

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 68/00

B01J 31/26 B01J 23/62

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00806916.6

[43]公开日 2002年5月15日

[11]公开号 CN 1349494A

[22]申请日 2000.4.11 [21]申请号 00806916.6

[30]优先权

[32]1999.4.29 [33]US [31]09/301703

[86]国际申请 PCT/US00/09643 2000.4.11

[87]国际公布 WO00/66536 英 2000.11.9

[85]进入国家阶段日期 2001.10.29

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 J·L·斯皮瓦克 小 D·W·怀森亨特

J·N·考斯 B·F·约翰逊

G·L·索洛维奇 J·Y·奥佛里

E·J·普雷斯曼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

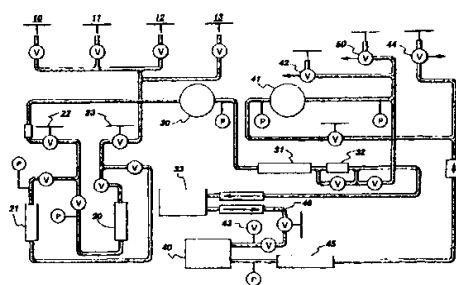
代理人 卢新华 钟守期

权利要求书5页 说明书19页 附图页数1页

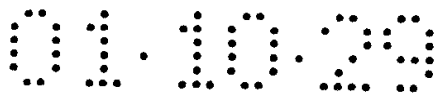
[54]发明名称 芳族碳酸酯的生产方法和催化剂体系

[57]摘要

一种由芳族羟基化合物经济地生产芳族碳酸酯的方法及催化剂体系。在一个实施方案中,本发明提供了一种芳族羟基化合物羰基化的方法,其方法是在羰基化催化剂体系的存在下,使至少一种芳族羟基化合物与氧和一氧化碳接触,该催化剂体系中包含一种催化量的含铅无机助催化剂和一种催化量的含钛无机助催化剂。在各种可供选择的实施方案中,羰基化催化剂体系可以包含一种有效量的钨源和一种有效量的卤化物组合物。另外一些可供选择的实施方案可以包含催化量的各种无机助催化剂混合物。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种羰基化催化剂体系，其中包括催化量的包含铅和钛的无机助催化剂。
2. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含铂。
3. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含铈。
4. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含铁。
5. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含镱。
6. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含锰。
7. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含锌。
8. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含铋。
9. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含铕。
10. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含铜。
11. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中还包含有效量的钌源。
12. 权利要求 11 的羰基化催化剂体系，其中的钌源是 Pd(II) 盐或络合物。
13. 权利要求 12 的羰基化催化剂体系，其中的钌源是乙酰丙酮酸钌。
14. 权利要求 11 的羰基化催化剂体系，其中的钌源是载体上的钌。
15. 权利要求 14 的羰基化催化剂体系，其中的钌源是载于碳上的钌。
16. 权利要求 11 的羰基化催化剂体系，其中还包含有效量的卤化物组合物。

17. 权利要求 16 的羰基化催化剂体系，其中的卤化物组合物是溴化四乙基铵。

18. 权利要求 16 的羰基化催化剂体系，其中的卤化物组合物是溴化六乙基胍。

5 19. 权利要求 11 的羰基化催化剂体系，其中铅与钯的摩尔比为约 0.1-约 100。

20. 权利要求 1 的羰基化催化剂体系，其中的无机助催化剂混合物还包含选自下列组成的一种物质：铂；铈；铁；镱；锌；锰；铜；钨；和铋。

10 21. 权利要求 20 的羰基化催化剂体系，其中还包含有效量的钯源。

22. 权利要求 21 的羰基化催化剂体系，其中的钯源是 Pd(II) 盐或络合物。

15 23. 权利要求 22 的羰基化催化剂体系，其中的钯源是乙酰丙酮酸钯。

24. 权利要求 21 的羰基化催化剂体系，其中的钯源是载体上的钯。

25. 权利要求 24 的羰基化催化剂体系，其中的钯源是载于碳上的钯。

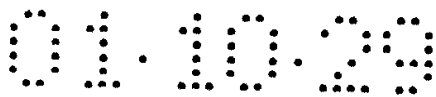
20 26. 权利要求 21 的羰基化催化剂体系，其中还包含有效量的卤化物组合物。

27. 权利要求 26 的羰基化催化剂体系，其中的卤化物组合物是溴化四乙基铵。

25 28. 权利要求 26 的羰基化催化剂体系，其中的卤化物组合物是溴化六乙基胍。

29. 权利要求 21 的羰基化催化剂体系，其中铅与钯的摩尔比为约 0.1-约 100。

30 30. 一种羰基化催化剂体系，其中包括催化量的包含铅和一种选自下列组成的物质的无机助催化剂混合物：镍；钴；铈；铪；钨；铬；铋；铁；镱；铈和锰；铜和锰；铁和锰；铪和锰；锌和锰；锰和钨；锰和铋；铁和铜；铈和铜；铈和铁；铈和铋；以及铈和锌。



31. 权利要求 30 的羰基化催化剂体系，其中包含催化量的包含铅、锰和铈的无机助催化剂混合物。

32. 权利要求 30 的羰基化催化剂体系，其中还包含有效量的钨源。

5 33. 权利要求 32 的羰基化催化剂体系，其中的钨源是 Pd(II) 盐或络合物。

34. 权利要求 33 的羰基化催化剂体系，其中的钨源是乙酰丙酮酸钨。

10 35. 权利要求 32 的羰基化催化剂体系，其中的钨源是载体上的钨。

36. 权利要求 35 的羰基化催化剂体系，其中的钨源是载于碳上的钨。

37. 权利要求 32 的羰基化催化剂体系，其中还包含有效量的卤化物组合物。

15 38. 权利要求 37 的羰基化催化剂体系，其中的卤化物组合物是溴化四乙基铵。

39. 权利要求 37 的羰基化催化剂体系，其中的卤化物组合物是溴化六乙基胍。

20 40. 权利要求 32 的羰基化催化剂体系，其中铅与钨的摩尔比为约 0.1-约 100。

41. 一种芳族羰基化合物的羰基化方法，该方法包括如下步骤：

在羰基化催化剂体系的存在下，使至少一种芳族羰基化合物与氧和一氧化碳接触，该催化剂体系中包含催化量的包含铅和钛的无机助催化剂混合物。

25 42. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含铂。

43. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含铈。

44. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含铁。

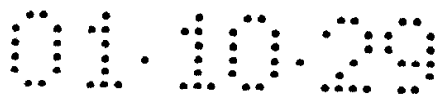
45. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含镱。

46. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含锰。

30 47. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含锌。

48. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含铋。

49. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含铈。



50. 权利要求 41 的方法，其中的无机助催化剂混合物还包含铜。
51. 权利要求 41 的方法，其中的羰基化催化剂体系还包含有效量的钯源。
52. 权利要求 51 的方法，其中的钯源是 Pd(II) 盐或络合物。
- 5 53. 权利要求 52 的方法，其中的钯源是乙酰丙酮酸钯。
54. 权利要求 51 的方法，其中的钯源是载体上的钯
55. 权利要求 54 的方法，其中的钯源是载于碳上的钯。
56. 权利要求 51 的方法，其中的羰基化催化剂体系还包含有效量的卤化物组合物。
- 10 57. 权利要求 56 的方法，其中的卤化物组合物是溴化四乙基铵。
58. 权利要求 56 的方法，其中的卤化物组合物是溴化六乙基胍。
59. 权利要求 41 的方法，其中的芳族羟基化合物是酚。
60. 权利要求 51 的方法，其中铅与钯的摩尔比为约 0.1-约 100。
61. 权利要求 41 的方法，其中羰基化催化剂体系还包含选自下列组成的物质：铂；铈；铁；镱；锌；锰；铜；镉；和铋。
- 15 62. 权利要求 61 的方法，其中羰基化催化剂体系还包含有效量的钯源。
63. 权利要求 62 的方法，其中的钯源是 Pd(II) 盐或络合物。
64. 权利要求 63 的方法，其中的钯源是乙酰丙酮酸钯。
- 20 65. 权利要求 62 的方法，其中的钯源是载体上的钯。
66. 权利要求 65 的方法，其中的钯源是载于碳上的钯。
67. 权利要求 62 的方法，其中羰基化催化剂体系还包含有效量的卤化物组合物。
68. 权利要求 67 的方法，其中的卤化物组合物是溴化四乙基铵。
- 25 69. 权利要求 67 的方法，其中的卤化物组合物是溴化六乙基胍。
70. 权利要求 61 的方法，其中的芳族羟基化合物是酚。
71. 权利要求 62 的方法，其中铅与钯的摩尔比为约 0.1-约 100。
72. 一种芳族羟基化合物的羰基化方法，该方法包括如下步骤：
在一种羰基化催化剂体系的存在下，使至少一种芳族羟基化合物
30 与氧和一氧化碳接触，该羰基化催化剂系统中包含催化量的包含铅和选自下列一种物质的无机助催化剂混合物：镍；钴；铀；铪；钨；钼；



铋; 铁; 镱; 铈和锰; 铜和锰; 铁和锰; 镱和锰; 锌和锰; 锰和铈;
锰和铋; 铁和铜; 铈和铜; 铈和铁; 铈和铋; 以及铈和锌。

73. 权利要求 72 的方法, 其中羰基化催化剂体系包含催化量的
包含铅、锰和铈的无机助催化剂混合物。

5 74. 权利要求 72 的方法, 其中羰基化催化剂体系还包含有效量
的钯源。

75. 权利要求 74 的方法, 其中的钯源是 Pd(II) 盐或络合物。

76. 权利要求 75 的方法, 其中的钯源是乙酰丙酮酸钯。

77. 权利要求 74 的方法, 其中的钯源是载体上的钯。

10 78. 权利要求 77 的方法, 其中的钯源是载于碳上的钯。

79. 权利要求 74 的方法, 其中羰基化催化剂体系还包含有效量
的卤化物组合物。

80. 权利要求 79 的方法, 其中的卤化物组合物是溴化四乙基铵。

81. 权利要求 79 的方法, 其中的卤化物组合物是溴化六乙基胍。

15 82. 权利要求 72 的方法, 其中的芳族羟基化合物是酚。

83. 权利要求 74 的方法, 其中铅与钯的摩尔比为约 0.1-约 100。



说 明 书

芳族碳酸酯的生产方法和催化剂体系

发明背景

5 1. 发明领域

本发明是涉及芳族碳酸酯的生产方法和催化剂体系，更具体地说，是通过芳族羟基化合物的羰基化作用生产二芳基碳酸酯的方法和催化剂体系。

2. 相关技术讨论：

10 芳族碳酸酯具有许多用途，特别是，可用作制备聚碳酸酯的中间体。例如，芳族碳酸酯与双酚进行熔融酯交换反应就是一种很常用的聚碳酸酯制备方法。这种方法已表明在环保上优于以前所用的方法，那些方法中使用了光气，一种有毒气体，当作反应物和用氯化脂族烃，诸如二氯甲烷作为溶剂。

15 各种芳族碳酸酯的制备方法在文献中早有报道和/或在工业中已得到应用。文献中广受欢迎的方法包括芳族羟基化合物与一氧化碳和氧直接进行羰基化作用的方法。通常，专业人员发现，羰基化反应需要相当复杂的催化剂体系。例如，在已转让给本发明受让人的 U. S. P. No. 4, 187, 242 中，Chalk 报告说，羰基化催化剂系统必须含有 VIII B 族的金属，诸如钕、铈、钇、镱、铕、铈或其络合物。对羰基化反应的进一步改进，包括 U. S. P. No. 5, 284, 964 中对诸如三联吡啶、菲咯啉、喹啉和异喹啉等有机助催化剂的筛选和 U. S. P. No. 5, 399, 734 中采用诸如季铵或季磷卤化物等某些卤化物，上述两项专利也都已转让给本发明的受让人。

25 羰基化过程的经济性在很大程度上取决于使用的每摩尔 VIII B 族金属所得到的芳族碳酸酯的摩尔数（即“催化剂的周转率”）。因此，许多研究工作都已转向筛选能提高催化剂周转率的有效无机助催化剂。在 U. S. P. No. 5, 231, 210 中，该专利也已转让给 General Electric Company, Joyce 等人报告采用钴五齿络合物作无机助催化
30 剂（“IOCC”）。在 U. S. P. No. 5, 498, 789 中，Takagi 等人报告采用铅作无机助催化剂。在 U. S. P. No. 5, 543, 547 中，Iwane 等人报告采用三价铈作无机助催化剂。在 U. S. P. No. 5, 726, 340 中，Takagi

等人报告用铅和钴作二元无机助催化剂。在日本的未经审查的专利申请 No. 10316627 中，Yoneyama 等人报告采用锰和锰与铅的混合物作无机助催化剂。

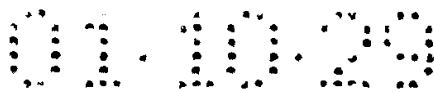
然而，文献中并没有指出无机助催化剂在羧基化反应中的作用（即反应机理）。因此，有关其它无机助催化剂筛选的指导意义是极其粗浅的。周期表的族中并没有提供筛选其它无机助催化剂的指导。例如，U. S. P. No. 5, 856, 554 中只是列出一般有可能成为无机助催化剂的候选物质，但进一步的分析已表明，所列出的各族（即 IV B 族和 VB 族）的许多元素（及其混合物）对羧基化反应并没有催化作用。因此，由于文献中缺乏有关的指导，筛选有效羧基化催化剂系统的工作已变成一项发掘性工作。

随着高性能塑料需求的日益增长，市场需要一些新的和经过改进的能更经济地提供产品的方法。从这个意义上说，人们一直不断地对各种不同的工艺过程和催化剂系统进行着评价；但是，用于这些工艺过程的改进的和/或其它有效的催化剂体系的筛选工作一直困扰着这种工业。因此，从长远来看，人们所要求的新的和经过改进的生产芳族碳酸酯及其它类似物质的方法和催化剂体系还是不能令人满意的。

发明概述

因此，本发明是涉及一种用于生产芳族碳酸酯的方法和催化剂体系。在一个实施方案中，本发明提供了一种芳族羟基化合物羧基化的方法，其方法是在羧基化催化剂体系的存在下，使至少一种芳族羟基化合物与氧和一氧化碳接触，该催化剂体系中包含一种催化量的含铅无机助催化剂和一种催化量的含钛无机助催化剂。

在各种可供选择的实施方案中，羧基化催化剂体系可以包含一种有效量的钨源和一种有效量的卤化物组合物。另外一些可供选择的实施方案可以包含催化量的各种助催化剂混合物，诸如铅、钛和铂；铅、钛和铈；铅、钛和铁；铅、钛和镱；铅、钛和锌；铅、钛和锰；铅、钛和铜；铅、钛和铀；和铅、钛和铋。其它可供选择的实施方案可以包含催化量的下列助催化剂混合物：铅和镍；铅和锆；铅和铈；铅和铈；铅和钒；铅和铬；铅和铋；铅和铁；铅和钇；铅、铈，和锰；铅、铜和锰；铅、铁和锰；铅、铈和锰；铅、铈和锰；铅、铈和铀；铅、



锰和铋；铅、铁和铜；铅、铈和铜；铅、铈和铁；铅、铈和铋；铅、铈和铉。

附图简述

5 参照下面的介绍、后附的权利要求书和附图，本发明的各种特点、概貌和优点将会更加明显，其中的图是装置的示意图，它可用于完成本发明某一方面的实施方案。

发明详述

10 本发明涉及一种生产芳族碳酸酯的方法和催化剂体系。在一个实施方案中，该方法包括这样一种步骤，在该步骤中，在羰基化催化剂体系的存在下，使至少一种芳族羟基化合物与氧和一氧化碳接触，上述催化剂体系中包含一种催化量的含铅无机助催化剂和一种催化量的含钛无机助催化剂。在其它可供选择的实施方案中，催化剂体系可包含有效量的 VIII B 族金属和有效量的卤化物组合物。

15 除非另有说明，本文中所述的“有效量”一词是包含一种物质的数量，该数量既能提高（直接地或间接地）羰基化产品的收率，也能提高对芳族碳酸酯的选择性。特定反应物的最佳用量可根据反应条件的不同而变化，而对其它组分的筛选根据特定用途的不同情况就可很容易地确定。

20 可用于本发明实施过程中的芳族羟基化合物包括芳族单羟基或多羟基化合物，诸如苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、对苯二酚、和双酚 A。芳族有机单羟基化合物是优选的，而酚是更加优选的。

25 在各种优选的实施方案中，羰基化催化剂体系可含有至少一种选自 VIII B 族金属的组成或其一种化合物。一种优选的 VIII B 族组成是有效量的钪源。在各种实施方案中，钪源可以是元素形式或可使用钪化合物。因此，可以使用钪黑或沉积在碳上的元素钪以及钪的卤化物、硝酸盐、羧酸盐、氧化物和含有一氧化碳、胺、膦或烯烃的钪络合物也都可以使用。这里所用的“络合物”一词包含配价络合物或含中心离子或原子的络合化合物。该络合物可以是非离子的、阳离子的或阴离子的，这取决于中心原子和配价基团所带入的电荷。这些络合物的其它常见名称还包括络离子（如果带电荷的话）、维尔纳络合物和配价络合物。

30 在各种应用中，优选的是使用有机酸的钪（II）盐，其中包含带

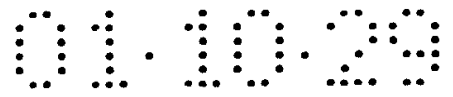
有 C₂₋₆ 脂肪酸的羧酸盐。乙酰丙酮酸钇 (II) 也是一种适用的钇源。优选的 VII B 族金属源的用量应足以为每 800-10,000 摩尔的芳族羰基化合物提供大约 1 摩尔金属。更优选的 VIII B 金属源的应用比例应足以为每 2,000-5,000 摩尔芳族羰基化合物提供大约 1 摩尔金属。

5 羰基化催化剂体系还可含有一种有效量的卤化物组合物, 诸如有机的卤化物盐。在各种优选的实施方案中, 卤化物组合物可以是一种有机的溴化物盐。该盐可以是季铵盐或季膦盐, 或溴化六烷基胍。在各种实施方案中, α, ω -双(五烷基胍)链烷盐可能是优选的。适用的有机卤化物组合物包括溴化四丁基铵、溴化四乙基铵和溴化六乙基胍。在优选的实施方案中, 羰基化催化剂体系可包含约 5-约 1000 10 摩尔溴化物/摩尔使用的钇, 而更优选的是使用约 50-约 150 摩尔当量溴化物。

在羰基化一般步骤中生成碳酸二芳酯的同时也会生成不同比例的副产物, 诸如双酚。为了提高对碳酸二芳酯的选择性, 可在羰基化 15 催化剂体系中加入各种有机助催化剂。视其用途而定, 适用的有机助催化剂可包括各种膦、醌、三联吡啶、菲咯啉、喹啉和异喹啉化合物及其衍生物, 诸如 2, 2': 6', 2-三联吡啶、4'-甲基硫-2, 2': 6', 2-三联吡啶、2, 2': 6', 2-三联吡啶 氮氧化物、1, 10-菲咯啉、2, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-菲咯啉、4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉和 3, 4, 20 7, 8-四甲基-1, 10-菲咯啉。

羰基化催化剂体系包含一种催化量的无机助催化剂 (IOCC)。除铅和钛本身外, 人们发现某些无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。这些无机助催化剂混合物包括铅、钛和铂; 铅、钛和铈; 铅、钛和铁; 铅、钛和镱; 铅、钛和锌; 铅、钛和锰; 铅、钛和铜; 铅、25 钛和铈; 铅、钛和铷。另外一些非钛实施方案包含催化量的如下助催化剂混合物: 铅和镍; 铅和钴; 铅和铈; 铅和铈; 铅和钒; 铅和铬; 铅和铷; 铅和铁; 铅和镱; 铅、铈和锰; 铅、铜和锰; 铅、铁和锰; 铅、铈和锰; 铅、锌和锰; 铅、锰和铈; 铅、锰和铷; 铅、铁和铜; 铅、铈和铜; 铅、铈和铁; 铅、铈和铷; 和铅、铈和锌。

30 可以将不同形式的无机助催化剂以引入羰基化反应中, 包括盐和络合物形式, 诸如四配位基的、五配位基的、六配位基的或八配位基的络合物。供说明的形式可包括氧化物、卤化物、羧酸盐、双酮 (包

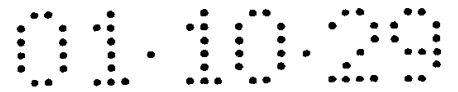


括 β -双酮)、硝酸盐、含一氧化碳或烯烃等的络合物。适用的 β -双酮包括本领域人员所熟悉的用作本发明无机助催化剂金属的配位体。其实例包括,但不限于,乙酰丙酮酸、苯甲酰丙酮、二苯甲酰甲烷、二异丁酰甲烷、2,2-二甲基庚烷-3,5-二酮、2,2,6-三甲基庚烷-3,5-二酮、二叔戊酰甲烷、和四甲基庚烷二酮。配位体的用量最好不能干扰羰基化反应本身,也不能干扰产品混合物的离析或提纯或不能干扰催化剂组分(诸如钯)的回收和再利用。如果有足够的反应表面积的话,无机助催化剂可以使用其元素形式。在应用载钯的实施方案中,应该指出的是,无机助催化剂提供了一种其形式对这种催化过程有利的独立的金属催化剂源。

无机助催化剂以催化量加入到羰基化催化剂体系中。从这个意义上说,“催化量”是指能提高每摩尔VIII B族金属所产生的芳族碳酸酯的摩尔量的无机助催化剂(或其混合物)的数量;能提高每摩尔卤化物所产生的芳族碳酸酯的摩尔量;能提高对芳族碳酸酯生产的选择性,使之超过没有无机助催化剂(或无机催化剂混合物)时的选择性。在特定的应用中,无机助催化剂的最佳用量将取决于各种不同的因素,诸如反应物的性质和反应条件。例如,当一般步骤中加入钯时,钯与钼的摩尔比在反应开始阶段,优选的是大约0.1-大约100。假如外加的无机助催化剂没有使原来的无机助催化剂钝化(即“中毒”),羰基化催化剂体系中就可使用外加的无机助催化剂。

羰基化反应可以在间歇式反应器或连续反应器系统中完成。部份是由于一氧化碳在诸如苯酚等有机羰基化合物中的溶解度较低,所以最好对其反应器进行加压。在优选的实施方案中,可以以大约2-大约50摩尔%氧的比例将气体送入反应器,同时也送入平衡量的一氧化碳。可以另外多加一些气体,但其量不能对羰基化反应产生不利影响。各种气体可以分开引入,也可以作为一种混合物引入。优选的总压力范围为约10-约250大气压。反应器容器中可以加入干燥剂,典型的为分子筛。优选的反应温度范围为约60 $^{\circ}$ C-约150 $^{\circ}$ C。使用气体的喷射或混合方法有助于反应的进行。

为了使熟悉本领域的技术人员能更好地实施本发明的内容,现请参见附图,该图示出的是用于生产芳族碳酸酯的连续反应器系统的一个例子。图中的符号“V”是表示阀门,符号“P”是表示压力表。



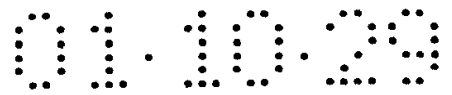
该系统包括一氧化碳气体入口 10、氧气入口 11、歧管通气口 12 和诸如二氧化碳等的气体入口 13。反应混合物可以送入低压储罐 20，也可以送入高压储罐 21，高压储罐可以在反应期间以高于反应器的压力下操作，以利于反应的进行。该系统还包括储罐出口 22 和储罐入口 23。进气压力可通过压力调节阀 30 进行调节，使其压力高于所需的反应器压力。气体在洗涤罐 31 中进行提纯，然后送入质量流量调节器 32，对流速进行调节。反应器的原料气在引入反应容器 40 之前，先在一个带有适当导管的换热器 33 中加热。反应容器的压力可通过背压调节器 41 进行控制。反应气流通过冷凝器 25 后，既可从阀门 42 取样作进一步分析，也可通过阀门 50 放空。反应器的液体可通过阀门 43 取样。另外一个阀门 44 可使系统得到进一步的控制，但在气流反应期间，该阀门一般是关闭的。

在本发明一个实施方案的实施中，将羧基化催化剂体系和芳族羧基化合物送入反应器系统。该系统是密封的。将一氧化碳和氧引入适当的储罐中，直至达到最佳压力（如前面选定的）为止。冷凝器中的水开始打循环，这时可将换热器 33（例如油浴换热器）的温度提高至所需的操作温度。可将换热器 33 与反应容器 40 之间的导管 46 加热，以保持所需的操作温度。反应容器 40 中的压力可将减压调节器 30 和背压调节器 41 结合起来进行控制。在达到所需的反应温度时，可用检测仪来检测一般步骤。

实施例

列举下面的实施例是为了向熟悉本领域的技术人员在实施所申请的发明过程中给予更多的指导。其中的某些实施例是为说明本发明的各种实施方案，而其它的实施例是作为对比以供鉴别的。所提供的实施例仅仅是该项研究工作的代表，而这些工作对阐明本申请的内容是有助的。因此，这些实施例就象在后附的权利要求中所限定的一样，从任何意义上说都不是企图对本发明加以限制。除非另有说明，所有的份数都是以重量计，所有的当量都是相对于钯而言。反应产物由气相色谱仪进行检测。所有一般步骤均在一个玻璃间歇式反应器中，在 90-100℃ 和含 10% 氧的 CO 气氛下进行，操作压力为 95-102 大气压。反应时间一般为 2-3 小时。

正如前面所述，芳族碳酸酯生产的经济性取决于使用的每摩尔



VIII B 族金属所产生的芳族碳酸酯的摩尔数。在下述实施例中，产生的芳族碳酸酯是碳酸二苯酯（DPC），使用的 VIII B 族金属是钯。为了方便起见，就把每摩尔使用的钯所产生的 DPC 的摩尔数称为钯的周转率（Pd TON）。

5 基本实施例

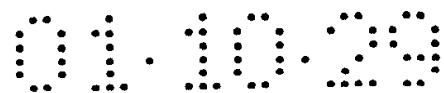
10 为了检测本发明的各种实施方案的相对效率，在环境条件下，往含有酚的玻璃反应容器中加入 0.25mM 乙酰丙酮酸钯（II）和不同数量的卤化物组合物，以取得基本数据。反应物在含 10% 氧的一氧化碳气氛中加热至 100℃，维持 3 小时。反应之后，用气相色谱仪对样品中的碳酸二苯酯进行分析，其结果如下：

试验号	Pd ppm	HegBr 当量	Pd 周转率
1	25	0	82.3
2	25	30	75.5
3	25	60	50.3
4	25	120	46.3
5	25	240	44.2
6	25	600	38.7

实施例 1

15 在环境条件下，往装有酚的玻璃反应容器中加入 0.25mM 乙酰丙酮酸钯（II）、溴化六乙基胍（“HegBr”）和一种氧化铅（II）和氧化钛（IV）乙酰丙酮酸物的无机助催化剂混合物来生产碳酸二苯酯。反应物在含 10% 氧的一氧化碳气氛中加热至 100℃，维持 3 小时。反应后，用气相色谱仪对样品中的 DPC（碳酸二苯酯）进行分析。其结果如下：

试验号	PbO, 当量	Ti(O) ₂ , 当量	HegBr, 当量	PdTON
1	12	2	600	1162
2	12	5	600	1100
3	12	12	600	1255



加入不同数量乙酰丙酮酸盐形式的无机助催化剂，重复上述过程，其结果如下：

试验号	PbO, 当量	TiO(acac) ₂ , 当量	HegBr, 当量	Pd TON
4	2.8	14	120	1248
5	2.8	14	30	463
6	5.6	28	120	992
7	5.6	28	30	872
8	14	14	60	1227
9	14	2.8	120	1348
10	14	2.8	30	570
11	28	5.6	120	2076
12	28	5.6	30	487

5 用氯化四丁基铵作卤化物源，重复上述过程，其结果如下：

试验号	PbO, 当量	Ti(acac) ₂ , 当量	TBACl, 当量	Pd TON
13	12	12	100	603
14	12	12	400	623

各种不同的反应条件表明，使用铅和钛的混合物当作无机助催化剂时，Pd TON 至少能高达 2076。从这些试验结果可以很明显地看出，含铅和钛的无机助催化剂能有效地对羰基化反应起催化作用。

10 实施例 2

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和下述无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅和 14 当量乙酰丙酮酸镍(II)形式的镍来重复实施例 1 的整个一般步骤。所得的 Pd TON 为 162，这表明，铅和镍的无机助催化剂混合物能

15 用氧化铅形式的铅来重复该一般步骤，其结果如下：

试验	PdO, 当量	Ni(acac) ₂ , 当量	HegBr, 当量	Pd TON
1	12	2	600	1013
2	12	5	600	1071
3	12	12	600	1089

实施例 3

5 用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、600 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和不同数量的铅和锆作无机助催化剂混合物来重复实施例 1 和实施例 2 的整个一般步骤, 其结果如下:

试验号	PbO, 当量	Zr(acac) ₂ , 当量	HegBr, 当量	Pd TON
1	12	2	600	931
2	12	5	600	778
3	12	12	600	659

10 结果表明, 铅和锆的无机助催化剂混合物能有效地对羰基化反应起催化作用。

实施例 4

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、600 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和不同数量的铅(II)和铱(III)当作无机助催化剂混合物来重复实施例 1-3 的整个一般步骤, 其结果如下:

15

试验号	PbO, 当量	Ir(acac) ₂ , 当量	HegBr, 当量	Pd TON
1	12	2	600	587
2	12	5	600	509
3	12	12	600	542

从这些试验结果可以很明显地看出, 铅和铱的无机助催化剂混合物能有效地对羰基化反应起催化作用。

实施例 5

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钨(II)、600 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和不同数量的铅(II)和铑(III)当作无机助催化剂混合物来重复实施例 1-4 的整个一般步骤, 其结果如下:

试验号	PbO 当量	Rh(acac) ₃ 当量	HegBr 当量	Pd TON
1	12	2	600	559
2	12	5	600	530
3	12	12	600	559

5

从这些试验结果可以很明显地看出, 铅和铑的无机助催化剂混合物能有效地对羰基化反应起催化作用。

实施例 6

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钨(II)、600 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和不同数量的铅(II)和钌(III)当作无机助催化剂混合物来重复
10 实施例 1-5 的整个一般步骤, 其结果如下:

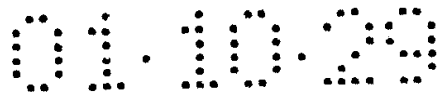
试验号	PbO 当量	Ru(acac) ₃ 当量	HegBr 当量	Pd TON
1	12	2	600	514
2	12	5	600	228
3	12	12	600	227

从这些试验结果可以很明显地看出, 铅和钌的无机助催化剂混合
15 物能有效地对羰基化反应起催化作用。

实施例 7

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钨(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和下述无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅和
20 14 当量乙酰丙酮酸铬(III)形式的铬来重复实施例 1-6 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 值为 224, 这表明, 铅和铬的无机助催化剂混合物能有效地对羰基化反应起催化作用。

实施例 8



用 25 ppm 乙酰丙酮酸钪(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和下述无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅和 14 当量四甲基庚烷二酮酸铋(II)

5 形式的铋来重复实施例 1-7 的整个一般步骤。所得的 Pd TON 为 360, 这表明, 铅和铋的无机助催化剂混合物能有效地对羰基化反应起催化作用。

用 108 当量溴化四乙基铵形式的溴化物和含 9.8 当量氧化铅(II)形式的铅和 10.2 当量溴化铋(III)形式的铋的无机助催化剂混合物来重复该一般步骤。得到的 Pd TON 为 443。

10 实施例 9

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钪(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量氧化钛(IV)乙酰丙酮酸物形式的钛和 25 ppm 乙酰丙酮酸铂(II)来重复实施例 1-8 整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1284, 这表明, 15 含铅、钛和铂的无机助催化剂混合物能有效地对羰基化反应起催化作用。

实施例 10

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钪(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、20 14 当量乙酰丙酮酸铁(III)形式的铁来重复实施例 1-9 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 565。

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钪(II)和不同浓度的溴化物和无机助催化剂来重复该一般步骤, 其结果如下:

试验号	Pb(acac) ₂ 当量	Fe(acac) ₃ 当量	HegBr 当量	Pd TON
1	2.8	14	120	117
2	2.8	14	30	334
3	5.6	28	120	194
4	5.6	28	30	448
5	14	2.8	120	889
6	14	2.8	30	239
7	28	5.6	120	654
8	28	5.6	30	214

这些结果表明，如果使用铅和铁的无机助催化剂混合物，获得的 Pd TON 至少可高达 889。因此，很明显，这种无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 11

5 用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、100 当量溴化四乙基铵形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：25 当量氧化铅(II)形式的铅和 11 当量乙酰丙酮酸镱(III)形式的镱来重复实施例 1-10 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1226，这表明，铅和镱的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

10 实施例 12

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量氧化钛(IV)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量乙酰丙酮酸铈(III)形式的铈来重复实施例 1-11 的整个一般步骤。得到的 Pd TON
15 为 1401，这表明，含铅、钛和铈的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 13

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、
20 14 当量氧化钛(IV)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量乙酰丙酮酸铁(III)形式的铁来重复实施例 1-12 的整个一般步骤。Pd TON 的量为 1631，这表明，含铅、钛和铁的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 14

25 用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量氧化钛(IV)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量乙酰丙酮酸镱(III)形式的镱来重复实施例 1-13 的整个一般步骤。Pd TON 为 1206，
30 这表明，含铅、钛和镱的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 15

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量氧化钛(IV)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量乙酰丙酮酸锌(II)形式的锌来重复实施例 1-14 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1310，这表明，含铅、钛和锌的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 16

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量氧化钛(IV)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量乙酰丙酮酸锰(II)形式的锰来重复实施例 1-15 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1237，这表明，含铅、钛和锰的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

用 23 mM 乙酰丙酮酸钼(II)和不同用量的溴化物和无机助催化剂来重复该反应，其结果如下：

试验号	Pb(acac) 当量	Mn(acac) ₂ 当量	TiO(acac) ₃ 当量	HegBr ₂ 当量	Pd TON
1	28	2	1	120	1632
2	28	2	4	120	1535
3	28	2	8	120	1463
4	28	4	1	120	1565
5	28	4	4	120	1688
6	28	4	8	120	1391
7	28	8	1	120	1267
8	28	8	4	120	1509
9	28	8	8	120	1518
10	56	2	1	120	1154
11	56	2	4	120	1377
12	56	2	8	120	1678
13	56	4	1	120	1256
14	56	4	4	120	1400
15	56	4	8	120	1419
16	56	8	1	120	1242
17	56	8	4	120	1405
18	56	8	8	120	1444

各种反应条件表明，如果使用铅、锰和钛的混合物作无机助催化剂，获得的 Pd TON 至少可高达 1688。

5 实施例 17

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸铈(III)形式的铈和 14 当量乙酰丙酮酸锰(III)形式的锰来重复实施例 1-16 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 921，这表
10 明，含铅、铈和锰的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 18

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸锰(III)形式的锰和 14 当量乙酰丙酮酸铜(II)形式的铜来重复实施例 1-17 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1094, 这表明, 含铅、锰和铜的无机助催化剂混合物能有效地催化羧基化反应。

实施例 19

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸锰(III)形式的锰和 14 当量乙酰丙酮酸铁(II)形式的铁来重复实施例 1-18 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1098, 这表明, 含铅、锰和铁的无机助催化剂混合物能有效地催化羧基化反应。

15 实施例 20

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸锰(III)形式的锰和 14 当量乙酰丙酮酸镱(II)形式的镱来重复实施例 1-19 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1048, 这表明, 含铅、锰和镱的无机助催化剂混合物能有效地催化羧基化反应。

实施例 21

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸锰(III)形式的锰和 14 当量乙酰丙酮酸锌(II)形式的锌来重复实施例 1-20 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 888, 这表明, 含铅、锰和锌的无机助催化剂混合物能有效地催化羧基化反应。

实施例 22

30 用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量氧化钛(IV)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量乙酰丙酮酸铜



(II)形式的铜来重复实施例 1-21 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 393, 这表明, 含铅、钛和铜的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 23

5 用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸锰(III)形式的锰和 14 当量乙酰丙酮酸铈(III)形式的铈来重复实施例 1-22 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1235, 这表
10 明, 含铅、钛和铈的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 24

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸锰(III)形式的锰和 14 当量四甲基庚烷二酮酸铋
15 (II) 形式的铋来重复实施例 1-23 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 683, 这表明, 含铅、锰和铋的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

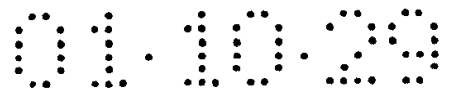
实施例 25

用 25 ppm 钯(II)乙酰丙酮酸物、60 当量溴化六乙基胍形式的溴
20 化物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸铁(II)形式的铁和 14 当量乙酰丙酮酸铜(II)的铜来重复实施例 1-24 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 449, 这表
明, 含铅、铁和铜的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反
应。

25 实施例 26

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钯(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化
物和如下无机助催化剂混合物: 14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、
14 当量氧化钛(II)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量乙酰丙酮酸铈
(III)形式的铈来重复实施例 1-25 的整个一般步骤。得到的 Pd TON
30 为 990, 这表明, 含铅、钛和铈的无机助催化剂混合物能有效地催化
羰基化反应。

实施例 27



用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量氧化钛(II)乙酰丙酮酸物形式的钛和 14 当量四甲基庚烷二酮酸铋(II)形式的铋来重复实施例 1-26 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 873，这表明，含铅、钛和铋的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 28

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸铈(III)形式的铈和 14 当量乙酰丙酮酸铜(II)形式的铜来重复实施例 1-27 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 858，这表明，含铅、铈和铜的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 29

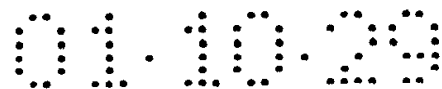
用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸铈(III)形式的铈和 14 当量乙酰丙酮酸铁(III)形式的铁来重复实施例 1-28 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 1002，这表明，含铅、铈和铁的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 30

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸铈(III)形式的铈和 14 当量四甲基庚烷二酮酸铋(II)形式的铋来重复实施例 1-29 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 635，这表明，含铅、铈和铋的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 31

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钡(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量乙酰丙酮酸铈(III)形式的铈和 14 当量乙酰丙酮酸锌(II)形式的锌来重复实施例 1-30 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 860，



这表明，含铅、铈和锌的无机助催化剂混合物能有效地催化羰基化反应。

对比例 A

5 已经确定，某些无机助催化剂的潜在候选物质对羰基化一般步骤不能起到催化作用，而实际上反而会使有效的无机助催化剂混合物中毒。例如，用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和 14 当量溴化铋(III)形式的铋作为潜在的无机助催化剂候选物质来重复实施例 1-31 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 0，这表明，在所使用条件下，Sb(III)不能有效地催化羰基化反应。

10 对比例 B

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、60 当量溴化六乙基胍形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：14 当量乙酰丙酮酸铅(II)形式的铅、14 当量 SbBr_3 形式的铋来重复实施例 1-31 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 0，这表明，在所用的条件下，Sb(III)作为单独的无机助
15 催化剂，除了不能有效地催化羰基化反应外，还会使有效的无机助催化剂（即铅）中毒。

对比例 C

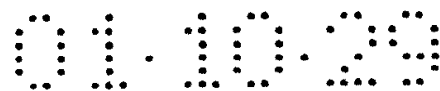
用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、600 当量溴化四乙基铵形式的溴化物和 12 当量乙酰丙酮酸钒(III)形式的钒当作潜在的无机助催化剂的
20 候选物质来重复实施例 1-31 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 0，这表明，在所用的条件下，V(III)不能有效地催化羰基化反应。

对比例 D

用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、600 当量溴化四乙基铵形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：12 当量氧化铅(II)形式的铅和 12 当
25 量乙酰丙酮酸钒(III)形式的钒来重复实施例 1-31 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 0，这表明，V(III)在所用的条件下，作为单独的无机助催化剂，除了不能有效地催化羰基化反应外，还会使有效的无机助催化剂（即铅）中毒。

对比例 E

30 用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、600 当量溴化四乙基铵形式的溴化物和 12 当量双乙酰丙酮酸二溴化锡(IV)形式的锡当作潜在的无机助



催化剂的候选物质来重复实施例 1-31 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 0，这表明，在所用的条件下，Sn(IV)不能有效地催化羰基化反应。对比例 F

5 用 25 ppm 乙酰丙酮酸钼(II)、600 当量溴化四乙基铵形式的溴化物和如下无机助催化剂混合物：12 当量氧化铅(II)形式的铅和 12 当量双乙酰丙酮酸二溴化锡(IV)形式的锡来重复实施例 1-31 的整个一般步骤。得到的 Pd TON 为 0，Sn(IV)在所用的条件下，作为单独的无机助催化剂，除了不能有效地催化羰基化反应外，还会使有效的无机助催化剂（即铅）中毒。

10 应当了解，上述每一种元素，或将 2 种或更多种结合在一起，也可以用于不同于此处所介绍的类型的应用中。虽然本发明被举例说明和介绍于生产芳族碳酸酯的方法和系统中实施，但是并非企图限制所述内容，因为作出完全不违背本发明精神的改进和催化替换是可能的。例如，可以往该反应中加入另外一些有效的无机助催化剂化合物。因此，在此所公开的对本发明所作的进一步改进和相应的内容可能对本领域技术熟练的人员来说仅使用常规的试验就可完成，可以相信，所有这些改进和相应的内容都是在后面的权利要求所限定的发明精神和范围之内。

说明书附图

