

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480019828.6

[51] Int. Cl.

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006年8月23日

[11] 公开号 CN 1823029A

[22] 申请日 2004.5.5

[21] 申请号 200480019828.6

[30] 优先权

[32] 2003.5.14 [33] GB [31] 0311091.3

[86] 国际申请 PCT/GB2004/001943 2004.5.5

[87] 国际公布 WO2004/101488 英 2004.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.10

[71] 申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国米德尔塞克斯郡

[72] 发明人 S·加梅斯 J·G·森莱伊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅

权利要求书 4 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

使用金属三齿配体催化剂的羰基化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备羧酸和/或羧酸的醇酯的方法，所述方法使三齿配体配位的钴、铈或铀羰基化催化剂，用一氧化碳将醇和/或其活性衍生物羰基化。

1. 一种制备羧酸和/或羧酸的醇酯的方法，所述方法包括在羰基
化反应器中用一氧化碳将液体反应组合物中的醇和/或其活性衍生物
5 羰基化，所述液体反应组合物包含所述醇和/或其活性衍生物、羰基化
催化剂、卤代烷助催化剂和任选的有限浓度的水，其特征在于所述催
化剂包含三齿配体或其混合物配位的钴、铈或铟。

2. 权利要求1的方法，其中所述反应器中还存在氢，氢与一氧化碳
10 的比率至少为 1:100 和/或加入反应器的一氧化碳包含至少 1% 摩尔
的氢。

3. 权利要求2的方法，其中氢与一氧化碳的比率至少为 1:10。

4. 权利要求2或3的方法，其中一氧化碳进料包含至少 5% 摩尔
的氢。

5. 权利要求2-4 中任一项的方法，其中一氧化碳和氢分别加入或
15 作为混合物加入反应器中。

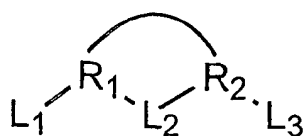
6. 权利要求2-5 中任一项的方法，其中一氧化碳和氢得自烃的转
化。

7. 权利要求1-6 中任一项的方法，其中所述催化剂包含铈或铟，
优选铈。

20 8. 权利要求1-7 中任一项的方法，其中所述三齿配体的配位基团
包含选自磷、砷、锑、氧、氮、硫和碳烯的配位原子。

9. 权利要求8的方法，其中至少两个配位基团的配位原子选自
磷、砷和锑。

25 10. 上述权利要求中任一项的方法，其中所述三齿配体具有通用
结构 A:



其中所述 L1-L3 为具有配位原子的配位基团, R1 和 R2 为连接基团。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述结构 A 以桥连构象与铈、钴或铈金属配位, 使得配位基团中的两个相对于所述金属互为反式。

5 12. 权利要求 10 的方法, 其中 L1 和 L3 相对于铈、铈或钴金属互为反式。

13. 权利要求 12 的方法, 其中各配位基团 L1 和 L3 的配位原子选自磷、砷和锑。

10 14. 权利要求 10-13 中任一项的方法, 其中 L1-L3 的配位原子相对于铈、铈或钴金属为经式配位模式。

15. 权利要求 10-14 中任一项的方法, 其中所述三齿配体的 L1 和 L3 配位基团均包含磷配位原子, L2 包含氧配位原子。

15 16. 权利要求 15 的方法, 其中所述三齿配体具有式 P1-R1-O-R2-P2, 其中 P1 和 P2 分别为式 R3R4P 和式 R5R6P 的含磷基团, 其中 R3-R6 各自独立选自取代和未取代的链烯基、烷基和芳基。

17. 权利要求 16 的方法, 其中 R3-R6 各自独立为取代或未取代的苯基。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述苯基被至少一个选自烷基、芳基和烷氧基的取代基取代。

20 19. 权利要求 18 的方法, 其中所述取代基选自甲基、三氟甲基、乙基、异丙基和甲氧基。

20. 权利要求 18 或 19 的方法, 其中所述一个或多个取代基为邻位取代基。

25 21. 权利要求 16 的方法, 其中 P1 和 P2 中至少一个为二苯基磷基。

22. 权利要求 15 的方法, 其中所述三齿配体选自取代和未取代的 xantphos、phosxantphos、benzoxantphos、thixantphos、isopropxantphos、DPEphos、sixantphos、nixantphos、DBFphos、homoxantphos 和 R-

Nixantphos, 其中 R 为烷基或芳基。

23. 权利要求 22 的方法, 其中所述三齿配体被一个或多个烷基取代。

24. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述羰基化催化剂以预制的金属-三齿配体络合物的形式加入所述液体反应组合物中或者在所述液体反应组合物中原位形成。

25. 上述权利要求中任一项的方法, 其中铑、铱或钴与所述三齿配体的摩尔比率为 1:1-1:2。

26. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述液体反应组合物还包含助催化剂。

27. 权利要求 26 的方法, 其中所述助催化剂选自钨、钼、铈、镉、汞、锌、镓、铟和钨。

28. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述液体反应组合物包含有效量的化合物, 所述化合物选自碱金属碘化物、碱土金属碘化物、能产生 I⁻的金属络合物、能产生 I⁻的盐及其混合物。

29. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述卤代烷助催化剂为 C₁-C₄ 卤代烷, 优选碘甲烷。

30. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述醇为 C₁-C₈ 脂肪醇, 优选甲醇。

31. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述活性衍生物选自酯、卤化物、醚及其混合物。

32. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述液体反应组合物包含至少 0.1%重量的水。

33. 权利要求 32 的方法, 其中所述液体反应组合物包含 0.1-30%重量, 优选 1-15%重量, 更优选 1-10%重量的水。

34. 上述权利要求中任一项的方法, 其中所述羰基化产物为乙酸、乙酸甲酯及其混合物。

35. 上述权利要求中任一项的方法, 其中一氧化碳的分压为 1-70

barg.

36. 上述权利要求中任一项的方法，其中所述方法为连续法。

37. 包含三齿配体或其混合物配位的钴、铈或铈的羰基化催化剂
在用于制备羧酸和/或羧酸的醇酯的羰基化方法中的用途，所述方法包
5 括在羰基化反应器中用一氧化碳将液体反应组合物中的醇和/或活性
衍生物羰基化，所述液体反应组合物包含所述催化剂、所述醇和/或其
活性衍生物、卤代烷助催化剂和任选的有限浓度的水。

使用金属三齿配体催化剂的羧基化方法

5 本发明主要涉及醇和/或其活性衍生物的液相羧基化方法。更具体地讲，本发明涉及在催化剂存在下将醇和/或其活性衍生物液相羧基化方法，所述催化剂包含三齿配体配位的钴、铈或铈。

铈催化的羧基化方法是公知的制备羧酸的方法，例如描述于 EP-A-0632006 和 US 4,670,570。

10 EP-A-0632006 公开了一种将甲醇或其活性衍生物液相羧基化的方法，所述方法包括将一氧化碳与液体反应组合物接触，所述液体反应组合物包含甲醇或其活性衍生物、卤素助催化剂以及铈催化剂体系，所述铈催化剂体系包含铈组分和二齿磷-硫配体，所述配体包含通过基本非活性的主链结构与硫配位中心或阴离子中心相连的磷
15 配位中心，所述基本非活性的主链结构包含两个连接碳原子或一个连接碳原子和一个连接磷原子。

铈催化的羧基化方法是公知的制备羧酸的方法，例如描述于 EP-A-0786447、EP-A0643034 和 EP-A-0752406。

EP-A-0643034 描述了一种通过将甲醇或其活性衍生物羧基化制备乙酸的方法，所述方法包括在羧基化反应器中将液体反应组合物
20 中的甲醇或其活性衍生物与一氧化碳接触，其特征在于所述液体组合物包含：(a)乙酸；(b)铈催化剂；(c)碘甲烷；(d)至少有限量的水；(e)乙酸甲酯和(f)作为助催化剂的至少一种钨和钼。

25 在羧基化方法中使用二齿螯合磷或砷配体是公知的，例如描述于 GB 2,336,154、US 4,102,920 和 US 4,102,921。

GB 2,336,154 描述了一种在式 $R^1R^2X-Z-YR^5R^6$ 的二齿配体存在下，将醇和/或其活性衍生物液相羧基化制备羧酸的方法，其中 X 和 Y 独立为氮、磷、砷、锑或铋，Z 为二价连接基团。

US 4,102,920 描述了一种在多齿磷或砷螯合配体络合的铈存在下

将醇、酯、醚和有机卤化物羰基化的方法。US 4,102,921 描述了在多齿磷或砷螯合配体络合的铈存在下的类似方法。

5 但是，尽管二齿铈络合物对制备羧酸的羰基化反应表现出活性，但是二齿配体及其络合物通常不稳定并且在反应过程中或者在羰基化产物的处理过程(例如产物的分离步骤)中变劣。

此外，制备羧酸的羰基化反应通常需要较高纯度的一氧化碳，这使得成本明显增加。因此需要能够使用低纯度的一氧化碳。特别是，希望能够使用氢含量较高的一氧化碳，例如烃转化制备的氢/一氧化碳混合物。这种混合物通常称作合成气。但是，在将甲醇羰基化制备成乙酸时，已知氢的存在导致生成不需要的液体副产物(例如乙醛、乙醇和丙酸)。需要昂贵且耗能的蒸馏塔将丙酸从乙酸产物中分离。此外，乙醛可发生一系列缩合反应和其他反应，最终产生高级有机碘化合物。通过常规蒸馏难以除去某些这类物质(特别是例如碘己烷)，需要进一步处理以得到足够纯度的乙酸。EP-A-0 849 251
10 描述了一种将甲醇羰基化制备乙酸的铈催化法，其中一氧化碳进料中的氢的含量优选低于1%摩尔，且反应器中氢的分压优选低于1巴。EP-A-0 728 727 也描述了一种将甲醇羰基化制备乙酸的铈催化法，其中反应器中氢的分压优选低于2巴。

20 已发现在甲醇羰基化反应中使用某些铈催化剂时，一氧化碳进料中氢的存在导致乙醇和乙醛的生成，而仅有少量的乙酸产生。

例如 US 4,727,200 描述了一种使用含铈催化剂体系通过与合成气反应进行醇的同系化的方法。与合成气进料反应形成的主产物为乙醇，而乙酸为较少量的副产物。

25 Moley 等(Organometallics(有机金属化合物), 1989, 8, 第 2883-2893 页)描述了一种在二磷配体存在下，使用合成气进行甲醇的铈催化还原羰基化制备高含量的乙醛的方法。向催化剂中加入钌有利于氢化产生乙醇。

因此，仍需要一种改进的方法用来将醇和/或其活性衍生物催化

羰基化制备羧酸和/或羧酸的醇酯。

现已发现的一种改进的方法为使用包含三齿配体配位的钴、铈或铟的催化剂。

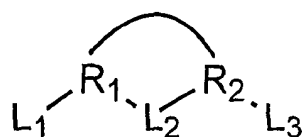
5 发现本发明三齿配体的优点在于：与包含用二齿配体配位的钴、铈或铟的催化剂相比，本发明的包含三齿配体配位的同样的金属的催化剂提高了用一氧化碳羰基化醇的羰基化速率。此外，在羰基化过程中所述金属-三齿配体络合物比金属-二齿配体络合物稳定性更高。

10 因此，本发明提供了一种制备羧酸和/或羧酸的醇酯的方法，所述方法包括在羰基化反应器中用一氧化碳将液体反应组合物中的醇和/或其活性衍生物羰基化，所述液体反应组合物包含所述醇和/或其活性衍生物、羰基化催化剂、卤代烷助催化剂和任选的有限浓度的水，其特征在于所述催化剂包含三齿配体或其混合物配位的钴、铈或铟。

15 本发明还提供了包含三齿配体或其混合物配位的钴、铈或铟的羰基化催化剂在用于制备羧酸和/或羧酸的醇酯的方法中的用途，所述方法包括在羰基化反应器中用一氧化碳将液体反应组合物中醇和/或其活性衍生物羰基化，所述液体反应组合物包含所述催化剂、所述醇和/或其活性衍生物、卤代烷助催化剂和任选的有限浓度的水。

20 所述三齿配体含有三个配位基团，配体通过这三个配位基团与钴、铈或铟金属中心配位。这三个配位基团可用 L1、L2 和 L3 表示。优选 L1、L2 和 L3 各自独立选自含磷、砷、锑、氧、氮、硫或碳烯作为配位原子(给电子原子)的配位基团。

25 优选所述三齿配体用式 L1(R1)L2(R2)L3 表示，其中 R1 和 R2 分别为 L1 与 L2 和 L2 与 L3 的连接基团，连接基团 R1 和 R2 独立选自亚芳基、链烯基和烷基。连接基团 R1 和 R2 可一起形成至少一个包含 L2 的环结构，该环结构可用下面的通用结构 A 表示：



结构 A

5 优选所述三齿配体用如上所述的式 $L1(R1)L2(R2)L3$ 表示，以桥连构象与催化剂金属中心配位，使得 $L1-L3$ 中的两个、优选 $L1$ 和 $L3$ 相对于金属中心互为反式。在整篇说明书中使用的“互为反式”是指由两个配体和金属中心(例如 $L1-M-L3$ ，其中 M 为 Co 、 Rh 或 Ir 金属中心)形成的角至少为 145° ，优选至少为 150° 。角度的测量可使用常规的技术，例如 X-射线晶体学。

10 优选三齿配体的配位使得 $L1$ 、 $L2$ 和 $L3$ 基团中的配位原子与金属中心成经式(*mer*-)配位模式。优选三齿配体的配位使得 $L1$ 、 $L2$ 和 $L3$ 基团中的配位原子与金属中心基本成平面构型。

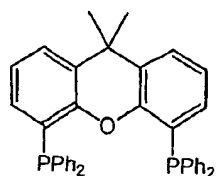
优选 $L1-L3$ 中至少两个各自独立选自含磷、砷和锑的基团。在所述三齿配体以 $L1$ 和 $L3$ 互为反式的桥连构象与金属中心配位时，优选至少 $L1$ 和 $L3$ 为含磷、砷或锑的基团。

15 最优选 $L1$ 和 $L3$ 为含磷基团， $L2$ 为氧(O)，所述三齿配体具有式 $P1-R1-O-R2-P2$ 的结构，其中 $P1$ 和 $P2$ 为通式 $R3R4P$ 和 $R5R6P$ 的含磷基团，其中 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ 和 $R6$ 各自独立选自链烯基、烷基、芳基，特别是苯基，以及所述链烯基、烷基和芳基的取代衍生物。优选 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ 和 $R6$ 各自独立选自苯基。各苯基可为取代或未取代的。 $P1$ 和 $P2$ 均可为二苯基膦基(PPh_2)。或者， $P1$ 和 $P2$ 基团中的一个或多个 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ 和 $R6$ 苯基被取代。在适当的情况下，苯基的一个或多个邻位被至少一个选自烷基、芳基或烷氧基(OR)的基团取代。特别优选的邻位取代基为甲基、三氟甲基、乙基、异丙基和甲氧基。

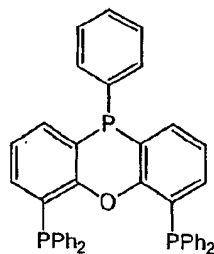
25 为了提高三齿配体和由其制备的催化剂在液体反应组合物中的溶解度，所述三齿配体中的一个或多个 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ 和 $R6$ 、

基团可被一个或多个亲水和/或极性基团取代。这类取代基的实例包括 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Me}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{NR}_2\text{H}^+$ 。

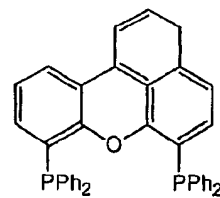
用于本发明的合适的三齿含磷配体的具体实例包括 Xantphos、Thixantphos、Sixantphos、Homoxantphos、Phosxantphos、
5 Isopropxantphos、Nixantphos、Benzoxantphos、DPEphos、DBFphos和 R-Nixantphos，这些含磷配体分别具有下面给出的结构 1-11。R-Nixantphos 的 R 基团优选选自烷基和芳基，更优选选自甲基、乙基、丙基和苄基。



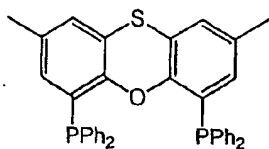
1. Xantphos



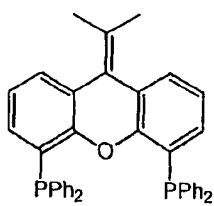
5. Phosxantphos



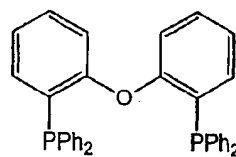
9. Benzoxantphos



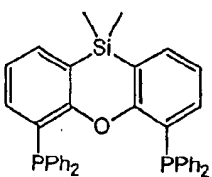
2. Thixantphos



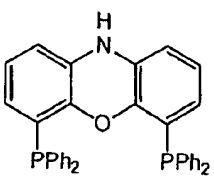
6. Isopropoxantphos



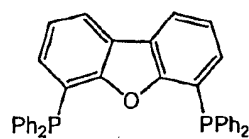
10. DPEphos



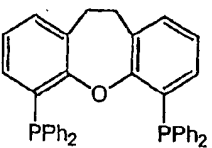
3. Sixantphos



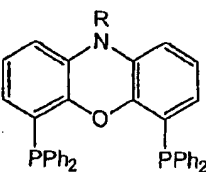
7. Nixantphos



11. DBFphos

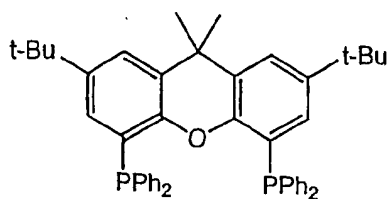


4. Homoxantphos



8. R-Nixantphos

在适当的情况下，上述结构 1-11 可被一个或多个取代基(例如一个或多个烷基)取代，例如叔丁基-Xantphos，其结构示于下面的结构 12:



12. 叔丁基-xantphos

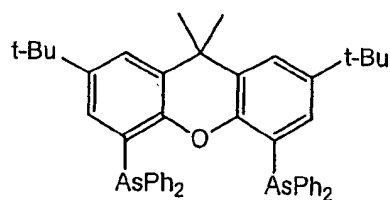
在上述结构 1-12 表示的三齿含磷配体中，二苯基磷基团可被如上定义的 P1 和 P2 基团代替。特别是，优选的 P1 和 P2 基团为 R3R4P 和 R5R6P 基团，其中 R3、R4、R5 和 R6 各自独立选自苯基和取代的苯基，且一个或多个 R3、R4、R5 和 R6 基团被烷基、芳基或烷氧基(OR)取代，优选取代发生在一个或多个邻位。特别优选的邻位取代基为甲基、三氟甲基、乙基、异丙基和甲氧基。

为了提高结构 1-12 表示的三齿配体和由其制备的催化剂在液体反应组合物中的溶解度，所述三齿配体可被一个或多个亲水和/或极性基团取代，特别是在所述三齿配体的一个或多个磷基上取代。这类取代基的实例包括-CO₂H、-CO₂Me、-OH、-SO₃H、-SO₃Na、-NH₂、-NH₃⁺和-NR₂H⁺。

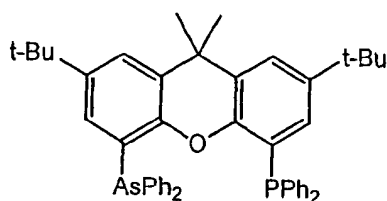
在适当的情况下，上述结构 1-12 的任一种及其取代变体的含磷配体中 L2 含有的氧原子可被硫原子(S)或氮原子(N)代替。

优选的三齿含磷和含砷配体包括上述结构 1-12 或其变体，其中磷原子被砷或铋原子代替。优选的混合三齿配体包括上述结构 1-12 或其变体，所述混合三齿配体包含选自含磷、砷和铋基团的两个基团的组合作为 L1 和 L3。

例如 As,As-叔丁基-xantphos 和 P,As-叔丁基-xantphos 的结构分别如下：



13. As, As-叔丁基-xantphos



14. As, P-叔丁基-xantphos

三齿配体可根据本领域已知的方法合成和/或可得自商品。更具体地讲,上述结构1-14的配体及其变体可根据 van der Veen 等在 Chem. Commun., 2000, 333 所描述的方法或类似的方法合成,该文献的内容通过引用结合到本文中来。

本发明方法中的催化剂为钴、铑或铱催化剂,优选铑或铱催化剂,最优选铑催化剂。

通过用三齿配体配位含铱、铑或钴化合物可制备本发明的催化剂。通过向液体反应组合物中独立加入含铱、铑或钴化合物和三齿配体,可在液体反应组合物中原位形成所述催化剂。所述含铱、铑或钴化合物可以溶解于液体反应组合物的任何合适形式加入,或以可转化为可溶形式的任何合适形式加入。但是,优选所述催化剂以预制的金属-三齿配体络合物的形式加至液体反应组合物中,其中所述三齿配体与含铱、铑或钴化合物配位。所述预制的金属-三齿配体络合物可这样制备,例如在加至液体反应组合物中之前,在合适的溶剂(例如甲醇)中将具有可置换基团的合适的含铱、铑或钴化合物与三齿配体混合。

预制的铱-三齿配体络合物的实例包括

$[\{L1(R1)L2(R2)L3\}Ir(COMe)_2]$ 、 $[\{L1(R1)L2(R2)L3\}Ir(CO)I]$ 、 $[\{L1(R1)L2(R2)L3\}Ir(CO)]^+$ 以及 $[\{L1(R1)L2(R2)L3\}IrI(CO)Me]^+$, 其

中 L1(R1)L2(R2)L3 表示上文所述的三齿配体。

预制的铑-三齿配体络合物的实例包括

[{L1(R1)L2(R2)L3}Rh(COMe)₂], [{L1(R1)L2(R2)L3}Rh(CO)I],
 5 [{L1(R1)L2(R2)L3}Rh(CO)]⁺以及[{L1(R1)L2(R2)L3}RhI(CO)Me]⁺,
 其中 L1(R1)L2(R2)L3 表示上文所述的三齿配体, 这种络合的实例有
 [{Xantphos}Rh(COMe)₂].

优选所述含铱、铑或钴化合物为可溶于一种或多种液体反应组
 合物组分中因而可作为溶液加至反应物中的不含氯的化合物(例如乙
 酸盐)。

10 合适的含铱化合物的实例包括 IrCl₂、IrI₃、IrBr₃、[Ir(CO)₂I]₂、
 [Ir(CO)₂Cl]₂、[Ir(CO)₂Br]₂、[Ir(CO)₄I]₂·H⁺、[Ir(CO)₂Br]₂·H⁺、
 [Ir(CO)₂I]₂·H⁺、[Ir(CH₃)I₃(CO)₂]₂·H⁺、Ir₄(CO)₁₂、IrCl₃·4H₂O、IrBr₃·4H₂O、
 Ir₃(CO)₁₂、金属铱、Ir₂O₃、IrO₂、Ir(acac)(CO)₂、Ir(acac)₃、乙酸铱、
 15 [Ir₃O(OAc)₆(H₂O)₃][OAc]以及六氯合铱酸 H₂[IrCl₆], 优选铱的不含氯
 的络合物, 例如乙酸盐、草酸盐和乙酰乙酸盐。

合适的含铑化合物的实例包括[Rh(CO)₂Cl]₂、[Rh(CO)₂I]₂、
 [Rh(Cod)Cl]₂、氯化铑(III)、三水合氯化铑(III)、溴化铑(III)、碘化铑
 (III)、乙酸铑(III)、二羰基·(乙酰丙酮根)合铑、RhCl(PPh₃)₃和
 RhCl(CO)(PPh₃)₂。

20 适合的含钴化合物的实例包括 CoI₂、CoCl₂·6H₂O、Co(acac)₃、
 CO₂(CO)₈、Co₄(CO)₁₂、二乙酸根·四水合钴和[Co(CO)₄].

优选液体反应组合物中铱的浓度为 100-6000ppm 重量, 更优选
 400-5000ppm, 例如 500-3000ppm 重量。

25 优选液体反应组合物中铑的浓度为 25-5000ppm 重量, 更优选
 250-3500ppm。

优选液体反应组合物中钴的浓度为 25-5000ppm 重量, 更优选
 250-3500ppm。

反应器中以钴、铑或铱金属与三齿配体的最佳摩尔比率为约

1:1, 特别是当使用预制的金属-三齿配体络合物时。或者, 在液体反应组合物中可存在过量的配体, 特别是例如金属-三齿配体络合物由原位形成时。因此, 钴、铑或铱金属与三齿配体的摩尔比率可低于 1:1, 合适的范围为 1:1 至 1:2。

5 所述液体反应组合物还可包含助催化剂金属。合适的助催化剂选自钌、铑、铈、镉、汞、锌、镓、铟和钨。优选的助催化剂选自铑和钌, 最优选钌。所述助催化剂可包括溶于液体反应组合物的任何合适的含助催化金属的化合物。所述助催化剂可以溶解于液体反应组合物的任何合适形式加入, 或可转化为可溶形式的任何合适形式加入用于羰基化反应的液体反应组合物中。

10 可用作助催化剂来源的合适的含钌化合物的实例包括氯化钌(III)、三水合氯化钌(III)、氯化钌(IV)、溴化钌(III)、金属钌、氧化钌、甲酸钌(III)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{H}^+$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、一氯·四(乙酸根)合钌(II, III)、乙酸钌(III)、丙酸钌(III)、丁酸钌(III)、
15 五羰基合钌、十二羰基合三钌以及混合的卤代羰基合钌(例如二氯·三羰基合钌(II)二聚体、二溴·三羰基合钌(II)二聚体)以及其他的有机钌络合物(例如四氯·二(4-异丙基苯甲烷)合二钌(II)、四氯·二苯合二钌(II)、二氯·(1,5-环辛二烯)合钌(II)聚合物和三(乙酰丙酮根)合钌(III))。

可用作助催化剂来源的合适的含铑化合物的实例包括水合氯化铑(III)和无水氯化铑(III)、金属铑、四氧化铑、十二羰基合三铑、
20 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{H}^+$ 、五氯· μ -硝基合二铑和混合的卤代羰基合铑(例如二氯·三羰基合铑(II)二聚体)以及其他有机铑络合物。

可用作助催化剂来源的合适的含铈化合物的实例包括
25 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ 、 $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]\text{H}^+$ 和 $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。

可用的合适的含镉化合物的实例包括 $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 、 CdI_2 、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和乙酰丙酮根合镉。

可用的合适的含汞化合物的实例包括 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 、 HgI_2 、 HgBr_2 、 HgCl_2 、 Hg_2I_2 和 Hg_2Cl_2 。

可用的合适的含锌化合物的实例包括 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnI_2 、 ZnBr_2 、 ZnCl_2 和乙酰丙酮根合锌。

5 可用的合适的含镓化合物的实例包括乙酰丙酮根合镓、乙酸镓、 GaCl_3 、 GaBr_3 、 GaI_3 、 Ga_2Cl_4 和 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。

可用的合适的含铟化合物的实例包括乙酰丙酮根合铟、乙酸铟、 InCl_3 、 InBr_3 、 InI_3 和 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。

10 可用的合适的含钨化合物的实例包括 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WBr_5 、 WI_2 、 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ 以及任何氯-、溴-或碘-羰基合钨化合物。

15 优选所述助催化剂以有效量存在，该存在量最高达其在液体反应组合物和/或从羧酸回收步骤循环至羰基化反应器的任何液体工艺物料流中溶解度的极限。存在于液体反应组合物中的助催化剂与铟、铈或钴的合适的摩尔比率为 0.1:1 至 20:1，优选 0.5:1 至 10:1，更优选 2:1 至 10:1。合适的助催化剂的浓度低于 8000ppm，例如 400-7000ppm。

20 所述液体反应组合物还可包含有效量的稳定剂和/或助催化剂化合物，这些物质选自碱金属碘化物、碱土金属碘化物、能产生 I 的金属络合物、能产生 I 的盐及其两种或多种的混合物。合适的碱金属碘化物的实例包括碘化锂、碘化钠和碘化钾，优选碘化锂。合适的碱土金属碘化物的实例包括碘化钙。合适的能产生 I 的金属络合物的实例包括镧系金属(例如钐、钆、铈)以及其他金属(例如钼、镍、铁、铝和铬)的络合物。能产生 I 的盐包括例如能原位转化为 I 的乙酸盐(典型地为 LiOAc)和有机盐(例如碘化季铵盐和碘化磷盐)，这类盐可不经处理直接加入。

25 化合物的合适用量为能有效提高催化剂的溶解度，并优选不显著降低羰基化反应的速率的量。

可对反应速率产生不利的影响的易腐蚀金属(例如铬、铁和钼)可

通过使用合适的耐腐蚀材料构造最大程度地减少这种不利影响。通过使用合适的离子交换树脂床处理液体反应组合物或优选处理催化剂循环流可减少易腐蚀金属和其他的离子杂质。这种方法描述于 US 4007130。

- 5 卤代烷助催化剂适合为低级(例如 C_1 - C_4)卤代烷。优选所述卤代烷为烷基碘, 例如碘甲烷。卤代烷助催化剂在液体反应组合物中的适合浓度为 1-30%重量, 例如 1-20%重量。

在本发明的方法中, 用一氧化碳将选自醇和/或其活性衍生物的反应物羰基化制备羧酸和/或羧酸的醇酯。

- 10 合适的醇反应物为具有 1-20 个碳原子和至少含有一个羟基的任何醇。优选所述醇为单官能的脂族醇, 优选具有 1-8 个碳原子。最优选所述醇为甲醇、乙醇和/或丙醇。可使用包含多于一种醇的混合物。醇的羰基化产物为具有比醇多一个碳原子的羧酸和/或醇和该羧酸产物的酯。特别优选的醇为甲醇, 其羰基化产物为乙酸和/或乙酸甲酯。

- 15 合适的这种醇的活性衍生物包括酯、卤化物和醚。

- 合适的酯反应物为醇和羧酸的酯。优选酯反应物为羧酸和具有 1-20 个碳原子的醇的酯。更优选酯反应物为羧酸和具有 1-8 个碳原子的单官能脂族醇的酯。最优选酯反应物为羧酸和甲醇、乙醇或丙醇的酯。优选酯反应物为醇和羧酸产物的酯。优选酯反应物具有最多 20 个碳原子。可使用酯反应物的混合物。酯反应物的羧酸羰基化产物为具有比酯反应物的醇组分多一个碳原子的羧酸。特别优选的酯反应物为乙酸甲酯, 其羰基化产物为乙酸。

- 25 合适的卤化物反应物为具有最多 20 个碳原子的任何卤代烃。优选卤化物反应物为碘化物或溴化物。更优选卤代烃反应物的卤素组分与卤代烷助催化剂的卤素组分相同。最优选卤代烃为碘代烃, 最优选碘甲烷、碘乙烷或碘丙烷。可使用卤代烃反应物的混合物。卤代烃反应物的羧酸产物为具有比卤代烃反应物多一个碳原子的羧酸。卤代烃的酯羰基化产物为卤代烃和具有比卤代烃多一个碳原子

的羧酸的酯。

合适的醚反应物为具有最多 20 个碳原子的任何烃醚。优选醚反应物为二烷基醚，最优选甲醚、乙醚或丙醚。可使用醚的混合物。醚反应物的羰基化产物为具有比醚的各烷基多一个碳原子的羧酸和/或其酯衍生物。特别优选的醚反应物为甲醚，其羧酸产物为乙酸。

在羰基化过程中可使用醇、酯、卤化物和醚反应物的混合物。可使用多于一种的醇、酯、卤化物和/或醚。特别优选的反应物为甲醇和/或乙酸甲酯，其羧酸羰基化产物为乙酸。

所述液体反应组合物可为无水的，但优选包含有限浓度的水。本文所使用的“无水的”是指液体反应组合物基本不含水，例如所述液体反应组合物包含少于 0.1%重量的水。本文所使用的“有限浓度的水”是指液体反应组合物包含至少 0.1%重量的水。优选水占液体反应组合物总重量的 0.1-30%，例如 1-15%，更优选 1-10%。如果需要，可向液体反应组合物中加入水，或者可在羰基化反应中原位形成水。例如，在甲醇的羰基化反应中，可通过甲醇反应物与乙酸产物的酯化反应形成水。

可与其他反应物例如酯(例如乙酸甲酯)一起或单独向羰基化反应器中加入水。可从由反应器排出的液体反应组合物中分离水并以可控的量循环以保持其在液体反应组合物中所需的浓度。

羧酸产物(例如乙酸)可作为溶剂存在于本发明的液体反应组合物中。

用于本发明的一氧化碳可为基本纯的一氧化碳或可含有惰性杂质，例如二氧化碳、甲烷、氮、惰性气体、水和 C₁-C₄ 链烷烃。一氧化碳也可得自工业来源，例如烃转化制备一氧化碳、二氧化碳和氢。因此一氧化碳可以一氧化碳与氢和/或二氧化碳的混合物加入反应区。

在羰基化反应中一氧化碳的合适的分压可为 1-70 barg(巴/表压)。

羧基化反应可在总压力为 10-100 barg 下进行。适合的温度范围为 50-250℃，通常为 120-200℃。

该方法可间歇操作或连续操作，优选连续操作。

5 通过以下方法从液体反应组合物中回收羧酸产物：从羧基化反应器中排出蒸汽和/或液体，并从排出物中回收羧酸。优选通过以下方法从液体反应组合物中回收羧酸：连续从羧基化反应器中排出液体反应组合物，并通过一个或多个闪蒸和/或分馏步骤从排出的液体反应组合物中回收羧酸，在闪蒸和/或分馏步骤中将酸与液体反应组合物中其他可循环至反应器的组分(例如钴、铑或铱催化剂、卤代烷助催化剂、任选的助催化剂、羧酸酯、未反应的醇、任选的水和羧酸溶剂)分离。

10 已发现，使用本发明的包含三齿配体配位的钴、铑或铱的催化剂提高了在氢存在下对羧酸产物的选择性并降低对液体氢化副产物(例如醇和醛)的选择性。在常规的制备羧酸的方法中，通常采用吹扫气(purge)以保持反应器中低的氢分压(氢分压的累积归因于一氧化碳进料中的杂质含量以及原位形成的氢)。由于仅能容忍低含量的氢，吹扫气通常包含少量的氢和大量的一氧化碳，而这些将被排出。由于已发现本发明的方法可在反应器中有较高含量的氢下操作，吹扫气可包含较高含量的氢，因此需要通入反应器中的吹扫气的一氧化碳的量显著降低，从而提高了一氧化碳的总效率。

15 本发明的方法的另一个优势在于可在氢存在下实现对所需液体产物的高选择性，允许用于所述羧基化方法的一氧化碳进料流具有较高含量的氢。这点可显著节约成本。特别是，使用含有高于 1% 摩尔的 H_2 的一氧化碳进料可使用低成本的非低温方法来分离合成气，例如膜分离技术。

25 因此，本发明的另一方面提供了一种制备羧酸和/或羧酸的醇酯的方法，所述方法包括在羧基化反应器中用一氧化碳将液体反应组合物中的醇和/或其活性衍生物羧基化，所述液体反应组合物包括所

述醇和/或其活性衍生物、羰基化催化剂、卤代烷助催化剂和任选的有限浓度的水，其中所述催化剂包含三齿配体或其混合物配位的钴、铈或铈，并且其中在所述羰基化反应器存在氢，氢与一氧化碳的比率至少为 1:100 和/或加入羰基化反应器的一氧化碳进料流包含至少 1%摩尔的氢。

氢和一氧化碳可分别进料，但优选以与一氧化碳的混合物加至反应器中。在进料包含一氧化碳和氢的混合物的情况下，进料包含至少 1%摩尔的氢，例如至少 2%摩尔的氢，更优选至少 5%摩尔的氢。在进料中氢与一氧化碳的摩尔比率最优选为 1:100 至 10:1，例如 1:20 至 5:1。可直接将得自工业来源的一氧化碳加至反应器中，例如合成气单元(例如部分氧化反应器、水蒸气转化炉和自热转化炉)中烃转化制备的一氧化碳、氢和二氧化碳的混合物(合成气)，合成气通常包含氢与一氧化碳摩尔比率为 5:1 至 1.5:1 的混合物。

当氢与一氧化碳一起加至反应器时，在反应器中一氧化碳的消耗使得在反应器中氢与一氧化碳的摩尔比率通常比加至反应器的物料中氢与一氧化碳的摩尔比率高。除了加至反应器中的氢，通过水煤气转换反应还可原位产生氢。因此，当氢存在于加至反应器的物料中时，特别是对于高一氧化碳转化率的羰基化过程(例如间歇过程)中，反应器中一氧化碳的量变得非常低，反应器中氢与一氧化碳的摩尔比率会相应地较高，例如 100:1 或更高。但是，优选反应器中氢与一氧化碳的摩尔比率保持低于 100:1。反应器中氢与一氧化碳的摩尔比率可至少为 1:100，例如至少 1:10，更优选至少 1:1。反应器中氢的分压优选大于 1 巴，最优选大于 2 巴。

下面参考以下的实施例说明本发明，但应理解这些实施例仅仅用于示例性说明。

实施例

比较实施例 A 和 B 以及实施例 1 的羰基化反应在不存在氢气的

条件下进行，而比较实施例 C、D 和 E 以及实施例 2-4 在氢气存在下进行。

通用反应方法 A

5 乙酸甲酯、碘甲烷和 dppe(dppe = 1,2-双(二苯基膦基)乙烷)和 $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2]$ 得自 Aldrich。Xantphos 得自 Strem Chemicals。使用 300ml 锆制高压釜进行实验，该高压釜装备有磁力搅拌器，带有气体分散叶轮体系、液体催化剂注射设备和冷却盘管。由压载容器(ballast vessel)向高压釜提供气体，在反应过程中提供的进料气体使高压釜保持恒定的压力。气体摄取速率(uptake)用来计算特定反应组合物的羰基化速率，以每小时每升反应器组合物消耗的反应物摩尔数表示 $\{\text{mol l}^{-1} \text{ hr}^{-1}\}$ (基于冷的脱气后的反应组合物体积计算)。在反应过程中乙酸甲酯的浓度由起始组合物计算，假设每消耗一摩尔一氧化碳则消耗一摩尔乙酸甲酯。不计高压釜液面上方的有机组分。

15

比较实施例 A

该实验说明使用不含三齿配体的铑催化剂进行甲醇的羰基化反应。

20 将 0.151g $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2]$ 催化剂溶解于一部分乙酸物料中，加入液体注射装置中。随后用氮对反应器进行试压，通过气体取样系统放空，并用一氧化碳吹扫数次。通过液体加料口将所需量的液体反应组合物的剩余液体组分(乙酸甲酯、剩余的乙酸物料、水和碘甲烷)加入高压釜中。随后在高压釜中压入 5 barg 的一氧化碳并缓慢放空。随后在高压釜中压入一氧化碳(约 5 barg)并加热搅拌(1500rpm)至

25 190°C。随后通过从压载容器中加入一氧化碳将总压升高至低于所需的工作压力约 3 barg。一旦温度稳定(约 15 分钟)，使用过压的一氧化碳将催化剂注入。催化剂注入装置的效率大于 90%。在整个实验过程中从压载容器中加入气体将反应器压力保持在恒定值 ± 0.5 barg。使

用数据记录设备测定整个实验过程中从压载容器中摄取的气体量。通过与 Eurotherm(商标)控制系统相连的加热套将反应温度控制在所需反应温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。此外,通过冷却盘管移走过量的热。继续该实验直到气体摄取停止。随后切断压载容器,使用冷却盘管将反应器快速冷却。进料组成见表 1。得到的羰基化速率数据见表 2。得到的羧酸包含非常少量的丙酸及其前体。

比较实施例 B

本实验说明使用铑-dppe 络合物催化剂进行甲醇的羰基化反应。Dppe 为二齿磷配体的一个实例。

在该实施方案中,使用预制的二磷基铑催化剂。在高压釜中装入 0.71 g [(dppe)RhI₃(CO)],再装入一部分乙酸物料(约 10g)。将 MeI 助催化剂和少量乙酸(约 3g)装入液体注入装置。随后按照上述比较实施例 A 的方法进行实验。使用的进料组成见表 1。得到的羰基化速率数据见表 2。

实施例 1

本实施例说明使用铑-Xantphos 络合物催化剂进行甲醇的羰基化反应。

在该实施例中原位形成磷-铑络合物。在高压釜中装入 0.151 g [Rh(CO)₂Cl]₂ 催化剂和 0.45g Xantphos 配体,再于所装物料上覆盖一部分乙酸物料(约 10g),随后进行试压。将 MeI 助催化剂与少量乙酸(约 3g)装入液体注入装置。随后按照上述比较实施例 A 的方法进行实验。使用的进料组成见表 1。得到的羰基化速率数据见表 2。

表 1

实施例	MeOAc /g	AcOH /g	MeI /g	水 /g	$[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2]/\text{g}$	添加剂或 络合物	添加剂或络 合物的量/g
A	30.05	79.20	22.62	18.08	0.151	-	-
B	30.03	78.68	22.60	18.50	-	$[(\text{dppe})\text{PhI}_3(\text{CO})]$	0.71
1	30.02	78.98	22.65	18.09	0.151	Xantphos	0.45

表 2

实施例	催化剂	水/ %重量	速率/ $\text{mol l}^{-1}\text{hr}^{-1}$ @15% MeOAc	水/ %重量	速率/ $\text{mol l}^{-1}\text{hr}^{-1}$ @10%MeOAc
A	仅 Rh	10.7	13.0	9.4	12.9
B	Rh/dppe	11.0	5.2	9.6	4.5
1	Rh/Xantphos	10.7	15.7	9.4	14.8

a)所有反应在总压为 28 barg、温度为 190°C、搅拌速率为 1500rpm

5 下进行。

由表 2 可清楚地看出，与使用二齿配体的比较实施例 B 相比，实施例 1 中使用 Xantphos(一种三齿配体)改性的铑催化剂明显提高了速率。将实施例 1 与比较实施例 A 进行比较，表明使用三齿配体比使用未改性的铑催化剂速率更高。

10

通用反应方法 B

15 甲醇、碘甲烷、 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 dppp(dppp = 1,3-双(二苯基膦基)丙烷)得自 Aldrich。(acac) $\text{Rh}(\text{CO})_2$ 和 Xantphos 得自 Strem Chemicals。 RuCl_3 得自 Johnson Matthey。使用 300ml 锆制高压釜进行实验，该高压釜装备有磁力搅拌器，带有气体分散叶轮体系、液体催化剂注射设备和冷却盘管。由压载容器向高压釜提供气体，在反应过程中提供的进料气体使高压釜保持恒定的压力。

比较实施例 C

该实验说明在使用氢、dppp-铑络合物催化剂和钌助催化剂在 2 小时反应时间内甲醇与一氧化碳的反应。dppp 为二齿膦配体。使用氢和一氧化碳的混合物，其中氢与一氧化碳的比率为 2:1。将 2.031g (dppp)Rh(COMe)₂ 和 2.115g RuCl₃ 悬浮于一部分甲醇物料中，并加至高压釜。随后用氮对反应器进行试压，通过气体取样系统放空并用合成气吹扫三次。通过液体加料口将反应组合物的剩余液体组分(剩余的甲醇和碘甲烷)加至高压釜中。随后用 5 barg 的合成气对高压釜加压并缓慢放空。随后用合成气(约 20 barg)对高压釜加压，并搅拌(1220 rpm)加热至反应温度 140℃。一旦温度稳定(约 15 分钟)，通过从压载容器中加入合成气将总压力升至所需的操作压力。在整个实验过程中，通过从压载容器中加入气体将反应器的压力保持在恒定的值±0.5barg。使用数据记录设备测定实验过程中从压载容器摄取的气体。通过与 Eurotherm(商标)控制系统相连的加热套将反应温度保持在所需的反应温度±1℃的范围内。经过合适的时间和温度(见表 3b)，切断压载容器给料，随后使用冷却盘管快速冷却反应器。进料组成数据见表 3a，反应条件见表 3b。得到的产物分布见表 4，产物的选择性数据见表 5。

比较实施例 D

该实验说明在使用氢、dppp-铑络合物催化剂和钌助催化剂在 30 分钟反应时间内甲醇与一氧化碳的反应。使用氢和一氧化碳的混合物，其中氢与一氧化碳的比率为 2:1。在该实验中，膦-铑络合物原位产生。将 1.114g dppp 与 0.658g (acac)Rh(CO)₂ 置于一部分甲醇物料(约 60g)中形成催化剂前体悬浮液。将 2.590g RuCl₃·3H₂O 与约 5g 甲醇一起置于高压釜中，随后对高压釜进行试压。将 MeI 助催化剂加至高压釜中，随后加入催化剂前体悬浮液。加入剩余的甲醇，随后用合成气(约 20barg)对高压釜加压。采用比较实施例 C 的方法进行该实

验。进料组成数据和反应条件分别见表 3a 和 3b。产物分布和产物选择性数据分别见表 4 和 5。

比较实施例 E

5 该实验说明在使用氢、dppp-铑络合物催化剂，但不使用钌助催化剂的情况下，在 2 小时反应时间内甲醇与一氧化碳的反应。使用氢和一氧化碳的混合物，其中氢与一氧化碳的比率为 2:1。采用比较实施例 D 的方法，使用分别如下表 3a 和 3b 所示的进料组成和反应条件进行该反应。产物分布和产物选择性数据分别见表 4 和 5。

10

实施例 2

该实施例说明在氢、铑-Xantphos 络合物催化剂和钌助催化剂进行甲醇与一氧化碳的反应。使用氢和一氧化碳的混合物，其中氢与一氧化碳的比率为 2:1。在该实验中，膦-铑络合物原位产生。将 1.571g Xantphos 与 0.646g (acac)Rh(CO)₂ 和 2.084g RuCl₃ 置于一部分甲醇物料(约 60g)中形成催化剂前体悬浮液。将 MeI 助催化剂与少量的甲醇 (5g)一起加至催化剂注射体系。将该催化剂前体悬浮液加至高压釜中，加入剩余的甲醇，随后用合成气(约 20 barg)对高压釜加压。采用比较实施例 C 的方法，使用分别如下表 3a 和 3b 所示的进料组成和反应条件进行该实验。产物分布数据见表 4。产物选择性数据见表 5。

15

20

实施例 3

该实施例说明在使用氢、铑-Xantphos 络合物催化剂，但不使用钌助催化剂的情况下进行甲醇与一氧化碳的反应。使用氢和一氧化碳的混合物，氢与一氧化碳的比率为 2:1。采用比较实施例 E 的方法，使用分别如下表 3a 和 3b 所示的进料组成和反应条件进行该反应。产物分布数据见表 4。产物选择性数据见表 5。

25

表 3a

实施例	添加剂	添加剂 /g	络合物 /g	(acac)Rh(CO) ₂ /g	RuCl ₃ /g	MeOH /g	MeI /g
C			2.031 [(dppp)R hAcI ₂]	0	2.115	80.05	14.50
D	Dppp	1.114		0.658	2.590(*)	79.35	14.36
E	Dppp	1.215		0.637	0	79.75	14.58
2	Xantphos	1.571		0.646	2.084	79.48	14.58
3	Xantphos	1.571		0.651	0	78.47	14.49

(*).RuCl₃ · (H₂O)₃ 用作钌的来源。

表 3b

实施例	反应温度 T(°C)	反应压力 P(bar)	反应时间(分 钟)	压降(bar)
C	140	67	120	61.8
D	140	67	30	13.4 (26.8*)
E	140	70	120	17.9
2	140	68.7	17	5.8
3	140	68.4	21	7.3

5 (*) 实验在不同的高压釜中进行，该高压釜配有更大的压载容器，重新计算的气体摄取 26.8 巴可用来与其他实验比较。

表 4

实施例	MeOH %重量	AcOH %重量	MeOAc %重量	EtOH %重量	Et ₂ O %重量	EtOMe %重量	Me ₂ O %重量	AcH %重量
C	28.6	1.1	4.5	14.2	0.4	3.5	8.2	0.9
D	54.0	0.3	3.7	5.3	0.1	未检出	7.7	1.9
E	35.1	0.4	2.8	<0.05	0.1	<0.05	10.8	3.1
2	51.7	0.9	14.15	0.1	0.0	0.8	2.9	0.1
3	50.8	1.0	15.4	0.0	0.0	0.0	4.1	0.1

表 5

实施 例	MeOH 转 化率% ^(a)	EtOH 及 其衍生物 的选择性 % ^(b)	AcOH 及 其衍生物 的选择性 % ^(c)	AcH 的选择性 % ^(d)	CH ₄ 的选择性 %
C	40.5	66.4	15.7	3.4	14.4
D	16.8	42.7	20.0	15.3	21.9
E	38.8	1.2	28.1	42.9	26.9
2	31.1	2.6	35.7	0.5	60.7
3	29.2	0	38.3	0.3	60.9

(a)由液体产物中回收的甲醇计算甲醇的转化率(转化率% = 100 × (初始甲醇的摩尔数 - 回收甲醇的摩尔数)/初始甲醇的摩尔数)。通常物料衡算约为 80-90%，主要的损耗为在放空高压釜时挥发性 DME 的损耗。为了计算，将 DME 和化合物 MeOEt、MeOAc 和二甲氧基乙烷中的 OMe 基看作未反应的甲醇。

(b)乙醇及其衍生物的选择性基于总的回收的液体产物中 EtOH 和 Et₂O、MeOEt 和 EtOAc 中的乙基的选择性总和计算。

(c)乙酸及其衍生物的选择性基于总的回收的液体产物中乙酸和 AcOH、MeOAc 和 EtOAc 中的乙酸酯基的选择性的总和计算。

(d)乙醛及其衍生物的选择性基于总的回收的液体产物中乙醛和二甲氧基乙烷中的亚乙基的选择性的总和计算。

(e)甲烷的选择性基于在反应结束时在高压釜的液面上方分析得到的甲烷的量计算。

从表 5 可以看出，与比较实施例 C 和 D 相比，使用三齿配体 Xantphos 络合的铑催化剂，羰基化产物(乙酸和乙酸甲酯)的选择性明显提高。此外，与比较实施例 C 和 D 相比，实施例 2 中氢化产物(乙醇及其衍生物)的选择性明显降低。

类似地，在不存在钌助催化剂的情况下，实施例 3 的羰基化产

物的选择性明显高于比较实施例 E 中羰基化产物的选择性。此外，与比较实施例 E 相比，实施例 3 中氢化产物的选择性明显降低。