙醇酸与其自身的反应。此外,这些反应包括乙二醇、乙醇酸和乙醇酸低聚物或其他反应产物(例如 2-羟基乙酸 2-羟基乙酯)之间的反应。如本文所使用的,术语“乙醇酸酯低聚物”是指由“使乙二醇和乙醇酸反应”形成的乙醇酸酯的多个反应产物。实例包括但不限于:2-羟基乙酸 2-羟基乙酯、双(2-羟基乙酸)1,2-乙二酯、2-羟基乙酸 2'-[2''-(2'''-羟基乙酰氧基)乙酰氧基]乙酯、2-羟基乙酸 2'-[2''-(2'''-羟基乙酰氧基)乙酰氧基]乙酯、(2'-羟基乙酰氧基)乙酸 2''-羟基乙酯、2'-[2''-(2'''-羟基乙酰氧基)乙酰氧基]乙酸 2'''-羟基乙酯和 2'-[2''-(2'''-羟基乙酰氧基)乙酰氧基]乙酯。

[0019] 在羧基化反应中使用的含水甲醛通常包含 35-85 重量%的甲醛。在该含水甲醛进料中的甲醛水平的其他实例是 40-70 重量%和 40-60 重量%。这些范围是使用常规的甲醛方法、无需进一步蒸馏就能够实现的典型的浓度。常规的甲醛方法描述在“Formaldehyde”, Kirk-Othmer Encyclopedia, 第 11 卷第 4 版, 1994。例如,市售的甲醛通常包含在水中约 55 重量%的甲醛。其他形式的甲醛可存在于含水甲醛原料中,该含水甲醛原料包括三噁烷或多聚甲醛和甲醛的线性低聚物和聚合物,即,聚(氧亚甲基)二醇(poly(oxyethylene) glycols)和其衍生物,其通过甲醛在水或其他溶剂中的聚合或低聚形成。术语“甲醛”,如本文所使用的,意在包括上述所有不同形式的甲醛。

[0020] 相比于非均相催化剂,使用均相酸催化剂的优点包括成本、更少的失活机理、没有物理磨损以及使用较高的催化剂浓度的能力。虽然对于进行反应而言是不需要的,但是至少一种酸催化剂的存在大大增加了羧基化反应的速率,并以副反应作为代价。均相酸催化剂可以是 Lewis 类型或 Brønsted 类型,这是本领域的技术人员很好理解的。积极地促进羧基化过程的均相酸催化剂通常在水溶液中具有小于 7 的 pKa 值。例如,可以使用在水溶液中具有 5 的 pKa 值的均相酸催化剂。均相酸催化剂的其他实例是水溶液中具有 -10 至 3 以及 -10 至 1 的 pKa 值范围的那些。均相酸催化剂的代表性实例是磺酸、矿物酸、羧酸、无机酸盐以及它们的组合。均相酸催化剂的一些更具体的实例包括但不限于盐酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氟酸、高氯酸、磷酸、硝酸、硫酸、磺酸、包含一种或多种来自元素周期表第 1 族和第 2 族的金属的酸式金属硫酸盐和酸式金属磷酸盐、甲磺酸、三氟甲磺酸、氟磺酸、氯磺酸、二甲磺酸、甲磺酰基甲磺酸、甲烷三磺酸、双(甲磺酰基)甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、九氟丁磺酸、双(三氟甲基)磺酰胺、对甲苯磺酸、苯磺酸以及它们的组合。在另一个方面,该均相酸催化剂选自硫酸、三氟甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、双(三氟甲基)磺酰胺和九氟丁磺酸的至少一种。在另一个方面,该均相酸催化剂包括三氟甲磺酸。

[0021] 该均相酸催化剂可以以每摩尔甲醛 0.02-1.0 摩尔均相酸催化剂的量使用。酸催化剂水平的另一个实例是每摩尔甲醛 0.02-0.15 摩尔酸催化剂。但是,每摩尔甲醛高于 1.0 摩尔催化剂的比例可以在许多情况下使用,例如,在其中催化剂还被用作溶剂的方法中。盐酸和硫酸可以以这种方式使用。这样的催化剂,可以以高达且甚至大于甲醛的摩尔比例的量使用,但是如果采用较少量的催化剂,则可以更容易地实现从反应混合物中分离出乙醇酸或乙醇酸和羧酸的酯。

[0022] 氢羧基化的速率和收率可以通过在 Cu (I) 或 Ag (I) 的化合物的存在下进行该反应来增强。例如, 反应混合物可以包括作为均相酸催化剂的硫酸、甲磺酸、三氟乙酸、盐酸或三氟甲磺酸和铜(I) 或 Ag (I)。所述 Cu (I) 和 Ag (I), 典型地, 可以以元素形式或作为其相应的氧化物或金属盐加入到反应混合物。

[0023] 在本发明的方法中, 羧酸用作氢羧基化反应的溶剂和促进剂。羧酸将在氢羧基化反应区中反应形成相应的酰氧基乙酸。例如, 乙酸可以反应形成乙酰氧基乙酸, 丙酸可以反应形成 2- 丙酰氧基乙酸, 等等。该酰氧基乙酸水解生成乙醇酸和羧酸。该羧酸被选择以使氢羧基化反应转化率和反应选择性得到最佳的改善, 同时提供了乙醇酸和羧酸之间的容易分离。在一个实例中, 该羧酸包含 3-6 个碳原子。在另一个实例中, 该羧酸包含 3-5 个碳原子。该羧酸可以是丙酸、正丁酸、异丁酸、2- 甲基丁酸、正戊酸和异戊酸中的一种或多种。在一个实例中, 所述羧酸包括丙酸。在另一个方面, 该羧酸可以是 2- 甲基丁酸、正戊酸和异戊酸中的一种或多种。在另一个实例中, 该羧酸包括正戊酸。

[0024] 在本发明的方法中, 进料到氢羧基化区的羧酸对甲醛(羧酸: 甲醛) 的摩尔比可以跨相当大的范围变化。实例包括以羧酸: 甲醛为 0.2:1 至 10:1、或 0.2:1 至 6:1、或 0.2:1 至 4:1、或 0.2:1 至 2.5:1、或 0.2:1 至 2:1、或 0.5:1 至 10:1、或 0.5:1 至 6:1、或 0.5:1 至 4:1、或 0.5:1 至 2.5:1、或 0.5:1 至 2:1、或 0.7:1 至 10:1、或 0.7:1 至 0.7:6、或 0.7:1 至 0.7:4、或 0.7:1 至 0.7:2.5、或 0.7:1 至 2:1 来进料。

[0025] 在本发明的方法中, 进料到氢羧基化区的均相酸催化剂对甲醛(均相酸催化剂: 甲醛) 的摩尔比可以跨相当大的范围变化。实例包括以均相酸催化剂: 甲醛为 0.001:1 到 1:1、或 0.001:1 至 0.5:1、或 0.001:1 至 0.2:1、或 0.001:1 至 0.1:1、或 0.001:1 至 0.07:1、或 0.001:1 至 0.055:1、或 0.01:1 至 1:1、或 0.01:1 至 0.5:1、或 0.01:1 至 0.2:1、或 0.01:1 至 0.1:1、或者为 0.01:1 至 0.07:1、或 0.01:1 至 0.05:1、或 0.02:1 至 1:1、或 0.02:1 至 0.5:1、或 0.02:1 至 0.2:1、或 0.02:1 至 0.1:1、或 0.02:1 至 0.07:1、或 0.02:1 至 0.05:1 来进料。

[0026] 该氢羧基化方法可以通过将一氧化碳进料到包含含水甲醛和均相酸催化剂的反应混合物中进行。通常将足够过量的一氧化碳供给到反应混合物中, 以确保一氧化碳用于被甲醛吸收的充分供给和阻止副反应, 例如甲醛分解成一氧化碳和氢气或其他产物。可用于羧基化反应的一氧化碳的量的范围是一氧化碳对甲醛或甲醛等价物的 1:1 至 1,000:1、或 1:1 至 100:1、或 1:1 至 20:1、或 1:1 至 10:1、或 2:1 至 20:1、或 2:1 至 10:1 的摩尔比。

[0027] 氢羧基化所需的一氧化碳流的组成可以包含一氧化碳、氢气和二氧化碳。例如一氧化碳可以基本上纯的形式或作为与其他气体, 例如氢气、二氧化碳、甲烷、氮气、稀有气体(例如氦气和氩气) 等的混合物来供给。例如该一氧化碳不必是高纯度的, 且可以包含 1 体积% 至 99 体积% 的一氧化碳。该气体混合物的其余部分可以包括这样的气体, 例如氮气、氢气、水、二氧化碳、稀有气体和具有 1-4 个碳原子的链烷烃。为了降低压缩成本, 令人期望的是一氧化碳流包含至少 95 摩尔% 的一氧化碳, 更优选至少 99 摩尔%。

[0028] 一氧化碳可以获自本领域公知的典型的来源。例如一氧化碳可以通过本领域已知的众多方法中的任何方法来提供, 包括碳质材料(例如天然气或石油衍生物) 的蒸汽重整或二氧化碳重整; 碳质材料(例如石油残渣、沥青、低质沥青和无烟煤和焦炭、褐煤、油页岩、油

砂、泥煤、生物质、焦炭的石油精炼残余物等)的部分氧化或气化。例如该一氧化碳可以作为包含二氧化碳、一氧化碳和氢气的合成气(synthesis gas)或“合成气(syngas)”的组分提供到反应混合物。

[0029] 该氢羧基化方法可以在连续的、半连续的和间歇的操作模式下进行,并且可以使用多种反应器类型。合适的反应器类型的实例包括但不限于搅拌槽、连续搅拌槽、塔和管式反应器。用于氢羧基化反应的典型的温度范围为 110-220℃。该温度范围的其他实例是 110-210℃、110℃ -200℃、110-190℃、120-220℃、120-210℃、120℃ -200℃、140-220℃、140-210℃或 150℃ -210℃。用于氢羧基化反应的压力范围的实例为 35-250bar 表压、35-200bar 表压和 60-200bar 表压。在所述方法的一个实例中,将一氧化碳、基于含水甲醛的总重量含有 35 重量% -85 重量%的甲醛的含水甲醛、均相酸催化剂和羧酸以一氧化碳对甲醛为 1:1-10:1 的摩尔比进料,氢羧基化反应区在 35bar 表压 -200bar 表压的压力和 120℃ -220℃的温度下操作。

[0030] 氢羧基化反应物可以单独地或以任何顺序或组合引入到氢羧基化反应区。此外,一种或多种反应物可在反应器中的不同位置处引入。例如,在连续操作的方法中,水或甲醛的加入可在整个反应器中分级。在某些情况下,令人期望的是将一部分反应介质再循环到反应器中来充当用于接下来的合成的液体反应介质。为了减少副产物的生成,令人期望的是设定氢羧基化反应区中的停留时间,以得到 5 重量%或更低的出口甲醛浓度。除了乙醇酸之外,该氢羧基化方法通常产生乙醇酸低聚物、水和未反应的甲醛。当羧酸存在时,所述氢羧基化方法通常还产生乙醇酸和羧酸的酯。

[0031] 在本发明的方法中,含有所述均相酸催化剂和所述乙醇酸和羧酸的酯的流出物在氢羧基化反应区中产生。所述乙醇酸和羧酸的酯是由羧酸与乙醇酸和 / 或它的低聚物的端羟基的反应来制备。在一个实例中,所述乙醇酸和羧酸的酯选自乙醇酸和丙酸的酯、乙醇酸和正丁酸的酯、乙醇酸和异丁酸的酯、乙醇酸和 2- 甲基丁酸的酯、乙醇酸和正戊酸的酯、乙醇酸和异戊酸的酯、或它们的混合物。在另一个实例中,所述乙醇酸和羧酸的酯包括 2- 丙酰氧基乙酸和 / 或 (2' - (丙酰氧基) 乙酰氧基) 乙酸。在另一个实例中,所述乙醇酸和羧酸的酯包括 2- 戊酰氧基乙酸、(2' - 戊酰氧基) 乙酰氧基乙酸和 / 或 [2' - (2' - 戊酰氧基) 乙酰氧基] 乙酰氧基乙酸。

[0032] 在本发明的方法中,均相酸催化剂是通过用第一亲水性溶剂萃取流出物来回收,其中该均相酸催化剂分配到第一含水萃取液。在一个实例中,所述第一亲水性溶剂包括水。在另一个实例中,所述第一亲水性溶剂包括水和乙醇酸。在另一个实例中,所述第一亲水性溶剂含有分别基于第一亲水性溶剂总重量计的 10 重量% -100 重量%的水和 0 重量% -90 重量%的乙醇酸。其他实例包括含有 15 重量% -100 重量%的水和 0 重量% -85 重量%的乙醇酸;20 重量% -100 重量%的水和 0 重量%至 80 重量%的乙醇酸;20 重量% -90 重量%的水和 10 重量% -80 重量%的乙醇酸;或 20 重量% -80 重量%的水和 20 重量% -80 重量%的乙醇酸的第一亲水性溶剂。

[0033] 本发明的方法形成第一萃取液水相,其包含在流出物中包含的主要量的均相酸催化剂和在流出物中包含的次要量的乙醇酸和羧酸的酯。在本发明的一个方面,大于 90 重量%的包含在流出物中的均相酸催化剂被回收到第一萃取液水相中。在另一个方面,大于 95 重量%、大于 98 重量%、大于 99 重量%、大于 99.5 重量%、或大于 99.9 重量%的包含在

流出物中的均相酸催化剂被回收到第一萃取液水相中。

[0034] 本发明的方法中形成第一萃余液有机相,其包含主要量的乙醇酸和羧酸的酯和次要量的均相酸催化剂。在本发明的一个方面,大于 80 重量%的包含在流出物中的乙醇酸和羧酸的酯被回收在第一萃余液有机相中。在另一个方面,大于 90 重量%、大于 95 重量%、或大于 98 重量%、或大于 99 重量%、或大于 99.5 重量%的包含在流出物中的乙醇酸和羧酸的酯被回收在第一萃余液有机相中。在另一个方面,大于 90 重量%的乙醇酸和羧酸的酯被回收在第一萃余液有机相中,且大于 95 重量%的均相酸催化剂被回收在第一萃取液水相中。

[0035] 所述流出物的萃取可以通过本领域已知的任何手段来进行,以使两种不混溶的液相亲密接触并在萃取程序之后分离所形成的相。例如,该萃取可以使用塔、离心机、混合沉降器和杂混装置来进行。萃取器的一些代表性实例包括非搅拌的塔(例如喷雾、挡板塔盘和填充的、多孔板)、搅拌的塔(例如脉冲的、旋转搅拌的和往复的板)、混合沉降器(例如泵沉降器、静态混合沉降器和搅拌混合沉降器)、离心萃取机(例如由 Robatel、Luwesta、deLaval、Dorr Oliver、Bird、CINC 和 Podbielniak 生产的那些)和其他杂混萃取器(例如乳液相接触器、电增强萃取器和膜萃取器)。这些装置的说明可以在“Handbook of Solvent Extraction”, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, 1991, 第 275-501 页中找到。不同类型的萃取器可以单独或以任意组合来使用。

[0036] 该萃取可以在一级或多级中进行。萃取级的数目可以根据投资成本、实现高萃取效率、易操作性以及水解的混合物和萃取溶剂对萃取条件的稳定性来选择。该萃取还可以以间歇或连续的操作模式进行。在连续模式中,该萃取可以以并流、逆流方式来进行,或作为分级萃取来进行,其中使用多种溶剂和 / 或多个溶剂进料点来帮助促进分离。该萃取过程还可以在多个分离区中进行,所述分离区可以是串联或并联的。

[0037] 该萃取通常可以在 10-120°C 的温度进行。例如,该萃取可以在 30-80°C 的温度进行。期望的温度范围可以进一步通过萃取剂组分或水的沸点来限制。通常,不期望的是在萃取剂沸腾的条件下进行萃取。在一个方面中,萃取器可以以沿着该萃取器建立温度梯度的方式操作,来改进传质动力学或倾析速率。在另一方面中,萃取器可以在足以防止沸腾的压力下操作。

[0038] 在本发明的一个方面,该流出物在连续的逆流萃取器中萃取。在比流出物的进料位置高的位置处,将第一亲水性溶剂进料至萃取器。第一亲水性溶剂沿逆流萃取器向下移动,以形成离开萃取器的底部且包括在流出物中包含的主要量的均相酸催化剂和次要量的乙醇酸和羧酸的酯的第一萃取液水相。流出物沿逆流萃取器向上移动,以形成离开萃取器的顶部且包括在流出物中包含的主要量的乙醇酸和羧酸的酯和次要量的均相酸催化剂的第一萃余液有机相。在本发明的一个方面中,基于重量的第一亲水性溶剂对流出物的进料比为 0.1:1 至 20:1、或 0.1:1 至 10:1、或 0.1:1 至 5:1、或 0.1:1 至 4:1、或 0.5:1 至 20:1、或 0.5:1 至 10:1、或 0.5:1 至 5:1、或 0.5:1 至 4:1、或 1:1 至 10:1、或 1:1 至 5:1、或 1:1 至 4:1。

[0039] 在本发明的另一个方面,第一亲水性溶剂包括分别基于第一亲水性溶剂总重量计的 15 重量% -100 重量%的水和 0 重量% -85 重量%的乙醇酸,并且用第一疏水性溶剂进一步萃取流出物,所述第一疏水性溶剂选自具有 6-20 个碳原子的烃和具有 4-20 个碳原子

的醚中的至少一种。在另一个实例中,第一疏水性溶剂选自己烷、环己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、具有 90 至 325°C 的沸程的异链烷烃混合烃、甲基萘、二乙醚、二丙醚、二异丙基醚、二丁基醚、甲基叔丁基醚和甲基叔戊基醚中的至少一种。在另一个实例中,第一疏水性溶剂选自庚烷、己烷、甲苯和甲基叔丁基醚中的至少一种。在一个方面中,将第一疏水性溶剂直接加入到流出物。

[0040] 流出物和第一亲水性溶剂可以通过分级萃取方法,例如通过分级逆流萃取接触。如本文所使用,术语“分级逆流萃取”意在包括但不限于用于通过在将两种不混溶的溶剂加入到萃取过程的各点之间将进料流加入到逆流萃取过程来分离进料流(例如流出物,含有两种或更多种物质)的方法。两种不混溶的溶剂应当在萃取过程的整个温度范围内是不混溶的。这种方法有时被称为“双溶剂萃取”。分级逆流萃取可包括使用级联,在级联的相对端进入的萃取溶剂和待被萃取的溶液,其中进料相和疏水性萃取剂相逆流流动。分级逆流萃取构造的一些实例可以在 Treybal, *Liquid Extraction*, 第二版, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, 第 275-276 页中找到。

[0041] 在本发明的一个方面,该流出物在连续的分级逆流萃取器中萃取。在比流出物的进料位置高的位置处,将第一亲水性溶剂进料至萃取器。在比流出物低的位置处,将第一疏水性溶剂进料至萃取器。在本发明的一个方面中,基于重量的第一亲水性溶剂对流出物的进料比为 0.1:1 至 20:1、或 0.5:1 至 20:1、或 1:1 至 10:1、或 1:1 至 5:1,并且基于重量的第一疏水性溶剂对流出物的进料比为 0.01:1 至 5:1、或 0.05:1 至 2:1、或 0.1:1 至 1.5:1、或 0.1:1 至 0.8:1。在一个实例中,第一疏水性溶剂选自具有 6-20 个碳原子的烃和具有 4-20 个碳原子的醚中的至少一种。在另一个实例中,第一疏水性溶剂选自己烷、环己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、具有 90 至 325°C 的沸程的异链烷烃混合烃、甲基萘、二乙醚、二丙醚、二异丙基醚、二丁基醚、甲基叔丁基醚和甲基叔戊基醚中的至少一种。在另一个实例中,第一疏水性溶剂选自庚烷、己烷、甲苯和甲基叔丁基醚的至少一种。

[0042] 在本发明的方法中,所述流出物的萃取产生了第一萃取液水相和第一萃余液有机相,所述第一萃取液水相包括在流出物中包含的主要量的均相酸催化剂和次要量的乙醇酸和羧酸的酯,所述第一萃余液有机相包括在流出物中包含的主要量的乙醇酸和羧酸的酯和次要量的均相酸催化剂。所述第一萃取液水相和第一萃余液有机相可以通过本领域已知的任何相分离技术来分离。该相分离技术可以在萃取器中或单独的液-液分离装置中进行。合适的液-液分离装置包括但不限于聚结器、旋风分离器和离心机。能够用于液-液相分离装置的典型设备描述在 *the Handbook of Separation process Technology*, ISBN 0-471-89558-X, John Wiley & Sons, Inc., 1987 中。

[0043] 在本发明的方法中,所述包含主要量的均相酸催化剂的第一萃取液水相可再循环到步骤(A)。均相酸催化剂至氢羧基化反应区的进料可作为包含新鲜的均相酸催化剂和所述第一萃取液水相的混合物出现,或者任何新鲜的均相酸催化剂可以独立于所述第一萃取液水相进料。第一萃取液水相可以直接从步骤(D)的相分离行进至步骤(A)的进料至氢羧基化反应区,或者它可以经历处理步骤,例如在步骤(D)的分离和步骤(A)的进料之间浓缩该均相酸催化剂。

[0044] 在本发明的方法中,当第一疏水性溶剂或者直接加入到流出物中或在分级萃取中使用时,可以从包含在所述第一萃余液有机相中的乙醇酸和羧酸的酯中分离出所述第一疏

水性溶剂,并且所述第一疏水性溶剂可以再循环到步骤(B)。所述第一疏水性溶剂的回收和再循环到步骤(B)的萃取可以发生在如下所述的第一萃余液有机相的水解步骤(E)之前或之后。

[0045] 本发明的方法可进一步包括:(E)水解所述第一萃余液有机相,以产生包括乙醇酸和羧酸的水解混合物;(F)通过用第二疏水性溶剂萃取水解混合物以形成含有在水解混合物中包含的主要量的乙醇酸的第二萃余液水相和含有在水解混合物中包含的主要量的羧酸的第二萃取液有机相来从水解混合物中回收羧酸,所述第二疏水性溶剂选自具有4-20个碳原子的酯、具有4-20个碳原子的醚、具有从4-20个碳原子的酮和具有6-20个碳原子的烃中的至少一种;(G)分离第二萃余液水相和第二萃取液有机相;和(H)将第二萃取液有机相分离成第二疏水性溶剂和羧酸,将所述第二疏水性溶剂再循环到步骤(F),并将所述羧酸再循环到步骤(A)。

[0046] 本发明的方法可包括步骤(E)水解所述第一萃余液有机相,以产生包括乙醇酸和羧酸的水解混合物。第一萃余液有机相可以通过本领域技术人员已知的手段水解。通常情况下,水将以超过与乙醇酸和羧酸的酯反应所需的量的方式加入到所述第一萃余液有机相,以生成包括乙醇酸和羧酸的水解混合物。例如,当丙酸为所述羧酸时,该流出物包含乙醇酸和羧酸的酯,其包括但不限于2-丙酰氧基乙酸和(2'-丙酰氧基)乙酰氧基乙酸。乙醇酸低聚物与水反应形成乙醇酸,并且所述2-丙酰氧基乙酸和(2'-丙酰氧基)乙酰氧基乙酸与水反应形成丙酸和乙醇酸。在一个实例中,水解混合物包含乙醇酸和至少一种选自丙酸、正丁酸、异丁酸、2-甲基丁酸、正戊酸和异戊酸的羧酸。在另一实例中,水解的混合物包括乙醇酸和丙酸。在另一实例中,水解混合物包括乙醇酸和至少一种选自2-甲基丁酸、正戊酸和异戊酸的羧酸。在另一实例中,水解混合物包括乙醇酸和戊酸。

[0047] 水解混合物的组成可以变化。尽管增加水量可以提高水解速率,但是额外的水必须从乙醇酸中分离。在一个实例中,在所得的水解混合物中,水对乙醇酸(水:乙醇酸)的摩尔比为1:1到15:1。水:乙醇酸的其他实例是1:1至8:1、或1:1至6:1、或1.5:1至15:1、或1.5:1至8:1、或1.5:1至6:1、或2:1至15:1、或2:1至8:1、或2:1至6:1。

[0048] 本发明的方法可包括步骤(F)通过用第二疏水性溶剂萃取水解混合物从水解混合物中回收羧酸。通过用第二疏水性溶剂萃取水解混合物回收羧酸,其中乙醇酸分配到第二水性萃余液。所述第二疏水性溶剂可以选自具有4-20个碳原子的酯、具有4-20个碳原子的醚和具有6-20个碳原子的烃中的至少一种。在本发明的一个方面,所述疏水性溶剂包括乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、苯甲酸甲酯、异丁酸异丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸环己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸异丁酯、丙酸正丁酯、丙酸仲丁酯、二乙醚、二丙醚、二异丙基醚、二丁醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、甲基丙基酮、二丁基酮、二异丁基酮、异佛尔酮、3,3,5-三甲基环己酮、环己酮、2-庚酮、甲基异戊基酮、二乙基酮、5-乙基-2-壬酮,二戊基酮、二异戊基酮、己烷、庚烷、甲苯或者它们的混合物。在本发明的另一个方面,所述疏水性溶剂包括乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸异丙酯、甲基叔丁基醚、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、甲基丙基酮、甲苯或者它们的混合物。在本发明的又一个方面,所述疏水性溶剂包括乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸异丙酯、甲基叔丁基醚、甲基异丁基酮或它们的混合

物。

[0049] 本发明的方法形成包括在水解混合物中包含的主要量的乙醇酸和次要量的羧酸的第二萃余液水相。在本发明的一个方面,水解混合物中的大于 80 重量%的乙醇酸回收在第二萃余液水相中。在另一个方面,水解混合物中的大于 90 重量%、大于 95 重量%、大于 98 重量%、大于 99 重量%或大于 99.5 重量%的乙醇酸回收在第二萃余液水相中。

[0050] 本发明的方法形成包含主要量的羧酸和次要量的乙醇酸的第二萃取液有机相。在本发明的一个方面,水解混合物中的大于 90 重量%的羧酸回收在第二萃取液有机相中。在另一个方面,水解混合物中的大于 95 重量%、大于 98 重量%、或大于 99 重量%、或大于 99.5 重量%、或大于 99.9 重量%的羧酸回收在第二萃取液有机相中。

[0051] 水解混合物的萃取可以通过本领域中任意已知的手段进行,以使两种不混溶的液相紧密接触,并在如上文所述的萃取程序后分离得到的相。

[0052] 在本发明方法的一个方面中,水解混合物在连续逆流萃取器中萃取。在比水解混合物的进料位置低的位置处,将第二疏水性溶剂进料至萃取器。第二疏水性溶剂沿逆流萃取器向上移动,以形成离开萃取器的顶部并包括在水解的混合物中包含的主要量的羧酸和次要量的乙醇酸的第二萃取液有机相。水解的混合物沿逆流萃取器向下移动,以形成离开萃取器的底部并包括在水解混合物中包含的主要量的乙醇酸和次要量的羧酸的第二萃余液水相。在本发明的一个方面,基于重量的第二疏水性溶剂对水解混合物的进料比为 0.1:1 至 20:1、或 0.1:1 至 10:1、或 0.1:1 至 5:1、或 0.1:1 至 4:1、或 0.5:1 至 20:1、或 0.5:1 至 10:1、或 0.5:1 至 5:1、或 0.5:1 至 4:1、或 1:1 至 10:1、或 1:1 至 5:1、或 1:1 至 4:1。

[0053] 在本发明方法的一个方面中,水解混合物在连续的分级逆流萃取器中萃取。在比水解混合物的进料位置低的位置处,将第二疏水性溶剂进料至萃取器。在比水解混合物高的位置处,将第二亲水性溶剂进料至萃取器。在本发明的一个方面,基于重量的第二疏水性溶剂对水解混合物进料比为 0.5:1 至 20:1、或 1:1 至 10:1、或 1:1 至 5:1,并且基于重量的第二亲水性溶剂对水解混合物的进料比为 0.05:1 至 2:1、或 0.1:1 至 1.5:1、或 0.1:1 至 0.8:1。在一个实例中,所述第二亲水性溶剂包括水。在另一实例中,所述第二亲水性溶剂包括水和乙二醇。在另一实例中,所述第二亲水性溶剂含有分别基于第二亲水性溶剂总重量计的 50 重量% -100 重量%的水和 0 重量% -50 重量%的乙二醇。

[0054] 在一个实例中,第一疏水性溶剂和第二疏水性溶剂是相同的。

[0055] 在本发明的方法中,水解的混合物的萃取产生第二萃余液水相和第二萃取液有机相,所述第二萃余液水相包括在水解的混合物中包含的主要量的乙醇酸和次要量的羧酸,所述第二萃取液有机相包括在水解的混合物中包含的主要量的羧酸和次要量的乙醇酸。第二萃余液水相和第二萃取液有机相可以通过如本文前面所述的技术中已知的任何相分离技术来分离。

[0056] 本发明方法的一个方面还包括:(H)将第二萃取液有机相分离成第二疏水性溶剂和羧酸,将第二疏水性溶剂再循环至步骤(F),并将羧酸再循环至步骤(A)。第二疏水性溶剂和羧酸可以通过本领域技术人员已知的任何方法来分离。实例包括通过蒸馏和萃取。在一个实例中,所述第二疏水性溶剂具有比羧酸低的沸点并且两个组分经由蒸馏分离。第二疏水性溶剂作为馏出产物回收和再循环用于步骤(F)中的萃取,而且羧酸是塔底产物并被再循环到步骤(A)中的氢羧基化反应区。

(C) 分离所述第一萃余液有机相和所述第一萃取液水相 ;和

(D) 将所述第一萃取液水相再循环至步骤(A)。

[0062] 关于含水甲醛、均相酸催化剂、羧酸、羧酸对甲醛的摩尔比、均相酸催化剂对甲醛的摩尔比、一氧化碳、氢羧基化反应区工艺条件、乙醇酸和羧酸的酯、水解和水解混合物组成、萃取、第一疏水性溶剂和第二疏水性溶剂、以及第一亲水性溶剂和第二亲水性溶剂、以及基于重量的各溶剂对流出物和水解混合物的进料比、第一萃取液和第二萃取液以及第一萃余液和第二萃余液的分离、从流出物中分离出均相酸催化剂以及将均相酸催化剂再循环至氢羧基化反应区、羧酸和第二疏水性溶剂的分离和再循环、乙醇酸的酯化和乙醇酸酯低聚物和乙醇酸低聚物的加氢来制备乙二醇的第一实施方案的实例适用于第二实施方案。

[0063] 例如,本发明的方法包括一个方面,其中步骤(A)中的羧酸、均相酸催化剂和含水甲醛的进料以羧酸:甲醛的摩尔比为 0.5:1-4:1、或 0.5:1-2.5:1 以及以均相酸催化剂:甲醛的摩尔比为 0.01:1 至 0.07:1 发生。在另一个实例中,用选自己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和甲基叔丁基醚中的至少一种的第一疏水性溶剂进行萃取。在另一实例中,所述羧酸选自 2-甲基丁酸、正戊酸、和异戊酸中的至少一种。在另一个实例中,所述羧酸包括正戊酸。

[0064] 在另一个实例中,大于 90 重量%的乙醇酸和羧酸的酯被回收在第一萃余液有机相中,并且大于 95 重量%的均相酸催化剂被回收在第一萃取液水相中。在另一个实例中,步骤(B)的萃取发生在连续逆流萃取器中,其中所述第一萃取液水相离开萃取器的底部,并且所述第一萃余液有机相离开萃取器的顶部,将所述第一亲水性溶剂在流出物上方进料到萃取器,而且基于重量的所述第一亲水性溶剂对流出物的进料比为 0.5:1-4:1。此外,可将第一疏水性溶剂在流出物下方进料到萃取器,其中基于重量的所述第一疏水性溶剂对流出物的进料比为 0.01:1-5:1,而且基于重量的所述第一亲水性溶剂对流出物的进料比为 0.5:1-4:1。

[0065] 在本发明方法的另一个实例中,基于含水甲醛的总重量,含水甲醛含有 35 重量% -85 重量%的甲醛,一氧化碳对甲醛的摩尔比为 1:1-10:1,并且氢羧基化反应区在 35bar 表压 -200bar 表压的压力和 120°C -220°C 的温度下操作。

[0066] 在又一实例中,上述方法进一步包括:(E) 水解所述第一萃余液有机相,以产生包括乙醇酸和羧酸的水解混合物;(F) 通过用第二疏水性溶剂萃取水解混合物以形成含有在所述水解混合物中包含的主要量的乙醇酸的第二萃余液水相和含有在所述水解混合物中包含的主要量的羧酸的第二萃取液有机相来从水解混合物中回收羧酸,所述第二疏水性溶剂选自乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸异丙酯、甲基叔丁基醚、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、甲基丙基酮和甲苯中的至少一种;(G) 分离第二萃余液水相和第二萃取液有机相;和(H) 将第二萃取液有机相分离成第二疏水性溶剂和羧酸,将所述第二疏水性溶剂再循环到步骤(F),并将所述羧酸再循环到步骤(A)。

[0067] 在又一实例中,上述方法还包括(I) 使第一乙二醇与第二萃余液水相反应,同时除去水,以产生含有乙醇酸酯低聚物和乙醇酸低聚物的酯化流出物和包含水的塔顶物流;和(J) 使氢气与酯化流出物反应以产生第二乙二醇,将第二乙二醇分离成产物乙二醇和第一乙二醇,并将所述第一乙二醇再循环到步骤(I)。

[0068] 图 1 示出了本文中详细描述的本发明的非限制性实施方案。在本发明的一个实施

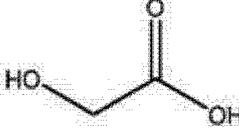
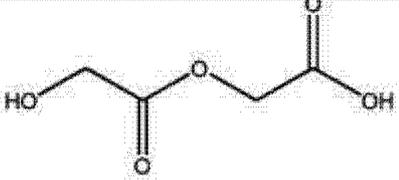
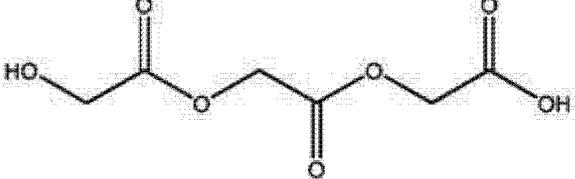
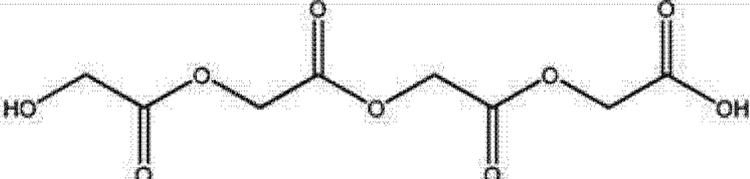
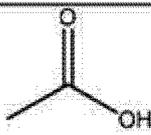
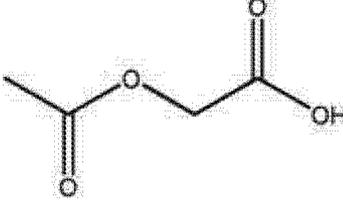
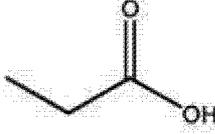
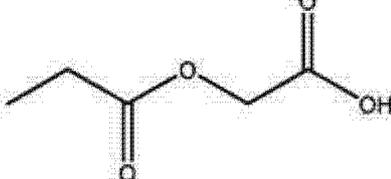
方案中,如图1布置,将一氧化碳流1、含水甲醛流2和包含均相酸催化剂的第一含水萃取液流3和戊酸流14进料到氢羧基化反应器50。流出物流4包括乙醇酸和戊酸的酯,所述乙醇酸和戊酸的酯包括2-戊酰氧基乙酸、(2'-戊酰氧基)乙酰氧基乙酸和/或[2'-(2''-戊酰氧基)乙酰氧基]乙酰氧基乙酸。将流出物流4进料到第一萃取器51,其中用第一亲水性溶剂流5萃取流出物流4。第一萃取器51被示为一个分级萃取器,其中还将第一疏水性溶剂6也进料至第一萃取器51。离开第一萃取器51的为第一萃取液水相3和第一有机萃取余液流7,第一萃取液水相3被再循环至氢羧基化反应器50。图1示出了进料至回收单元53的第一有机萃取余液流7,其中第一疏水性溶剂流6被回收并再循环至第一萃取器51。离开回收单元53的回收的乙醇酸和戊酸的酯流8与水流9一起进料到水解器55。水解器55在足够的温度、压力和停留时间下进行操作,以产生包括乙醇酸、戊酸和水的水解混合物流10。在第二萃取器60中,用第二疏水性溶剂流11(例如甲基叔丁基醚)萃取水解混合物流10,以产生第二有机萃取液流12和第二水性萃取余液流13。有机萃取液流12可以在分离器70中分离成戊酸流14和第二疏水性溶剂流11。分离器70可以是,例如蒸馏塔。戊酸流14再循环至氢羧基化反应器50,并且疏水性溶剂流11再循环到萃取器60。

[0069] 本发明可以进一步通过下面的优选实施方案的实施例来进行示例,但是将理解的是所包含的这些实施例仅为了示例的目的,并不意欲限定本发明的范围。

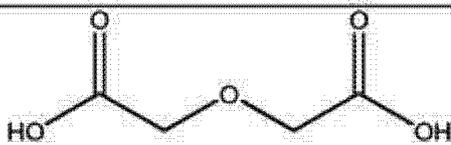
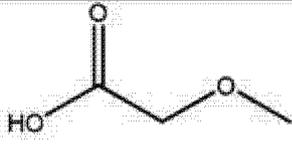
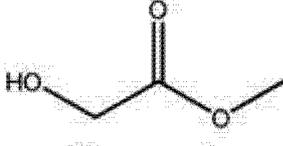
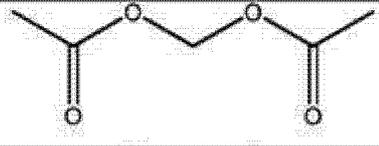
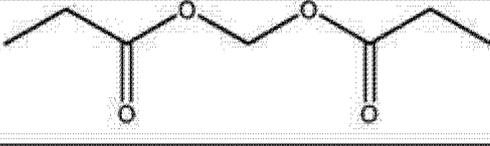
实施例

[0070] 表1中所给出的化合物及其缩写用于整个实施例部分。还给出了每种化合物的结构。

[0071] 表1 化合物名称、结构和缩写

名称	结构	代码
乙醇酸		G1
(2-羟基乙酰氧基)- -乙酸		G2
2-(2'- 羟基乙酰氧基)- 乙酰氧基乙酸		G3
2-(2'-(2''- 羟基乙酰氧基)- 乙酰氧基)乙酰 氧基乙酸		G4
乙酸		A2
乙酰氧基乙酸		A2GH
丙酸		A3
丙酰氧基乙酸		A3GH

名称	结构	代码
丙酰氧基乙酸 低聚物	<p style="text-align: center;">$n=2-4$</p>	A3GnH $n=2-4$
戊酸		A5
戊酰氧基乙酸		A5GH
(2'-戊酰氧基)- 乙酰氧基乙酸		A5G2H
[2'-(2''- 戊酰氧基)乙酰 氧基]-乙酰氧基 乙酸		A5G3H
甲醛		F0
乙二醇		F1
聚乙二醇	<p style="text-align: center;">$n = 2-10$</p>	Fn $n = 2-10$
甲酸		A1

名称	结构	代码
一缩二甘醇酸		DG
2-甲氧基乙酸		MGH
乙醇酸甲酯		MG
二乙酸亚甲酯		MDA
二丙酸亚甲酯		MDP

[0072] 材料 - 乙酸和丙酸(99.5%)、九氟丁磺酸和 AMBERLYST 36 离子交换树脂从 Aldrich 化学公司购得。由 Rohm&Hass 化学公司生产的 AMBERLYST 树脂是已经被磺酸化的交联聚苯乙烯珠。AMBERLYST 36D 为 <1.65% 湿度, 具有 5.4 meq/g 酸容量和 150 °C 的最高推荐工作温度。硫酸从 J. T. Baker 购买, 三氟甲磺酸(也称为三氟甲磺酸(triflic acid))以及双(三氟甲基磺酰基)酰胺从 SynQuest Labs 公司购买, 四氟乙磺酸从杜邦化学公司购买。多聚甲醛(90% min)从 Kodak 购买。从供应商获得的固体酸催化剂的详情如下。所有使用的化学品按收到的原样使用, 除非下面另有说明。

[0073] 收率 - 最终, 氢羧基化方法用于生产乙醇酸。来自在羧酸中发生的氢羧基化反应的粗产物包括乙醇酸和羧酸的酯。例如, 当羧酸是丙酸时, 该粗产物包括乙醇酸甲酯(MG)、乙醇酸(G1)及其低聚物(Gn, n=2-5)和 2-丙酰氧基乙酸(A3GH)及其低聚物(A3GnH, n=2-4)。当使用 GC 方法时, 基于乙醇酸部分的总摩尔数计算所需产物的收率。如本文所使用的, 术语“乙醇酸部分”是指分子的 O-CH₂-CO₂ 片段, 例如, 乙醇酸、乙醇酸低聚物、或乙醇酸和羧酸的酯中这样的片段。乙醇酸部分除以进料的甲醛的摩尔数得到收率。当使用 LC 方法时, 通过样品制备将所有的乙醇酸部分转化为乙醇酸。收率仅被计算为乙醇酸的摩尔数除以进料的甲醛的摩尔数。

[0074] 选择性 - 对于 GC 方法而言, 对乙醇酸的选择性被计算为以上给出的所需产物的总摩尔数除以由甲醛形成的全部产物的摩尔数, 或对于 HPLC 方法而言, 对乙醇酸的选择性被计算为乙醇酸的总摩尔数除以由甲醛形成的全部产物的摩尔数, 所述产物例如甲酸、乙醇酸甲酯、一缩二甘醇酸等。

[0075] 气相色谱(GC)方法 1。样品用装配有分流进样器和 FID 的 Hewlett-Packard

HP-5890 色谱仪进行分析。进样器和检测器端口的温度分别为 250 °C 和 300 °C。采用 DB-5[(5% 苯基)-甲基聚硅氧烷]毛细管柱。氢气被用作载气,柱头压力为 9 psig,柱流速为 1.6 毫升/分钟,这提供了 43 厘米/秒的载气线速度。以 40:1 的分流比(split ratio)注入 0.5 微升的制备的样品溶液。柱温按照如下程序设置:初始烘箱温度设定为 80 °C,并保持 3 分钟,然后以 10 °C/分钟的速率使烘箱斜升到 280 °C,并在 280 °C 保持 7 分钟。根据以下程序制备用于气相色谱分析的样品:0.1 ± 0.001 克样品,200.0 微升 ISTD 溶液(在吡啶中以体积计 1% 的癸烷)和 1.0 毫升含 1% 的 TMSCl(三甲基氯硅烷)的 BSTFA(N, O-双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺)在小瓶(vial)中在 80 °C 下加热 30 分钟,以确保完全衍生化。注入 0.5 微升的该衍生化的溶液的样品用于 GC 分析。

[0076] 对于典型的粗反应产物而言,使用 GC / MS 鉴定 26 种物质。对丙酸作为羧酸的实例而言,所需的产物是乙醇酸甲酯(MG)、乙醇酸(G1)及其低聚物(Gn, n=2-5)和 2-丙酰氧基乙酸(A3GH)及其低聚物(A3GnH, n=2-4)。被鉴定的副产物包括甲酸(A1)和一缩二甘醇酸(DG)。未反应的起始材料是游离形式的甲醛(F0)、甲二醇(F1)和聚甲二醇的形式(Fn, n=2-10)。

[0077] 气相色谱(GC)方法 2。在吡啶的存在下,样品的组分首先与 BSTFA 反应以生成相应的包括水的 TMS-衍生物,然后将所述衍生物分离并通过内标物(癸烷或十二烷)wt% 校准的 GC 方法定量。在 GC 小瓶中样品对衍生化试剂(BSTFA)和吡啶(含有内标物化合物)的体积比为 0.1 克:1 毫升:0.2 毫升,将其加热至 80 °C 保持 30 分钟以确保完全衍生化。GC 方法使用 DB-1301 毛细管柱或等同物(6% 氰丙基苯基/94% 二甲基聚硅氧烷固定相,60 米 × 0.32 毫米内径 × 1.0 微米膜厚度)、分流进样器(在 280 °C)、火焰离子化检测器(在 300 °C)、在 27 厘米/秒恒定线速度(岛津 GC 2010 或等同物)下或在 17 psig 的初始柱头压力下的氦气载气、80 °C 的初始温度保持 6 分钟、以 4 °C/min 温度斜升至 150 °C 保持 0 分钟、以 10 °C/min 温度斜升至 290 °C 持续 17.5 分钟的最终保持时间的烘箱温度程序。用 40:1 的分流比注入 1 微升的制备的样品溶液。分析物包括:MeOH、A1、水、庚烷、甲苯、G1 和高级低聚物、A5GH 和高级低聚物、DG、戊酸甲酯和 MG。

[0078] 高压液相色谱(HPLC)方法 1。样品通过用移液管将 100 微升样品移于 10 mL 容量瓶中,加入几毫升水、10 滴浓 H₃PO₄,并用水稀释至刻度制备。将样品的等分试样注入到使用在 60 °C 的 BIORAD 快速酸分析柱(100 × 7.8 毫米)的 Agilent 1100 HPLC 仪器进行分析。用在水中的 10mM 硫酸以 1 毫升/分钟的流速洗脱样品。在 UV 检测器上于 210nm 处检测到乙醇酸。外标物被用于沿顺序表中的稀释因子的校准。对于每种酸使用双水平的校准曲线(100 和 1000 ppm)将结果报告成 ppm。

[0079] 高压液相色谱(HPLC)方法 2。乙醇酸浓度通过使用 Hamilton PRP-X300 排阻柱(250 × 4.1 毫米)的 Agilent 1100 HPLC 定量地测定。在 UV 检测器上于 210nm 处检测到乙醇酸。使用两种洗脱剂,其中洗脱剂 A 是在 1% 乙腈/99% 水中的 5mM H₃PO₄,并且洗脱液 B 是在 10% 乙腈/90% 水中的 5mM H₃PO₄。使用下面的梯度:对于 15 分钟总运行时间而言 100% A 持续 2 分钟;→100% B,5 分钟;保持 3 分钟;→100% A,0.1 分钟;平衡 4.9 分钟。根据下述方法制备 HPLC 样品。粗氢羧基化反应的样品根据以下程序水解并稀释用于分析:将 200 毫克样品称入 10 毫升容量瓶中,然后加入 0.5 毫升 40% 的 NaOH。10 分钟后,加入 2mL 的水,并将该溶液再静置 10 分钟。然后用水将溶液稀释至刻度。然后在分析前将此溶液的毫

升数稀释十倍。

[0080] 高压液相色谱(HPLC)方法 3。样品在 80℃下在含水的 25% 体积 / 体积 H₂SO₄ 中进行 30 分钟酸水解后,用离子排阻色谱通过液相色谱对样品进行乙醇酸分析。使用 10 mM 磷酸流动相以及 1-20% 体积 / 体积乙腈梯度在 Hamilton PRP X300 柱上分离该分析物。洗脱组分用设定在 210nm 的 UV 检测器监测,并且基于使用外标物的校准计算它们的浓度。通过甲醛的 2,4-二硝基苯腈衍生物的液相色谱分离和其后续的通过在 360nm 处的 UV 检测测定甲醛。来自上述过程的相同的酸水解物与二硝基苯腈反应,然后在等度条件(isocratic conditions)下使用 1:1 的水:乙腈的流动相采用 Phenomenex Luna C8 柱进行分析。基于使用外标物的校准计算甲醛浓度。

[0081] 对三氟甲磺酸的 X 射线法。使用被称为 UNIQANT™(UQ) 的波长色散 X 射线荧光(WDXRF)半定量应用对反应器流出物和萃取样品进行硫分析。UQ 提供了样品的无标样 XRF 分析。针对校准标准物和样品之间以及吸收和增强效果(即元素间效果)之间的差分矩阵(matrix differences)对数据进行数学上的修正。用于硫分析的仪器条件为:线, K_a;kV, 40 ;mA,60 ;过滤器,无 ;准直器间距(mm),150 ;晶体,Ge III-C ;峰值角(2θ),110.6712 ;检测器,流量; PHD 下限,35 ; PHD 上限,70 ;准直器掩膜(mm),30 ;峰时间(s),30。通过因子 4.68 (三氟甲磺酸的分子量与硫的分子量的比值)将硫的重量分数数值转化成三氟甲磺酸重量等同值。

[0082] 实施例 1

按收到的原样使用购自 Johnson Matthey 的 20% 的 W-杂多酸(heteropoly)/二氧化硅催化剂。用加热块加热 50 毫升 Hastelloy 276C 高压釜,其中通过经由高压釜热电偶套管中的热电偶的反馈提供温度控制。经由高压调节器将纯一氧化碳气体(> 99.9%)供给至高压釜。在高压釜中加入多聚甲醛(3.12 克,0.099 摩尔)、丙酸(30.74 克,0.41 摩尔)、20% 的 W-杂多酸 / 二氧化硅催化剂(1.9 克),组装,用 200psig 氮气加压并排气。此吹扫步骤重复两次。为了从高压釜中除去氮气,用 200psig 一氧化碳吹扫所述高压釜。然后将反应器用 200psig 一氧化碳加压并在搅拌下加热至 140℃。然后将反应器加压至 1000psig 一氧化碳并通过调压罐(surge tank)保持该压力。经过 2 个小时的保持时间,将反应器冷却到室温并排气。最后将高压釜用氮气吹扫并卸载。用 GC 和 / 或 HPLC 分析反应内容物。表 2 给出了收率。

[0083] 实施例 2-7

使用在表 2 中给出的催化剂和催化剂装载量和保持时间重复实施例 1。所得到的收率也在表 2 中给出。

[0084] 对于实施例 4 和 5 而言,AMBERLYST 催化剂制备如下。采用 6 个床体积的环境温度蒸馏水上升流动洗涤树脂,历时 15 分钟。然后洗涤后的树脂在 109℃的真空烘箱中干燥并置于干燥器中,直到被需要时。

[0085] 对于实施例 6 和 7 而言,SMOPEX 101 催化剂制备如下。在 250 毫升烧杯中,将 50mL 的丙酸加入至 20g 的 SMOPEX 催化剂。将该催化剂静置 15 分钟,然后使用真空过滤进行过滤。关闭真空并使 20ml 丙酸流过该催化剂。此步骤重复三次,以确保催化剂的所有水都被洗掉。最后将固体在室内真空下干燥过夜。

[0086] 表 2. 通过强酸性固体酸催化剂催化的多聚甲醛在丙酸中的氢羧基化。

EX	催化剂	装载量 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	收率 (%)
1	20% W-杂多酸/二氧化硅	5.1	140	2	2.1
2	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5	140	2	2.6
3	SAC-13	15	140	3	82.3
4	AMBERLYST 36 (5.4 mmol/g)	5.0	140	2	71.1
5	AMBERLYST 36 (5.4 mmol/g)	5.0	140	3	75.7
6	SMOPEX 101 (4% 交联的)	5.0	140	3	61.4
7	SMOPEX 101 (12% 交联的)	5.0	140	3	69.4

[0087] 下面的实施例示出了压力、温度和水含量对使用干的 AMBERLYST 36 固体酸催化剂的多聚甲醛在丙酸中的间歇氢羧基化的影响。

[0088] 实施例 8

在 300 毫升 Hastelloy 276C 高压釜中加入多聚甲醛(15.99 克, 0.53 摩尔)、干的 AMBERLYST 36 催化剂(9.3 克)、丙酸(157.9 克, 2.13 摩尔)和甲酸(3.8 克)。然后将高压釜进行组装并用 200psig 的 N₂ 加压和排气。此吹扫步骤重复两次。用 200psig 一氧化碳吹扫高压釜以除去 N₂。用一氧化碳将反应器加压至 500psig 并在搅拌下加热到 100°C。一旦达到所需的温度, 便将反应器加压至 1500psig 一氧化碳, 并通过调压罐保持该高压釜的压力。在实验的持续时间为约 0.5、1、1.5、2、2.5 和 3 小时时取出反应的样品。当反应时间结束后, 将反应器冷却到室温并排气。用氮气吹扫高压釜并移出产物混合物。用 GC 分析样品。温度和压力、多聚甲醛、丙酸和水的重量百分比; 以及所需产物的收率和选择性列于表 3 中。甲酸的浓度从 2.2 重量%变化至 2.4 重量%。

[0089] 实施例 9-32

对于实施例 9-32 而言, 不含水地(如在实施例 8 中那样)、含水地(标称 4.58 克, 0.5 当量)、或含水地(标称 9.12 克, 1.0 当量), 其含以加入的组合物的 2.0 wt% 的量加入的甲酸。进料组成以及该反应器的温度和压力在表 3 中指出。温度和压力; 多聚甲醛、丙酸和水的重量百分比; 以及所需产物的收率和选择性列于表 3。

[0090] 表 3. 通过 AMBERLYST 36D (4.6-4.8 wt %) 催化的多聚甲醛在丙酸中的氢羧基化。

EX	压力 (psig)	温度 (°C)	进料 (wt%)			时间 (h)	所需产物的收率 (%)	选择性 (%)
			F0	A3	水			
8	1,500	100	9.0	88.8	0.0	0.5	14	53
						1.0	29	68
						1.5	43	73
						2.0	53	79
						2.5	64	85
						3.0	71	88
9	1,000	100	9.0	88.8	0.0	0.5	25	63
						1.0	42	72
						1.5	62	83
						2.0	73	99
						2.5	81	100
						3.0	86	101
10	500	100	9.0	88.8	0.0	0.5	11	100
						1.0	20	99
						1.5	27	95
						2.0	36	88
						2.5	45	84
						3.0	53	81
11	1,500	100	8.6	84.4	4.9	0.5	2	79
						1.0	2	81
						1.5	3	83
						2.0	10	80
						2.5	11	82
						3.0	12	89
12	1,000	100	8.5	84.4	4.9	0.5	7	84
						1.0	7	69
						1.5	8	69
						2.0	9	68
						2.5	10	65
						3.0	12	66
13	500	100	8.6	84.4	4.9	0.5	5	83
						1.0	5	82
						1.5	6	91
						2.0	1	80
						2.5	7	85

EX	压力 (psig)	温度 (°C)	进料 (wt%)			时间 (h)	所需产物的收率 (%)	选择性 (%)
			F0	A3	水			
14	750	100	8.6	84.4	4.9	3.0	8	71
						0.5	5	78
						1.0	6	75
						1.5	7	73
						2.0	7	70
						2.5	8	70
						3.0	9	66
15	750	100	9.0	88.8	0.0	0.5	12	95
						1.0	24	92
						1.5	28	96
						2.0	37	81
						2.5	46	87
						3.0	54	85
						16	500	100
1.0	8	93						
1.5	9	90						
2.0	10	86						
2.5	13	85						
3.0	15	82						
17	750	100	8.8	86.6	2.5			
						1.0	10	96
						1.5	13	87
						2.0	16	91
						2.5	19	83
						3.0	23	91
						18	1000	100
1.0	7	113						
1.5	7	108						
2.0	7	104						
2.5	9	101						
3.0	12	82						
19	1,500	100	8.8	86.6	2.5			
						1.0	13	79
						1.5	17	79
						2.0	20	80
						2.5	24	80
						3.0	28	80
						20	1,500	100
1.0	31	81						
1.5	44	82						
2.0	58	89						
2.5	68	90						

EX	压力 (psig)	温度 (°C)	进料 (wt%)			时间 (h)	所需产物的收率 (%)	选择性 (%)
			F0	A3	水			
21	500	100	9.0	88.8	0.0	3.0	75	92
						0.5	9	73
						1.0	12	87
						1.5	17	85
						2.0	21	81
						2.5	24	81
						3.0	28	81
22	1,500	100	8.6	84.4	4.9	0.5	4	27
						1.0	4	28
						1.5	5	28
						2.0	6	24
						2.5	6	24
						3.0	7	26
						23	500	100
1.0	6	87						
1.5	6	80						
2.0	6	80						
2.5	7	75						
3.0	8	76						
24	1000	100	8.8	86.6	2.5			
						1.0	10	82
						1.5	12	90
						2.0	13	87
						2.5	19	90
						3.0	21	90
						25	500	140
1.0	63	85						
1.5	77	99						
2.0	78	104						
2.5	78	106						
3.0	79	108						
26	1,500	140	8.6	84.4	4.9			
						1.0	48	78
						1.5	59	83
						2.0	65	90
						2.5	68	92
						3.0	69	92
						27	1,000	120
1.0	24	70						
1.5	32	70						
2.0	39	86						
2.5	48	87						

EX	压力 (psig)	温度 (°C)	进料 (wt%)			时间 (h)	所需产物的收率 (%)	选择性 (%)
			F0	A3	水			
28	500	140	8.6	84.4	4.9	3.0	52	89
						0.5	20	63
						1.0	32	65
						1.5	40	69
						2.0	54	76
						2.5	48	79
						3.0	52	82
29	1,500	140	9.0	88.8	0.0	0.5	67	97
						1.0	82	100
						1.5	75	102
						2.0	84	107
						2.5	84	108
						3.0	84	108
30	2,000	140	9.0	88.9	0.0	0.5	78	97
						1.0	83	100
						1.5	84	102
						2.0	85	103
						2.5	86	104
						3.0	87	104
31	2,000	140	8.6	84.5	4.9	0.5	38	77
						1.0	61	84
						1.5	71	87
						2.0	76	89
						2.5	77	90
						3.0	79	91
32	2,000	140	8.8	86.6	2.5	0.5	60	86
						1.0	72	91
						1.5	78	93
						2.0	80	94
						2.5	79	95
						3.0	80	95

[0091] 下面的实施例表明在乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸和己酸中使用三氟甲磺酸催化剂的多聚甲醛的氢羧基化。

[0092] 实施例 33

100mL 铅高压下的高压釜装有叶轮、气体导入管、样品管和热电偶套管。用加热块加热高压釜，其中通过经由高压釜热电偶套管中的热电偶的反馈提供温度控制。通过高压调节器将纯一氧化碳气体 (> 99.9%) 进料至高压釜。将三氟甲磺酸 (0.562 克, 3.7 毫摩尔)、乙酸 (30.03 克, 0.5 摩尔) 和多聚甲醛 (3.94 克, 0.125 摩尔) 加入到该高压釜中并密封。将高压釜固定至支座并用一氧化碳吹扫该系统并将其加压至 250psig 一氧化碳。在以 1000rpm 搅拌的同时将高压釜内的温度升至 140°C。一旦达到 140°C，便将高压釜内的压力提高至 1,000 psig 一氧化碳。一旦达到温度和压力，取出样品，“时间 0”。将该压力和温度保持 4 小时。在约 15、30、45、60、90、120、180 和 240 分钟时取出随后的反应样品，并用 HPLC 进行

分析。就乙醇酸的收率和选择性而言的结果列于表 4 中。

[0093] 实施例 34

除了用丙酸(37.04 克,0.5 摩尔)代替乙酸加入到高压釜中之外,重复实施例 33。结果列于表 4 中。

[0094] 实施例 35

除了用正丁酸(44.06 克,0.5 摩尔)代替乙酸加入到高压釜中之外,重复实施例 33。结果列于表 4 中。

[0095] 实施例 36

除了用异丁酸(44.06 克,0.5 摩尔)代替乙酸加入到高压釜中之外,重复实施例 33。结果列于表 4 中。

[0096] 实施例 37

除了用戊酸(51.07 克,0.5 摩尔)代替乙酸加入到高压釜中之外,重复实施例 33。结果列于表 4 中。

[0097] 实施例 38

除了用己酸(58.08 克,0.5 摩尔)代替乙酸加入到高压釜中之外,重复实施例 33。结果列于表 4 中。

[0098] 表 4. 通过三氟甲磺酸催化的多聚甲醛在羧酸中的氢羧基化。

EX	羧酸	时间 (h)	收率 (%)	选择性 (%)
33	乙酸	0	14.1	79.2
		0.3	45.9	92.0
		0.5	84.1	93.5
		0.8	92.8	96.5
		1.0	97.2	95.8
		1.3	96.5	95.8
		1.8	98.9	97.1
		3.0	98.3	99.4
		4.0	99.9	98.2
34	丙酸	0	7.5	45.1
		0.3	28.1	74.6
		0.5	59.9	87.1
		0.8	74.1	89.7
		1.0	76.4	90.6
		1.5	81.9	92.4
		2.4	85.9	94.0
		2.8	84.9	94.8
		4.0	83.4	94.2
35	正丁酸	0	10.2	74.9
		0.3	40.8	87.1
		0.5	70.0	94.2
		0.8	90.8	97.5
		1.0	89.9	97.2
		1.3	97.3	97.9
		1.8	101.1	97.6
		3.0	104.4	98.3
		4.0	104.1	98.2
36	异丁酸	0	9.8	67.6
		0.3	21.7	78.8
		0.5	40.1	82.6

EX	羧酸	时间 (h)	收率 (%)	选择性 (%)
		0.8	46.9	84.7
		1.0	52.7	86.8
		1.5	57.8	88.5
		2.4	67.0	92.5
		2.8	66.8	92.3
		4.0	65.6	93.3
37	戊酸	0	9.5	64.5
		0.3	28.4	72.6
		0.5	55.0	87.2
		0.8	69.1	92.2
		1.0	82.9	100.0
		1.3	94.4	99.5
		1.8	96.0	100.0
		3.0	99.3	98.5
		4.0	100.8	100.0
38	己酸	0	7.9	42.2
		0.3	20.9	55.0
		0.5	41.7	71.4
		0.8	54.5	77.5
		1.0	65.0	83.3
		1.3	73.9	87.9
		1.8	77.9	92.9
		3.0	81.8	94.2
		4.0	84.5	97.2

[0099] 对于所有的萃取实施例而言,组分 A 的分配系数定义如下:

$$P(A) = \frac{\text{在疏水相中的A的重量}\%}{\text{在亲水相中的A的重量}\%}$$

组分 A 和组分 B 之间的萃取选择性定义为:

$$S(AB) = P(A) / P(B)。$$

[0100] 实施例 39

第一标准含水乙酸-乙醇酸溶液通过将乙醇酸、水和乙酸混合制备。将 15 克的该第一标准溶液与 15 克的每一种在表 5 中列出的非极性溶剂一起加入到单独的玻璃小瓶中。制备第二标准含水丙酸-乙醇酸溶液并且将 15 克的该第二标准溶液与 15 克的每一种在表 5 中列出的非极性溶剂一起加入到单独的玻璃小瓶中。将每个小瓶中的内容物剧烈混合并静置,分离成两个清澈的相。所有实验均在室温下进行。用 GC 分析各相以测定乙酸、丙酸、乙醇酸的组成。这些分析的结果用于计算分配系数和萃取选择性。结果总结在表 5 中。丙酸的分配系数和选择性高于乙酸的相应值,因而示出了使用丙酸代替乙酸作为羧基化溶剂/反应物的值。

[0101] 表 5. 含乙酸的混合物和含丙酸的混合物的萃取组成、分配系数和选择性。

Ex.	溶剂	酸	酸 (g)	乙醇酸 (g)	水 (g)	溶剂 (g)	P (酸)	P (乙醇酸)	S (酸/乙醇酸)
39a	甲苯	乙酸	3.6	2.4	9	15	0.08	<0.001	>80
39b	庚烷	乙酸	3.6	2.4	9	15	0.02	<0.001	>20
39c	丙酸甲酯	乙酸	3.6	2.4	9	15	0.80	0.14	6
39d	MTBE	乙酸	3.6	2.4	9	15	1.00	0.07	14
39e	甲苯	丙酸	3.6	2.4	9	15	0.70	<0.001	>70
39f	庚烷	丙酸	3.6	2.4	9	15	0.10	<0.011	>10
39g	丙酸甲酯	丙酸	3.6	2.4	9	15	2.50	0.16	16
39h	MTBE	丙酸	3.6	2.4	9	15	3.40	0.09	38

[0102] 实施例 40-50

这些实施例示出了正戊酸、正丁酸(nHOBu)、异丁酸(iHOBu)和丙酸(HOPr)从高度浓缩的含水乙醇酸中的选择性萃取分离。制备含水的乙醇酸-水-羧酸混合物并将其与如表6中列出的量的每一种疏水性溶剂一起加入到单独的玻璃小瓶中。将每个小瓶中的内容物剧烈混合并静置,分离成两个清澈的相。所有实验均在室温下进行。用GC分析各相,以确定羧酸和乙醇酸的组成。这些分析的结果用于计算分配系数和选择性。结果总结于表6中。

[0103] 表 6. 萃取组成、分配系数和选择性。

Ex.	溶剂	酸	酸 (g)	乙醇酸 (g)	水 (g)	溶剂 (g)	P (酸)	P (乙醇酸)	S (酸/乙醇酸)
40	甲苯	正丁酸	10	8	2	10	5.2	0.035	148.8
41	MTBE	正丁酸	10	8	12	15	7.4	0.189	39.4
42	庚烷	正丁酸	10	8	2	10	3.4	0.015	220.4
43	甲苯	异丁酸	10	8	2	10	7.4	0.027	271.6
44	MTBE	异丁酸	10	8	11	15	8.3	0.176	46.9
45	庚烷	异丁酸	10	8	2	10	6.7	0.011	626.6
46	甲苯	丙酸	10	8	2	10	1.9	0.056	34.5
47	MTBE	丙酸	10	8	12	15	2.2	0.341	6.6
48	MIBK	丙酸	10	8	12	15	2.0	0.303	6.6
49	庚烷	正戊酸	8	6	2	4	8.2	0.0001	5,672.1
50	甲苯	正戊酸	8	6	2	4	13.5	0.030	446.6

[0104] 实施例 51-58

这些实施例示出了乙醇酸含量对从乙醇酸萃取分离出正戊酸的影响。制备含水的乙醇酸-水-正戊酸混合物并将其与如在表7中列出的量的甲苯或庚烷一起加入到单独的玻璃小瓶中。将每个小瓶中的内容物剧烈混合并静置,分离成两个清澈的相。所有实验均在室温下进行。用GC分析各相,以确定正戊酸和乙醇酸组分。这些分析的结果被用来计算如表7中所示的分配系数和选择性。

[0105] 表 7. 萃取组成、分配系数和选择性。

Ex.	溶剂	wt.% 乙醇酸	酸 (g)	乙醇酸 (g)	水 (g)	溶剂 (g)	P (酸)	P (乙醇酸)	S (酸/乙醇酸)
51	甲苯	75	8	5.99	2.00	4.00	329	0.44	748.2
52	甲苯	50	8.00	4.01	4.01	4.02	636	0.31	2,041.3
53	甲苯	25	7.98	2.01	6.02	3.99	763	0.18	4,183.8
54	甲苯	0	7.97	0.00	8.15	4.03	1,319	NA	NA
55	庚烷	75	8.09	6.06	2.02	4.04	8.0	0.006	1,419.3
56	庚烷	50	8.02	4.05	4.05	4.01	12.4	0.006	2,099.0
57	庚烷	25	8.11	2.01	6.04	4.04	15.0	0.004	3,767.9
58	庚烷	0	8.03	0.00	8.02	4.19	18.9	NA	NA

[0106] 实施例 59-62

这些实施例示出了乙醇酸含量对从三氟甲磺酸和乙醇酸萃取分离出戊酸的影响。制备含水的乙醇酸-水-三氟甲磺酸混合物并将其与如表 8 中列出的量的甲苯和戊酸一起加入到单独的玻璃小瓶。将每个小瓶中的内容物剧烈混合并静置,分离成两个清澈的相。所有实验均在 50°C 的温度下进行。用 GC 和 X 射线分析各相以确定戊酸、三氟甲磺酸和乙醇酸组分。这些分析的结果用于计算如表 8 所示的分配系数和选择性。

[0107] 表 8. 甲苯中的戊酸、三氟甲磺酸和乙醇酸的萃取组成、分配系数和选择性。

Ex.	酸 (g)	乙醇酸 (g)	水 (g)	溶剂 (g)	三氟甲 磺酸(g)	P (酸)	P (乙醇酸)	P (三氟 甲磺酸)	S (酸/乙醇酸)	S (酸/ 三氟甲磺酸)
59	1.07	0.00	9.72	9.00	0.30	13.7	NA	0.0002	NA	57,499
60	4.00	0.00	7.77	7.99	0.24	38.0	NA	0.001	NA	38,376
61	1.02	7.79	1.95	9.02	0.30	2.0	0.001	0.0001	1,388.1	20,302
62	4.03	6.23	1.56	8.03	0.24	4.2	0.031	0.0012	136.6	3,414

[0108] 实施例 63

通过每摩尔乙醇酸混合 1.45 摩尔戊酸来制备富含乙醇酸和戊酸的酯的溶液。将此混合物在真空下回流加热,从而每克乙醇酸进料除去约 0.2 克的水,每摩尔乙醇酸(即大部分 A5GH)得到 0.84 摩尔酯键的平均低聚合度。这个 A5GH 来源被用于实施例 63 及实施例 64 中。

[0109] 通过上述 A5GH 来源与三氟甲磺酸和庚烷混合生产进料,以得到表 9 列出的进料组成。本实施例示出了采用含有 20% 的含水乙醇酸的亲水性溶剂对含乙醇酸和戊酸的酯、三氟甲磺酸和庚烷的进料的模拟连续萃取,以从 A5GH 中分离出三氟甲磺酸。对该进料混合物进行级联的一系列 24 个错流式间歇萃取,以模拟六级的连续逆流萃取过程,将该进料混合物(20.0 g)引入第 6 级(从顶部)上,并将含水的乙醇酸溶剂(8.0 g)引入第 1 级(萃取器的顶部)上。多周期、级联形式的 24 个萃取(其中一个进料混合物装载料(charge)被加入到该级联的第一周期,而且多个亲水性溶剂装载料被引入到该级联的每个周期中,而且将萃余液组分和萃取液组分引入到下一级联的周期)导致在最后一个周期上产生一系列条件,该条件已显示出非常接近于连续的、分级的逆流分级萃取器的平衡组成分布。对于这项工作而言,发现三个周期足以逐渐地接近连续萃取平衡条件。本文所用的模拟逆流萃取技术是本领域技术人员公知的那些,并且详细的内容在 Treybal (“Liquid Extraction”, 第二版, McGraw-Hill Book Company, New York, NY, 1963, 第 349-366 页)中列出。该进料含有 10 重量%的疏水性溶剂。亲水性溶剂(含水乙醇酸)对进料(包括庚烷)的重量比为 0.4:1.0。该实验在室温下进行。对最后的模拟萃余液(19.24 克-顶部产物)流和萃取液(8.58 克-底

部产物)流进行 GC 和 X-射线分析,以确定产物的组成。结果列于表 9 中,其中所有百分比以重量%表示。对萃取液的百分比回收率基于在至萃取器的所有输入中的每种组分的量。各组分的百分比统计等于以百分数表示的总输出 / 总输入。

[0110] 表 9. 模拟的萃取结果。

	含水的 G1 溶剂 (%)	进料 (%)	萃取液 (%)	萃余液 (%)	% 统计	对萃取液的回收率 (%)
水	80.0	2.1	59.9	7.4	97	78.2
庚烷	0.0	10.0	0.3	10.1	99	1.2
A5	0.0	46.5	13.1	45.1	106	11.4
G1	20.0	3.5	14.1	5.6	100	52.4
A5GH	0.0	29.0	5.6	27.1	99	8.4
G2	0.0	1.1	1.0	0.1	48	86.5
A5G2H	0.0	4.2	0.2	3.5	81	2.6
三氟甲磺酸	0.0	2.0	4.6	0.0	100	99.2
其他	0.0	1.7	1.2	1.2	90	32.3

[0111] 实施例 64

使用通过上述 A5GH 来源与三氟甲磺酸混合产生的进料重复实施例 63,以得到表 10 中列出的进料组成,在第 3 级(从顶部)上引入所述进料(20.0 克),在第 6 级(从顶部)上引入疏水性溶剂(10.0 克)、甲苯,并且在第 1 级(从顶部)上引入亲水性溶剂或清洗用水(water wash)(8.0 g)。对最后的模拟萃余液(11.4 克 - 疏水性产物)流和萃取液(26.6 克 - 亲水性产物)流进行 GC 和 X-射线分析,以确定产物的组成。结果示于表 10 中。

[0112] 表 10. 模拟的萃取结果。

	进料	亲水性溶剂 (%)	疏水性溶剂 (%)	亲水性产物 (%)	疏水性产物 (%)	对萃取液的回收率(%)
甲苯	0.00		100.0	0.23	37.32	0.26
水	1.26	100.0		69.53	8.37	78.07
三氟甲磺酸	2.20			3.83	<0.001	>99.94
G1	5.47			25.22	0.43	96.16
A5	39.16			0.72	23.51	1.30
A5GH	50.58			0.06	29.86	0.09
其他	1.33			0.41	0.51	未测定
总共	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0%	

[0113] 实施例 65

实施例 65 示出了从衍生自甲醛的氢羧基化的乙醇酸和戊酸的酯进料流中回收三氟甲磺酸的连续萃取演示,所述氢羧基化使用了含有 70 wt%的 G1、30 wt%的水的亲水性溶剂和包含 100 wt%的甲苯的疏水性溶剂。在 Karr 塔中进行此萃取,所述塔包括 4 个堆叠在彼此顶部上的带夹套的玻璃塔部分(内径 15.9 毫米,每个长度 501 毫米)。带夹套的玻璃分离部分(内径 25.4 毫米,长度 200 毫米)被连接至四个萃取器部分的顶部和底部。用 Teflon O 形环垫圈(25 毫米厚)将所述四个塔部分和两个分离部分(disengagement sections)连接在一起,用螺栓法兰固定在一起,形成塔体。进料端口被装配到每个 Teflon O 形环中,以允许进料位置的改变。得到的塔的总高度为大约 2.6 米。独立地温度控制的加热浴被连接到每个分离区的夹套,而且一个浴被连接到组合的 4 个塔部分以维持所需的萃取温度梯度。

[0114] 通过装配有 77 个 Teflon 板的直径为 3.2 毫米的 Hastelloy 276C 叶轮轴提供在塔中的搅拌,在塔部分中每个板具有八个间隔 25 毫米的径向矩形花瓣(以提供用于液体流动路径的间隙)。在萃取器的顶部,叶轮轴被连接到装配有同心齿轮的电动机,以将旋转运动转化成往复运动。搅拌器的冲程长度(即垂直运动的范围)为 19 毫米,每分钟从 200 变化至 350 冲程。

[0115] 根据所选择的连续相,通过可视观察和对底流输出泵(take-off pump)的手动操作使液-液相界面保持在顶部或底部分离部分(如果较不稠密的相是连续的,则在顶部;如果较稠密的相是连续的,则在底部)。

[0116] 最多达三股的进料可以经由活塞泵从容积为 4 升、2 升和 2 升的独立地控制温度的带夹套的玻璃容器中供应到塔,同时将底流(更稠密的)产物和塔顶溢流(较不稠密的)产物收集在 2 升的玻璃容器中。被收集的塔顶产物依靠重力从上部的分离部分溢流,而塔底产物流动通过可变速率的活塞泵来控制。

[0117] 将从塔顶到塔底的进料位置指定为如下:

F1:顶部分离部分和第 1 级塔部分之间的进料位置

F1:第 3 塔部分和第 4 塔部分之间的进料位置

F3:第 4 塔部分和底部分离部分之间的进料位置

所述塔连续运转五小时。进料是在下面讨论的实施例 137 和实施例 138 中产生的合并的粗氢羧基化反应器产物。将所述粗氢羧基化反应器产物送入进料位置 F2,将亲水性溶剂(70%的乙醇酸和 30 wt%的水)送入 F1,并疏水性溶剂送入 F3。基于质量的亲水性溶剂对进料的比值保持在 0.124-1,而且疏水性溶剂对戊酸酯-三氟甲磺酸进料的质量比值保持在 0.59。这些条件导致大于 99.0%的三氟甲磺酸被回收在极性萃取液(含水萃取液)中。该萃取的结果列于下面的表 11 中。所有值都是以重量百分比计。

[0118] 三氟甲磺酸以 99% 的比率被回收在亲水性产物流(萃取液)。戊酸酯-三氟甲磺酸进料和亲水性溶剂中的全部 G1 部分的大约 21.2% 被回收至疏水性萃余液相,但减去进入亲水性溶剂中的 G1,在戊酸酯-三氟甲磺酸进料中的 G1 部分的回收率上升到 68.3%。此外,由于得到实施例 137 和实施例 138 的粗氢羧基化产物的被供至氢羧基化反应的起始进料包含 G1,所以该萃取实际上导致了在实施例 137 和实施例 138 的反应中产生的新的 G1 部分基本上完全被回收。因此,这种萃取能够从戊酸酯-乙醇酸酯中充分地分离出三氟甲磺酸并产生适合于再循环到氢羧基化的浓三氟甲磺酸-乙醇酸流。

[0119] 表 11. Karr 塔连续萃取

	进料	亲水性溶剂	疏水性溶剂	亲水性 萃取液	疏水性萃余液	质量守恒	对萃取液 的回收率
三氯甲磺酸	2.93			7.74	0.023	100.4	99.0%
G1	13.30	70		46.40	3.50	100.9	78.8%
DGA	5.40			13.30	1	117.5	78.8%
A5	37			6.80	25.50	99.5	7.0%
A5GH	26			6.30	17.50	99.5	9.2%
A5G2H	7			1.40	5.07	104.8	7.2%
A5G3H	2			0.40	1.26	92.1	8.2%
其他	1.47			7.36	0.06	193.6	97.3%
水	4.90	30%		10.30	3.55	100.3	44.8%
甲苯			100%	3.60	42.54	99.0	2.3%
总共	100.0	100.0	100%	100.0	100.0	100.3	
流速、 g/min	10.5	1.3	6.2	3.95	14.1		

[0120] 下面的实施例示出了通过强酸性固体酸催化剂催化的 MDA 在乙酸中的氢羧基化或通过强酸性固体酸催化剂催化的 MDP 在丙酸中的氢羧基化。

[0121] 实施例 66

在下列实施例使用的 MDA (二乙酸亚甲酯) 或 MDP (二丙酸亚甲酯) 通过多聚甲醛和乙酸酐或丙酸酐在少量硫酸的存在下的回流混合物制备。气相色谱法在该反应之后。一旦完成该反应, 便将乙酸钠 (NaOAc) 或丙酸盐加入到该混合物中以中和硫酸。将混合物蒸馏, 得到纯度为 99% 的二羧酸亚甲酯。下面的二乙酸亚甲酯程序是示例性的: 5 升圆底烧瓶装配有冷凝器、热电偶套管、顶置式搅拌器、惰性气体鼓泡器和加热套。向该烧瓶中加入 885 克多聚甲醛, 随后加入 3, 324 毫升的乙酸酐。然后将混合物在室温下搅拌, 加入 12 毫升浓硫酸。用放热曲线 (exotherm) 将该溶液加热至约 80°C, 然后将加热套打开。将混合物保持回流近 10 小时, 并定期取样, 以通过气相色谱法检查完成情况。一旦完成, 便将 35 克 NaOAc 加入到混合物中以中和硫酸。然后将混合物与 NaOAc 一起转移至另一个烧瓶中并蒸馏出纯的 MDA。

[0122] 实施例 67

50 毫升 Hastelloy 276C 高压下的高压釜装配有叶轮、气体导入管、样品管和热电偶套管。用加热块加热高压釜, 其中通过经由高压釜热电偶套管中的热电偶的反馈提供温度控制。通过高压调节器将纯一氧化碳气体 (> 99.9%) 进料至高压釜。在高压釜中加入 20% 的 W- 杂多酸 / 二氧化硅催化剂 (1.48 克) 丙酸 (12.28 克, 0.16 摩尔) 和 MDP (14.1 克, 0.08 摩尔) 和水 (1.4 克, 0.08 摩尔) 并密封。将高压釜固定至支架, 用 200psig 氮气对该系统加压并排气。此吹扫步骤重复两次。然后用一氧化碳吹扫高压釜并加压至 200psig 一氧化碳。将高压釜内的温度升至 140°C。一旦达到 140°C, 便将高压釜内的压力提高至 1,000 psig 一氧化碳。将反应在这些条件下保持 2 小时, 然后冷却到室温并排气。最后用氮气吹扫高压釜并卸载。用 GC 分析反应内容物。结果示于表 12 中。

[0123] 实施例 68-83.

在 1000 psig 一氧化碳的反应压力下使用 MDP / 丙酸或 MDA / 乙酸和水以 1 当量的 MDA (MDP)、2 当量乙酸 (丙酸)、1 当量水的目标当量重复实施例 67 的过程。采用表 12 中所示的

固体催化剂和相应的装载量、在表 12 所示的温度下并保持表 12 所示的时间进行该实施例。计算的收率也示于表 12 中。

[0124] 表 12 通过强酸性固体酸催化剂催化的二乙酸亚甲酯(MDA) 或二丙酸亚甲酯(MDP) 的氢羧基化。

EX		催化剂	装载量 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	收率 (%)
67	MDP	20% W-杂多酸/二氧化硅	5	140	2	6.5
68	MDP	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5	140	2	2.0
69	MDA	K10	5	140	2	3.8
70	MDA	AMBERLYST 70	5	140	2	18.8
71	MDA	SAC-13	9	140	1	47.8
72	MDA	SAC-13	9	160	1	69.8
73	MDA	SAC-13	9	180	1	78.8
74	MDA	Nafion NR50	5	140	2	69.4
75	MDA	SAC-13	15	160	1	98.6
76	MDA	聚合物-键合的 pTSA	5	140	2	66
77	MDA	AMBERLYST 36	5	140	2	77
78	MDA	SMOPEX (4% 交联)	5	140	3	65
79	MDA	SMOPEX (8% 交联)	5	160	2	70
80	MDA	SMOPEX (12% 交联)	5	180	2	66
81	MDP	AMBERLYST 36	5	140	2	86
82	MDP	SAC-13	10	140	2	76
83	MDP	SMOPEX (4% 交联)	5	140	2	68

[0125] 实施例 84

50 毫升 Hastelloy 276C 高压下的高压釜装配有叶轮、气体导入管、样品管和热电偶套管。用加热块加热高压釜，其中通过经由高压釜热电偶套管中的热电偶的反馈提供温度控制。通过高压调节器将纯一氧化碳气体 (> 99.9%) 进料至高压釜。在高压釜中加入 AMBERLYST36 D 型催化剂 (1.43 克)、丙酸 (12.3 克, 0.166 摩尔)、MDP (14.1 克, 0.088 摩尔) 和水 (1.5 克, 0.083 摩尔) 并密封。将高压釜固定至支架，用 200psig 氮气对系统加压并排气。此吹扫步骤重复两次。然后用一氧化碳吹扫高压釜并加压至 500psig 一氧化碳。将高压釜内的温度升至 140°C。一旦达到 140°C，便将高压釜内的压力提高至 1,000 psig 一氧化碳。将反应在这些条件下保持 2 小时，然后冷却到室温并排气。最后用氮气吹扫高压釜并卸载。用 GC 分析反应内容物。其结果示于表 13。

[0126] 实施例 85-91

采用表 13 给出的催化剂和催化剂装载量和丙酸和水的量重复实施例 84。每个反应在 1000psig 一氧化碳和表 13 所示的温度下进行并保持表 13 所示的时间。表 13 还给出了所需产物的收率和选择性。

[0127] 表 13 MDP 的氢羧基化

Ex	催化剂	装载量 (wt%)	A3 (eq)	水 (eq)	温度 (°C)	时间 (h)	收率 (%)	选择性 (%)
84	AMBERLYST 36 D	5	2.0	1.0	140	2	96	96
85	AMBERLYST 36 D	8	0.14	1.1	140	2	89	94
86	AMBERLYST 36 D	5	2.1	1	140	2	86	96
87	AMBERLYST 36 D	5	1.1	1	140	2	78	95
88	AMBERLYST 36 D	5	0.15	1	140	2	72	94
89	AMBERLYST 36 D	5	2	0.05	140	2	2	28
90	AMBERLYST 36 D	5	2	0.05	90	2	3	5
91	AMBERLYST 36 D	5	2	0.5	140	2	16	66

[0128] 以下实施例示出了通过不同的强酸性均相催化剂催化的 MDA 在乙酸中的氢羧基化。MDA 如上述实施例 66 所述的那样制备。

[0129] 实施例 92

向装配有液体取样环路和高压加料漏斗的 Hastelloy 276C 300mL 的高压釜中加入乙酸(60.05 克, 1.0 摩尔)、水(9.0 克, 0.5 摩尔)和三氟甲磺酸催化剂(0.375 克, 2.5 毫摩尔)。用加热块加热高压釜, 其中通过经由高压釜热电偶套管中的热电偶的反馈提供温度控制。通过高压调节器将纯一氧化碳气体(> 99.9%)进料至高压釜。将 MDA(66.26 克, 0.5 摩尔)加入到加料漏斗(吹气箱)。密封高压釜, 充入 CO, 并在 100psig 一氧化碳下加热至 140°C。含有 MDA 的加料漏斗加热至 100°C。一旦在高压釜中达到 140°C, 便通过对加料漏斗加压将 MDA 加入到高压釜中。一旦完成添加液体后, 便立即从高压釜中移出样品(时间零), 并将压力调节至 1000psig CO。使用纯的一氧化碳将温度和压力保持 4 小时的反应时间。在 15 分钟、30 分钟、45 分钟、60 分钟、120 分钟、180 分钟和 240 分钟时从高压釜中移出样品。用 GC 和 HPLC 分析样品。最终的转化率和选择性列于表 14。

[0130] 实施例 93-96

除了如表 14 给出的酸催化剂和量之外, 重复实施例 92。在每种情况下使用 2.5 毫摩尔的酸催化剂。最终的 MDA 转化率和选择性在表 14 中给出。

[0131] 表 14. 采用均相强酸催化剂的在乙酸中的 MDA 的氢羧基化。

Ex.	催化剂	催化剂装载量 (g)	MDA 转化率	MDA 选择性
92	三氟甲磺酸	0.375	99	96
93	四氟乙磺酸	0.455	96	96
94	双(三氟甲烷)磺酰胺	0.70	99	95
95	九氟丁磺酸	0.75	99	95
96	硫酸	0.256	81	53

[0132] 下列实施例示出了进料水含量、温度、压力和催化剂水平对采用戊酸和乙醇酸作为溶剂/反应物和三氟甲磺酸作为催化剂的三噁烷或多聚甲醛的氢羧基化的影响。

[0133] 实施例 97

使用含 Hastelloy 276C 高压釜(125 毫升标称容量)和相关的进料和产物存储设备的反应器系统实施连续的氢羧基化。该高压下的高压釜装配有中轴 Rushton 涡轮桨叶轮(用于引入和分散气体)、挡板、热电偶、气体导入管和吸管(sip tube)以保持液面在大约 90

毫升,以为产物流出物提供出口。该高压釜用加热带电加热,其中通过经由高压釜热电偶套管中的 K 型热电偶的反馈提供温度控制。

[0134] 通过高压流量控制器将纯一氧化碳气体(> 99.9%)进料到高压釜。该气体经由叶轮轴承中的凹槽(groves)进入高压釜的主体。尾气流速通过干泡式流量计监测。通过被连接至搅拌的供料容器的双管 500 毫升高精度注射泵将两股液体进料的流速控制到 0.001 毫升/分钟的精确度。

[0135] 反应器的流出物流过加热的 Hastelloy 管、自动压力控制阀(研究控制阀),并进入 1.0L 的可加热的 Hastelloy 收集容器中。流出物的收集容器装配有冷却蛇管冷凝器。流出物罐的气体出口被连接到一个手动背压调节器,以保持 40-100 psig 下的容器压力。温度、压力和其他相关的系统参数通过分布式控制系统自动记录。

[0136] 将具有表 15 中给出的组成的进料 1 (0.4 克/分钟)和进料 2 (0.39 克/分钟)进料到反应器。以如表 16 中指出的 998 SCCM 的速率进料一氧化碳。在 1500 psig 的压力和 170°C 的温度下以 85 分钟的停留时间进行该反应。表 16 也给出了进料摩尔比和甲醛的来源。对于实施例 107 而言所述来源是三噁烷。

[0137] 通过 HPLC 分析该氢羧基化反应的样品。转化率、时空收率和反应的甲醛对终产物的选择性总结于表 17 中。对转化率和收率的计算而言,减去任何进料的乙醇酸。甲醇作为游离的甲醇、乙醇酸甲酯和戊酸甲酯存在,并通过分析方法被转化为游离的甲醇、乙醇酸和戊酸。

[0138] 实施例 98-143

采用表 15 中给出的液体进料、表 16 中给出的一氧化碳流速、甲醛的来源、供料摩尔比、压力、温度、停留时间,重复实施例 97。转化率、时空收率和反应的甲醛对终产物的选择性总结在表 17 中。

[0139] 表 15. 进料 1 和进料 2: 速率和组成

Ex #	进料 1 g/min	进料 1, 质量%					三氧 甲磺酸	进料 2 g/min	进料 2, 质量 %	
		F0	A5	G1	水	A5			三氧甲磺酸	
97	0.40	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
98	0.39	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
99	0.39	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
100	0.39	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
101	0.39	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
102	0.39	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
103	0.39	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
104	0.61	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.62	100.00	0.00	
105	0.61	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.62	100.00	0.00	
106	0.39	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.39	100.00	0.00	
107	0.61	21.1	71.9	0.0	3.8	3.2	0.62	100.00	0.00	
108	0.39	21.8	74.2	0.0	3.9	0.0	0.39	95.78	4.22	
109	0.39	21.8	74.2	0.0	3.9	0.0	0.39	95.78	4.22	

Ex #	进料 1 g/min	进料 1, 质量%					三氟 甲磺酸	进料2 g/min	进料2, 质量 %	
		F0	A5	G1	水	A5			三氟甲磺酸	
110	0.39	21.8	74.2	0.0	3.9	0.0	0.39	95.78	4.22	
111	0.39	21.8	74.2	0.0	3.9	0.0	0.39	95.78	4.22	
112	0.39	21.8	74.2	0.0	3.9	0.0	0.39	95.78	4.22	
113	0.64	26.8	68.4	0.0	4.8	0.0	0.17	85.01	14.99	
114	0.64	26.8	68.4	0.0	4.8	0.0	0.17	85.01	14.99	
115	0.64	26.8	68.4	0.0	4.8	0.0	0.17	85.01	14.99	
116	0.64	26.8	68.4	0.0	4.8	0.0	0.17	85.01	14.99	
117	0.64	26.8	68.4	0.0	4.8	0.0	0.17	85.01	14.99	
118	0.68	23.7	0.0	60.0	9.9	6.4	0.36	100.00	0.00	
119	0.68	23.7	0.0	60.0	9.9	6.4	0.36	100.00	0.00	
120	0.68	23.7	0.0	60.0	9.9	6.4	0.36	100.00	0.00	
121	0.68	23.7	0.0	60.0	9.9	6.4	0.32	100.00	0.00	
122	0.68	23.7	0.0	60.0	9.9	6.4	0.36	100.00	0.00	
123	0.68	23.7	0.0	60.0	9.9	6.4	0.36	100.00	0.00	
124	0.43	34.0	0.0	51.7	14.3	0.0	0.52	92.93	7.07	
125	0.43	34.0	0.0	51.7	14.3	0.0	0.52	92.93	7.07	
126	0.43	34.0	0.0	51.7	14.3	0.0	0.52	92.93	7.07	
127	0.43	34.0	0.0	51.7	14.3	0.0	0.52	92.93	7.07	
128	0.43	34.0	0.0	51.7	14.3	0.0	0.52	92.93	7.07	
129	0.43	34.0	0.0	51.7	14.3	0.0	0.52	92.93	7.07	
130	0.43	34.0	0.0	51.7	14.3	0.0	0.52	92.93	7.07	
131	0.65	25.1	0.0	63.6	4.5	6.8	0.38	100.00	0.00	
132	0.65	25.1	0.0	63.6	4.5	6.8	0.38	100.00	0.00	
133	0.65	25.1	0.0	63.6	4.5	6.8	0.38	100.00	0.00	
134	0.65	25.1	0.0	63.6	4.5	6.8	0.38	100.00	0.00	
135	0.65	25.1	0.0	63.6	4.5	6.8	0.38	100.00	0.00	
136	0.65	25.1	0.0	63.6	4.5	6.8	0.38	100.00	0.00	
137	0.47	32.5	0.0	61.7	5.8	0.0	0.54	92.61	7.39	
138	0.47	32.5	0.0	61.7	5.8	0.0	0.54	92.61	7.39	
139	0.47	32.5	0.0	61.7	5.8	0.0	0.54	92.61	7.39	
140	0.47	32.5	0.0	61.7	5.8	0.0	0.54	92.61	7.39	
141	0.47	32.5	0.0	61.7	5.8	0.0	0.54	92.61	7.39	
142	0.47	32.5	0.0	61.7	5.8	0.0	0.54	92.61	7.39	
143	0.47	32.5	0.0	61.7	5.8	0.0	0.54	92.61	7.39%	

[0140] 表 16. 整体的进料摩尔比和反应条件

Ex	CO 流速 SCCM	FO 类型	进料摩尔比					压力 Psig	温度 ℃	停留 时间 min
			HFR	AS	G1	水	三氟甲磺酸			
97	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.3	0.030	1500	170	85
98	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.3	0.030	1001	170	87
99	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.3	0.030	1498	160	87
100	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	1501	150	87
101	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	747	160	87
102	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	997	160	87
103	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	1500	170	87
104	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	749	150	55
105	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	750	140	55
106	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	753	170	87
107	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	751	150	55
108	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	1501	143	87
109	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	1495	160	87
110	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	1498	170	87
111	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	1500	170	87
112	998.0	三噻烷	1.0	2.0	0.0	0.30	0.030	1499	170	87
113	998.0	三噻烷	1.0	1.0	0.0	0.30	0.030	1498	170	87
114	998.0	三噻烷	1.0	1.0	0.0	0.30	0.030	1003	170	87
115	998.0	三噻烷	1.0	1.0	0.0	0.30	0.030	499	170	87
116	998.0	三噻烷	1.0	1.0	0.0	0.30	0.030	999	160	87
117	998.0	三噻烷	1.0	1.0	0.0	0.30	0.030	506	165	87
118	998.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.70	0.054	1497	180	80
119	998.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.70	0.054	1503	180	80
120	998.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.70	0.054	1497	180	80
121	998.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.70	0.054	1498	180	83
122	998.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.70	0.054	1504	180	80
123	998.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.70	0.054	1504	180	80
124	998.0	PF	1.0	1.0	0.6	0.70	0.054	1492	180	80
125	998.0	PF	1.0	1.0	0.6	0.70	0.054	1003	180	80
126	998.0	PF	1.0	1.0	0.6	0.70	0.054	500	180	80
127	998.0	PF	1.0	1.0	0.6	0.70	0.054	995	170	80
128	998.0	PF	1.0	1.0	0.6	0.70	0.054	502	170	80
129	998.0	PF	1.0	1.0	0.6	0.70	0.054	1000	160	80
130	998.0	PF	1.0	1.0	0.6	0.70	0.054	498	160	80
131	498.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.30	0.054	1507	170	80
132	498.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.30	0.054	1499	180	80
133	498.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.30	0.054	1503	180	80
134	498.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.30	0.054	1498	180	80
135	498.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.30	0.054	1003	160	80
136	498.0	PF	1.0	0.7	1.0	0.30	0.054	1501	170	80
137	498.0	PF	1.0	1.0	0.8	0.30	0.054	1500	180	76
138	498.0	PF	1.0	1.0	0.8	0.30	0.054	999	180	76

Ex	CO 流速 SCCM	FO 类型	进料摩尔比					压力 Psig	温度 °C	停留 时间 min
			HFR	A5	G1	水	三氟甲磺酸			
139	498.0	PF	1.0	1.0	0.8	0.30	0.054	500	180	76
140	498.0	PF	1.0	1.0	0.8	0.30	0.054	999	170	76
141	498.0	PF	1.0	1.0	0.8	0.30	0.054	500	170	76
142	498.0	PF	1.0	1.0	0.8	0.30	0.054	1004	160	76
143	498.0	PF	1.0	1.0	0.8	0.30	0.054	500	160	76

[0141] 表 17. 选择性、转化率和时空收率结果

实施例	% FO	时空收率	摩尔选择性	A1	DG	MGH	MeOH
	转化率	gmol/l-hr	G1				
97	94.7	1.51	96.42	1.02	1.55	0.00	1.02
98	93.0	1.44	96.71	0.93	1.42	0.00	0.93
99	93.5	1.42	96.41	1.23	1.13	0.00	1.23
100	92.5	0.93	96.22	1.36	1.06	0.00	1.36
101	87.1	1.36	96.17	1.41	0.80	0.43	1.19
102	90.3	1.32	96.92	1.09	0.91	0.00	1.09
103	96.3	1.37	96.90	0.87	1.36	0.00	0.87
104	75.3	1.59	91.30	3.85	0.99	0.00	3.85
105	56.3	1.22	85.32	7.16	0.10	0.50	6.91
106	89.4	1.41	96.55	1.05	1.34	0.00	1.05
107	67.5	1.89	92.15	3.56	0.72	0.00	3.56
108	86.2	1.42	94.31	2.33	0.98	0.12	2.26
109	91.3	1.55	96.12	1.26	1.36	0.00	1.26
110	93.5	1.60	96.32	1.05	1.58	0.00	1.05
111	95.2	1.59	96.10	1.13	1.64	0.00	1.13
112	90.9	1.55	96.71	0.93	1.42	0.00	0.93
113	62.6	1.79	91.65	2.07	4.07	0.19	1.97
114	54.5	1.84	91.64	0.47	7.42	0.00	0.47
115	86.6	2.72	92.16	2.45	2.62	0.56	2.17
116	84.4	2.84	93.10	1.93	3.03	0.00	1.93
117	80.7	2.56	94.18	1.38	2.88	0.37	1.19
118	90.2	2.24	89.72	2.00	5.69	0.73	1.64
119	90.4	2.49	90.79	1.67	5.85	0.00	1.67
120	90.1	2.69	94.24	1.47	2.82	0.00	1.47
121	89.1	2.66	92.90	1.83	3.07	0.31	1.68
122	90.0	2.47	93.07	1.67	3.10	0.72	1.31
123	90.2	2.60	93.35	1.69	2.94	0.66	1.36
124	91.7	2.37	93.41	1.71	3.11	0.11	1.66
125	85.7	2.13	91.14	3.20	2.01	0.90	2.75
126	76.4	1.44	79.78	8.41	2.09	1.83	7.49
127	75.5	2.40	90.60	3.53	2.16	0.36	3.35
128	59.9	1.78	83.27	7.20	1.43	0.85	6.78
129	66.5	0.92	70.09	11.5	2.31	7.69	7.75
130	53.4	0.57	58.03	20.1	0.93	0.86	19.68
131	89.5	2.25	89.86	2.62	3.94	1.49	1.87
132	94.9	2.87	92.05	1.47	4.53	0.79	1.07
133	95.2	2.46	91.01	1.71	4.98	0.92	1.25
134	92.9	2.46	92.89	1.43	4.02	0.37	1.24
135	83.0	1.92	89.48	3.19	3.45	1.21	2.58
136	92.5	2.53	91.90	1.63	4.28	0.72	1.27
137	93.0	2.62	93.77	1.51	2.95	0.53	1.24
138	93.6	2.82	94.21	1.37	2.96	0.17	1.29

实施例	% FO	时空收率	摩尔选择性				
	转化率	gmol/l-hr	G1	A1	DG	MGH	MeOH
139	87.1	2.35	89.56	3.53	2.91	0.81	3.13
140	90.4	2.48	93.64	1.72	2.84	0.00	1.72
141	80.0	2.12	87.08	4.91	2.46	0.88	4.47
142	82.0	2.28	90.50	3.24	2.44	1.13	2.68
143	71.6	2.05	86.67	5.24	2.30	0.48	5.00

[0142] 这些实施例示出了进料水含量、温度、压力和催化剂水平对用三氟甲磺酸作为催化剂、用正丁酸和乙醇酸作为溶剂 / 反应物的甲醛(三噁烷)的氢羧基化的影响。

[0143] 实施例 144-147

采用以 0.91 克 / 分钟的唯一一股进料重复实施例 97。该进料含有 14.6 wt% 的多聚甲醛、6.2% 的水、28.8 wt% 的丁酸, 48.2wt% 的乙醇酸, 和 2.2 wt% 的三氟甲磺酸。进料摩尔比是多聚甲醛(1.0)、水(0.7)、乙醇酸(1.5)和三氟甲磺酸(0.03)。保持时间为 95 分钟。一氧化碳的进料速率为 498 SCCM。操作压力和温度以及转化率、时空收率和反应的甲醛对终产物的选择性总结在表 18 中。

[0144] 表 18. 反应器条件、选择性、转化率和时空收率结果

Ex	温度	压力	% FO	摩尔选择性					时空收率
	°C	psig	转化率	G1	A1	MeOH	MGH	DG	gmol/l-hr
144	150	935	40.1	70.1	13.9	13.9	0.0	2.2	1.04
145	170	1199	71.2	83.3	5.6	5.6	1.5	4.1	2.08
146	190	1199	88.3	89.6	1.8	1.8	1.6	5.2	2.91
147	170	1745	77.5	88.0	3.6	3.6	0.8	3.8	2.38

[0145] 下列实施例示出了进料水含量、温度、压力和催化剂水平对采用三氟甲磺酸作为催化剂的二乙酸亚甲酯的氢羧基化的影响。

[0146] 实施例 148-153

重复实施例 97, 但是采用 MDA 作为甲醛来源, 并采用表 19 中指出的进料速率和组成。在这些实验中, MDA 的摩尔表示甲醛当量, 而乙酸当量被计算为进料的游离的乙酸与 2 倍的 MDA 摩尔流速之和。进料摩尔比、温度、压力和保持时间示于表 20 中。转化率、时空收率和反应的甲醛对终产物的选择性总结在表 21 中。所有的甲醇以乙酸甲酯存在, 并通过分析方法也被转化为游离的甲醇和乙酸。

[0147] 表 19. 进料 1 和进料 2 的速率和组成

Ex	供料 1	供料 1, 质量 %			进料 2	进料 2, 质量 %		
	g/min	MDA	A2	水	g/min	A2	水	三氟甲磺酸
148	0.69	100	0	0	0.71	86.7	1.3	0.30
149	0.69	100	0	0	0.79	69.5	29.2	1.30
150	0.69	100	0	0	0.79	69.5	29.2	1.30
151	0.69	100	0	0	0.79	69.5	29.2	1.30
152	1.10	56.4	7.7	35.9	0.32	99	0	1
153	0.03	56.4	7.7	35.0	0.32	96	0	4

[0148] 表 20. 整体的进料比和反应条件

Ex	进料摩尔比				温度 °C	压力 psig	停留时间 分钟
	F0	水	A2	三氟甲磺酸			
148	1.0	1.2	3.8	0.002	190	650	70
149	1.0	1.4	3.0	0.007	200	600	67
150	1.0	1.4	3.0	0.007	190	600	67
151	1.0	1.4	3.0	0.007	180	600	67
152	1.0	1.0	4.5	0.005	190	1300	69
153	1.0	1.0	4.5	0.020	170	1300	73

[0149] 表 21. 选择性、转化率和时空收率结果

Ex	% HFr	摩尔选择性					时空收率 gmol/l-hr
	转化率	G1	A1	MeOH	MGH	DG	
148	70	95.8	1.75	1.75	0.00	0.85	2.20
149	75	90.8	1.7	1.7	0.00	5.8	2.00
150	70	94.2	1.5	1.5	0.00	2.8	2.00
151	50	92.9	1.8	1.7	0.3	3.1	1.20
152	77	93.1	1.7	1.3	0.7	3.1	2.60
153	95	93.3	1.7	1.4	0.7	2.9	2.80

[0150] 下列实施例示出了进料水含量、温度、压力和催化剂水平对采用硫酸作为催化剂的多聚甲醛的氢羧基化的影响。

[0151] 实施例 154-159

使用具有表 22 中所示的进料速率和组成的唯一一股进料流重复实施例 97。通过将水、 H_2SO_4 和 HGH 在加热至 $60^\circ C$ 的罐中混合制备进料混合物。在搅拌下加入多聚甲醛直到完全溶解。在整个反应期间将进料保持在 $60^\circ C$ ，以确保没有固体甲醛沉淀。操作条件随着反应压力、温度和停留时间一起总结于表 22 和表 23 中。

[0152] 转化率、时空收率和反应的甲醛对终产物的选择性总结在表 24 中。在分析过程中，乙醇酸低聚物和其他形式的乙醇酸水解并转化为游离的单体乙醇酸等同物。甲醛转化的选择性被报告为游离的乙醇酸等同物。甲醇作为游离的甲醇和乙醇酸甲酯两者存在，并通过分析方法转化为游离的甲醇和乙醇酸。

[0153] 表 22. 进料 1: 速率和组成

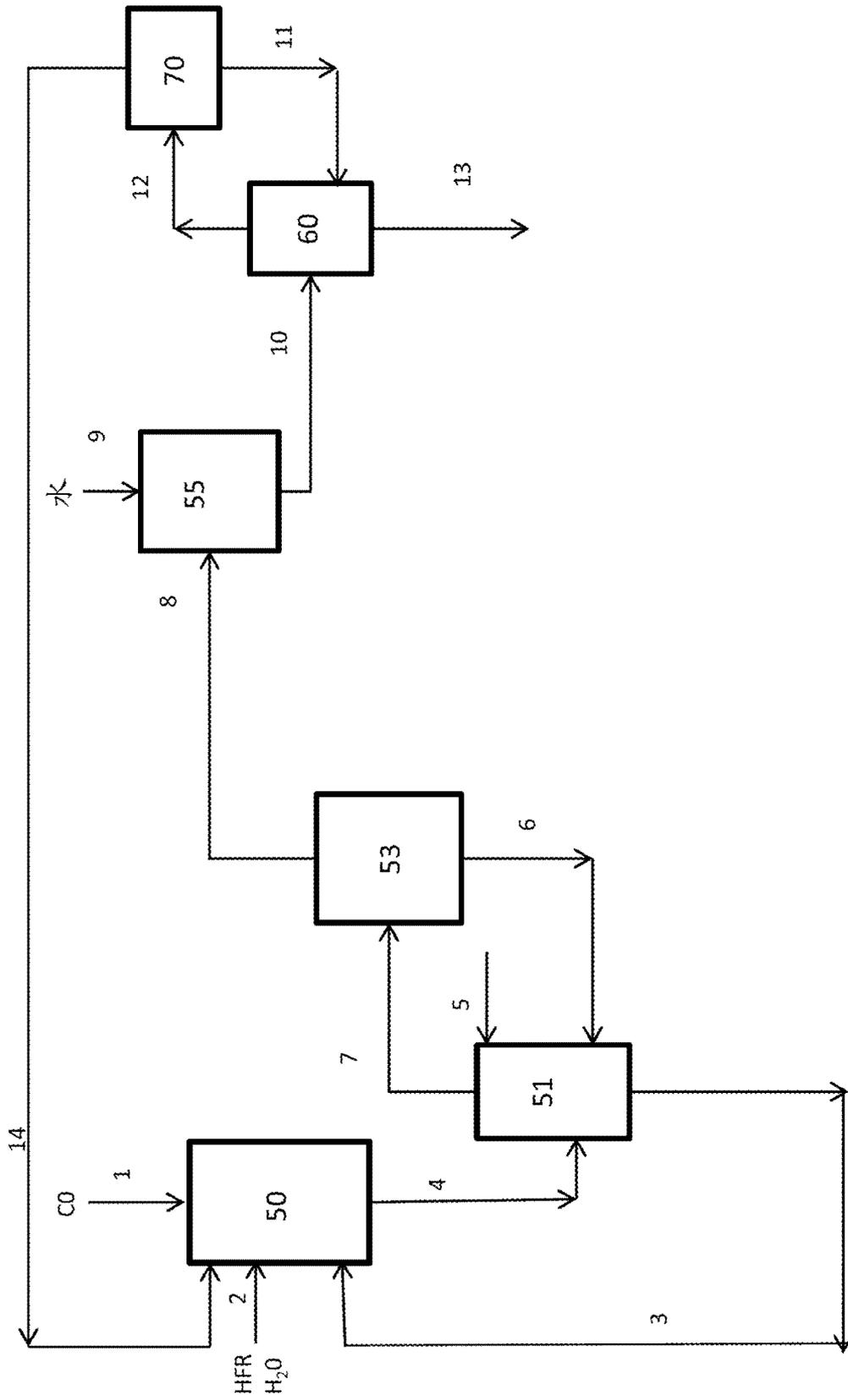
Ex	g/min	多聚甲醛	水	G1	H ₂ SO ₄
154	0.68	13.8	8.3	70.2	7.7
155	1.01	13.8	11.7	70.0	4.5
156	1.01	13.8	11.6	70.0	4.5
157	1.66	13.0	17.2	66.0	3.8
158	1.02	14.4	4.3	73.2	8.0
159	0.94	29.8	28.6	37.8	3.8

[0154] 表 23. 整体的进料比和反应条件

Ex	进料摩尔比				温度	压力	停留时间
	多聚甲醛	水	G1	H ₂ SO ₄	℃	psig	分钟
154	1.0	1.0	2.0	0.170	170	1502	180
155	1.0	1.4	2.0	0.100	200	699	120
156	1.0	1.4	2.0	0.100	190	703	120
157	1.0	2.2	2.0	0.089	205	2603	72
158	1.0	0.5	2.0	0.170	190	1901	120
159	1.0	1.6	0.5	0.039	205	2605	120

[0155] 表 24. 选择性、转化率和时空收率结果

Ex	% F0	摩尔选择性					时空收率
	转化率	G1	A1	DG	MGH	MeOH	gmol/l-hr
154	92	94.06	1.06	3.82	0.00	1.06	1.73
155	87	64.56	10.72	5.56	16.86	2.29	1.05
156	85	70.00	10.80	3.00	10.40	5.70	1.55
157	93	89.22	2.90	4.12	1.72	2.04	3.55
158	97	84.63	1.24	11.97	1.85	0.32	2.51
159	95	89.96	3.04	2.91	2.11	1.98	4.94



在戊酸中采用均相催化剂的羧基化

图 1