

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194887.0

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1070734C

[22] 申请日 1994. 12. 28

[21] 申请号 94194887.0

[30] 优先权

[32] 1993. 12. 29 [33] FR [31] 9315825

[86] 国际申请 PCT/FR94/01542 1994. 12. 28

[87] 国际公布 WO95/17963 法 1995. 7. 6

[85] 进入国家阶段日期 1996. 7. 24

[73] 专利权人 派蒂斯艾西提克公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 D·诺贝尔

[56] 参考文献

CN1066054A 1992. 11. 11 C07C55/14

CN1071159A 1993. 4. 21 C07C55/14

EP45637A 1982. 2. 10 B01J27/08

US5218144 1993. 6. 8 B01J23/63

审查员 沙开清

[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 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种铍基溶液的制备方法和它作为催化
剂的用途

[57] 摘要

一种铍基溶液的制备方法, 特征在于将羰基化铍化
合物与氢碘酸或这种酸的前 体在液相中接触, 反应在溶
剂存在下进行, 总压为 1 到 10bar 之间, 温度不超过所述
溶剂在反应物进行接触条件下的沸点温度。本发明还涉
及用该过程制得 的溶液作为催化剂的用途。

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

权 利 要 求 书

1. 一种铱基溶液的制备方法，其特征在于， $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 形式的铱在液相于溶剂存在下和在空气下或在稀有气体如氩气或氦气、氮气、氢气和它们的混合物下与氢碘酸、这种酸的前体或它们的混合物进行接触，氢碘酸的摩尔数与铱的摩尔数之比在 1 到 20 之间，总压在 1 到 10bar 之间，温度不超过上面提到的溶剂在反应物进行接触条件下的沸点温度。

2. 按照前面权利要求的方法，其特征在于，反应物在总压在 1 到 5bar 之间进行接触。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所用的溶剂选自水，包括 1 到 10 个碳原子的饱和或不饱和的、线型、环状或支化的羧酸，包括 2 到 20 个碳原子的饱和或不饱和的、线型、环状或支化的羧酸酯，包括 2 到 20 个碳原子的线型、环状或支化的链烯烃或炔烃，或是它们的混合物。

4. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，反应物是在空气下接触。

5. 按照权利要求 3 的方法，其特征在于所用溶剂为乙酸和/或乙酸甲酯。

6. 权利要求 1 到 4 任一项的方法得到的铱基溶液作为羧基化反应、加氢甲酰化反应或异构化反应的催化剂的用途。

7. 权利要求 1 到 4 任一项的方法得到的铱基溶液作为下述化合物羧基化反应催化剂的用途：线型、环状或支化的 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ 链烯

烃或炔烃，饱和或不饱和的、线型、环状或支化的 $C_1 - C_{10}$ 醇，所述醇的卤代衍生物，饱和或不饱和的、线型、环状或支化的 $C_2 - C_{20}$ 醚，至少包括一个不饱和度的线型、环状或支化的 $C_3 - C_{10}$ 羧酸，饱和或不饱和的、线型、环状或支化的 $C_2 - C_{20}$ 羧酸酯以及所述酯的卤代衍生物。

说 明 书

一种铍基溶液的制备方法和它作为催化剂的用途

本发明涉及一种铍基溶液的制备方法及其作为催化剂的用途。

铍是一种众所周知的催化剂,可应用于许多类反应。举例来说,可将铍基催化体系用于醇、醚或羧酸酯类化合物羰基化反应,该反应特别用来制备羧酸或羧酸酐。还已知在烯烃的加氢甲酰化反应中用铍作催化剂可得到醛。该催化剂还可用于甲酸甲酯异构化制乙酸的反应中,或者也可用于水煤气反应中。

关于羰基化反应制羧酸的更详细的情况,美国专利 US 3,772,380 提出可使用一种催化剂体系,它可以溶于或不溶于反应介质的形式存在,以铍为基础,铍的一种配合体是卤素,并且以共价卤化物(例如烷基卤)为基础。可采取两种形式将铍加入到反应混合物中,一种形式是将一种包括卤素的化合物直接加入,另一种形式是将构成最终化合物的前体的两种单独的化合物加入,包括铍和卤素。

但是如该专利所述,工业规模实施该方法,特别是在均相进行催化,可看出存在许多缺点。

首先,该专利提出将催化剂的前体以固体形式引入到反应介质中,这一点与工业生产实际情况不太符合,并且会引起操作困难。所涉及的第一个问题是固体化合物转化成催化活性化合物的过程会受到引发期的影响,在引发期生产率达不到最佳状态,也常常会增加副产物的生成。所涉及的第二个问题是转化成可溶于反应介质的活性化合物的过程不能监控,例如,不能清楚地知道转化过程是否完成,若未完成,也不能清楚地知道由于夹带或其它原因会不会导致活性下降或引起催化剂损失。

而且,在上面提到的前体中发现化合物含有对体系为杂质的组分,会产生污染反应介质或换句话说会有干扰反应过程的危险。

在该专利中,还可以注意到,转化成活性化合物的过程是在随后要使用该催化剂的反应条件下进行的,也就是说在高温高压的剧烈

条件下进行。

因此,本发明的一个目的是提出一种可直接用作催化剂的铈基溶液,它可在工业规模中应用,且无论是上述溶液的制备过程还是它的应用方面都没有上面提到的缺点。

因而,本发明可通过采用一种简单的方法在一般条件下得到铈基溶液,无需特别使用高压高温。因此,进行转化反应所需的设备可以是常规设备,比耐高压的设备费用要少。

同样本发明可制备一种铈基溶液,其中不包括对随后要使用该溶液的反应为杂质的组分。

本发明的另一个目的是得到浓缩铈基溶液,这是一个很有价值的优点,从工业角度看,可减少用于制备该溶液的设备尺寸,换句话说减少了得到所需量的可溶性铈化合物需要的生产周期。

最后,本发明的主题是制备一种铈基溶液,在用作催化剂时可直接活化,也就是说没有引发期。

采用本发明可达到这些目的和其它的目标,本发明包括将羰基化的铈化合物在液相与氢碘酸或这种酸的前体接触,反应在溶剂存在下进行,总压为1到10bar之间,温度不大于上述溶剂在反应物进行接触条件下的沸点温度。

本发明还有一个主要目的是将由该方法得到的铈基溶液作为催化剂的用途。

然而,本发明的其它优点和特点,在阅读了下面的说明和实施例后将更加清楚明白。

如上所述,本发明的方法在于使用了一种包括铈和至少一个羰基类配位体的配合物作为铈基化合物,举例来说,如 $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$ 。

铈基化合物与氢碘酸、该酸的前体或它们的混合物接触。

举例来说,碘或 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基碘可作为能释放出氢碘酸的前体。

所用的氢碘酸可以是溶液形式,也可以是气体形式。

按照本发明的一个优选实施方案,所用的氢碘酸是溶液形式,更具体地说是水溶液的形式。尽管任何稀释度的酸都适合用来实施本发明的方法,但最好是用酸含量在40%到70%间的水溶液。

按照本发明,本方法中所用的氢碘酸量可在较大的范围内变化。更详细地说,氢碘酸的量应为酸的摩尔数与铈的摩尔数之比在1和20之间。

这两种化合物是在一种溶剂存在下进行接触。

可溶解氢碘酸或其前体和得到的铈基化合物的任何化合物都可用作溶剂,但是,所用的溶剂特别选自水,包括1至10个碳原子的饱和或不饱和的、线型、支化或环状羧酸,包括2至20个碳原子的饱和或不饱和的、线型、支化或环状羧酸酯,或是包括2至20个碳原子的线型、支化或环状链烯烃或是炔烃,这些化合物可单独使用也可以混合物形式使用。

具体选择何种溶剂,最好由得到的溶液在其后的应用情况来确定,例如在制备2酸的情况中,就可选用乙酸和/或乙酸甲酯;在生产己二酸时可使用己二酸、3-戊烯酸和/或相应的酯。

已经发现,当铈基化合物与氢碘酸和/或一种前体接触时,可转化成可溶性的催化性活化化合物,反应可在非常温和的温度和压力条件下进行,这一点非常意外也很有利。

事实上,按照本发明的方法是在总压1和10bar之间进行的。

按照本发明的一个优选实施方案,总压为1到5bar。按照一个更优选实施方案,总压在1和3bar之间。

此外,该反应是在上面提到的压力条件下不大于溶剂的沸点温度。

实施本发明的方法的气氛并不重要,这一点不仅给操作过程带来一定的便利,而且还是一个完全意外的现象。

事实上,已经发现可溶性铈基化合物的转化可在空气下进行。一方面所述的铈基化合物可在这种条件下转化成可溶性化合物,另一方面,得到的化合物是很稳定的,对本专业的技术人员来说绝对不是显而易见的。这里需要再次说明,已知的方法只能在很高的一氧化碳分压下进行,并且该种溶液若不是同步使用的话,也必须在制成后立即使用。

上面所讨论的气氛也可以是一氧化碳气氛,但是压力却不能和

一般所用的压力相比。

也可以在某种稀有气体如氩气或氮气、在氮气或在氢气的气氛下实施本发明的方法。

需要说明的是,也可以采取在上述气体混合物存在的条件下进行反应的方法。

进行转化反应所选择的气氛最好根据制成溶液的其后用途而变化,事实上,在大部分提及的需使用上述溶液作催化剂的反应中,都需要控制气氛。例如,对于羰基化反应,该气体一般为一氧化碳,加氢甲酰化反应一般也是如此。

所以,最好在按本发明进行反应后,立刻对后面的反应使用一种所需的气体。

本发明可以得到浓缩的可溶性铍溶液,其中含有高达3%的铍。而且重要的一点是该溶液很稳定,不随时间变化,保持该浓度不变,无需在特殊气氛中贮存,例如一氧化碳或某种惰性气体如氮气气氛中贮存。

将反应物进行接触的操作可按本专业技术人员已知的方法进行。

可将铍基化合物加入到氢碘酸或这种酸的前体中,也可以反过来,或是将两种反应物同时进行接触。

而且,可将两种化合物的一种和/或另一种直接与一种或多种上述溶剂进行接触,或者也可以采用混合物的形式使两种化合物与上述溶剂接触。

若该方法不是在空气的气体下进行,则在反应物接触前或接触时,需通入该种气体。

可以采取另外一种可能的方法,能适用于立刻使用铍基溶液的情况,其操作方法是,将反应物在空气中进行接触,然后在将得到的溶液加入反应介质之前,清除空气,用适合于后面反应的气氛取代空气,所述的溶液在后面的反应中用作催化剂。

反应物进行接触的操作按常规是在搅拌下进行。

应该注意,按照本发明的方法,可以使所有存在的铍溶解。但是

如果不是所有的铍都转化成可溶性化合物,也不会有任何具体问题。事实上,在工业过程中,主要的目标不是得到较高的可能收率,而是要在生产率(利润率)和收率之间综合考虑平衡。

因此操作时间不是关键的本专业的技术人员可根据自己是倾向于过程的生产率还是倾向于最大程度的溶解铍化合物来确定该时间。可以指出,该时间在约10分钟到20小时变化。

如上所述,本发明的另一个主题涉及所述铍基化合物作为催化剂的用途。

按照本发明方法得到的溶液最好是直接用在反应中,作为一种均相催化剂。

也可使用由常规方法制成的一种固体催化剂(有载体或无载体)。

因而可以将得到溶液干燥,任选在有适用于反应的载体存在,在反应中要使用该催化剂,这样就得到了铍基颗粒。另外,还可以用溶液浸渍载体。上述两个步骤(干燥、浸渍)之后,可任选进行一段时间的加热/烧结。

然而,按照本发明的一个优选实施方案使用溶液作为催化剂或催化体系的一部分,进行均相反应。

按照本发明得到的溶液可直接与反应混合物接触,或者为了使它与所述的反应介质完全相容也可以预先处理。很显然预处理的意是调整溶液的某些化合物含量,或者是向其中加入一些组分完善溶液的组成,而这些组分在制备过程结束时并不存在,还有另一个意思是改变溶液现有的气氛。

所述溶液可特别用来进行羰基化反应、加氢甲酰化反应或异构化反应。

按照一个优选实施方案,使用本发明溶液,在一氧化碳存在下,液相进行羰基化反应,可以得到羧酸和/或羧酸酐。应当注意,这类反应是大家非常熟悉的,并且已成为许多专利和公开出版物的主题,因此下文所指出的反应条件是按一般情况下的数值,并不是限定值。

这类反应的反应物选自饱和或不饱和的、线型、支化或环状烃化

合物,举例来说,如 $C_2 - C_{10}$ 链烯烃或炔烃, $C_1 - C_{10}$ 醇类,所述醇的卤代衍生物, $C_2 - C_{20}$ 醚类,包括至少一个不饱和度的 $C_3 - C_{10}$ 羧酸类, $C_2 - C_{10}$ 羧酸酯以及所述酯的卤代衍生物。

按常规,催化体系应包括两部分,一部分是铱基溶液,另一部分是一种卤化助催化剂,最好选用碘化衍生物如烷基碘。

反应方法一般是将上面提到的一种反应物在催化剂和一氧化碳存在下进行反应,反应温度在 50 到 300°C 之间改变,总压在 5 到 200bar 之间。

一般来说,反应是在某种溶剂存在下进行的,溶剂特别要选用产物和/或反应所用的反应物。

根据反应的目标是要得到羧酸(或相应的酯)还是羧酸酐,确定是在无水或非无水的条件下进行反应。例如,在第一种情况下反应介质中一般可包括水,而在制备酸酐时则不能有水。

按本发明得到的催化溶液,其优选的用途是用于醇或其相应的卤化衍生物的羧基化反应中,得到羧酸。

在最后一种情况中,在进行反应时,反应介质中最好保持含水量、含卤代助催化剂量和含醇量在大于 0 到 10% 的范围,酯的含量(与醇和生成的酸相对应)在 2 到 40% 的范围,剩下的是生成的上述酸。

下面是本发明的具体实施例。

实施例

实施例 1

本实施例说明本发明的制备过程,所用的溶剂为乙酸。

在一个圆底玻璃烧瓶中加入下述反应物:

- * 10g $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$
- * 50g 57% 的氢碘酸水溶液
- * 290g 乙酸

得到的混合物搅拌下加热,并在空气下回流($\approx 120^{\circ}\text{C}$)。

反应时间为 4 小时。

制得一均相溶液。

用原子吸收光谱定量测定液相中溶解的铱，看出所加入的铱 100% 都已溶解在溶液中。

制成的溶液在空气中贮存几个月，没有看到沉淀现象。

实施例 2

本实施例说明本发明的制备过程，所用的溶剂为 3-戊烯酸。

在一个圆底玻璃烧瓶中加入下述反应物：

- * 0.59g $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$
- * 1g 57% 氢碘酸水溶液
- * 38.8g 3-戊烯酸。

得到的混合物搅拌下加热，并在空气下回流($\approx 150^\circ\text{C}$)。

反应时间为 2.5 小时。

制得一均相溶液。

用原子吸收光谱定量检测液相中溶解的铱，可以看出所加入的铱 100% 都已溶在溶液中。

制成的溶液在空气中贮存数月，未看到铱基化物沉淀。

对比例 3

本实施例在未使用氢碘酸的情况下进行反应。

在玻璃烧瓶中加入下述反应物：

- * 0.11g $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$
- * 7.2g 甲基碘
- * 20g 甲醇
- * 49.5g 乙酸。

得到的混合物边搅拌边加热，并在空气下回流($\approx 120^\circ\text{C}$)。

反应时间为 4 小时。

得到一悬浮液。将悬浮液过滤，并用原子吸收光谱定量测定液相中溶解的铱，有 15% 的铱溶在溶液中。

实施例 4

本实施例的主题是将实施例 1 得到的催化溶液应用于甲醇羰基化反应制备乙酸的过程中。

将下述反应物加入到一个 Hastelloy^RB2 高压釜(Haynes)中：

- * 2.9g 实施例 1 得到的溶液
- * 2.16g 水
- * 0.5g 甲醇
- * 8.6g 乙酸甲酯
- * 2.5g 甲基碘
- * 54.6g 乙酸

高压釜用 5bar 的一氧化碳加压。

温度升至 190℃, 然后一旦达到所需温度, 则用一氧化碳使压力达到 30bar。

在这些条件下, 甲醇的羧基化速率为 4.2mol/h.l, 该数据是由测定一氧化碳的消耗速率而得到的。未看出反应存在引发期(立即就达到了上述速率)。

实施例 5

本实施例的主题是将实施例 2 得到的催化溶液应用于 3-戊烯酸羧基化反应制己二酸的过程中。

在一个玻璃烧瓶中加入下述反应物:

- * 0.85g 实施例 2 制得的溶液
- * 0.87g 水
- * 9.4g 3-戊烯酸

烧瓶放到一个 Hastelloy[®]B2 高压釜(Haynes)中, 高压釜用 5bar 一氧化碳加压。

将温度升至 185℃, 一旦达到所需温度后, 用一氧化碳使总压达到 20bar。

在这些条件下, 3-戊烯酸的羧基化速率为 8mol/h.l, 该数值是通过测定一氧化碳的消耗速率而得到的。可以看出反应无引发期存在(立即达到上面提到的速率)。

对比例 6

本实施例说明在 3-戊烯酸的羧基化反应中制备并同步使用得到的催化剂的过程。

在一个玻璃烧瓶中加入下述反应物:

- * 10.8mg $\text{Ir}_4\text{CO}_{12}$
- * 21.4mg 57% 的氢碘酸水溶液
- * 0.8g 水
- * 10.1g 3-戊烯酸

将烧瓶放到一个 Hastelloy[®]B2 高压釜 (Haynes) 中, 高压釜用 5bar 一氧化碳加压。

将温度升至 185°C, 一旦达到所需温度后, 用一氧化碳使总压达到 20bar。

在这些条件下, 可看到有 30 分钟的引发期, 然后用测量一氧化碳的消耗速率来测定羰基化速率, 羰基化速率为 4.4mol/h.l。