

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 67/38

C07C 69/54



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93103878.2

[45]授权公告日 1998年1月7日

[11] 授权公告号 CN 1036915C

[22]申请日 93.4.6 [24]颁证日 97.10.25

[21]申请号 93103878.2

[30]优先权

[32]92.4.8 [33]EP[31]92201014.5

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 P·阿诺德 A·P·M·克雷默斯

[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 吴大建

[56]参考文献

EP271145 1988. 6.15 C07C67/36

EP4447640 1984. 5. 8 C07C67/36

审查员 唐铁军

权利要求书 0.5 页 说明书 3.5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用钨/磷催化剂进行的羧基化方法

[57]摘要

本发明涉及烯属或炔属不饱和烃化合物的羧基化方法，其中在包括阳离子钨源，磷源和质子酸的催化剂存在下将其与一氧化碳和羟基化合物反应，其特征是反应在自由基抑制剂存在下进行。

权利要求书

1. 炔属不饱和烃化合物的羧基化方法，其中，在包括阳离子钡源、磷源和质子酸的催化体系下使其与一氧化碳和羟基化合物反应，其特征在于，所述反应在自由基抑制剂的存在下进行，其中自由基抑制剂的浓度为 0.0005—1%（重量）并且自由基抑制剂选自芳族羧基化合物、芳族酮基化合物、苯醌、萘醌、吩噻嗪、吩噻啉和吩噻唑。

2. 权利要求 1 的方法，其中，自由基抑制剂的浓度为 0.001—0.1%（重量）。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中，自由基抑制剂选自取代酚。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中，磷的摩尔数与钡的克原子数的初始比为 2.5—50。

5. 权利要求 4 的方法，其中，磷的摩尔数与钡的克原子数的初始比为 5—30。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中，质子酸的摩尔数与磷的摩尔数的初始比为 0.5—10。

7. 权利要求 6 的方法，其中，质子酸的摩尔数与磷的摩尔数的初始比为 0.7—1.5。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其中，使丙炔与一氧化碳和醇反应形成甲基丙烯酸烷基酯。

本发明涉及炔属不饱和烃化合物的羧基化方法，其中在包括阳离子钡源、磷源和质子酸的催化体系存在下将其与一氧化碳和羟基化合物反应。

这些方法提供了用易得到的不饱和烃原料生产各种化学品的灵活有效的办法，羧基化反应如下式：

羧基化催化剂



其中 A 为不饱和烃化合物，BOH 为羟基化合物，如水（B=H），醇（B=R）及羧酸（B=RCO）一般来说，炔属前体可提供饱和产品，而烯属前体提供烯属产品，而且并不排除多次羧基化如用炔属前体生产饱和产品。根据羟基化合物 BOH 的性质，可得各种官能化产品，包括羧酸，酯和酸酐。

最近，已发现可用包括阳离子钡，磷配位体，

质子酸的催化体系构成极适宜的催化剂，这些催化体系可在中等温度和一氧化碳压力条件下使羧基化反应以极高速度下进行。精心选择磷种类和质子酸性质，可达到对要求具体产品达到极高选择性，至于这样催化的具体羧基化反应细节可参见 EP-106379, EP-186228, EP-190473, EP-271144, EP-282142, EP-386833, EP-386834, EP=441446 和 EP-441447。低温对羧基化反应极其有利，因为通常在制备和/或提纯过程中涉及乙烯基类前体或产品的聚合副反应问题可在很大程度受到抑制。

一般来说，这些催化体系应包括相当高的磷摩尔与钡克原子之比以保证在低钡浓度下达到高转化率，而高磷含量又会不利地造成废物流并且上述方法，尤其是在将精心安排取代的磷用于具体选择性方法时的经济性会下降，因此在不影响这些催化体系时要求尽可能降低磷/钡比。

已报道将抑制剂用于其它羧基化反应和/或甲基丙烯酸甲酯（MMA）制备方法，但这种情况下加抑制剂的众所周知的功能是抑制乙烯基化合物的聚合反应，因为这些方法在约 100℃ 或更高温度下进行，其中 US-4447640 公开了在带载体钡催化剂和抑制剂存在下 150—300℃ 下将 1, 2-二卤代烷羧基化制备 MMA 的方法，该说明书提到也可用包括 VIII 族金属盐与三有机磷组成的均相催化剂，但未提供进一步的细节，其中声称的加抑制剂的效果如第 4 栏第 7—37 行所述是阻止 MMA 产品的聚合并且通过阻止因碳沉积使催化剂结垢而提高催化剂的活性寿命，很清楚这后一问题似乎仅限于多相催化剂。US4480116 说明了 MMA 制备方法，其中在 50—3000ppm 特定抑制剂存在下将丙酮氰醇酸解，尤其是在加工过程中进行。该文献强调的效果是防止 MMA 产品聚合，而该文献根本未谈到对催化剂寿命的效果。在 EP-A-386833 的例 22 中是在氢醌存在下将 3-丁炔醇羧基化，其中加氢醌的目的是防止形成的 methylenolacton 产品聚合。US-4416823 又说明了在钡/磷/硫醇稳定催化剂存在下 80—120℃ 优选温度下将 1, 3-二烯二聚加氢酯化。优选的是，反应在乙烯基聚合抑制剂存在下进行以避免 1, 3-丁二烯不断转变为聚合副产品而丧失。但这些文献没有一篇提到在通常羧基化反应中降低磷/钡比，就便不用说本发明的羧基

化反应类型了。

为解决上述问题，本发明提出一种炔属不饱和烃化合物的羰基化方法，其中，在包括阳离子钡源、膦源和质子酸的催化剂体系下使其与一氧化碳和羟基化合物反应，其特征在于，所述反应在自由基抑制剂的存在下进行，其中自由基抑制剂的浓度为 0.0005—1%（重量）并且自由基抑制剂选自芳族羟基化合物、芳族酮基化合物、苯醌、萘醌、吩噻嗪、吩噁嗪和吩噻嗪。

据信，在上述羰基化反应中某些膦失活并要求催化体系中膦/钡比要高以在整个羰基化反应过程中提供足够的可应用膦。因此，换一种说法，本发明提出将自由基抑制剂用于烯属或炔属不饱和烃化合物的羰基化方法，其中在包括阳离子钡源，膦源和降低膦消耗速度的质子酸的催化体系存在下将其与一氧化碳和羟基化合物反应。

已惊人发现本发明羰基化反应中自由基抑制剂提供了不同于其通常的抑制乙烯基聚合的作用的有利效果，结果是可用膦/钡比低于现有催化剂的催化体系，同时又不会对催化剂寿命带来不利影响并且在相同条件下进行的羰基化过程中不影响转化率。因此本发明可降低膦配位体的费用并降低已知工艺中废物流的膦成分排放量。

自由基抑制剂的应用浓度可在很宽范围内变化，这取决于许多因素，如羰基化时间，微量氧浓度，催化剂浓度和温度。对于经济效益好的羰基化反应，自由基抑制剂浓度优选 0.0005—1%wt，更优选 0.001—0.1%wt，以反应成分总量计。本发明另一优点是该抑制剂浓度还会极有效地抑制任何聚合反应。在约 50℃ 的正常工艺温度下，这种附带的效果在理论上据说有利，但实践上其重要性是第二位的。

自由基抑制剂有时也称为聚合抑制剂，宜于本发明的例子已在聚合领域众所周知，事实上本发明方法中可用任何自由基抑制剂，代表性例子包括芳族羟基化合物，芳族酮基化合物，苯醌和萘醌，吩噻嗪，吩噁嗪和吩噻嗪，优选自取代酚，包括用另外羟基取代的酚，如氢醌。酚可带任何另外的惰性取代基，尤其是烷基，如甲基和叔丁基，包括羟基化稠合芳环体系，如萘酚。

非限制性具体自由基抑制剂代表包括一元酚，如 4-甲基-2, 6-二叔丁基酚（“丁基化甲酚”），

2, 4-二甲基-6-叔丁基酚， β -萘酚，对甲氧酚（“甲基氢醌”）；二元酚，如氢醌，萘并氢醌，儿茶酚，如对叔丁基儿茶酚和三元酚，如焦格酚。

由于存在自由基抑制剂，用于本发明方法的催化体系在较低的初始膦比例下有效。因此可有利地用反应开始时膦摩尔数与钡克原子数之比 2.5—50，优选 5—30 的催化体系，更高的膦比例不会干扰反应，但影响本发明达到的经济效益。

催化体系中与初始膦比例有关的质子酸比例宜在 0.5—10 范围内。已发现用约为 1 的酸/膦比膦消耗速度有利，因此质子酸与膦 mol 比优选为 0.7—1.5。

被羰基化的烯属或炔属不饱和化合物，适宜阳离子钡源，膦和质子酸，反应条件和进一步的试验细节已广泛记述于上述欧洲专利申请中，这些申请作为本发明的一部分供参考。

总的说来，炔属不饱和化合物包括链炔，尤其是 1-链炔，可为直链或支链并可包括多个叁键或另外的双键，如乙炔，丙炔和 1-丁炔。适宜羟基化合物包括水，醇和羧酸，可为脂族，环脂族或芳族化合物，优选含不多于 20 碳，并可具有多于 1 个的羧基官能团。适宜醇例子包括甲醇，乙醇，异丁醇，丙醇，叔丁醇，硬脂醇，苯酚，乙二醇和甘油。适宜羧酸例子包括乙酸和丙酸。

适宜钡源包括钡化合物，如盐，如乙酸钡以及络合物，如四-(三苯膦)钡和双-(三苯膦)钡乙酸盐，但也可作为金属钡，此时用催化体系的酸成分溶解。适宜膦一般包括三有机膦，其中有机取代基可分别为脂族，环脂族，芳族或杂环基并可含 1—10 碳，如三苯膦，乙基二苯膦，二环己基苯基膦，2-吡啶基苯基膦，双-(6-甲基-2-吡啶基)苯基膦，三对氯苯基膦和三对甲氧基苯基膦。优选膦包括至少一个必须时取代的 2-吡啶基。适宜质子酸优选具有非配位或弱配位阴离子。一般来说，这些酸为强酸，其 pKa 小于 4.5，尤其是小于 2（水溶液中 18℃ 测定），包括硫酸，磺酸、膦酸和某些羧酸。在本文中，质子酸可由路易斯酸，如 BF_3 与质子供体，如 HF 反应产生，也可就地产生，还可为酸性离子交换树脂。

本发明方法可方便地在液相中进行，但单独的溶剂并不关键，必要时用于本发明方法的溶剂包括芳烃，酯，醚和酮。在优选浓度下，自由基抑制剂

易溶于液态反应介质中。本发明方法可方便地在 10—130℃ 进行, 优选温度 30—90℃, 方便的压力 100—10000kpa。烯属或炔属不饱和烃化合物和羧基化合物之 mol 比并不关键, 可为 0.01 至 100:1。催化体系量也不关键, 钯量可方便地定为 10^{-7} 至 10^{-1} 克原子钯 / mol 不饱和化合物。

本发明方法要求的一氧化碳可以基本上纯态或用惰性气体, 如氮气稀释后应用。如在具体羧基化反应中氢基本上为惰性的, 则也可存在氢。

用于本发明方法的催化体系可用任何方便的方法制得, 因此可将单独的钯化合物, 膦和质子酸组合而得。另一方面, 又可将钯化合物和膦的酸加成盐组合而得。再一方面, 还可与膦呈络合物的钯化合物和质子酸制成。自由基抑制剂可用任何方便的方法引入反应中, 如将其与催化体系混合, 或加入原料前体之一中。

例如本发明可参考炔属不饱和化合物羧基化过程详细说明, 尤其是将丙炔与一氧化碳和醇反应制取甲基丙烯酸烷酯。该方法已详见于 EP-271144, 其中应用由钯化合物, 质子酸和式 $PR_1R_2R_3$ 的有机膦制成的催化体系, 其中 R_1 , R_2 和 R_3 之一, 之二或每一个代表包括至少一个氮杂原子的 5 或 6 个原子的杂环, 该环必要时可被取代和 / 或构成更大且可被取代的稠环结构的一部分, 而且其余的任何基团 R_1 , R_2 或 R_3 代表必要时取代的烃基。

若反应在升压下进行, 在反应开始时, 除了液化丙炔而外液态载体主要还包括甲醇。在反应过程中, 甲醇被甲基丙烯酸甲酯取代, 后者又成为反应混合物的液态载体或溶剂。在连续进行的方法中, 部分反应原料由循环甲基丙烯酸甲酯 / 甲醇共沸物流组成, 因此在反应的每一阶段均存在甲基丙烯酸甲酯。

实施例 A

通过在指定重量比例的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和甲醇 (MeOH) 或仅在 MeOH 中制备指定 mol 量的催化成分溶液而进行代表性稳定性试验。乙酸钯 (pdAc) 作钯源, 二苯基 2-吡啶基膦作为配位体, 而甲磺酸作催化体系的酸成分。在试验 1—3, 5, 6 和 8 中加入指定量指定类型的自由基抑制剂, 试验 4 和 7 作参考。溶液在气态介质中于指定温度下保存 24 小时, 然后分析溶液中膦

氧化物相对于磷化合物, 膦和膦氧化物总量的含量。用于这些试验的膦样品的初始氧化物含量为 2.4%mol。

试验结果如下, 从中可以看出加自由基抑制剂延长了催化体系寿命, 而且即使在氮气氛下若反应溶剂包括 MMA, 则由于存在微量溶解氧, 使效果尤为显著。

实施例 B

在该例中给出了羧基化试验结果与经过催化剂溶液带入的氧量的关系。

羧基化试验在 CSTR (连续进料的搅拌罐反应器) 中进行。应用 300mol Hastelloy 蒸压釜, 其中装有加热套和冷却盘管, 用以控制温度, 并设有中空轴搅拌器以改善 CO 传质效果。

例 A 中定义的催化剂组分和自由基抑制剂 (甲基氢醌) 常温常压溶于 MeOH 原料中 (18ppmw pd / MeOH, pd / 配位体 / 酸 / 抑制剂 mol 比 1:20:15:40)。气体环境可变 (空气或惰性气, 如 N_2 或 Ar), 丙炔经注射泵送入。

在试验开始时, 反应器中填有催化剂 / MeOH 液, 加热到 45℃ 并用 CO 升压到 1100kpa。然后 1100kpa 和 45℃ 向反应器连续送入催化剂 / MeOH 液, 丙炔和 CO, 用液体控制体系将反应器中液位恒定保持在 220ml, 通过改变加料速度而在不同停留时间达到稳定状态。连续取出的产品物流进行气—液色谱分析得活性和选择性。在所有情况下对 MMA 的选择性为 99.2% 主要副产品 (0.8%) 为丁烯酸甲酯。

丙炔进料	催化剂溶液处理	不同停留时间下丙炔转化率(%)	
		1.6h	4.4h
A	用惰性气温和抽提	78	98
A	空气饱和	63	80
B	用惰性气温和抽提	69	88
B	用惰性气严格抽提	79	90

性能上的差异是因氧使配位体氧化造成的, 应用不同丙炔进料, 其中一种经拔顶和截尾提纯 (“A”), 另一种仅经拔顶提纯 (“B”, 含微量重质杂质)。从上述结果可以看出, 存在氧而使配位体氧化会影响性能。

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8
MMA (%wt)	46.8	48.6	49.3	50.2	47.4	48.8	-	-
MeOH (%wt)	53.2	51.4	50.7	49.8	52.6	51.2	100	100
介灰	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	空气	空气
Pd (mmol/kg)	0.23	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	0.21	0.23
ligand (mmol/kg)	2.41	1.20	1.16	1.16	1.23	1.11	2.84	2.92
acid (mmol/kg)	5.06	2.38	2.40	2.28	2.44	2.24	1.31	1.22
H/L (mol/mol)	2.1	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0	0.46	0.42
L/Pd (mol/mol)	10	10	10	10	10	10	14	13
引发剂								
类型 *	HQ	HQ	MEHQ	-	HQ	BMP	-	MEHQ
(mmol/kg)	4.94	4.68	9.02	-	0.97	2.25	-	3.01
温度 (°C)	45	45	45	45	45	45	20	20
氧化物**								
t=20 hr (%mol)	13.1	10.4	14.5	90.0	21.7	15.3	16.5	6.8

* HQ = 氢醌; MEHQ = 甲基氢醌; BMP = 丁基化甲基酚

** 磷氧化物相对于总P化合物的mol比; 配位体的初始氧化物含量:
2.4% mol。