

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 68/00

C07C 69/96 B01J 31/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01808722.1

[43] 公开日 2003 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 1426389A

[22] 申请日 2001.1.11 [21] 申请号 01808722.1

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 1 [33] US [31] 09/517,000

[86] 国际申请 PCT/US01/00839 2001. 1. 11

[87] 国际公布 WO01/64617 英 2001. 9. 7

[85] 进入国家阶段日期 2002. 10. 28

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 B·P·帕特尔

G·L·索洛维奇克

D·W·小怀森亨特

K·V·沙尔耶夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

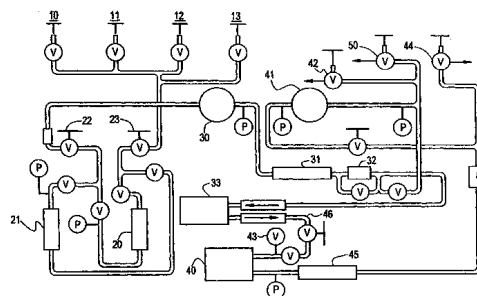
代理人 钟守期 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产芳香族碳酸酯的方法和催化剂体系

[57] 摘要

一种由芳香族羟基化合物生产芳香族碳酸酯的方法和催化剂体系。在一种实施方案中，该方法包括：在含有有效量铁源而没有 VIII B 族金属源的羰基化催化剂体系存在下，使至少一种芳香族羟基化合物与氧气和一氧化碳接触的步骤。在不同的另一种实施方案中，该羰基化催化剂体系可包括至少一种无机助催化剂，以及卤化物成分和/或碱。



ISSN 1008-4274

1. 一种使芳香族羟基化合物羧基化的方法，所述方法包括在包含有效量铁源而没有有效量VIII B族金属源的羧基化催化剂体系存在下，使至少一种芳香族羟基化合物与氧气和一氧化碳接触的步骤。
- 5 2. 如权利要求1所述的方法，其中所述羧基化催化剂体系还包括催化量的无机助催化剂。
3. 如权利要求2所述的方法，其中所述无机助催化剂是铜源。
4. 如权利要求2所述的方法，其中所述无机助催化剂是铅源。
5. 如权利要求1所述的方法，其中所述羧基化催化剂体系还包括无机助催化剂的组合物。
- 10 6. 如权利要求5所述的方法，其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铜源和催化量的镉源。
7. 如权利要求5所述的方法，其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的钛源和催化量的铈源。
- 15 8. 如权利要求5所述的方法，其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铅源和催化量的钛源。
9. 如权利要求5所述的方法，其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铅源和催化量的镉源。
10. 如权利要求5所述的方法，其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铜源和催化量的钛源。
- 20 11. 如权利要求5所述的方法，其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铜源和催化量的铅源。
12. 如权利要求5所述的方法，其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的钛源和催化量的镉源。
- 25 13. 如权利要求1所述的方法，其中所述羧基化催化剂体系还包括有效量的卤化物成分。
14. 如权利要求13所述的方法，其中所述卤化物成分是镧类溴化物成分。
15. 如权利要求13所述的方法，其中所述卤化物成分是镧类氯化物成分。
- 30 16. 如权利要求1所述的方法，其中所述芳香族羟基化合物是酚。

17. 如权利要求 2 所述的方法, 其中所述羰基化催化剂体系还包括有效量的碱。

18. 一种使芳香族羧基化合物羰基化的方法, 所述方法包括下列步骤:

5 使至少一种芳香族羧基化合物在羰基化催化剂体系存在下与氧气和一氧化碳接触, 该羰基化催化剂体系包括以下成分:

有效量铁源而没有有效量VIII B 族金属源;

催化量的无机助催化剂; 和

有效量的卤化物成分。

10 19. 一种羰基化催化剂体系, 其包括有效量铁源而没有有效量VIII B 族金属源。

20. 如权利要求 19 所述的羰基化催化剂体系, 其还包括催化量的无机助催化剂。

15 21. 如权利要求 20 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂是铜源。

22. 如权利要求 20 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂是铅源。

23. 如权利要求 19 所述的羰基化催化剂体系, 其还包括无机助催化剂的组合物。

20 24. 如权利要求 23 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铜源和催化量的镉源。

25. 如权利要求 23 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的钛源和催化量的铈源。

25 26. 如权利要求 23 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铅源和催化量的钛源。

27. 如权利要求 23 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铅源和催化量的镉源。

28. 如权利要求 23 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铜源和催化量的钛源。

30 29. 如权利要求 23 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助催化剂的组合物包括催化量的铜源和催化量的铅源。

30. 如权利要求 23 所述的羰基化催化剂体系, 其中所述无机助

催化剂的组合物包括催化量的钛源和催化量的锆源。

31. 如权利要求 19 所述的羰基化催化剂体系，还包括有效量的卤化物成分。

32. 如权利要求 31 所述的羰基化催化剂体系，其中所述卤化物成分
5 是镱类溴化物成分。

33. 如权利要求 31 所述的羰基化催化剂体系，其中所述卤化物成分
是镱类氯化物成分。

34. 如权利要求 20 所述的羰基化催化剂体系，其中所述羰基化
催化剂体系还包括有效量的碱。

10 35. 一种羰基化催化剂体系，其包括有效量铁源而没有有效量VIII
B 族金属源；催化量的无机助催化剂；和有效量的卤化物成分。

生产芳香族碳酸酯的方法和催化剂体系

背景

5 1. 发明领域

本发明涉及生产芳香族碳酸酯的方法和催化剂体系，更具体地说，本发明涉及通过芳香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. 相关技术的论述：

10 芳香族碳酸酯用于特别是在聚碳酸酯的制备中作为中间体。例如，制备聚碳酸酯的通用方法是采用双酚的芳香族碳酸酯的熔融酯基转移。这种方法已证明在环境上优越于以前使用的方法，以前的方法采用有毒气体光气作为反应物，以氯代脂族烃如二氯甲烷作为溶剂。

15 制备芳香族碳酸酯的各种方法以前在文献中已有描述和/或已被工业应用。一种在文献中很受欢迎的方法包括芳香族羟基化合物与一氧化碳和氧气的直接羰基化作用。通常，专业人员已发现羰基化反应需要相当复杂的催化剂体系。例如，在转让给本发明受让方的美国专利 4,187,242 中，Chalk 报道羰基化催化剂体系应包含VIII B 族金属，
20 如钕、铈、钐、铕、铈、铈、铈、铈、铈或它们的配合物。对羰基化反应的进一步改进包括，在美国专利 5,284,964 中确定了有机助催化剂，例如三联吡啶(terpyridines)、菲咯啉、喹啉和异喹啉，以及在美国专利 5,399,734 中使用了某些卤化物化合物，例如季铵或磷的卤化物，这两项美国专利都转让给本发明受让方。

25 遗憾的是，由于在批量生产工艺中采用VIII B 族金属作为主催化剂的显著花费，所以上述羰基化体系的经济因素大大地取决于用每摩尔VIII B 族金属所生产的芳香族碳酸酯的摩尔数（即“催化剂转化率”）。因此，很多研究目的在于确定提高主催化剂转化率的有效助催化剂组合物。例如，在同样转让给本发明受让方的美国专利
30 5,231,210 中，Joyce 等报道采用钴五配位基配合物作为无机助催化剂（“IOCC”）。在美国专利 5,498,789 中，Takagi 等报道采用铅作为 IOCC。在美国专利 5,543,547 中，Iwane 等报道采用三价铈作为

IOCC。在美国专利 5,726,340 中, Takagi 等报道采用铅和钴作为二元 IOCC 体系。

然而, 在产生本公开教导的研究工作之前, 在羰基化反应中用来确定主催化剂 VIII B 族金属(典型的是钯)的有效替代物的方法很少或没有。考虑到最近钯的价格大幅度上涨, 即便是活性稍低的替代物在经济上也可能是可行的。

遗憾的是, 关于羰基化反应中很多催化剂成分的作用(即反应机理), 文献不具有指导性; 还有关于确定催化剂体系成分的有效组合, 有意义的指导充其量是粗略的。因此, 由于在文献中缺乏指导, 所以有效羰基化催化剂体系的确定已成为偶然发现的实践。

由于对高性能塑料的需求持续增长, 所以需要更加经济地提供产品的新的和改进的方法来供应市场。据此, 总在对各种方法和催化剂体系进行评价; 然而用于这些方法的经济上有效的其他的催化剂体系还是未被工业实践所采用。因此, 对于生产芳香族碳酸酯等经济上优越的方法和催化剂体系存在着长期感觉到的、还不满足的需要。

发明概述

因此, 本发明涉及生产芳香族碳酸酯的方法和催化剂体系。在一种实施方案中, 该方法包括: 在含有有效量铁源而没有有效量 VIII B 族金属源的羰基化催化剂体系存在下, 使至少一种芳香族羟基化合物与氧气和一氧化碳接触的步骤。

在不同的另一种实施方案中, 该羰基化催化剂体系可包括催化量的至少一种无机助催化剂, 以及有效量的卤化物成分和/或碱。

附图简述

参考下面的描述、所附的权利要求和附图, 本发明的各种特征、特点和优点将变得更加显而易见, 其中附图是能实施本发明一种实施方案一个方面的装置的示意图。

优选实施方案的详细描述

本发明涉及生产芳香族碳酸酯的方法和催化剂体系。在一种实施方案中, 该方法包括: 在含有有效量铁源而没有有效量 VIII B 族金属源的羰基化催化剂体系存在下, 使至少一种芳香族羟基化合物与氧气和一氧化碳接触的步骤。

为了方便，在这里描述的催化剂体系的组成部分称为“成分”，而不考虑特定成分之间在羰基化反应之前或期间是否发生实际反应。因此，催化剂体系可以包括各成分及其所有反应产物。

5 如无另外说明，这里使用的术语“有效量”包括能够提高（直接或间接地）羰基化产品的产率或者提高芳香族碳酸酯的选择性的成分的量。指定成分的最佳含量可随反应条件和其它成分的种类变化，根据指定应用的情况可以容易地确定指定成分的最佳含量。

可用于本方法中的芳香族羟基化合物包括芳香族单羟基或多羟基化合物，例如苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、氢醌和双酚 A。优选芳香族有机单羟基化合物，更优选苯酚。

羰基化催化剂体系包含作为主催化剂成分的有效量的铁源。合适的铁源包括卤化铁、硝酸铁、羧酸铁、铁氧化物和含有一氧化碳、胺、磷或烯烃(olefin)的铁配合物。当在这里使用时，术语“配合物”包括含有中心离子或原子的配位化合物。该配合物可以是非离子的、阳离子的或阴离子的，取决于中心原子和配位基团所带的电荷。这些配合物的其它常用名包括配离子（如果电性质上是带电荷的）、Werner配合物和配位化合物。在各种应用中，可以优选使用有机酸的铁盐，包括含有 C₂₋₆ 脂族酸的羧酸盐。合适的铁源包括乙酰丙酮铁（II 或 III）和乙酸铁（II 或 III），还有无水溴化铁（III）、硝酸铁（II 或 III）、二茂铁、乙酰基二茂铁、三（2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸）铁（III）和甲基环戊二烯基铁（II）。

铁源可以是非-载体上的铁盐或配合物。当在这里使用时，术语“非-载体上的”表示没有以各种形式碳、元素氧化物、元素碳化物或元素盐为基础的工业上常规催化剂载体。含碳载体的例子为焦炭、石墨、炭黑和活性炭。元素氧化物催化剂载体的例子是 SiO₂（天然或合成的硅石，石英）、Al₂O₃（α-, γ-Al₂O₃）、矾石、天然和合成的硅铝酸盐（沸石）、TiO₂（金红石、锐钛矿）、ZrO₂ 和 ZnO。元素碳化物和盐的例子为 SiC、AlPO₄、BaSO₄ 和 CaCO₃。

30 该铁基催化剂体系不需要选自 VIII B 族金属（即 Ru、Pt、Pd、Rh、Os、Ir）或其化合物的成分。令人惊奇的是，在昂贵的 VIII B 族金属源不存在的情况下，现公开的催化剂体系能有效地催化羰基化反应，从而，有效地使该方法摆脱了这些元素不稳定市场的影响。

在不同的另一种实施方案中，羰基化催化剂体系可以包括催化量的至少一种无机助催化剂（IOCC）。已发现在上述铁基催化剂体系存在下 IOCC 和 IOCC 组合物可有效地催化羰基化反应。这些 IOCC 和组合物包括铜、铅、铜和镉、钛和铈、铅和钛、铅和镉、铜和钛、铜和铅以及钛和镉。如果另外的 IOCC 不使原来的 IOCC 组合物失活（即“中毒”），则另外的 IOCC 可以用于羰基化催化剂体系。

IOCC 可以各种形式引入到羰基化反应，这些形式包括盐和配合物，例如四配位基、五配位基、六配位基或八配位基配合物。示例性的形式可以包括氧化物、卤化物、羧酸盐、二酮（包括 β -二酮）、硝酸盐、含有一氧化碳或烯烃的配合物等。适合的 β -二酮包括在本领域中已知作为本体系 IOCC 金属配位体的那些 β -二酮。实例包括乙酰丙酮、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，但是不限于这些实例。配位体的含量优选不干扰羰基化反应本身，不干扰产物混合物的分离或纯化，或不干扰催化剂成分的回收和再利用。如果 IOCC 能提供足够活性表面区域，则 IOCC 可以其基本形式使用。可以优选 IOCC 为如上面针对铁源所讨论的非-载体上的 IOCC。

IOCC 以催化量包括在羰基化催化剂体系中。在本文中，“催化量”是 IOCC（或 IOCC 组合物）的含量，这个含量提高用每摩尔铁所生产的芳香族碳酸酯的摩尔数；提高用每摩尔卤化物成分所生产的芳香族碳酸酯的摩尔数；或提高生成芳香族碳酸酯的选择性，这些数据均高于在 IOCC（或 IOCC 组合物）不存在下所获得的数据。在指定应用中 IOCC 的最佳含量将取决于各种因素，如反应物的种类和反应条件。例如，在反应中当铜用作 IOCC 时，在反应开始铜与铁的摩尔比优选为约 1-约 100。

羰基化催化剂体系可以进一步包含有效量的卤化物成分，如有机卤化物盐。在各种优选实施方案中，卤化物成分可以为有机溴化物盐或有机氯化物盐。该盐可为季铵盐或磷盐，例如溴化四乙铵、氯化四乙铵或氯化四丁铵等。出于对经济或管理上的考虑，在某些应用中可优选碱金属盐或碱土金属盐。在优选实施方案中，羰基化催化剂体系可包含使用每摩尔铁约 5-约 2000 摩尔的卤化物，更优选采用约 50-

约 1000 摩尔当量的卤化物。

羰基化催化剂体系也可以包括有效量的碱。任何所希望的碱或其混合物，无论是有机还是无机的均可采用。非穷举的适合的无机碱包括碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐；C₂₋₁₂ 羧酸盐或其它的弱酸盐；
5 以及各种芳香族羟基化合物的碱金属盐，例如碱金属酚盐。碱金属酚盐的水合物也可采用。适合的有机碱的例子包括叔胺等。所用的碱优选为含有芳香族羟基化合物的碱金属盐，更优选为含有待羰基化生成芳香族碳酸酯的芳香族羟基化合物的碱金属盐。适合的碱包括苯酚钠和氢氧化钠。在优选实施方案中，采用约 5-约 1000 摩尔当量的碱（相
10 对于铁），更优选采用约 50-约 700 摩尔当量的碱。

羰基化反应可以在间歇式反应器或连续式反应器系统中进行。部分因为一氧化碳在有机羟基化合物例如苯酚中低溶解性，所以优选对反应器容器加压。在优选实施方案中，气体可以约 2-约 50 摩尔百分比的氧气和其余部分为一氧化碳或至少一种惰性气体和一氧化碳的组合物的比例加入到反应器中，不管怎样，为安全计在爆炸范围之外。也考虑氧气可以以双原子形式或由别的含氧源例如过氧化物等提供。另外的气体可以对羰基化反应不产生有害影响的量存在。这些气体可以分别或以混合物的形式引入。总的压力优选为约
15 10-约 250 大气压。干燥剂，典型的是分子筛，可以存在于反应器中。反应温度优选为约 60℃-约 150℃。可用气体鼓泡或混合来促进反应。
20 应。

为了使本领域技术人员能更好地实施本发明，参考附图，该附图说明了一个生产芳香族碳酸酯的连续式反应器系统的实例。符号“V”表示阀，符号“P”表示压力计。

25 所述系统包括一氧化碳气体入口 10，氧气入口 11，歧管口 (manifold vent) 12 和用于气体的入口 13，例如用于二氧化碳。反应混合物可以供入低压储罐 20 或高压储罐 21 中，在反应期间低压储罐 20 或高压储罐 21 均可在比反应器更高的压力下工作。该系统还包括储罐出口 22 和储罐入口 23。气体进料压力可以采用压力调节器 30 调整到一个比所需要的反应器压力更大的值。气体在涤气器
30 31 中进行纯化，然后进入质量流量控制器 32 来调整流率。反应器进料气体在引入反应容器 40 之前可以在具有合适管道的热交换器 33

中进行加热。反应容器的压力采用吸入压力调节阀 41 进行控制。在经过冷凝器 25 之后，反应器气体流出物为了进一步分析可以在阀 42 处取样或在阀 50 处排入大气。反应器液体可在阀 43 处取样。辅助阀 44 可提供进一步的系统控制，但是它在气流反应期间一般被关闭。

5 在一个本发明实施方案的实施中，羰基化催化剂体系和芳香族羧基化合物被加入到反应器系统中。将该系统密封。一氧化碳和氧气引入到合适的储罐中直到达到优选的压力（如以前确定的）。启动冷凝器水循环，并且热交换器 33（例如油浴）的温度可以升高至所希望的操作温度。热交换器 33 和反应容器 40 之间的管道 46 可进行加热以便保持所希望的操作温度。反应器 40 中的压力可以通过减压调节器 30 和吸入压力调节阀 41 的配合来控制。在达到所希望的反应器温度时，可抽取等分试样来监控反应。

15 实施例

列入下面的实施例，以便在实施请求保护的发明的过程中对本领域的技术人员提供辅助的指导。所提供的这些实施例仅仅是本申请教导赖以形成的研究工作的代表性实例。因此，这些实施例不以任何方式对所附权利要求限定的发明作限制。除非另有规定，所有成分均按重量计，所有当量均相对于铁。反应产物根据气相色谱法进行鉴定。除非另有说明，所有反应在 100℃ 下、在含约 6-9%O₂ 的 CO 气氛中、在玻璃间歇式反应器中进行。在约 110 个大气压的压力下，该玻璃反应器用半透膜进行密封，并放置在含反应气氛的高压釜中（即玻璃反应容器壁上的压力差可忽略不计）。每次实验反应时间为 3 小时。

25 在下面的实施例中，所生成的芳香族碳酸酯是二苯基碳酸酯（DPC）。为了方便，每摩尔铁所生成的 DPC 的摩尔数称为铁转化率数（Fe TON）。

30 实施例 1

二苯基碳酸酯按下面方式生产：在环境条件下，将基本上均相的催化剂体系加入到装有苯酚的玻璃反应容器中，该催化剂体系含有乙

5 酰丙酮铁(III) (“ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ”)或者硝酸铁(III) (“ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ”)形式的铁、5 当量的乙酰丙酮氧化钛(IV) (“ $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ”)形式的钛、2 当量的乙酰丙酮铈(III) (“ $\text{Ce}(\text{acac})_3$ ”)形式的铈、不同量的溴化四乙铵 (“TEAB”)或者氯化四乙铵 (“TEAC”)形式的卤化物成分和 50 当量的 NaOH。在由 3%氧气、6%氮气和 91%一氧化碳组成的反应气氛中，将这些成分加热到 100℃并持续 3 小时。反应区的总压约为 102atm.。观测到的结果如下：

实验序号	铁源 1mM	卤化物源	卤化物 当量	Fe TON
1	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	TEAC	200	2
2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	TEAB	50	3

10 数据表明采用本催化剂体系的实施方案可得到至少高达 3 的 Fe TON。基于这些实验结果，显然含有 Fe、Ce、Ti、𨾏类卤化物 (onium halide) 和碱的催化剂体系能有效地催化羰基化反应。

实施例 2

15 用各种铁源，例如 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、乙酸铁(II) (“ $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ”)、溴化铁(III) (“ FeBr_3 ”)和甲基环戊二烯基铁(II) (“ $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ ”)，重复实施例 1 的一般步骤。在 50 当量的不同卤化物成分存在下 (该卤化物成分包括 TEAB 和氯化四丁铵 (“TBAC”))，采用不同的无机助催化剂组合物。一些实验是在碱存在下进行。所有反应在含 7.4% O_2 的
20 CO 气氛中、在约 109atm. 的总压下进行，得到如下结果：

实验 序号	铁源 1mM	IOCC#1	IOCC#1 当量	IOCC#2	IOCC#2 当量	NaOH 当量	卤化物 源	Fe TON
1	Fe(a cac) ₃	Pb	5	Ti	1	50	TEAB	3
2	Fe(a cac) ₃	Pb	5	Ti	1	50	TEAB	2
3	Fe(a cac) ₃	Pb	5	Zr	5	50	TBAC	3
4	Fe(a cac) ₃	Cu	1	Ti	5	50	TEAB	3
5	Fe(a cac) ₃	Cu	5	Zr	5	50	TEAB	2
6	Fe(OAc) ₂	Pb	1	Cu	5	-	TEAB	5
7	Fe(OAc) ₂	Pb	5	Ti	5	50	TEAB	5
8	Fe(OAc) ₂	Cu	1	Ti	5	50	TEAB	3
9	Fe(OAc) ₂	Cu	5	Zr	1	-	TEAB	2
10	Fe(OAc) ₂	Ti	5	Zr	5	50	TBAC	2
11	Fe(C p) ₂	Pb	5	Cu	5	50	TEAB	3
12	Fe(C p) ₂	Pb	5	Cu	5	50	TEAB	2
13	Fe(C p) ₂	Pb	1	Ti	1	50	TEAB	6

14	Fe(Cp) ₂	Pb	1	Ti	1	50	TEAB	2
15	Fe(Cp) ₂	Cu	5	Ti	1	50	TBAC	3
16	Fe(Cp) ₂	Cu	5	Ti	5	50	TEAB	3
17	Fe(Cp) ₂	Cu	5	Ti	5	50	TEAB	2
18	Fe(Cp) ₂	Cu	5	Zr	1	50	TBAC	2
19	Fe(Cp) ₂	Cu	5	Zr	1	50	TBAC	4
20	Fe(Cp) ₂	Ti	1	Zr	1	50	TEAB	4
21	Fe(Cp) ₂	Ti	1	Zr	1	50	TEAB	2
22	FeBr ₃	Pb	1	Cu	5	50	TBAC	3
23	FeBr ₃	Pb	1	Ti	5	50	TEAB	3
24	FeBr ₃	Pb	5	Zr	1	50	TBAC	3
25	FeBr ₃	Pb	5	Zr	1	50	TBAC	3
26	FeBr ₃	Cu	5	Ti	5	50	TEAB	3
27	FeBr ₃	Ti	5	Zr	1	50	TEAB	6
28	FeBr ₃	Ti	5	Zr	5	50	TEAB	2

5 结果表明不同 Fe、IOCC、𬀓类卤化物 (onium halide) 和碱的组合物能有效地催化羰基化反应。

实施例 3

10 用 1mM 的不同铁源、100 当量的 TEAB 和不同量的铅或铜，重复实施例 1 和 2 的一般步骤。铅以氧化铅 (II) (“PbO”) 的形式提供，铜以乙酰丙酮铜 (II) (“Cu(acac)₂”) 的形式提供。用于这些实验过程的铁源包括 Fe(acac)₃、Fe(OAc)₂、FeBr₃、二茂铁 (“Fe(C₅H₅)₂”) 和硝酸铁 (II) (“Fe(NO₃)₂”)。反应在含 7.8%O₂ 的 CO 气氛中、在约 110atm. 总压下进行。观测到的结果如下：

实验 序号	铁源 1mM	Cu(acac) ₂ 当量	PbO 当量	TEAB 当量	Fe TON
1	Fe(acac) ₃	5	-	100	4
2	Fe(OAc) ₂	5	-	100	3
3	Fe(OAc) ₂	5	-	100	6
4	FeBr ₃	5	-	100	3
5	FeBr ₃	5	-	100	5
6	Fe(C ₅ H ₅) ₂	5	-	100	6
7	Fe(acac) ₃	-	10	100	3
8	Fe(OAc) ₂	-	10	100	5
9	FeBr ₃	-	10	100	4
10	FeBr ₃	-	10	100	11
11	Fe(C ₅ H ₅) ₂	-	10	100	4
12	Fe(C ₅ H ₅) ₂	-	10	100	3
13	Fe(NO ₃) ₂	-	10	100	11
14	Fe(NO ₃) ₂	-	-	-	16

结果表明 Fe 单独、以及与 IOCC 和𨾏类溴化物 (onium bromide) 的组合均能有效地催化羰基化反应。

5 实施例 4

用 1mM 的不同铁源、100 当量的 TEAB 或 TBAC 和不同量的 PbO 或 Cu(acac)₂，重复实施例 1-3 的一般步骤。反应在含 7.8%O₂ 的 CO 气氛中、在约 56atm. 总压下进行。观测到的结果如下：

实验 序号	铁源 1mM	Cu(acac) ₂ 当量	PbO 当量	卤化物 100 当量	Fe TON
1	Fe(acac) ₃	-	10	TEAB	2
2	Fe(OAc) ₂	-	10	TEAB	4
3	Fe(acac) ₃	5	-	TBAC	4
4	FeBr ₃	5	-	TBAC	4
5	Fe(NO ₃) ₂	5	-	TBAC	3
6	Fe(NO ₃) ₂	5	-	TBAC	3

10

结果表明不同 Fe、IOCC 和𨾏类卤化物 (onium halide) 的组合物在较低的压力下能有效地催化羰基化反应。

实施例 5

用不同铁源、不同无机助催化剂组合物和 100 当量的 TEAC 或 TEAB, 重复实施例 1-4 的一般步骤。IOCC 源包括 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 、 PbO 、 $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ 和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 。一些实验过程在碱的存在下进行。所有反应在含 9% O_2 的 CO 气氛中、在约 102atm. 总压下进行, 得到如下结果:

5

实验 序号	铁源 1mM	IOCC #1	IOCC#1 当量	IOCC#2	IOCC#2 当量	NaOH 当量	卤化物 源	Fe TON
1	FeBr_3	Ti	2	Pb	2	50	TEAC	2
2	FeBr_3	Ti	2	Pb	2	50	TEAC	2
3	$\text{Fe}(\text{Cp})_2$	Zr	5	Pb	2	-	TBAB	2
4	$\text{Fe}(\text{Cp})_2$	Zr	5	Pb	2	-	TEAB	2
5	$\text{Fe}(\text{Cp})_2$	Cu	5	Ti	5	-	TEAB	2
6	$\text{Fe}(\text{OAc})_3$	Pb	2	Cu	5	50	TEAB	3
7	$\text{Fe}(\text{OAc})_3$	Pb	2	Cu	5	50	TEAB	2
8	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Cu	5	Ti	2	50	TEAB	1
9	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Pb	5	Cu	2	-	TEAC	2

结果表明不同 Fe、IOCC、鎧类卤化物 (onium halide) 和碱的组合能有效地催化羰基化反应。

10 实施例 6

用选自乙酰基二茂铁 (" $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ") 或三 (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酸) 铁 (III) (" $\text{Fe}(\text{TMHD})_3$ ") 的铁源重复实施例 1-5 的一般步骤。催化剂体系的其余部分包括 TEAB 和 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 或 PbO 。反应在约 107atm. 压力下、在含 7.79% O_2 的 CO 气氛中进行, 得到如下结果:

实验 序号	铁源	Cu(acac) ₂ 当量	PbO 当量	TEAB 当量	Fe TON
1	CH ₃ COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₅	5	-	75	2
2	CH ₃ COC ₅ H ₄ FeC ₅ H ₅	-	5	75	3
3	Fe(TMHD) ₃	-	5	75	3
4	Fe(TMHD) ₃	-	5	75	4

结果表明不同 Fe、IOCC 和𬞟类溴化物 (onium bromide) 的组合能有效地催化羰基化反应。

- 5 可以理解上述每种要素、两种或多种要素一起也可用于与这里所述类型不同的应用中。在生产芳香族碳酸酯的方法和催化剂体系中已具体地对本发明进行了说明和描述，本发明不打算限制在说明的细节中，这是因为在不以任何方式脱离本发明本质下可以对本发明进行各种改进和替换。例如，另外有效的 IOCC 化合物可以加入到反应中。
- 10 照此，本领域的技术人员仅采用常规实验就可以想到更多的这里公开的本发明的改进和等同物，所有这样的改进和等同物相信落入由下面权利要求限定的本发明的本质和范围内。

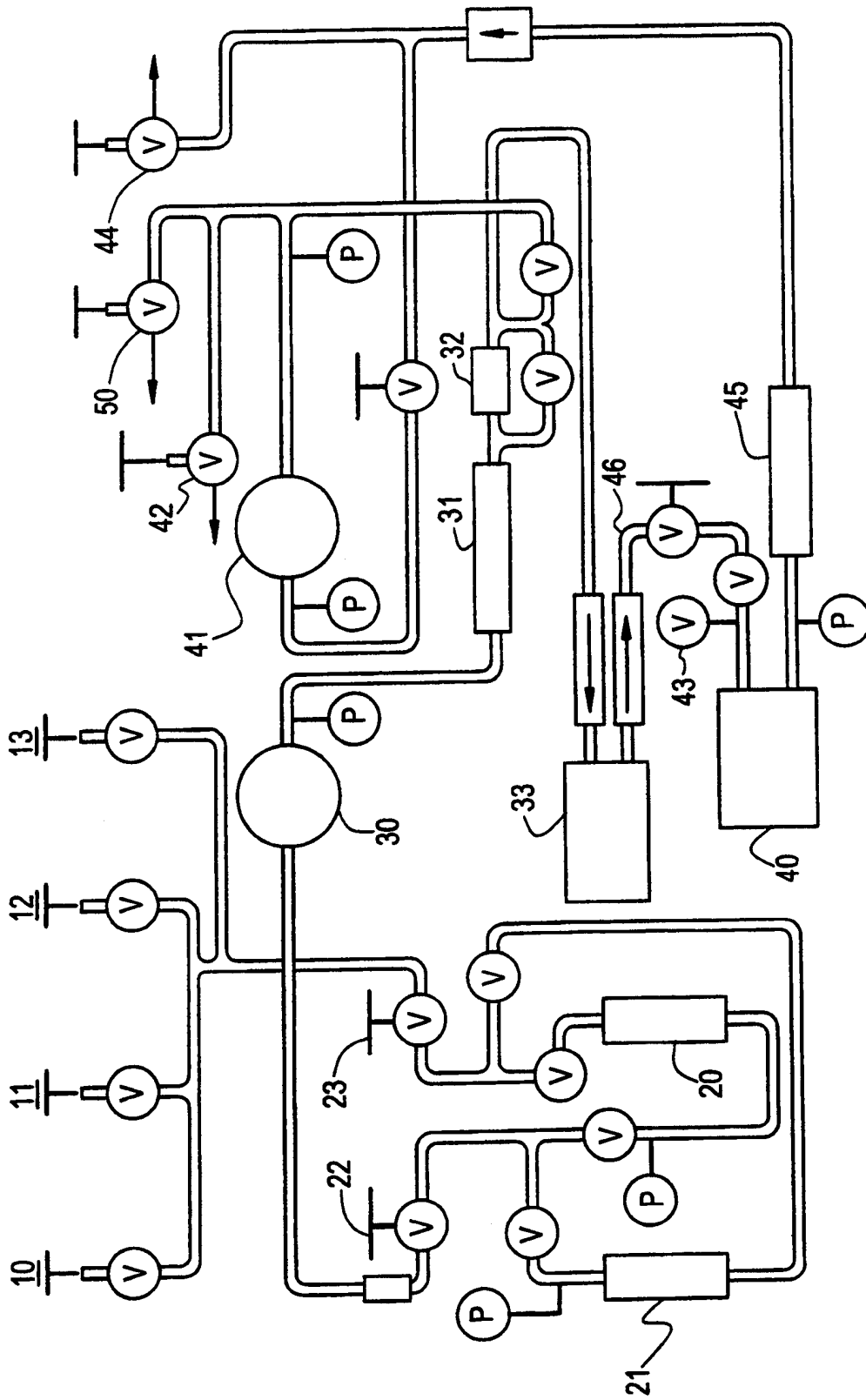


图 1