(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118317834 A
(43)申请公布日 2024.07.09

(21)申请号 202280078783.8
(22)申请日 2022.11.02
(30)优先权数据
63/265512 2021.12.16 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/079127 2022.11.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/114579 EN 2023.06.22
(71)申请人 陶氏技术投资有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 C·R·拉罗什
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
B01J 31/18(2006.01)
C07C 45/00(2006.01)

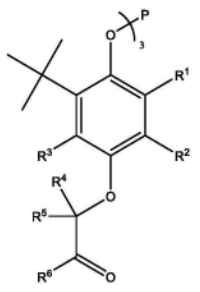
权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54)发明名称

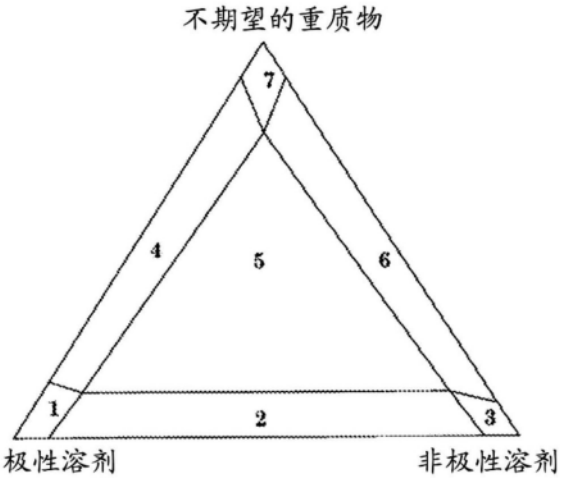
化合物、包含此类化合物的过渡金属络合物加氢甲酰化催化剂前体组合物和加氢甲酰化方法

(57)摘要

本公开总体上涉及化合物、过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物、以及在加氢甲酰化方法中从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法。在一个方面，本公开涉及一种下式(I)的化合物：(I)，其中R^1至R^5相同或不同并且为H或烷基部分，其中R^6为H、烷基、芳基、O-R^7、-N(R^8)$_2$和O(CH_2CH_2)$_y$OR^8部分，其中R^7为烷基或芳基部分，并且其中R^8为H、烷基或芳基部分。

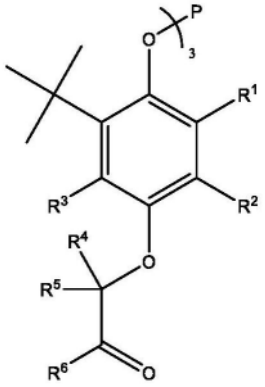


(I)



CN 118317834 A

1.一种下式的化合物：



其中R^1至R^5相同或不同并且为H或烷基部分，其中R^6为H、烷基、芳基、O-R^7、-N(R^8)$_2$和O(CH_2CH_2)$_y$OR^8部分，其中R^7为烷基或芳基部分，并且其中R^8为H、烷基或芳基部分。

2.一种过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物，所述过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物包含溶解的第VIII族过渡金属-单亚磷酸酯络合物、有机溶剂和游离单亚磷酸酯配体，其中所述金属-单亚磷酸酯络合物的所述单亚磷酸酯配体和所述游离单亚磷酸酯配体各自是根据权利要求1所述的化合物。

3.根据权利要求2所述的过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物，其中所述金属-单亚磷酸酯络合物的所述单亚磷酸酯配体和所述游离单亚磷酸酯配体是根据权利要求1所述的相同化合物。

4.一种从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体、一种或多种醛产物和重质物的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法，所述方法包括：

(a)在反应区中使用所述金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任选地游离单亚磷酸酯配体将C_6至C_{40}单烯烃加氢甲酰化以提供加氢甲酰化反应产物流体，其中所述金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂中的所述单亚磷酸酯配体包含根据权利要求1所述的化合物；

(b)从所述反应区除去一部分所述加氢甲酰化反应产物流体，并将所述部分转移至产物/催化剂分离区，其中一部分所述醛产物作为塔顶物流蒸发，并且其中包含所述金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的未挥发的催化剂流体作为塔底物流回收；

(c)在非极性溶剂和极性溶剂的存在下混合至少一部分步骤(b)中获得的所述塔底物流，以通过相分离获得两相：包含所述极性溶剂、所述金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任选地游离单亚磷酸酯配体的第一相，和包含所述非极性溶剂、一部分所述重质物和至少一部分所述剩余醛产物的第二相；以及

(d)从所述第一相回收所述单亚磷酸酯配体络合物和至少一部分任何游离单亚磷酸酯配体，并且将所述回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体返回到所述反应区。

5.根据权利要求4所述的方法，其中来自步骤(d)的所述回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体能够不经进一步处理而用于所述反应区中。

6.根据权利要求4所述的方法，其中在将所述回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化

剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体返回到所述反应区之前,将步骤(d)中存在的所述极性溶剂从所述第一相中除去。

7.根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其中所述非极性溶剂在步骤(d)中从所述第二相中蒸馏并且至少部分地再循环。

8.根据权利要求4至7中任一项所述的方法,其中所述非极性溶剂包含C_6-C_{40}单烯烃并且与步骤(a)中加氢甲酰化的所述单烯烃相同。

9.根据权利要求4至8中任一项所述的方法,其中所述非极性溶剂包含在步骤(b)中从所述塔顶物流回收的未反应的单烯烃。

10.一种用于生产醛的加氢甲酰化方法,所述加氢甲酰化方法包括:

使选自由含有6个至40个碳原子的α-烯烃、含有6个至40个碳原子的内烯烃以及此类α-烯烃和内烯烃的混合物组成的组的烯属不饱和化合物与一氧化碳和氢气在反应区中在基本上由与一氧化碳和至少一种单亚磷酸酯配体络合的铑组成的铑-单亚磷酸酯络合物催化剂的存在下反应,其中所述至少一种单亚磷酸酯配体是根据权利要求1所述的化合物。

11.根据权利要求10所述的方法,其中所述反应区还包含至少一种游离单亚磷酸酯配体,其中所述至少一种游离单亚磷酸酯配体是根据权利要求1所述的化合物。

12.根据权利要求10或权利要求11所述的方法,其中所述加氢甲酰化反应条件包括:反应温度为50℃至120℃,氢气、一氧化碳和烯属不饱和有机化合物的总气压为1psia至1500psia,氢气分压为15psia至200psia,并且一氧化碳分压为10psia至200psia,并且其中所述反应区每摩尔铑含有4摩尔至200摩尔所述单亚磷酸酯配体。

13.根据权利要求10至12中任一项所述的方法,其中所述反应区中铑的浓度为5ppmw至500ppmw。

14.根据权利要求4至13中任一项所述的方法,其中进一步处理包含非极性溶剂和在步骤(c)中分离的重质物的所述第二相以回收残余醛产物。

15.根据权利要求4至13中任一项所述的方法,其中步骤(c)中使用的至少一部分所述非极性溶剂和/或极性溶剂由来自步骤(b)的所述塔底物流提供。

化合物、包含此类化合物的过渡金属络合物加氢甲酰化催化剂前体组合物和加氢甲酰化方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及化合物、过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物、加氢甲酰化方法、以及在加氢甲酰化方法中从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法。

[0002] 引言

[0003] 众所周知,在金属-有机磷配体络合物催化剂的存在下,通过一种或多种反应物的反应可产生各种产物和副产物。然而,催化剂和有机磷配体的稳定化仍然是主要问题。显然,催化剂稳定性是采用任何催化剂的关键问题。由于非常昂贵的金属催化剂的不期望的反应导致的催化剂或催化活性的损失可能对期望的产物的生产有害。此外,当催化剂的生产率降低时,产物的生产成本明显增加。

[0004] 例如,在加氢甲酰化方法中,有机磷配体降解和金属-有机磷配体络合物催化剂失活的原因部分归因于例如在从反应产物混合物中分离和回收醛产物中经常采用的蒸发器步骤期间存在的蒸发器条件。当使用蒸发器来促进该方法的醛产物的分离时,产生了比在加氢甲酰化方法中所采用的温度高且一氧化碳分压低的恶劣环境。已经发现,当有机磷促进的铑催化剂置于此类蒸发器条件下时,它将随着时间以加快的节奏失活。进一步认为,这种失活可能是由非活性或活性较低的铑物质的形成引起的。当一氧化碳分压非常低或不存在时,这种情况尤其明显。还观察到,当催化剂包含铑时,铑在长时间暴露于此类蒸发器条件下变得易于沉淀。例如,从理论上讲,在苛刻条件下,诸如存在于蒸发器中的条件下,在加氢甲酰化条件下被认为包含铑、有机磷配体、一氧化碳和氢的络合物的活性催化剂失去了至少一些其配位的一氧化碳,从而提供形成此类无催化活性或活性较低的铑的途径。

[0005] 这些降解过程还增加了酸性物质的形成,如美国专利4,599,206号和5,288,918号中所讨论的。这些酸倾向于加速配体水解降解以及催化醛缩合反应,导致重质物形成增加。

[0006] 蒸发器的另一个要求是除去重质物。醛产物形成通常被称为重质物的缩合产物(二聚体、三聚体等),如美国专利4,148,830号和4,247,486号中所述。这些重质物的浓度增加,并且与较低分子量的醛一起,通常达到稳定状态,其中经由蒸发器挥发和除去的重质物的量等于它们形成的速率。然而,随着产物醛分子量的增加,重质物的挥发性显著下降,并且即使在剧烈条件下,蒸发器也可能不再能够以形成速率除去它们。

[0007] 一旦重质物的水平累积至不期望的水平,通常使用替代的去除方法。一种此类方法是吹扫一部分催化剂溶液并将所吹扫的溶液送到贵金属回收(PMR)设施以回收有价值的铑金属。不幸的是,在这个过程中任何包含的产物和配体都会损失;此外,这个过程中的铑不可用于生产,并且因此代表闲置资本。

[0008] 超滤技术和膜分离技术已经用于从产物中分离活性催化剂,并且通常还将除去一些重质物。此类膜分离可如美国专利5,430,194号和5,681,473号中所述实现。然而,由于重质物是高分子量的(如同催化剂一样),当试图最小化铑和配体损失时,分离是困难的。

[0009] 有机单亚磷酸酯是众所周知的用于加氢甲酰化的配体,并且在许多情况下提供非

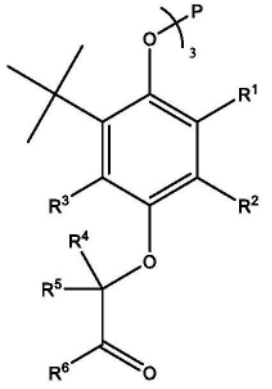
常活性的催化剂,特别是对于支化的较高分子量烯烃。然而,还已知它们是不稳定的并且在长期操作期间容易遭受贵金属损失。必须考虑对于反应性的配体设计的电子和空间参数的平衡。

[0010] 因此,高活性加氢甲酰化催化剂和用于防止和/或减少在苛刻分离条件下发生的有机磷配体降解和催化剂失活的成功方法将是非常期望的。由于催化剂的温度敏感性,蒸发过程受到限制。相分离方法和超滤方法两者都不可避免地会因分离过程而损失催化剂,因为它们都不能100%有效地保留催化剂和/或配体。期望使这些损失最小化,同时在长期操作期间维持催化剂溶液中可接受的重质物水平。

发明内容

[0011] 本公开总体上涉及化合物、过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物、加氢甲酰化方法和在加氢甲酰化方法中从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法。一般而言,已经发现使用两个步骤进行催化剂-产物分离会得到更好的结果。使用蒸发器或其他分离步骤从保留在富含催化剂的流体中的催化剂中除去一些或大部分产物,随后对所得富含催化剂的流体的至少一部分进行相分离方法以除去大部分重质物,这使得蒸发器对于产物除去而言是最佳的,同时对催化剂的损害最小;另外,相分离方法将重质物浓度保持在可控制的水平,同时铑损失最小。这些优点和其他优点在本文中进一步讨论。

[0012] 本发明的一些实施方案涉及化合物。在一个实施方案中,本发明的化合物是根据式(I)的化合物:

[0013] 

(I)

[0014] 其中R^1至R^5相同或不同并且为H或烷基部分,其中R^6为H、烷基、芳基、O-R^7、-N(R^8)$_2$和O(CH_2CH_2)$_y$OR^8部分,其中R^7为烷基或芳基部分,并且其中R^8为H、烷基或芳基部分。在一些实施方案中,R^1和R^2可连接形成环状部分,诸如萘基等。在一些实施方案中,R^4和R^5可连接形成环状部分,诸如环己基部分。

[0015] 此类化合物可用于例如过渡金属络合物加氢甲酰化催化剂前体组合物中。因此,本发明的一些实施方案涉及过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物。在一个实施方案中,一种过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物包含溶解的第VIII族过渡金属-单亚磷酸酯络合物、有机溶剂和游离单亚磷酸酯配体,其中金属-单亚磷酸酯络合物的单亚磷酸酯配体和游离单亚磷酸酯配体各自是根据式(I)的化合物。

[0016] 本发明的一些实施方案涉及用于从加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种

重质物的方法。在一个实施方案中,一种从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体、一种或多种醛产物和重质物的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法包括:

[0017] (a)在反应区中使用金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任选地游离单亚磷酸酯配体将C_6-C_{40}单烯烃加氢甲酰化以提供加氢甲酰化反应产物流体,其中单亚磷酸酯配体包含根据权利要求1所述的化合物;

[0018] (b)从反应区除去一部分加氢甲酰化反应产物流体,并将该部分转移至产物/催化剂分离区,其中一部分醛产物作为塔顶物流蒸发,并且其中包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的未挥发的催化剂流体作为塔底物流回收;

[0019] (c)在非极性溶剂和极性溶剂的存在下混合至少一部分步骤(b)中获得的塔底物流,以通过相分离获得两相:包含极性溶剂、金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任选地游离单亚磷酸酯配体的第一相,和包含非极性溶剂、一部分重质物和至少一部分剩余醛产物的第二相;以及

[0020] (d)从第一相回收所述单亚磷酸酯配体络合物和至少一部分任何游离单亚磷酸酯配体,并且将回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体返回到反应区。

[0021] 本发明的一些实施方案涉及加氢甲酰化方法。在一个实施方案中,一种用于生产醛的加氢甲酰化方法包括使选自由含有6个至40个碳原子的α-烯烃、含有6个至40个碳原子的内烯烃以及此类α-烯烃和内烯烃的混合物组成的组的烯属不饱和化合物与一氧化碳和氢气在反应区中在基本上由与一氧化碳和至少一种单亚磷酸酯配体络合的铑组成的铑-单亚磷酸酯络合物催化剂的存在下反应,其中至少一种单亚磷酸酯配体是根据式(I)的化合物。

[0022] 在具体实施方式中进一步描述了这些实施方案和其他实施方案。

附图说明

[0023] 图1是三元相图,其显示了在与重质副产物的去除相关的产物/催化剂分离区之后用于处理均相催化反应流出物的总溶剂体系的相行为。

[0024] 图2是用于实施本发明的方法的一些实施方案的系统的示意图。

[0025] 图3是用于实施本发明的方法的一些实施方案的系统的示意图。

具体实施方式

[0026] 在一些实施方案中,所公开的方法可与加氢甲酰化方法结合使用,该加氢甲酰化方法包括在足以形成至少一种醛产物的加氢甲酰化条件下,包含铑和根据式(I)的单亚磷酸酯配体作为组分的催化剂存在下,使CO、H_2和C_6至C_{40}烯烃接触。任选的工艺组分包括胺和/或水。

[0027] 所有提及的元素周期表和其中的各种基团是在《CRC化学物理手册(CRC Handbook of Chemistry and Physics)》,第72版,(1991-1992),CRC出版社(CRC Press),第I-11页中发表的版本。

[0028] 除非有相反的说明,或从上下文暗示,否则所有份数和百分比是基于重量,并且所

有测试方法是截至本申请提交日期时最新的。出于美国专利实践的目的,任何提及的专利、专利申请或公布的内容均以引用的方式全文并入(或其等效美国版本以引用的方式如此并入),尤其是关于本领域中的定义(在不会与本公开中具体提供的任何定义不一致的情况下)和常识的公开内容。

[0029] 如本文所用,“一个(种)(a/an)”、“所述(the)”、“至少一个(种)”和“一个(种)或多个(种)”可互换使用。当术语“包含”、“包括”及它们的变体在说明书和权利要求中出现时,这些术语不具有限制意义。因此,例如,包括“一种”疏水聚合物的颗粒的水性组合物可以解释为是指该组合物包括“一种或多种”疏水聚合物的颗粒。

[0030] 同样在本文中,通过端点叙述的数字范围包括归入所述范围内的所有数字(例如,1至5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。出于本发明的目的,应理解,与本领域的普通技术人员所理解的一致,数值范围旨在包括并支持那个范围内所包括的所有可能的子范围。例如,1至100的范围旨在表达1.01至100、1至99.99、1.01至99.99、40至60、1至55等。

[0031] 如本文所用,术语“ppmw”意指百万分之重量份。

[0032] 出于本发明的目的,术语“烃”预期包括具有至少一个氢和一个碳原子的所有允许的化合物。此类允许的化合物也能够具有一个或多个杂原子。在广义方面,允许的烃包括可经取代的或未经取代的无环(有或没有杂原子)和环状、支化和非支化、碳环和杂环、芳族和非芳族的有机化合物。

[0033] 如本文所用,除非另外指出,否则术语“取代的”预期包括有机化合物的所有允许的取代基。在广义方面,允许的取代基包括有机化合物的无环和环状、支化和非支化、碳环和杂环、芳族和非芳族的取代基。说明性取代基包括例如烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、羟烷基、氨基烷基,其中碳的数量范围可为1至20或更多,优选地1至12,以及羟基、卤基和氨基。对于适当的有机化合物,允许的取代基可以是一个或多个并且是相同或不同的。本发明不旨在以任何方式受限于有机化合物的允许的取代基。

[0034] 如本文所用,术语“加氢甲酰化”预期包括但不限于涉及以下的所有加氢甲酰化方法:将一种或多种经取代或未经取代的烯属化合物或包含一种或多种经取代或未经取代的烯属化合物的反应混合物转化成一种或多种经取代或未经取代的醛或包含一种或多种经取代或未经取代的醛的反应混合物。醛可以是不对称的或非不对称的。

[0035] 术语“反应流体”、“反应介质”和“催化剂溶液”在本文中可互换使用,并且可包括但不限于包含以下各项的混合物:(a)金属-有机磷配体络合催化剂、(b)游离有机磷配体、(c)反应中形成的醛产物、(d)未反应的反应物、(e)用于所述金属-有机磷配体络合催化剂和所述游离有机磷配体的溶剂以及任选地(f)反应中形成的可溶解和/或悬浮的一种或多种磷酸性化合物。反应流体可涵盖但不限于(a)反应区中的流体、(b)在其通往产物/催化剂分离区的途中的流体物流、(c)产物/催化剂分离区中的流体、(d)再循环物流、(e)从反应区或产物/催化剂分离区中取出的流体、(f)用酸去除系统(诸如过滤器或提取器或其他不混溶流体接触系统)处理的取出的流体、(g)返回到反应区或产物/催化剂分离区中的流体、(h)外部冷却器中的流离区中的取出的流体(在产物/催化剂分离区之后)、(j)来自液-液分离体、(i)液-液分区(如在(i)中)的返回到反应区或产物/催化剂分离区中的分离的流体、(k)来自包含重副产物的液-液分离区(如在(i)中)的从系统中除去(任选地进一步加工)的分离的流体。液-液分离区是相分离区,其中存在两个液相并且如本文进一步讨论的那样分

离。

[0036] “可水解的有机磷配体”是含有至少一个P-Z键的三价磷配体,其中Z为氧、氮、氯、氟或溴。示例包括但不限于亚磷酸酯、膦基-亚磷酸酯、双亚磷酸酯、亚膦酸酯、双亚膦酸酯、次膦酸酯、亚磷酰胺、膦基-亚磷酰胺、双亚磷酰胺、氟代亚磷酸酯等。配体可包括螯合结构和/或可含有多个P-Z部分,诸如多亚磷酸酯、多亚磷酰胺等和混合的P-Z部分,诸如亚磷酸酯-亚磷酰胺、氟代亚磷酸酯-亚磷酸酯等。

[0037] 术语“游离配体”是指不与络合物催化剂的金属(例如金属原子)络合(连接或结合)的配体。

[0038] 如本文所用,术语“重质副产物”和“重质物”可互换使用,并且是指具有比加氢甲酰化方法的期望的产物的标准沸点高至少25℃的标准沸点的副产物。已知此类材料在加氢甲酰化方法中在正常操作下通过一个或多个副反应(包括例如通过羟醛缩合)固有地形成。

[0039] 如上所述,本公开一般地涉及化合物、过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物、加氢甲酰化方法和在加氢甲酰化方法中从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法。一般而言,已经发现使用两个步骤进行催化剂-产物分离会得到更好的结果。使用蒸发器或其他分离步骤从保留在富含催化剂的流体中的催化剂中除去一些或大部分产物,随后对所得富含催化剂的流体的至少一部分进行相分离方法以除去大部分重质物,这使得蒸发器对于产物除去而言是最佳的,同时对催化剂的损害最小;另外,相分离方法将重质物浓度保持在可控制的水平,同时铑损失最小。

[0040] 对于商业上可行的方法,还必须实现良好的反应速率和催化剂稳定性。为了在具有6个或更多个碳的单烯烃(“C6+单烯烃”)的加氢甲酰化中实现所有这些目标,已经开发了如本文进一步描述的特定单亚磷酸酯配体。在一些实施方案中,单亚磷酸酯配体可有利地平衡各种因素,以实现良好的催化剂稳定性、耐水解性和具有正确极性的高反应速率,以使得能够在重质物去除过程中进行所需的相分离,但不会从加氢甲酰化反应系统的溶液中出来(特别是在蒸发器尾物流中,在蒸发器用于分离区的实施方案中,其中催化剂浓度最高且温度最低)。

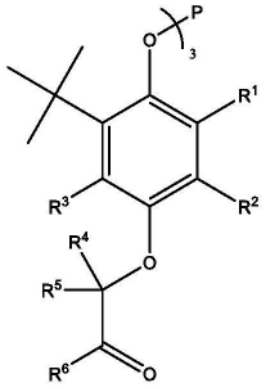
[0041] 特别地,在C6+单烯烃的加氢甲酰化的情况下,已经发现了特定族的金属-有机磷配体络合物催化的方法,其中根据一些实施方案,可通过相分离从富含催化剂的流体中选择性地提取和分离重质物。根据一些实施方案,可使用蒸发从反应产物流体中分离期望的产物,然后除去重质物,而不需要使用苛刻的蒸发分离和与其相关的苛刻条件。因此,本发明的一些实施方案可提供一种非常理想的分离方法,该分离方法防止和/或减少在仅使用蒸发分离的苛刻条件下可能发生的有机磷配体的降解和催化剂的失活。

[0042] 本发明部分涉及一种用于从反应产物流体以及重质物中分离一种或多种产物的方法,该重质物包含金属-有机单磷配体络合物催化剂,该金属-有机单磷配体络合物催化剂包含特定族的有机单磷配体、任选地游离有机单磷配体、任选地非极性溶剂、任选地极性溶剂、一种或多种重质物和所述一种或多种产物,其中所述方法包括:(1)从催化剂溶液蒸发产物物流;(2)在极性溶剂和非极性溶剂的存在下混合所得催化剂和含重质物的残余物流的一部分;(3)通过相分离分离所得混合物以获得包含所述金属-有机磷配体络合物催化剂、任选地游离有机磷配体和所述极性溶剂的极性相和包含所述一种或多种产物、重质物

和所述非极性溶剂的非极性相;以及(4)从所述非极性相中回收所述极性相;其中所述有机单磷配体在极性溶剂与非极性溶剂之间具有大于约2的分配系数,并且重质物在极性溶剂与非极性溶剂之间具有小于约0.5的分配系数。

[0043] 在一个实施方案中,本发明的化合物是根据式(I)的化合物:

[0044]



(I)

[0045] 其中R^1至R^5相同或不同并且为H或烷基部分,其中R^6为H、烷基、芳基、O-R^7、-N(R^8)$_2$和O(CH_2CH_2)$_y$OR^8部分,其中R^7为烷基或芳基部分,并且其中R^8为H、烷基或芳基部分。在一些实施方案中,R^1和R^2可连接形成环状部分,诸如萘基等。在一些实施方案中,R^4和R^5可连接形成环状部分,诸如环己基部分。

[0046] 此类化合物可用于例如过渡金属络合物加氢甲酰化催化剂前体组合物中。在一个实施方案中,一种过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物包含溶解的第VIII族过渡金属-单亚磷酸酯络合物、有机溶剂和游离单亚磷酸酯配体,其中金属-单亚磷酸酯络合物的单亚磷酸酯配体和游离单亚磷酸酯配体各自是根据式(I)的化合物。在一些实施方案中,金属-单亚磷酸酯络合物的单亚磷酸酯配体和游离单亚磷酸酯配体是根据式(I)的相同化合物。在一些实施方案中,当根据式(I)的化合物用作加氢甲酰化方法中的配体时,配体可促进快速加氢甲酰化速率、热稳定性和/或有利地分配到极性有机溶剂中。

[0047] 本发明的一些实施方案涉及用于从加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法。在一个实施方案中,一种从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体、一种或多种醛产物和重质物的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法包括:

[0048] (a)在反应区中使用金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任选地游离单亚磷酸酯配体将C_6-C_{40}单烯烃加氢甲酰化以提供加氢甲酰化反应产物流体,其中单亚磷酸酯配体包含根据权利要求1所述的化合物;

[0049] (b)从反应区除去一部分加氢甲酰化反应产物流体,并将该部分转移至产物/催化剂分离区,其中一部分醛产物作为塔顶物流蒸发,并且其中包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的未挥发的催化剂流体作为塔底物流回收;

[0050] (c)在非极性溶剂和极性溶剂的存在下混合至少一部分步骤(b)中获得的塔底物流,以通过相分离获得两相:包含极性溶剂、金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体的第一相,和包含非极性溶剂、一部分重质物和至少一部分剩余醛产物的第二相;以及

[0051] (d)从第一相回收所述单亚磷酸酯配体络合物和至少一部分任何游离单亚磷酸酯

配体,并且将回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体返回到反应区。

[0052] 在一些实施方案中,来自步骤(d)的回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体可不经进一步处理而用于反应区中。在一些实施方案中,在将回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体返回到反应区之前,将步骤(d)中存在的极性溶剂从第一相中除去。在一些实施方案中,非极性溶剂在步骤(d)中从第二相中蒸馏并且至少部分地再循环。在一些实施方案中,非极性溶剂包含C_6-C_{40}单烯烃并且与步骤(a)中加氢甲酰化的单烯烃相同。在一些实施方案中,非极性溶剂包含在步骤(b)中从塔顶物流回收的未反应的单烯烃。

[0053] 本发明的一些实施方案涉及加氢甲酰化方法。在一个实施方案中,一种用于生产醛的加氢甲酰化方法包括使选自由含有6个至40个碳原子的α-烯烃、含有6个至40个碳原子的内烯烃以及此类α-烯烃和内烯烃的混合物组成的组的烯属不饱和化合物与一氧化碳和氢气在反应区中在基本上由与一氧化碳和至少一种单亚磷酸酯配体络合的铑组成的铑-单亚磷酸酯络合物催化剂的存在下反应,其中至少一种单亚磷酸酯配体是根据式(I)的化合物。在一些实施方案中,反应区还包含至少一种游离单亚磷酸酯配体,其中该至少一种游离单亚磷酸酯配体是根据式(I)的化合物。在一些实施方案中,加氢甲酰化反应条件包括:反应温度为50℃至120℃,氢气、一氧化碳和烯属不饱和有机化合物的总气压为1psia至1500psia,氢气分压为15psia至200psia,并且一氧化碳分压为10psia至200psia,并且其中反应区每摩尔铑含有4摩尔至100摩尔所述单亚磷酸酯配体。在一些实施方案中,反应区中铑的浓度为5ppmw至500ppmw。在一些实施方案中,进一步处理包含非极性溶剂和在步骤(c)中分离的重质物的第二相以回收残余醛产物。在一些实施方案中,步骤(c)中使用的至少一部分非极性溶剂和/或极性溶剂由来自步骤(b)的塔底物流提供。

[0054] 现在转到加氢甲酰化中使用的起始原料,氢气和一氧化碳可从任何合适的来源获得,该来源包括石油裂化和炼油厂操作。

[0055] 合成气(来自合成气体)是含有不同量的CO和H_2的气体混合物的名称。生产方法是众所周知的,并且包括例如:(1)天然气或液态烃的蒸汽重整和部分氧化,以及(2)煤和/或生物质的汽化。氢气和CO通常是合成气的主要组分,但是合成气可含有二氧化碳和惰性气体,诸如CH_4、N_2和Ar。H_2与CO的摩尔比变化很大,但通常范围为1:100至100:1,并且优选地介于1:10与10:1之间。合成气是可商购获得的,并且通常用作燃料来源或用作生产其他化学品的中间体。用于化学品生产的最优选的H_2:CO摩尔比在3:1与1:3之间,并且对于大多数加氢甲酰化应用而言通常目标是在约1:2与2:1之间。合成气混合物优选作为氢气和CO的来源。

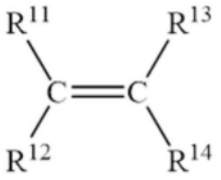
[0056] 在一些实施方案中,烯烃起始原料反应物包含一种或多种C_6至C_{40}烯烃。在一些实施方案中,可用于本发明的加氢甲酰化方法的烯烃起始原料反应物包括含有6个至40个,优选地8个至20个碳原子的光学活性(前手性和手性)和非光学活性(非手性)烯属不饱和化合物。此类烯属不饱和化合物可以是取代或未取代的、末端或内部不饱和的、直链、支链或环状的。可采用诸如从乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等的低聚反应获得的烯烃混合物(例如,诸如在美国专利4,518,809和4,528,403中公开的所谓的二聚、三聚或四聚丙烯等)。此外,此类烯烃化合物可进一步含有一个或多个另外的乙烯不饱和基团,并且如果需要,两种或更多

种不同烯属不饱和化合物的混合物可用作起始加氢甲酰化材料。例如,含有六个或更多个碳原子的商业α-烯烃可含有少量的相应的内烯烃和/或它们的相应的饱和烃,并且此类商业的烯烃在加氢甲酰化之前不必从中纯化。另外,此类烯属不饱和化合物和由其衍生的相应的醛产物也可包含一个或多个基团或取代基,该一个或多个基团或取代基不会对加氢甲酰化方法或本发明的方法产生不利的影响,例如在美国专利3,527,809、4,769,498等中所述。

[0057] 本发明的一些实施方案尤其可用于通过加氢甲酰化含有6个至40个,优选地8个至20个碳原子的非手性α-烯烃和含有6个至20个碳原子的非手性内烯烃以及此类α-烯烃和内烯烃的起始原料混合物来生产非光学活性醛。

[0058] 可根据本发明的一些实施方案加氢甲酰化的示例性α-烯烃和内烯烃包括例如1-己烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、2-辛烯、丙烯二聚体、丙烯三聚体、丙烯四聚体、2-乙基-1-己烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、3-环己基-1-丁烯等。

[0059] 可用于生产对映异构醛混合物的不对称加氢甲酰化的前手性和手性烯烃包括下式代表的那些:

[0060] 

[0061] 其中R^{11}、R^{12}、R^{3}和R^{14}相同或不同(条件是R^{11}不同于R^{12}或者R^{13}不同于R^{14})并且选自氢;烷基;取代的烷基。该定义的前手性和手性烯烃还包括具有上述通式的分子,其中R基团连接形成环化合物,例如3-甲基-1-环己烯等。

[0062] 如上所述,本发明的方法在一种或多种非极性溶剂和一种或多种极性溶剂存在下进行,或者在一种或多种非极性溶剂存在下随后与一种或多种极性溶剂混合,或者在一种或多种极性溶剂存在下随后与一种或多种非极性溶剂混合。取决于所采用的特定催化剂和反应物,合适的非极性反应和提取溶剂包括例如烷烃、环烷烃、烯烃、二烯烃、醛、酮、醚、酯、胺、芳族化合物、硅烷、硅酮、二氧化碳等。不适合的非极性溶剂的示例包括氟碳化合物和氟化烃。由于它们的高成本、环境污染的风险和形成多相的可能性,这些是不期望的。在一些实施方案中,一种或多种反应物、金属-有机磷配体络合物催化剂和任选地游离有机磷配体在非极性溶剂或极性溶剂中表现出足够的溶解度,使得不需要相转移剂或表面活性剂。

[0063] 如果需要,可采用一种或多种不同非极性溶剂的混合物。在反应区中采用的极性和/或非极性溶剂的量(如果有的话)对于本发明而言不是关键的,并且仅需要是足以向反应介质提供给定方法所期望的特定金属浓度的量即可。在提取和相分离区中采用的非极性溶剂的量对于本发明而言不是关键的,并且对于任何给定的方法仅需要是足以从液-液分离区中的反应产物流体中提取一种或多种重质副产物并且不导致催化剂组分沉淀的量。为了说明在确定待采用的非极性溶剂的量时的考虑因素,现在将参考图1,其是显示了在与重质副产物的去除相关的产物/催化剂分离区之后用于处理均相催化反应流出物的总溶剂体系的相行为的三元相图。应当充分控制液-液分离区中所采用的非极性溶剂的量以通过相

分离获得由图1的区域2、4和6描绘的包含极性相和非极性相的两个不混溶液相,并且防止或最小化由图1的区域5描绘的三个不混溶液相和由图1的区域1、3和7描绘的一个均匀液相的形成。一般而言,基于反应混合物的总重量,采用的非极性溶剂的量可在约5重量%或更低至约95重量%或更高的范围内。

[0064] 可用于本发明的一些实施方案中的示例性非极性反应和提取溶剂包括例如丙烷、2,2-二甲基丙烷、丁烷、2,2-二甲基丁烷、戊烷、异丙醚、己烷、三乙基胺、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、异丁酸异丁酯、三丁胺、十一烷、2,2,4-三甲基戊基乙酸酯、异丁基庚酮、二异丁基酮、环戊烷、环己烷、异丁基苯、正壬基苯、正辛基苯、正丁基苯、对二甲苯、乙苯、1,3,5-三甲苯、间二甲苯、甲苯、邻二甲苯、癸烯、十二碳烯、十四碳烯和十七碳醛。对于本发明的一些实施方案,一种或多种副产物或未反应的烯烃(新鲜的或再循环的)可用作非极性反应溶剂。本发明的一些实施方案可包括回收和再循环未转化的烯烃(任选地与来自进料或来自加氢甲酰化方法中无意加氢的烃一起)作为非极性溶剂的一部分。下表1中给出了可用于一些实施方案中的示例性非极性溶剂的溶解度参数。

[0065] 表1-示例性非极性溶剂的溶解度参数

[0066]

非极性溶剂	δ溶剂 $(cal/cm3)^{½}$	δ溶剂 $(kJ/m3)^{½}$
丙烷	5.76	373
2,2-二甲基丙烷	6.10	395
丁烷	6.58	426
2,2-二甲基丁烷	6.69	433
戊烷	7.02	454
异丙醚	7.06	457
己烷	7.27	470
三乙胺	7.42	480
庚烷	7.50	485
辛烷	7.54	488
壬烷	7.64	494
癸烷	7.72	499
异丁酸异丁酯	7.74	501
三丁胺	7.76	502
十一烷	7.80	505
2,2,4-三甲基乙酸戊酯	7.93	513
异丁基庚基酮	7.95	514
二异丁基酮	8.06	521
环戊烷	8.08	523
环己烷	8.19	530

[0067]

正壬基苯	8.49	549
正辛基苯	8.56	554
正丁基苯	8.57	554
对二甲苯	8.83	571
乙苯	8.84	572
1,3,5-三甲基苯	8.84	572
间二甲苯	8.88	574
甲苯	8.93	578
邻二甲苯	9.06	586

[0068] 如本领域普通技术人员已知的,加氢甲酰化方法可导致生成不期望的重质物或重质副产物。在本发明的实施方案中,可通过在非极性提取溶剂中的提取和相分离来选择性地除去不期望的重质物。如上所述,本发明的方法在一种或多种非极性溶剂和一种或多种极性溶剂存在下进行,或者在一种或多种非极性溶剂存在下随后与一种或多种极性溶剂混合,或者在一种或多种极性溶剂存在下随后与一种或多种非极性溶剂混合。优选地通过使用合适的非极性提取溶剂从反应产物流体中提取不期望的重质物,使得将从反应产物流体中以任何方式提取一种或多种反应物、金属-有机磷配体络合物催化剂和任选地游离有机磷配体最小化或消除。一种或多种反应物、金属-有机磷配体络合物催化剂和任选地游离有机磷配体优选地通过使用合适的极性提取溶剂保留在反应产物流体中,使得将从反应产物流体中提取不期望的重质物最大化。在一些实施方案中,极性溶剂是优选地含有至多约30重量%至40重量%水的含水混合物。在其他实施方案中,极性溶剂是含有至多约10重量%水的含水混合物。取决于特定的不期望的重质物,合适的极性反应和提取溶剂包括例如内酯、腈、烷醇、环状缩醛、吡咯烷酮、甲酰胺、亚砜、水等。在一些实施方案中,极性溶剂不是伯烷醇和水的组合,因为伯烷醇对于该方法是不期望的。

[0069] 如果需要,可采用一种或多种不同极性溶剂的混合物。在一些实施方案中,极性溶剂或一种或多种不同极性溶剂的混合物的希尔德布兰德溶解度参数可小于约13.5(cal/cm^3)$^{1/2}$或873(kJ/m^3)$^{1/2}$,优选地小于约13.0(cal/cm^3)$^{1/2}$或841(kJ/m^3)$^{1/2}$,并且更优选地小于约12.5(cal/cm^3)$^{1/2}$或809(kJ/m^3)$^{1/2}$。在反应区中采用的极性和/或非极性溶剂的量(如果有的话)对于本发明而言不是关键的,并且仅需要是足以向反应介质提供给定方法所期望的特定金属浓度的量即可。在液-液分离区中使用的极性溶剂的量对于本发明而言不是关键的,并且仅需要是对于任何给定方法足以促进从反应产物流体中提取一种或多种重质副产物同时使配体和铑损失最小化的量。应当充分控制在液-液分离区中所采用的极性溶剂的量以通过相分离获得由图1的区域2、4和6描绘的包含极性相和非极性相的两个不混溶液相,并且防止或最小化由图1的区域5描绘的三个不混溶液相和由图1的区域1、3和7描绘的一个不混溶液相的形成。一般而言,基于反应产物流体的总重量,采用的极性溶剂的量可在约5重量%或高达约50重量%的范围内。

[0070] 可用于本发明的实施方案的示例性极性反应和提取溶剂可包括例如丙腈、1,3-二氧戊环、3-甲氧基丙腈、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、2-甲基-2-噁唑啉、己二腈、乙腈、ε-己内酯、戊二腈、3-甲基-2-噁唑烷酮、水、二甲基亚砜和环丁砜。在一些实施方案中,一种或多种加氢甲酰化反应产物可用作极性溶剂。表2中给出了示例性极性溶剂的溶解度参数。

[0071] 表2-示例性极性溶剂的溶解度参数

[0072]

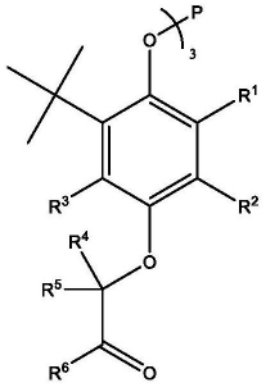
极性溶剂	δ溶剂 (cal/cm3)½	δ溶剂 (kJ/m3)½
丙腈	10.73	694
1,3-二氧戊环	11.33	733
3-甲氧基丙腈	11.37	735
N-甲基吡咯烷酮	11.57	748
N,N-二甲基甲酰胺	11.76	761
2-甲基-2-噁唑啉	12.00	776
己二腈	12.05	779
乙腈	12.21	790
ε-己内酯	12.66	819
环丁砜	12.80	828
戊二腈	13.10	847
二甲基亚砜	13. 10	847
3-甲基-2-噁唑烷酮	13.33	862
水	23.53	1522

[0073] 获得包含一种或多种反应物、金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体和非极性或极性溶剂的一个相和包含一种或多种重质副产物和极性或非极性溶剂的至少一个其他相的提取是一个平衡过程。该提取操作中极性溶剂和非极性溶剂或反应产物流体的相对体积部分地由一种或多种反应物、金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体和一种或多种产物在所使用的溶剂中的溶解度以及待提取的不期望的重质物的量确定。例如,如果待提取的重质物在极性或非极性溶剂中显示出高溶解度并且以相对低的浓度存在于反应产物流体中,则可通过以相对于反应产物流体相对小的体积比使用极性或非极性溶剂来提取重质物。上述极性溶剂和非极性溶剂可用作提取溶剂。如本文所述,极性溶剂和非极性溶剂两者均存在于液-液分离区中。

[0074] 一般而言,在提取和相分离方法(液-液分离)中采用高于加氢甲酰化反应温度的温度几乎没有益处,并且通过采用低于加氢甲酰化反应温度的提取温度可获得期望的结果。提取是将极性溶剂和非极性溶剂两者混合并且将加氢甲酰化反应产物流体的组分分离成不同相,并且相分离是将极性相与非极性相分离。取决于具体的方法,相分离温度可在约-80℃或更低至约200℃或更高的范围内,优选地0℃至70℃,并且最优选地25℃至50℃。关于压力,一般而言,除了避免流体脱气之外,在升高的压力下进行提取和相分离几乎没有益处。然而,如果需要保持气体溶解,可在高压下进行提取。应当充分控制在分离区中所采用的温度和压力以通过相分离获得由图1的区域2、4和6描绘的包含极性相和非极性相的两个不混溶液相,并且防止或最小化由图1的区域5描绘的三个不混溶液相和由图1的区域1、3和7描绘的一个不混溶液相的形成。

[0075] 反应产物流体与极性或非极性溶剂混合的时间(即,相分离前的时间)取决于两相达到平衡条件的速率。通常,此类时间可在一分钟或更短时间内变化到一小时或更长时间,这取决于例如反应产物流体中的特定组分和所用溶剂。

[0076] 本发明的一些实施方案涉及化合物。在一个实施方案中,本发明的化合物是根据式(I)的化合物:

[0077] 

(I)

[0078] 其中R^1至R^5相同或不同并且为H或烷基部分,其中R^6为H、烷基、芳基、O-R^7、-N(R^8)$_2$和O(CH_2CH_2)$_y$OR^8部分,其中R^7为烷基或芳基部分,其中R^8为H、烷基或芳基部分,并且其中y为1至20。在一些实施方案中,R^1和R^2可连接形成环状部分,诸如萘基等。在一些实施方案中,R^4和R^5可连接形成环状部分,诸如环己基部分。此类化合物可有利地用作根据本发明的一些实施方案的过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物中的单亚磷酸酯配体以及根据本发明的一些实施方案的方法(例如,用于从加氢甲酰化反应产物流体分离一种或多种重质物的方法和加氢甲酰化方法)中的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂中的单亚磷酸酯配体。关于根据式(I)的化合物的其他信息在以下关于其作为配体的用途的讨论中提供,并且其可被称为根据式(I)的单亚磷酸酯配体。

[0079] 本发明的一些实施方案涉及过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物,该过渡金属络合物加氢甲酰化催化前体组合物包含溶解的第VIII族过渡金属-单亚磷酸酯络合物、有机溶剂和游离单亚磷酸酯配体,其中金属-单亚磷酸酯络合物的单亚磷酸酯配体和游离单亚磷酸酯配体各自是根据式(I)的化合物。在一些实施方案中,金属-单亚磷酸酯络合物的单亚磷酸酯配体和游离单亚磷酸酯配体是根据式(I)的相同化合物。

[0080] 可用于本发明的方法的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂包含催化金属。催化金属可包括选自铑(Rh)、钴(Co)、铱(Ir)、钌(Ru)、铁(Fe)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)、锇(Os)及其混合物的8、9和10族金属,其中优选的金属为铑、钴、铱和钌,更优选地为铑、钴和钌,尤其是铑。

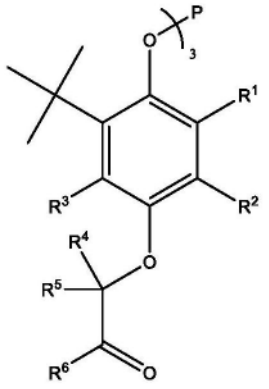
[0081] 此类金属上可用的配位点的数量是本领域公知的。因此,可包含络合物催化剂混合物的催化物质可包含单体、二聚体或更高级的核形式,其特征优选地为每一分子金属(例如,铑)络合至少一个含有单亚磷酸酯的分子(例如,根据式(I)的化合物)。例如,考虑到加氢甲酰化反应所采用的一氧化碳和氢气,除了根据式(I)的单亚磷酸酯配体之外,认为在加氢甲酰化反应中采用的优选催化剂的催化物质可与一氧化碳和氢气络合。

[0082] 可用于本发明涵盖的此类加氢甲酰化反应的示例性金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂包括使用根据式(I)的化合物的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂。可基于本文的教导,使用本领域技术人员已知的技术来制备此类催化剂。通常,此类催化剂可预先形成或原位形成,并且基本上由与根据式(I)的单亚磷酸酯配体络合组合的金属组成。据信一氧化碳也存在并与活性物质中的金属络合。活性物质还可含有直接键合到金属上的氢。

[0083] 如本文所用,术语“络合物”意指由一个或多个能够独立存在的电子富集的分子或原子与一个或多个也能够独立存在的电子贫乏的分子或原子的结合形成的配位化合物。例

如,根据式(I)的单亚磷酸酯配体具有一个磷供体原子,该磷供体原子具有一个能够独立地或可能协同地(例如,经由螯合)与金属形成配位键的可用或未共享的电子对。被适当地分类为配体的一氧化碳也可存在并与金属配位。络合物催化剂的最终组成还可含有另外的配体,例如氢或满足金属的配位位点或核电荷的阴离子。说明性另外的配体包括例如卤素(Cl、Br、I)、烷基、芳基、经取代芳基、酰基、CF_3、C_2F_5、CN、$(R)_2PO$和$RP(O)(OH)O$(其中每个R是相同或不同的并且是经取代的或未经取代的烃基,例如,烷基或芳基)、乙酸酯、乙酰丙酮酸酯、SO_4、PF_4、PF_6、NO_2、NO_3、CH_3、$CH_2=CHCH_2$、$CH_3CH=CHCH_2$、C_6H_5CN、CH_3CN、NH_3、吡啶、$(C_2H_5)_3N$、单烯烃、二烯烃和三烯烃、四氢呋喃等。络合物物质优选地不含可能使催化剂有毒或对催化剂性能产生不当不利影响的任何另外的有机配体或阴离子。在金属-单亚磷酸酯配体络合物催化的加氢甲酰化反应中,优选活性催化剂不含直接键合到金属的卤素和硫,但这可能不是绝对必要的。

[0084] 如上所述,可用作金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的单亚磷酸酯配体和/或游离配体的三有机亚磷酸酯包括根据式(I)的那些:

[0085] 

(I)

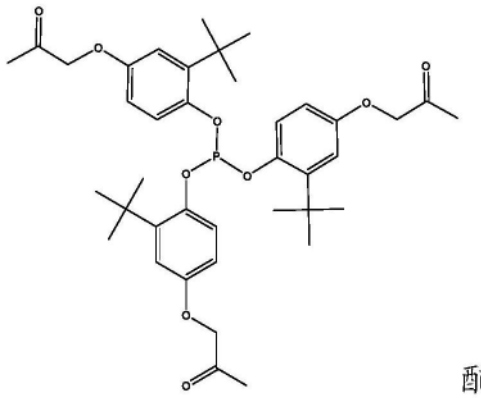
[0086] 其中R^1至R^5相同或不同并且为H或烃基部分,其中R^6为H、烷基、芳基、$O-R^7$、$-N(R^8)_2$和$O(CH_2CH_2)_yOR^8$部分,其中R^7为烷基或芳基部分,并且其中R^8为H、烷基或芳基部分。在一些实施方案中,R^1和R^2可连接形成环状部分,诸如萘基等。在一些实施方案中,R^4和R^5可连接形成环状部分,诸如环己基部分。如果需要,根据上式(I)的此类单亚磷酸酯的R^{1-6}基团中的任一者可被含有1个至30个碳原子的任何合适的取代基取代,这些取代基不过度不利地影响本发明的方法的期望的结果。除了对应的烃基,诸如烷基、芳基、芳烷基、烷芳基和环己基取代基之外,可能存在于所述基团上的取代基可包括例如:酰基,诸如$-C(O)R^{15}$;酰氧基,诸如$-OC(O)R^{15}$;酰氨基,诸如$--CON(R^{15})_2$和$-N(R^{15})COR^{15}$;磺酰基,诸如$-SO_2R^{15}$;烷氧基,诸如$-OR^{15}$;亚磺酰基,诸如$-SOR^{15}$;膦酰基,诸如$-P(O)(R^{15})_2$;以及卤基、硝基、氰基、三氟甲基、羟基等,其中每个R^{15}基团单独地表示具有1个至18个碳原子的相同或不同的单价烃基(例如,烷基、芳基、芳烷基、烷芳基和环己基),前提条件是在酰氨基取代基(诸如$-C(O)N(R^{15})_2$和$-N(R^{15})COR^{15}$)中,每个键合至N的R^{15}也可以是氢。构成特定给定单亚磷酸酯的经取代或未经取代的烃基基团中的任一者可以是相同或不同的。

[0087] 更具体地,说明性取代基包括伯烷基、仲烷基和叔烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基(neo-pentyl)、正己基、戊基(amyl)、仲戊基、叔戊基、异辛基、癸基、十八烷基等;芳基,诸如苯基、萘基等;芳烷基,诸如苄基、苯乙基、三苯基甲基等;烷芳基,诸如甲苯基、二甲苯基等;脂环基,诸如环戊基、环己基、1-甲基环己基、环辛基、

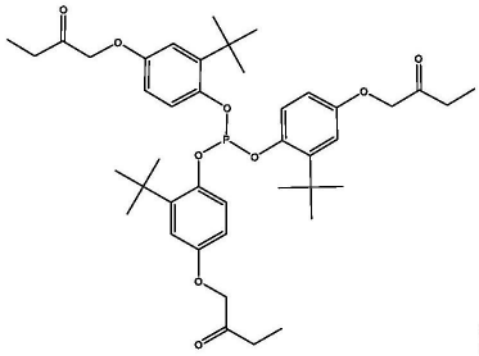
环己基乙基等;烷氧基,诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、叔丁氧基、-$OCH_2CH_2OCH_3$、-$O(CH_2CH_2)_2OCH_3$、-$O(CH_2CH_2)_3OCH_3$等;芳氧基,诸如苯氧基等;以及氨基,诸如-NH_2、-$N(CH_3)_2$、-$NHCH_3$、-$NH(C_2H_5)$等;酰基,诸如-$C(O)CH_3$、-$C(O)C_2H_5$、-$C(O)C_6H_5$等;羰氧基,诸如-$C(O)OCH_3$等;氧羰基,诸如-$O(CO)C_6H_5$等;酰氨基,诸如-$CONH_2$、-$CON(CH_3)_2$、-$NHC(O)CH_3$等;磺酰基,诸如-$S(O)_2C_2H_5$等;亚磺酰基,诸如-$S(O)CH_3$等;硫基(sulfidyl),诸如-SCH_3、-SC_2H_5、-SC_6H_5等;膦酰基,诸如-$P(O)(C_6H_5)_2$、-$P(O)(CH_3)_2$、-$P(O)(C_2H_5)_2$、-$P(O)(C_3H_7)_2$、-$P(O)(C_4H_9)_2$、-$P(O)(C_6H_{13})_2$、-$P(O)CH_3(C_6H_5)$、-$P(O)(H)(C_6H_5)$等。

[0088] 根据本发明的一些实施方案的根据式(I)的单亚磷酸酯配体的一些典型示例包括:

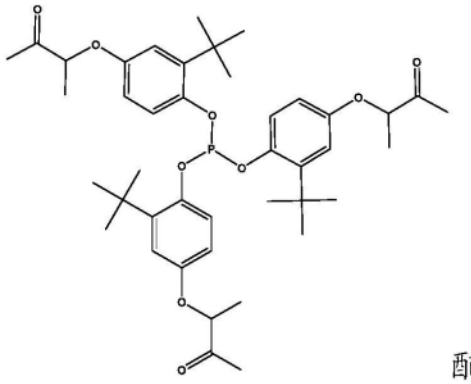
[0089]



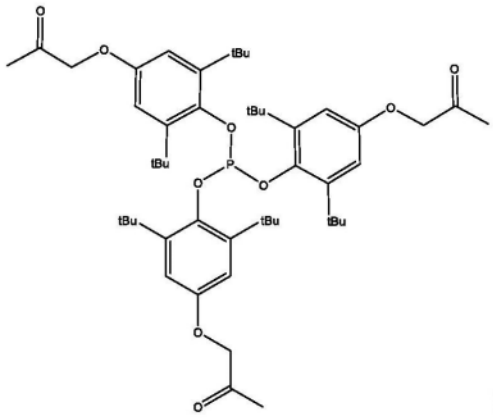
配体 A



配体 B

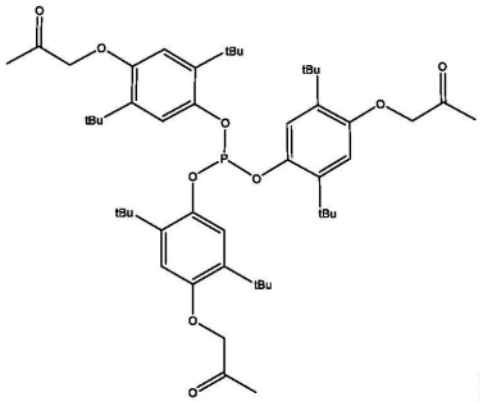


配体 C

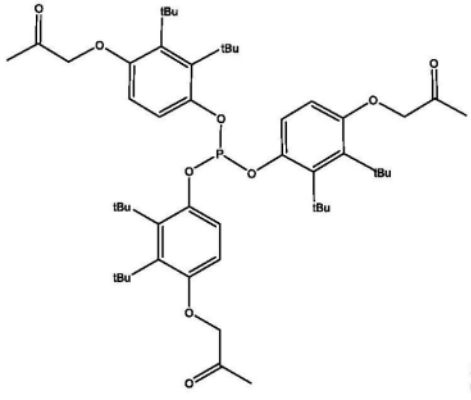


配体 D

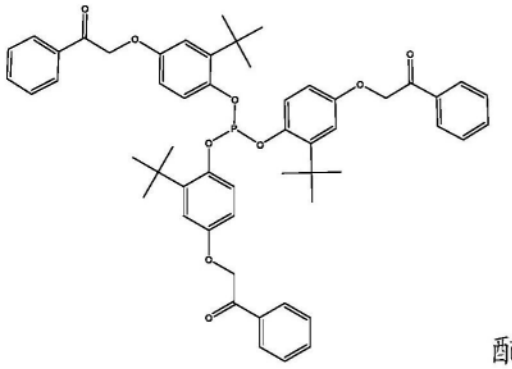
[0090]



配体 E

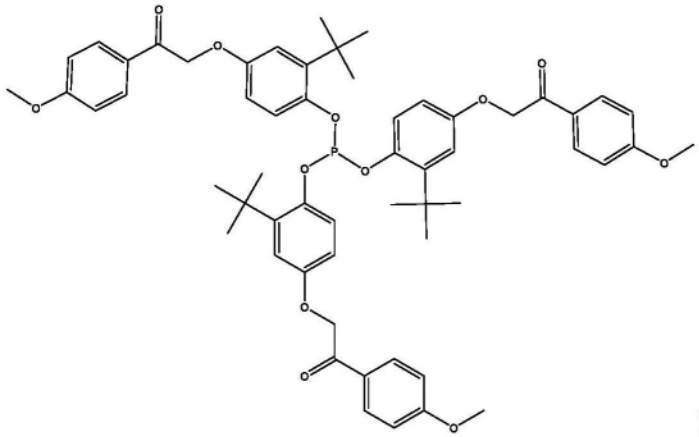


配体 F

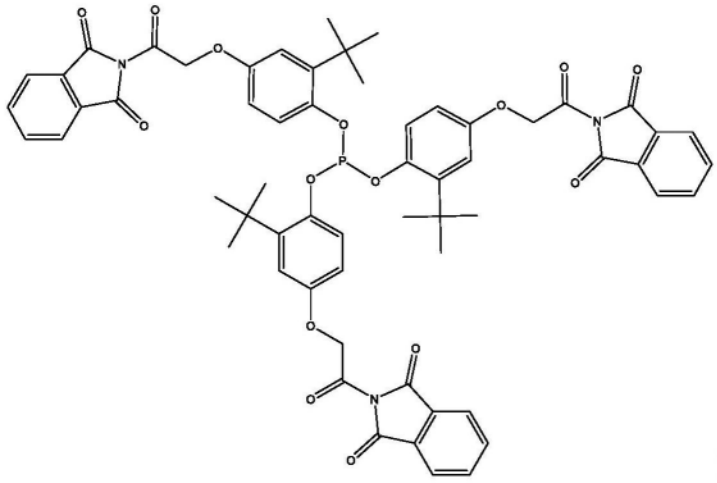


配体 G

[0091]

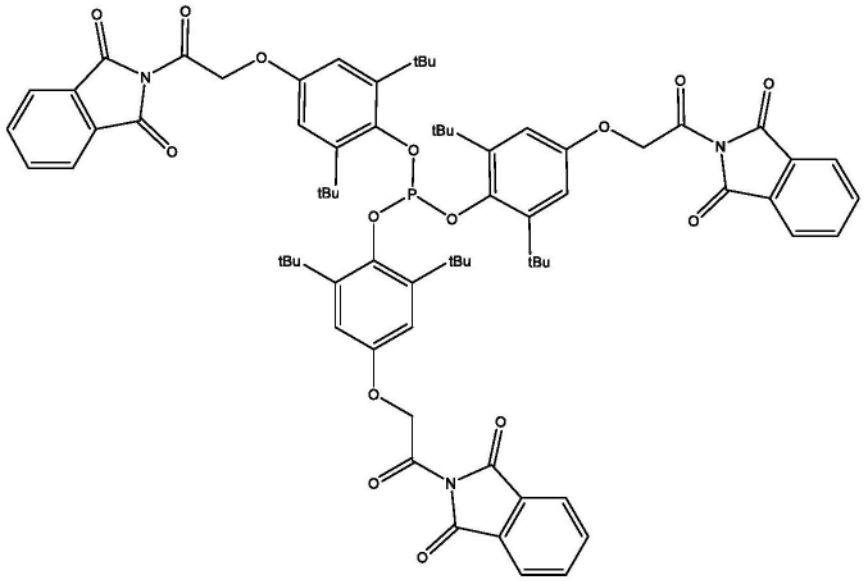


配体 H



配体 I

[0092]



配体 J

[0093] 如上所述,金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂可基于本文的教导通过本领域已知的方法形成。金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂可以是均相或非均相形式。例如,可制备预制的氢化铑羰基-单亚磷酸酯配体催化剂,并将其引入加氢甲酰化方法的反应混合物中。更优选地,铑-单亚磷酸酯配体络合物催化剂可衍生自铑催化剂前体,该铑催化剂前体可被引入反应介质中,以用于原位形成活性催化剂。例如,可将铑催化剂前体(诸如二羰基乙酰丙酮酸铑、Rh_2O_3、$Rh_4(CO)_{12}$、$Rh_6(CO)_{16}$、$Rh(NO_3)_3$等)与根据式(I)的单亚磷酸酯配体一起引入反应混合物中,用于原位形成活性催化剂。在一些实施方案中,可将二羰基乙酰丙酮酸铑用作铑前体,并且在溶剂的存在下与根据式(I)的单亚磷酸酯配体反应以形成催化铑-单亚磷酸酯配体络合物前体,将其与过量(游离)单亚磷酸酯配体一起引入反应器中,用于原位形成活性催化剂。无论如何,对于本发明的目的而言,一氧化碳、氢气和根据式(I)的单亚磷酸酯配体都是能够与金属络合的配体,并且在加氢甲酰化反应所用的条件下在反应混合物中存在活性金属-单亚磷酸酯配体催化剂络合物就足够了。如果羰基和单亚磷酸酯配体尚未与初始铑络合,则可在加氢甲酰化方法之前或在加氢甲酰化方法期间原位将其与铑络合。

[0094] 举例来说,过渡金属络合物加氢甲酰化催化剂前体组合物基本上由溶解的羰基铑单亚磷酸酯配体络合物前体、溶剂和任选地游离单亚磷酸酯配体组成,其中单亚磷酸酯配体是根据式(I)的化合物。催化剂前体组合物可通过形成二羰基乙酰丙酮酸铑、有机溶剂和根据式(I)的单亚磷酸酯配体的溶液来制备。如一氧化碳气体的释放所证明的,单亚磷酸酯配体在室温下很容易取代乙酰丙酮铑络合物前体的羰基配体之一。如果需要,可通过加热溶液来促进这种取代反应。可采用二羰基乙酰丙酮酸铑络合物前体和铑单亚磷酸酯配体络合物前体均溶解的任何合适的有机溶剂。铑络合物催化剂前体、有机溶剂和单亚磷酸酯配体的量以及它们在这类催化剂前体组合物中的优选实施方案可对应于本发明的加氢甲酰化方法中可采用的那些量。经验表明,在加氢甲酰化方法开始后,用不同的配体(例如,氢气、一氧化碳或单亚磷酸酯配体)替换前体催化剂的乙酰丙酮酸酯配体,以形成上述活性络合物催化剂,如上解释的。从前体催化剂中游离出来的乙酰丙酮在加氢甲酰化条件下与产物醛一起从反应介质中去除,并且因此决不会损害加氢甲酰化方法。此类优选的铑络合物

催化前体组合物的使用提供了一种简单的经济有效的方法来处理铑前体和加氢甲酰化反应。

[0095] 因此,在本发明的方法中使用的金属-有机亚磷酸酯配体络合物催化剂基本上由与一氧化碳和根据式(I)的单亚磷酸酯配体络合的金属(例如,铑)组成,所述配体以螯合和/或非螯合的方式键合(络合)至金属。此外,如本文所使用的,术语“基本上由……组成”除了一氧化碳和单亚磷酸酯配体之外,并不排除而是包含与金属络合的氢气。另外,此类术语不排除也可能与金属络合的其他有机配体和/或阴离子的可能性。使催化剂不当地不利地有毒或不当地失活的材料的量是不期望的,并且因此,尽管这可能不是绝对必要的,但是催化剂最期望不含如金属结合的卤素(例如,氯等)的污染物。活性金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的氢和/或羰基配体可由于与前体催化剂结合的配体和/或例如由于加氢甲酰化方法中使用的氢气和一氧化碳气体而原位形成而存在。

[0096] 如上所述,根据本发明的实施方案的加氢甲酰化方法涉及使用本文所述的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂。如果需要,也可采用此类催化剂的混合物。存在于本发明涵盖的给定加氢甲酰化方法的反应流体中的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的量仅需为提供期望采用的给定金属浓度所需,并且为至少催化所涉及的特定加氢甲酰化方法所必需的金属催化量提供基础的最小量即可。一般而言,对于大多数方法而言,以反应介质中的游离金属计,催化金属(例如,铑)的浓度在5ppmw至1000ppmw范围内应足够,而通常优选采用10ppmw至500ppmw的金属并且更优选地为25ppmw至350ppmw的金属。用于测量催化金属浓度的分析技术是本领域技术人员众所周知的,并且包括原子吸收(AA)、电感耦合等离子体(ICP)和X射线荧光(XRF);AA是通常优选的。

[0097] 除了金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂之外,根据式(I)的游离单亚磷酸酯配体(即,不与金属络合的配体)也可存在于反应介质中。游离单亚磷酸酯配体可对应于以上讨论的如本文所用的上文定义的根据式(I)的单亚磷酸酯配体中的任一者。优选游离单亚磷酸酯配体与所采用的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的单亚磷酸酯配体相同。然而,此类配体在任何给定的方法中不必相同。加氢甲酰化方法可涉及在反应介质中每摩尔金属0.1摩尔或更少至200摩尔或更多的式(I)的游离单亚磷酸酯配体。优选地,加氢甲酰化方法在存在反应介质中存在的每摩尔金属1摩尔至100摩尔的式(I)的游离单亚磷酸酯配体的情况下进行。所述单亚磷酸酯配体的量是存在的键合(络合)至金属的单亚磷酸酯配体的量和存在的游离(非络合)单亚磷酸酯配体的量的总和。如果需要,可在任何时间和以任何合适方式将补充或另外的根据式(I)的单亚磷酸酯配体供应至加氢甲酰化方法的反应介质中,例如以维持反应介质中预定水平的游离配体。

[0098] 使用任选的缓冲水溶液来防止和/或减少有机亚磷酸酯配体的水解降解和金属-有机亚磷酸酯配体络合物的失活公开于US 5741942和US 5741944中,其采用通常为为第1或第2族金属(Na、K、Ca等)弱酸盐的缓冲水溶液。

[0099] 本发明的一些实施方案涉及使用根据式(I)的单亚磷酸酯配体的加氢甲酰化方法。

[0100] 在一个实施方案中,一种从包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体、一种或多种醛产物和重质物的加氢甲酰化反应产物流体中分离一种或多种重质物的方法包括:

[0101] (a)在反应区中使用金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任选地游离单亚磷酸酯配体将C_6-C_{40}单烯烃加氢甲酰化以提供加氢甲酰化反应产物流体,其中单亚磷酸酯配体包含根据权利要求1所述的化合物;

[0102] (b)从反应区除去一部分加氢甲酰化反应产物流体,并将该部分转移至产物/催化剂分离区,其中一部分醛产物作为塔顶物流蒸发,并且其中包含金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂的未挥发的催化剂流体作为塔底物流回收;

[0103] (c)在非极性溶剂和极性溶剂的存在下混合至少一部分步骤(b)中获得的塔底物流,以通过相分离获得两相:包含极性溶剂、金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任选地游离单亚磷酸酯配体的第一相,和包含非极性溶剂、一部分重质物和至少一部分剩余醛产物的第二相;以及

[0104] (d)从第一相回收所述单亚磷酸酯配体络合物和至少一部分任何游离单亚磷酸酯配体,并且将回收的金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂和任何回收的游离单亚磷酸酯配体返回到反应区。

[0105] 在一些实施方案中,一种用于生产醛的加氢甲酰化方法包括使选自由含有6个至40个碳原子的α-烯烃、含有6个至20个碳原子的内烯烃以及此类α-烯烃和内烯烃的混合物组成的组的烯属不饱和化合物与一氧化碳和氢气在反应区中在基本上由与一氧化碳和至少一种单亚磷酸酯配体络合的铑组成的铑-单亚磷酸酯络合物催化剂的存在下反应,其中至少一种单亚磷酸酯配体是根据式(I)的化合物。

[0106] 加氢甲酰化产物可以是不对称的,非不对称的或它们的组合,其中优选的产物是非不对称的。该方法可以任何批次、连续或半连续方式进行,并且可涉及任何期望的催化剂液体和/或气体再循环操作。

[0107] 再循环程序通常涉及连续地或间歇地从加氢甲酰化反应器(即,反应区)中抽出一部分含有催化剂和醛产物的液体反应介质(反应产物流体),并通过使用复合膜从其中回收醛产物,诸如在US 5,430,194和US 5,681,473中公开的,或通过更常规且优选的蒸馏方法,即,在常压、减压或升高的压力下,视情况在单独的蒸馏区中,在一个或多个阶段中进行蒸发分离,将含有非挥发性金属催化剂的残余物再循环到反应区中,例如如US 5,288,918中公开的。在一个实施方案中,蒸发器和膜分离方法可串联或并联使用以实现产物/催化剂分离。可以任何常规方式进行挥发的物质的冷凝,并且例如通过进一步蒸馏进行分离和进一步回收,如果需要,粗醛产物可继续进行进一步的纯化和异构体分离,并且任何回收的反应物例如烯属起始原料和合成气可以任何期望的方式再循环至加氢甲酰化区(反应器)。可以任何期望的常规方式将此类膜分离的回收的含有萃余液的金属催化剂或此类气化分离的含有残渣的回收的非挥发金属催化剂再循环至加氢甲酰化区(反应器)。为了本公开的目的,涵盖蒸发器和/或膜分离方法的产物/催化剂分离区也可被称为“蒸发区”,因为蒸发是更常见的方法。通过使用该产物/催化剂分离区回收来自加氢甲酰化方法的大部分产物。单独考虑其他产物回收(诸如来自反应器排气冷凝器和下游重质物回收或裂化操作的产物回收)。

[0108] 在一些实施方案中,可用于本文的加氢甲酰化反应产物流体包括衍生自任何相应的加氢甲酰化方法的任何流体,其含有至少一定量的五种不同主要成分或组分,即醛产物、金属-单亚磷酸酯配体(根据式(I))络合物催化剂、根据式(I)的游离单亚磷酸酯配体、用于

所述催化剂和所述游离配体的有机增溶剂以及可贡献或最终构成大部分(或全部)有机增溶剂的重质物,所述成分对应于可衍生加氢甲酰化反应产物流体的加氢甲酰化方法所采用和/或生产的那些。可用于本文的加氢甲酰化反应产物流体可并且通常将包含少量的另外的成分,诸如已经在加氢甲酰化方法中故意使用的或在所述方法中原位形成的那些。还可存在的此类成分的示例包括未反应的烯烃起始原料、一氧化碳和氢气气体,以及原位形成类型的产物,诸如对应于烯烃起始原料的饱和烃和/或未反应的异构化烯烃、配体降解化合物和高沸点液态醛缩合副产物("重质物"),以及其他惰性助溶剂型材料或烃类添加剂(如果采用的话)。

[0109] 本发明的实施方案所涵盖的加氢甲酰化方法的反应条件可包括迄今为止用于产生光学活性和/或非光学活性醛的任何合适的氢甲酰化条件。例如,加氢甲酰化方法的氢气、一氧化碳和烯烃起始化合物的总气压可在1kPa至69,000kPa的范围内。然而,一般而言,优选在小于14,000kPa并且更优选地小于3,400kPa的氢气、一氧化碳和烯烃起始化合物的总气压下操作该方法。最小总压力主要受获得期望反应速率所需的反应物量限制。更具体地,本发明的加氢甲酰化方法的一氧化碳分压优选地为1kPa至6,900kPa,并且更优选地为21kPa至5,500kPa,而氢气分压优选地为34kPa至3,400kPa,并且更优选地为69kPa至2,100kPa。

[0110] 一般而言,加氢甲酰化方法可在任何可操作的反应温度下进行。有利地,加氢甲酰化方法在-25℃至200℃的反应温度下进行。一般而言,对于所有类型的烯属起始原料,优选50℃至120℃的加氢甲酰化反应温度。应当理解,当需要非光学活性醛产物时,使用非手性型烯烃起始原料和有机磷配体,而当需要光学活性醛产物时,则使用手性或手性型烯烃起始原料和有机磷配体。所采用的加氢甲酰化反应条件将由所需醛产物的类型控制。

[0111] 本发明的加氢甲酰化方法可使用一个或多个合适的反应器进行,诸如例如固定床反应器、流化床反应器、管式反应器、文丘里反应器、泡罩塔反应器、连续搅拌釜式反应器(CSTR)或浆料反应器。反应器的最佳尺寸和形状将取决于所使用的反应器类型。在本发明中采用的至少一个反应区可以是单个容器或可包括两个或更多个离散的容器。在本发明中采用的至少一个液-液分离区可以是单个容器或可包括两个或更多个离散的容器。如US 5741944中所教导的可用于本发明的一些实施方案中的任选的至少一个缓冲处理区可以是单个容器或可包括两个或更多个离散的容器。本文所用的反应区、产物/催化剂分离区和液-液分离区可存在于同一容器或不同容器中。例如,反应性分离技术(诸如反应性蒸馏、反应性膜分离等)可在反应区中发生。

[0112] 本发明的加氢甲酰化方法可分批或连续方式进行,如果需要,可再循环使用未消耗的起始原料。该反应可在单个反应区或在串联或并联的多个反应区中进行,或者它可在细长的管状区或一系列此类区中分批或连续地进行。所采用的构造材料应在反应期间对起始原料基本上呈惰性,并且设备的制造应当能够承受反应温度和压力。在反应过程中将分批或连续引入反应区的起始原料或成分的量引入和/或调节的方法可方便地用于该方法中,特别是为了保持期望的起始原料摩尔比。反应步骤可通过将一种起始原料逐渐添加到另一种起始原料中来进行。同样,反应步骤可通过联合加入起始原料而合并。起始原料可串联添加到每个或所有反应区中。当不期望或无法获得完全转化时,可例如通过蒸馏将起始原料与产物分离,然后将起始原料再循环回到反应区中。此类型的再循环程序在本领域中

是众所周知的,并且可涉及从期望的醛反应产物中分离出的金属-有机磷络合物催化剂流体的液体再循环,诸如例如在US 4,148,830中所公开的,或气体再循环程序,诸如例如在US 4,247,486中所公开的,以及如果需要,液体再循环程序和气体再循环程序两者的组合。本发明特别期望的加氢甲酰化方法是连续液体催化剂再循环方法。例如,在美国专利4,668,651;4,774,361;5,102,505和5,110,990中公开了合适的液体催化剂再循环程序。

[0113] 此类加氢甲酰化方法可在搪玻璃、不锈钢或类似类型的反应设备中进行。反应区可装配有一个或多个内部和/或外部热交换器,以便控制不适当的温度波动,或防止任何可能的"失控"反应温度。

[0114] 本发明的加氢甲酰化方法可以一个或多个步骤、区或阶段进行。反应步骤、反应区或反应阶段的确切数量将取决于在资金成本与实现高催化剂选择性、活性、使用寿命和易操作性以及所讨论的起始原料的固有反应性和起始原料以及期望反应产物对反应条件的稳定性之间的最佳折衷。

[0115] 在一些实施方案中,本发明的加氢甲酰化方法可在多级反应器(诸如例如US 5,728,893中所述)中进行。此类多级反应器可设计成具有内部物理屏障,该内部物理屏障在每个容器中产生多于一个理论反应阶段。实际上,它类似于在单个连续搅拌釜反应器容器内具有多个反应器。在单个容器内的多个反应阶段可以是使用反应器容器体积的成本有效的方式。这显著地减少了获得相同结果另外将所需的容器数量。较少的容器减少了所需的总资本和对单独的容器和搅拌器的维护问题。

[0116] 如上所述,通常优选以连续方式进行本发明的加氢甲酰化方法。一般而言,连续加氢甲酰化方法是本领域众所周知的,并且可涉及:(a)用一氧化碳和氢气在包含溶剂、金属-有机磷配体络合物催化剂和游离有机磷配体的液体均质反应混合物中加氢甲酰化烯属起始原料;(b)维持有利于烯属起始原料的加氢甲酰化的反应温度和压力条件;(c)当那些反应物用完时,向反应介质供应补充量的烯属起始原料、一氧化碳和氢气;以及(d)以期望的任何方式回收期望的醛加氢甲酰化产物。根据本发明的实施方案,有机磷配体是根据式(I)的单亚磷酸酯配体。连续方法可以单程模式进行,即,其中将包含未反应的烯属起始原料和蒸发的醛产物的蒸气状混合物从液体反应混合物中除去,由此回收醛产物并将补充的烯属起始原料、一氧化碳和氢气供应至液体反应介质用于下一次单程而不再循环未反应的烯属起始原料。

[0117] 在本发明的一些实施方案中,醛产物混合物与加氢甲酰化反应产物流体的其他组分分离,其中醛混合物在产物/催化剂分离区中产生。合适的产物/催化剂分离方法包括例如蒸馏、蒸发、刮膜蒸发、降膜蒸发、膜等或它们的任何组合。

[0118] 如上所述,在本发明的方法结束时(或期间),可从本发明的方法中使用的加氢甲酰化反应产物流体中回收期望的醛。例如,可使用美国专利4,148,830和4,247,486中公开的回收技术。例如,在连续的液体催化剂再循环过程中,从反应区中除去的部分加氢甲酰化反应产物流体(含有醛产物、催化剂等),即,反应液,可进入产物-催化剂分离区,例如蒸发器/分离器,其中期望的醛产物可在常压、减压或升高的压力下通过蒸馏在一个或多个阶段中从液体反应流体中分离出来,冷凝并收集在产物接收器中,并且如果需要的话还可纯化。然后可将剩余的含有未挥发的催化剂的液体反应混合物(塔底物流)再循环回到反应器中,如果需要的话,可将任何其他挥发性物质,例如未反应的烯烃,以及从冷凝醛产物中分离出

来的溶解在塔底物流中的任何氢气和一氧化碳一起,例如通过以任何常规方式蒸馏。一般而言,优选在减压和低温下从含催化剂的反应混合物中分离期望的醛以避免单亚磷酸酯配体和反应产物的可能降解。当还使用α-单烯烃反应物时,其醛衍生物也可通过上述方法分离。

[0119] 更具体地说,期望的醛产物与含有金属-有机磷络合催化剂的反应流体的蒸馏和分离可在期望的任何合适温度下进行。一般而言,优选此类蒸馏在相对较低的温度下进行,诸如低于150℃,并且更优选在50℃至140℃范围内的温度下进行。通常还优选此类醛蒸馏当涉及低沸点醛类(例如,C_6)时,在减压下,例如总气体压力显著低于加氢甲酰化期间采用的总气体压力,或涉及高沸点醛类(例如,C_7或更大)时,在真空下进行。例如,通常的实践是使从加氢甲酰化反应器中除去的反应产物流体经受减压,以便将溶解在反应产物流体中的未反应气体的相当大部分挥发,然后将反应产物流体提供给产物/催化剂分离区,例如蒸发器/分离器,在其中蒸馏期望的醛产物。一般而言,对于大多数目的来说,从真空压力到高达340kPa的总气体压力的蒸馏压力应该是足够的。

[0120] 使用基于亚磷酸酯的催化剂的加氢甲酰化方法的最新改进使用汽提气体蒸发器,诸如公开于WO1997007086、WO2010003073、WO2016089602和WO2020240194中的那些。这些方法可增加在蒸发过程中也被除去的重质物的量,同时减少催化剂损失。然而,由于本发明的实施方案中期望的醛产物超过C_6醛,因此此类汽提气蒸发器以其形成速率除去重质物的能力可能受到限制。

[0121] 在与上述产物/催化剂分离方法分开的方法中,在本发明的一些实施方案中,可将一部分含催化剂的残余物(例如,来自蒸发器的塔底物流)或膜渗余物处理至相分离方法,其中将催化剂和催化剂组分与至少一些重质物分离。通过诱导相分离,可获得材料的分配,其中催化剂和重质物的分配系数足够不同,以实现以最小催化剂损失适当地除去重质物。

[0122] 用于加氢甲酰化流体的相分离方法是已知的,并且通常优选在惰性气氛下和在合适的设备(诸如搪玻璃、不锈钢或类似类型的设备)中进行。本发明的一些实施方案的提取和相分离步骤(液-液分离)可在一个或多个阶段中进行。提取系统优选地具有同时高于和低于来自产物/催化剂分离区的残余物的入口点的多于一个提取理论级。阶段的确切数量将由资金成本、设备占地面积和对高提取效率和易于操作的期望之间的最佳折衷来决定。提取方法可连续进行或以分批模式进行。当连续进行时,该方法可以是并流的、逆流的或部分逆流的。

[0123] 一旦将醛产物料流与残余催化剂溶液(来自产物/催化剂分离区的塔底物流)分离,可在非极性溶剂和极性溶剂的存在下将塔底物流相分离以提供两相:包含极性溶剂、金属-单亚磷酸酯配体络合物催化剂、任选地游离单亚磷酸酯配体和一部分醛产物的第一相,和包含非极性溶剂、一部分醛产物和一部分重质物的第二相。极性溶剂和非极性溶剂的选择将取决于催化剂和催化剂组分的极性以及重质物的极性。一般而言,对于高分子量、单一官能度的醛,所得重质物往往是非极性的,在这种情况下,优选配体和催化剂具有更高极性。配体和来自C9直链醛的重三聚体的极性(如描述为溶解度参数)可通过使用如US 5,932,772中所述的基团贡献方法理论来预期。为了实现这两种化合物的有效分离,据信至少0.5计算极性差是必要的,优选地为1,甚至更优选地为1.5。使用该方法,可确定以下计算极性:

[0124] 表3A和表3B-与重质物的示例比较的配体的代表性计算溶解度参数

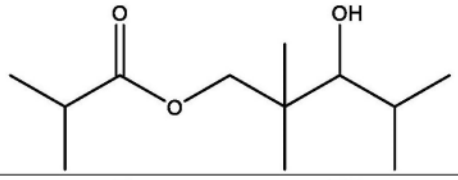
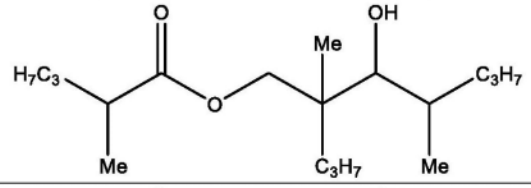
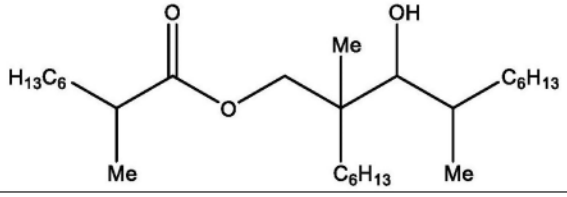
[0125]

	计算极性
对照：三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯	8.25
本发明的配体 A	10.06
本发明的配体 B	9.91
本发明的配体 C	9.75
本发明的配体 D	9.44

[0126]

本发明的配体 E	9.44
本发明的配体 F	9.44
本发明的配体 G	10.41
本发明的配体 H	10.71
本发明的配体 I	12.59
本发明的配体 J	11.55

[0127]

重质物化合物	典型结构	计算极性
C4 醛三聚体		8.78
C6 醛三聚体		8.55
C9 醛三聚体		8.38

[0128] 由此可见,模型C9重壬醛三聚体具有与对照配体(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯)几乎相同的溶解度参数;因此,相分离方法将不能有效地将这些重质物与相应的配体或相应的铑催化剂分离。然而,本发明的配体A至J(根据式(I)的化合物(单亚磷酸酯配体))在其溶解度参数与重副产物的溶解度参数之间表现出超过1.0的良好差异,使得预期良好的相分离。

[0129] 一种用于确定用于使用相分离除去重质物的合适极性溶剂和非极性溶剂的方法是选择为重质物提供期望的分配系数同时最小化催化剂和催化剂组分(例如,单亚磷酸酯配体)损失的溶剂。例如,可选择极性溶剂和非极性溶剂,然后可使用本领域普通技术人员已知的技术通过气相色谱法测量各相中重质物的浓度。提取后重质物的分配系数可定义为K_{p1}:

[0130] $$Kp1 = \frac{极性相中重质物的浓度}{非极性相中重质物的浓度}$$

[0131] 在一些实施方案中,选择极性溶剂和非极性溶剂以提供0.5或更小的分配系数(K_{p1})。在一些实施方案中,选择极性溶剂和非极性溶剂以提供0.2或更小的分配系数(K_{p1})。在一些实施方案中,选择极性溶剂和非极性溶剂以提供0.1或更小的分配系数(K_{p1})。低K_{p1}值将使重质物优先分布到非极性相中。

[0132] 如上所述,选择用于相分离的极性溶剂和非极性溶剂的另一个重要因素是将铑相分离成极性相(远离重质物)。换句话说,本发明的一些实施方案旨在除去重质物而没有铑损失。因此,尽管对于给定的极性溶剂和非极性溶剂的组合,重质物的分配系数(K_{p1})应该是低的,但对于同一组合,铑的分配系数(K_{p2},定义如下)应该尽可能大,以有效地从重质物中分离铑。在计算铑的分配系数(K_{p2})时,通过原子吸收、电感耦合等离子体和本领域普通技术人员已知的其他技术测量极性相和非极性相中铑的浓度,但应使用同一测量技术来测量两相中的浓度。铑的分配系数(K_{p2})定义为:

[0133] $$Kp2 = \frac{极性相中铑的浓度}{非极性相中铑的浓度}$$

[0134] 当K_{p2}高时,铑被保留在极性相中,并且将被再循环回反应区,而不是随重质物去除物流(非极性相)一起损失。当相体积相等时,K_{p2}应当至少为2.5,优选地高于5,并且最优选地高于10。

[0135] K_{p2}可通过单亚磷酸酯配体的分配系数估计,因为铑-配体络合物表现出与配体本身类似的溶解行为。单亚磷酸酯配体的浓度通常比铑的浓度更容易测量。根据式(I)的单亚磷酸酯的分配系数($K_{p2'}$)定义为:

[0136] $$Kp2' = \frac{极性相中配体的浓度}{非极性相中配体的浓度}$$

[0137] 当$K_{p2'}$高时,铑被保留在极性相中,并且将被再循环回反应区,而不是随重质物去除物流(非极性相)一起损失。当相为等体积时,$K_{p2'}$应至少为2.5,优选地高于5,并且最优选地高于10。

[0138] 效率因数(Ef)也可通过将铑的分配系数(K_{p2})除以重质物的分配系数(K_{p1})来计算,如下所示:

[0139] $$Ef = \frac{Kp2}{Kp1}$$

[0140] 在本发明的一些实施方案中,选择极性溶剂和非极性溶剂以使效率因数最大化,因为这将表明大部分重质物已经分离到非极性相中并且大部分配体/铑已经分离到极性相中。在一些实施方案中,选择极性溶剂和非极性溶剂以提供25或更高的效率因数(Ef)。在一些实施方案中,选择极性溶剂和非极性溶剂以提供30或更高的效率因数(Ef)。在一些实施方案中,选择极性溶剂和非极性溶剂以提供100或更高的效率因数(Ef)。

[0141] 图2和图3是用于实施本发明的方法的一些实施方案的系统的示意图。

[0142] 在图2中,将合成气(1)和烯烃(2)加入到一个或多个加氢甲酰化反应区(3)中。将一部分加氢甲酰化反应产物流体经由管线(4)取出至一个或多个产物/催化剂分离区(例如,蒸发器)(5),其中除去包含大量醛产物的塔顶物流(6)并回收包含催化剂和重质物的未

挥发物流(9)。一部分物流(9)经由管线(10)送回反应区(3),而一部分经由管线(10a)送回液-液分离区(8)。加入极性溶剂(来自管线(11)的新鲜极性溶剂或任选地与经由管线(14)的再循环溶剂一起)和非极性溶剂(来自管线(12)的新鲜非极性溶剂或任选地与经由管线(17)的再循环溶剂一起)并且发生相分离。除去包含重质物(15)的顶(非极性)层,并且回收塔底物流(10b)并将其返回到反应区(3)或产物/催化剂分离区(5)。任选地将物流(15)送至蒸馏系统(18)以回收和再循环非极性溶剂和期望的醛产物。同样地,物流(6)可被送至任选的蒸馏系统(7)以回收极性溶剂和未反应的烯烃并经由管线(14)再循环回来。蒸馏器(7)和(18)均可回收极性溶剂和非极性溶剂以及一些期望的醛,这取决于进料物流的组成和蒸馏条件,但全部将在单元(8)中回收和再循环。经由管线(13)(如果使用单元(7))或仅经由管线(6)除去期望的醛产物用于进一步加工。经由管线(16)(如果使用单元(18))或仅经由管线(15)除去不期望的重质物。由于物流(15)中存在最少量的催化剂,因此(18)中的蒸馏可更苛刻地有效回收尽可能多的溶剂和期望的醛产物而不考虑催化剂损失。物流(14)可在再循环至单元(8)之前蒸馏,但通常以所产生的形式使用,因为该物流可含有未反应的烯烃,因此实现一些烯烃再循环。在(14)上可存在吹扫(未显示)以解决烃或其他惰性物质的积聚(如果需要的话)以及合成气和惰性气体吹扫。

[0143] 图3示出了与图2的系统类似的系统,其中将来自液-液分离区(8)的塔底物流的一部分、优选大部分送至蒸馏系统(19)以回收极性溶剂和任选地任何剩余的非极性溶剂(经由管线10d),之后将催化剂物流经由管线(10c)送回反应区或产物/催化剂分离区。这种任选的方法可降低反应区中惰性物质的浓度,并且当极性溶剂可能导致副反应(例如,水或醇)时是有用的。

[0144] 另外,一些溶剂组合可形成共沸物,该共沸物将增强蒸发和蒸馏过程。例如,产物/催化剂分离区(例如,蒸发器)(5)或蒸馏釜(7)、(18)和/或(19)中的少量水可使乙腈和环己烷共沸,这将提高它们的回收和再循环。

[0145] 可使用本发明的加氢甲酰化方法生产的示例性非光学活性醛产品包括例如2-甲基-1己醛、辛醛、2-甲基-1庚醛、壬醛、2-甲基-1辛醛、2-乙基-1庚醛、3-丙基-1己醛、癸醛、己二醛、2-甲基己二醛、3-甲基己二醛、2-甲基-1-壬醛、十一烷醛、2-甲基-1-癸醛、十二烷醛、2-甲基1-癸醛、十三烷醛、2-甲基1-十三烷醛、2-乙基1-十二烷醛、3-丙基-1-十一烷醛、十五烷醛、2-甲基-1-十四烷醛、十六烷醛、2-甲基-1-十五烷醛、十七烷醛、2-甲基-1-十六烷醛、十八烷醛、2-甲基-1-十七烷醛、十九烷醛、2-甲基-1-十八烷醛、2-乙基1-十七烷醛、3-丙基-1-十六烷醛、2-甲基-1-十九烷醛、二十一烷醛、2-甲基-1-二十烷醛、二十三烷醛、2-甲基-1-二十二醛、二十四烷醛、2-甲基-1-二十三烷醛、二十五烷醛、2-甲基-1-二十四烷醛、2-乙基1-二十三烷醛、3-丙基-1-二十二烷醛、二十七烷醛、2-甲基-1-二十八烷醛、二十九烷醛、2-甲基-1-二十八烷醛、三十一烷醛、2-甲基-1-三十烷醛等。

[0146] 现在将在以下实施例中更详细地描述本发明的一些实施方案。

[0147] 实施例

[0148] 除非另有说明,否则以下实施例中的所有份数和百分比均按重量计。除非另有说明,否则压力以绝对压力的方式给出。

[0149] 用于连续加氢甲酰化方法的一般程序

[0150] 加氢甲酰化方法在以连续模式操作的玻璃压力反应器中进行。该反应器由部分浸

没在油浴中的三盎司压力瓶组成,具有玻璃前端用于观察。用氮气吹扫系统后,用注射器向反应器中加入约20mL至30mL新鲜制备的铑催化剂前体溶液。催化剂前体溶液含有约50ppmw铑(作为二羰基乙酰丙酮酸铑引入)、指定配体和作为溶剂的四乙二醇二甲醚。在密封反应器后,用氮气吹扫系统并加热油浴以提供期望的加氢甲酰化反应温度。加氢甲酰化反应在150psig至160psig(1034kPa至1103kPa)的总压力和70℃的温度下进行。启动包含氮气、合成气和丙烯的进料。用质量流量计单独控制进料气体(H_2、CO、丙烯、N_2)的流量,并且将合并的进料气体经由烧结分布器分散在催化剂前体溶液中。N_2、H_2、CO、丙烯和醛产品的分压通过GC分析和道尔顿定律分析排出物流来确定。将进料气体的未反应部分连续排出,以允许汽提出丁醛产物并保持基本恒定的液位。设定流量和进料气体分压以获得至多4克-摩尔醛/升反应流体/小时的加氢甲酰化反应速率。通过GC连续分析出口气体。取出(经由注射器)反应流体的样品用于通过原子吸收的铑分析和/或HPLC分析以确认催化剂组成和进料纯度。在实践中,经常观察到由于从进料管线中除去痕量空气并达到油浴的热平衡,系统花费约一天来达到稳态条件。该设备还允许产生作为反应温度、CO和H_2分压和铑含量的函数的加氢甲酰化速率。将反应速率转化为恒定的烯烃分压以允许进行比较(假设一级烯烃动力学)。

[0151] 用于分批加氢甲酰化方法的一般程序

[0152] 在高压釜帕尔反应器中,加入30mL的1-辛烯。通过在室温下将反应器从200psi加压/减压至50psi五次,用CO/H_2的1:1混合物覆盖反应器。然后允许反应器在70℃、200psi的CO/H_2气氛混合物(1:1)下搅拌。

[0153] 加入待测配体溶液(1mL,10当量,112μmol),随后加入二羰基乙酰丙酮酸铑溶液(1mL,1当量,11.2μmol)在乙腈溶剂中的溶液。对照配体作为甲苯溶液递送,并且本发明的配体在乙腈中递送。

[0154] 在反应之后,使用Brooks累加器连续监测进料到反应器中的CO/H_2(1:1)混合物的体积以维持反应器压力。

[0155] 实施例1:配体A的合成

[0156] 配体A(如上所示)是根据式(I)的本发明的化合物的示例,并且可如下合成。在惰性气氛下,在室温下,向2-叔丁基氢醌(2g,12mmol)和碳酸钾(2.484g,18mmol,1.5当量)在乙腈(10mL)中的搅拌溶液中滴加氯丙酮(1.448mL,18mmol,1.5当量)。搅拌过夜后,将溶液用水稀释,并且用乙醚(3*15mL)提取。将合并的有机提取物用盐水洗涤并且经硫酸钠干燥。过滤后,在真空下除去溶剂以得到96%产率(2.557g,11.5mmol)的1-(3-(叔丁基)-4-羟基苯氧基)丙-2-酮,将其通过重结晶纯化。配体A前体的结构通过^{1}H NMR分析和^{13}C NMR分析证实:

[0157] ^{1}H NMR(400MHz,氯仿-d)δ6.89(d,1H),6.60(d,1H),6.52(dd,1H),4.48(s,2H),2.29(s,3H),1.39(s,9H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ206.64,151.60,149.03,137.93,116.83,114.93,111.35,73.88,34.71,29.40,26.62。

[0158] 在室温下,向1-(3-(叔丁基)-4-羟基苯氧基)丙-2-酮(1g,4.5mmol)和咪唑(1.224g,18mmol,4当量)在二氯甲烷(10mL)中的搅拌溶液中滴加三氯化磷(0.129mL,1.5mmol,0.33当量)。将溶液搅拌过夜,过滤并在真空下除去溶剂,以90%产率得到产物三(4-羟基丙酮-2-叔丁基苯基)亚磷酸酯(0.937g,1.35mmol),其不经进一步纯化而使用。配

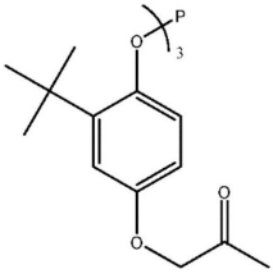
体A的结构通过^{1}H NMR分析、^{13}C NMR分析和^{31}P NMR分析证实：

[0159] ^{1}H NMR(400MHz,氯仿-d)δ7.18(dd,1H),6.93(d,1H),6.53(dd,1H),4.47(s,2H),2.26(s,3H),1.32(s,9H)。^{13}C NMR(101MHz,$CDCl_3$)δ205.70,153.39,145.90,141.85,120.12,115.30,110.84,73.49,34.94,29.83,26.57。^{31}P NMR(162MHz,$CDCl_3$)δ129.78。

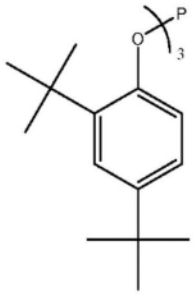
[0160] 实施例2和对照实施例1

[0161] 进行加氢甲酰化实验(连续反应器模式)以比较三-(2-叔丁基-4-(丙氧基-2-酮)苯基)亚磷酸酯(配体A)与对照配体三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(对照)(一种公知的现有技术配体)的反应速率。配体A和对照以相等的配体/Rh比率运行。

[0162]



三(4-羟基丙酮-2-叔丁基苯基)亚磷酸酯
（配体A）



三-(2,4-二叔丁基苯基）亚磷酸酯
（对照）

[0163] 测试条件如下：

[0164] 表4-连续测试条件

[0165]

烯烃	溶剂	配体	配体 A/Rh	目标速率（g-mol/l-hr）	烯烃
丙烯	四乙二醇二甲醚	配体 A 或对照	10.0	1	丙烯
Rh（ppmw）	温度（℃）	CO（psi）	H_2（psi）	烯烃（psi）	总流量（sL/hr）
50	70	50	50	5	30

[0166] 通过GC连续监测反应以给出反应速率和正醛与异醛的产物选择性(即,N/I比)。结果呈现在表5中：

[0167] 表5-测试结果

[0168]

	三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯（对照）		配体 A	
经过时间（天/Hr/M/S）	速率	N/I	速率	N/I
0:0:00:00	0.0033	0.39	0.0093	1.19
0:11:55:04	0.7236	1.17	0.1760	1.24
1:0:50:07	0.5591	1.21	0.1927	1.25
1:11:50:08	0.4002	1.19	0.1827	1.23
2:0:40:09	0.4289	1.22	0.2176	1.25
2:12:35:14	0.3463	1.18	0.1932	1.23
3:0:30:15	0.3391	1.19	0.2031	1.21
3:12:30:18	0.3239	1.20	0.2061	1.22
4:0:25:22	0.3253	1.19	0.2278	1.24
4:12:20:24	0.2998	1.19	0.2088	1.21
5:0:15:26	0.3083	1.21	0.2160	1.22
5:12:10:27	0.2985	1.19	0.2126	1.19

[0169]

6:0:05:31	0.2788	1.22	0.2318	1.21
6:12:05:32	0.2778	1.18	0.2181	1.19
7:0:00:36	0.3062	1.21	0.2272	1.21
7:11:55:38	0.2645	1.19	0.2144	1.19
8:0:45:41	0.2767	1.19	0.2283	1.21
8:12:40:44	0.2750	1.19	0.2260	1.19
8:20:55:43	0.2611	1.21	0.2229	1.20

[0170] 表5中的数据显示配体A和对照在稳态条件下显示类似的活性以及类似的1.2的N/I比。上述数据证实本发明的单亚磷酸酯配体(根据式(I)的化合物)是用于制备有效且稳定的加氢甲酰化催化剂的有效配体。

[0171] 实施例3:用于配体分配($K_{p2'}$)实验的一般程序:

[0172] 然后如下研究根据本发明的一些实施方案的单亚磷酸酯配体(根据式(I)的化合物)在双相乙腈(极性)和己烷(非极性)的混合物中的分配:在氮气填充的手套箱中,将乙腈(5mL)、己烷(5mL)和100mg待测试配体的混合物混合30分钟。停止搅拌,并且将两相再进行相分离30分钟。使用1mL注射器,对0.2mL顶相(己烷相(非极性))和底相(乙腈相(极性))取样并用1重量%的环己基二苯基膦(CHDPP,除氧剂)的四乙二醇二甲醚溶液稀释至1mL。通过HPLC分析对样品进行分析,使用预先校准的方法测定每一相中的配体含量,并且使用上述公式计算分配系数($K_{p2'}$)。所获得的结果示于表6中:

[0173] 表6

[0174]

样品	溶剂体系	相	积计数	分配系数
配体 A（实施例 3）	己烷/乙腈	顶部	13215	
		底部	289234	21.9
对照（CE 2）	己烷/乙腈	顶部	2426123	
		底部	96727	0.04

[0175] 该数据显示了与现有技术的配体相比,配体A如何在极性相中有利地分配。

[0176] 实施例4至8和比较例3至8:对具有最小催化剂损失的最佳重质物去除的Ef的测定

[0177] 使用多种醛和醛重质物模型进行类似于实施例3的一系列分配实验。Texanol(异丁醛三聚物)用于模拟C_4重质物并且棕榈酸异丙酯用于模拟C_8三聚体。2-乙基-己烯醛和辛醛分别用于模拟低极性C_3二聚体和C_4二聚体。壬醛模拟非极性、混合C_4/C_5二聚体(例如,混

合羟醛缩合后的烯醛或混合醚副产物)。用于支化辛烯加氢甲酰化的单亚磷酸酯催化剂溶液的样品在真空下浓缩以除去大部分C_9醛产物,然后测试包含C_9三聚物("INA三聚物")的该样品。通过GC测定各相中的浓度(C_9三聚体是大量峰,它们被加在一起)。如表7中所示,当Kp_1不大于1.0时,相分离方法将给出具有最小铑损失的最佳重质物去除,如使用来自以上表6的配体A分配系数(对于配体A,$K_{p2'}$=21.9)由大于25和几个远高于100的Ef值所示。重质物(诸如具有极性酯和醇部分的C4三聚体(例如,Texanol))将不会适当地分配(Ef<10),但较低极性、较高分子量的重质物(诸如C_8或C_9重质物)将通过该方法有效地除去。在表7中,"a"表示顶(非极性)层,并且"a"表示底(极性)层。

[0178] 表7

[0179]

估计用于重质物去除的液-液提取。A=顶层, b=底层								
			平均面积计数	稀释因数	浓度	K_{p1}	$K_{p2'}$	Ef
实施例 4	壬醛	3a	4804054	7.44	35745926	0.22	21.9	100
		3b	1232396	6.33	7798753			
实施例 5	棕榈酸异丙酯(C19 酯)	4a	6153899	7.14	43929516	0.10	21.9	219
		4b	639082	6.87	4388930			
实施例 6	INA 三聚物	5a	82430397	2.33	192062825	0.01	21.9	1677
		5b	1076761	2.33	2508853			
CE3	Texanol(C4 三聚物)	CE3a	1246875	7.61	9488641	2.90	21.9	8
		CE3b	4188851	6.57	27530819			
CE4	2-甲基戊醛	CE4a	2895904	7.90	22874765	1.25	21.9	18
		CE4b	4348398	6.58	28622095			
CE5	辛醛	CE5a	3685319	8.55	31514458	1.10	21.9	20
		CE5b	5442152	6.35	34533486			
CE6	2-乙基-己烯醛(C4 二聚体)	CE6a	2731006	7.11	19410111	2.00	21.9	11

[0180]

		CE6b	6224311	6.25	38897606			

[0181] 为了测试根据式(I)的本发明的单亚磷酸酯配体对于高级烯烃的性能,在间歇式反应器中使用1-辛烯作为烯烃。由该系统产生的重质物将与上文实施例6中测试的异壬醇三聚物相同(因此上文表7中给出的相关Kp_1将用于计算以下Ef值)。结果示于表8中:

[0182] 表8

[0183]

与对照相比具有配体 A 的 1-辛烯的分批加氢甲酰化结果			
	转化率(%)	选择性(N/I)	速率(摩尔/L*Hr)
CE 7	97.62	1.49	0.096
实施例 7: 配体 A	94.85	1.61	0.087

[0184] 配体A转化率、选择性和速率与对照配体相当。重要的下一步骤是证明使用配体A的催化剂可从催化剂混合物中有效地除去,以最小的铑损失(Ef)除去重质物。

[0185] 实施例8和比较例8:测量来自比较例7和实施例7的反应器样品的铑含量,然后将1g各反应器粗混合物(具有对照配体或配体A的1-辛烯加氢甲酰化反应产物流体)与4g乙腈和4g己烷混合。在允许相分离之后,测量各相的铑含量。基于取自表7的INA三聚体的Kp_1,结果在下面给出(实施例3):

[0186] 表9

[0187]

用铑保留分配C9醛重质物(Ef测定)							
		Rh浓度(ppmw)	分配系数(己烷/乙腈)	分配系数(乙腈/己烷)Kp_2	Kp_1	Ef	Rh质量平衡
CE8	粗产物	54.6					
	己烷	12.4	5.93	0.17	0.01	13	106
	乙腈	2.09					
配体A(实施例7)	粗产物	55.5					
	己烷	1.01	0.081	12.38	0.01	947	103
	乙腈	12.5					

[0188] 配体A相对于对照配体明显具有优异的Ef值,并且明显地,系统的相分离将有效地回收大部分铑,同时非常有效地从催化剂溶液中除去重质物。该结果也证实了Kp_2,与Kp_2的相关性,其中基于前者的预测通过实际催化剂测试来验证。

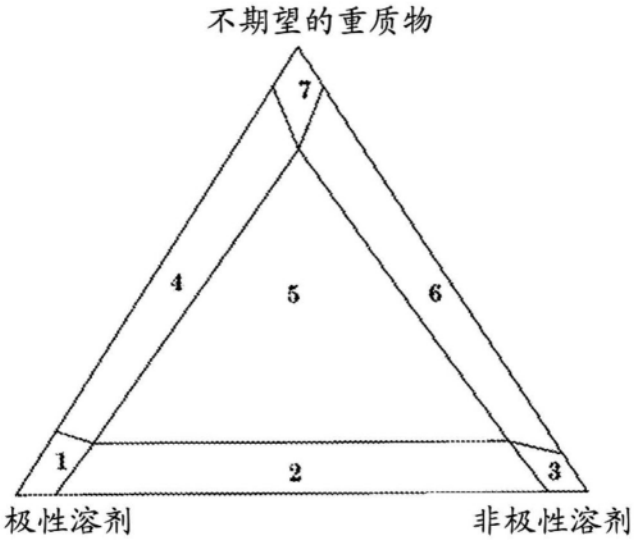

不期望的重质物
7
4
5
6
1
2
3
极性溶剂
非极性溶剂

图1

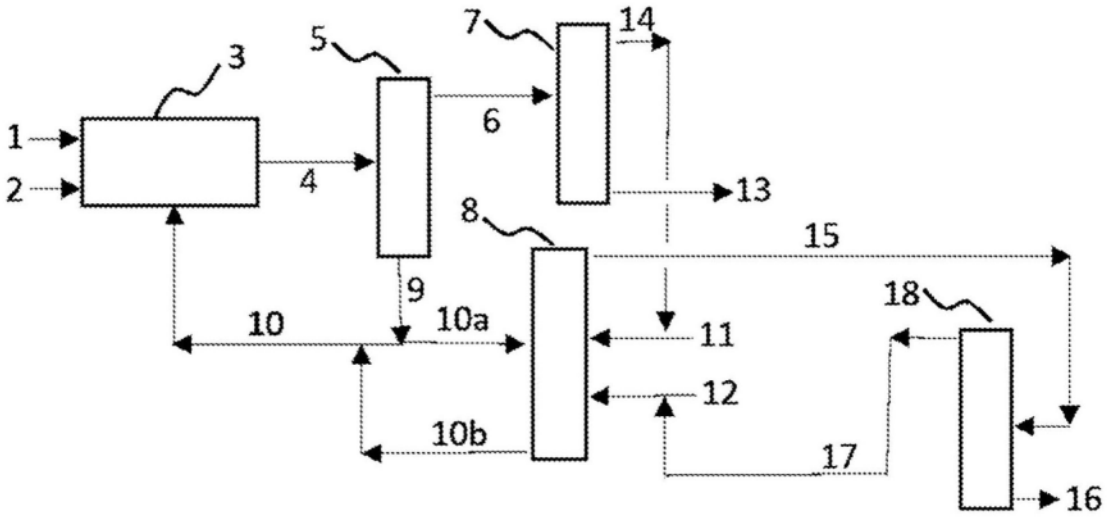

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
10a
10b
11
12
13
14
15
16
17
18

图2

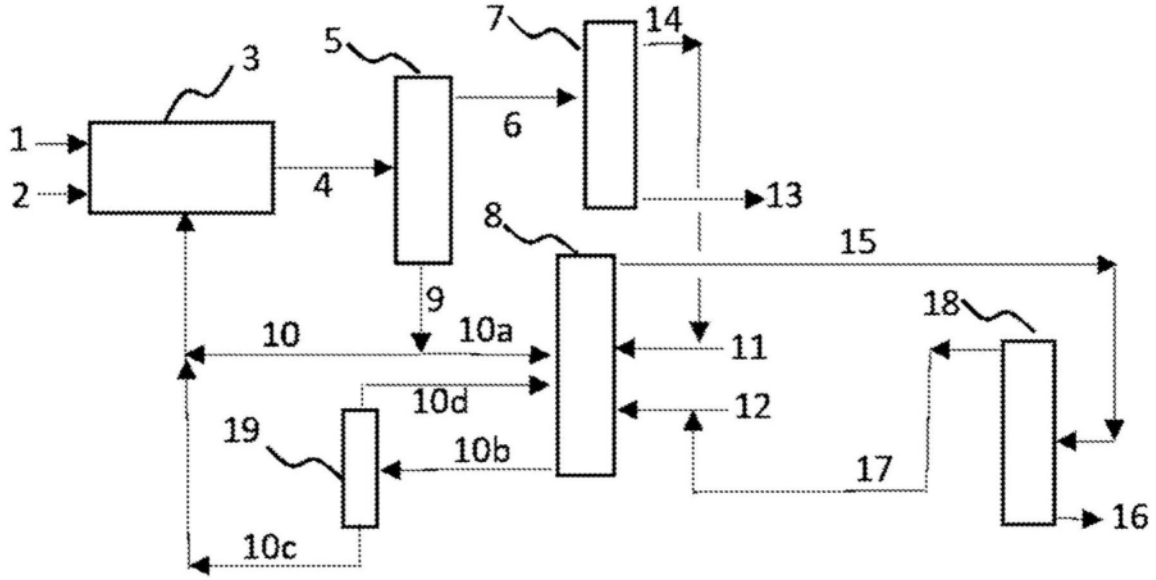


图3