



(10) 授权公告号 CN 115397555 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 04

(21) 申请号 202180025650.X

(22) 申请日 2021.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115397555 A

(43) 申请公布日 2022.11.25

(30) 优先权数据
63/003,600 2020.04.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/024068 2021.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/202225 EN 2021.10.07

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 A·E·卡彭特 D·G·辛格莱唐
S·A·凯尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 夏正东

(51) Int.Cl.
B01J 31/12 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/20 (2006.01)

(56) 对比文件
Shida Gong et al.,.Unsaturation in
binuclear iron trifluorophosphine
carbonyl derivatives: comparison with
binary iron carbonyls.《Journal of
Coordination Chemistry》.2012,第65卷(第14
期),第2459-2477页.

Frédéric Hebrard et al.,.Cobalt-
Catalyzed Hydroformylation of Alkenes:
Generation and Recycling of the Carbonyl
Species, and Catalytic Cycle.《Chem.
Rev.》.2009,第109卷第4272-4282页.

审查员 岳晓宁

权利要求书4页 说明书21页 附图8页

(54) 发明名称

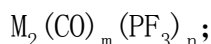
包含氟膦配体及其前体的加氢甲酰化催化
剂

(57) 摘要

本发明涉及包含具有式 $M_2(CO)_m(PF_3)_n$ 的化合物的组合物,其可用作加氢甲酰化预催化剂以供转化(例如加氢甲酰化)烯烃进料,特别地含内烯烃和高度支化的复杂进料,其中M是第9族金属(如钴),m是1、2、3、4、5、6或7,n是1、2、3、4、5、6或7,并且m和n之和是8。

1. 一种将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的方法,其包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,使该烯属烃与组合物、氢气和氧源接触,

其中该组合物包含具有下式的化合物:



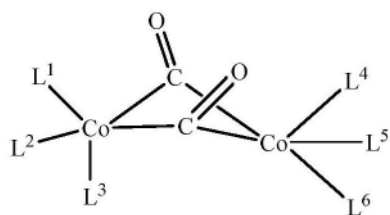
其中M是钴或Rh,m是1、2、3、4、5、6或7,n是1、2、3、4、5、6或7,并且m和n的总和是8。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中M是钴。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中m为2、3、4、5、6或7。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中该化合物具有各自在第一金属中心和第二金属中心之间的两个桥连一氧化碳基团。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中该化合物由下式表示:

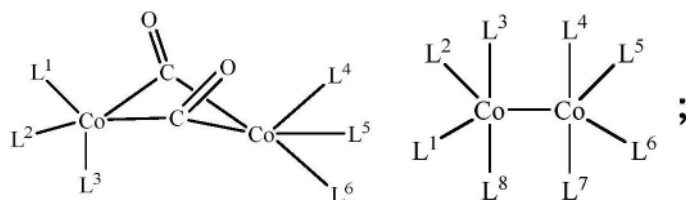


其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 独立地为CO或 PF_3 ,条件是 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个为CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个为CO,并且 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个为 PF_3 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中m和n各自为4。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少两个是 PF_3 和 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个是CO,并且 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少两个是 PF_3 和 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是CO。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中该化合物由下式中的一个或多个表示:



其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 和 L^8 独立地是CO或 PF_3 ,并且如果该化合物是羰基桥连的,则 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ,不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^6 是CO,并且如果该化合物具有钴-钴键,则 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^8 是CO。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中M是Rh。

10. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括通过氢化该加氢甲酰化反应产物,将该加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包含至少6.9MPa的合并的H和CO分压。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中该烯属烃包括 α -烯烃。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中该烯属烃包含 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任何组合。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中该烯属烃包含一种或多种丙烯低聚物。

15. 一种将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的方法,其包括:在有效地将烯属烃转化

成加氢甲酰化反应产物的条件下,使该烯属烃与氢源和包含 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 PF_3 的反应产物的预催化剂接触。

16.根据权利要求15所述的方法,其进一步包括通过氢化该加氢甲酰化反应产物,将该加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

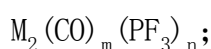
17.根据权利要求15所述的方法,其中所述有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包含至少6.9MPa的合并的H和CO分压。

18.根据权利要求15所述的方法,其中该烯属烃包括 α -烯烃。

19.根据权利要求15所述的方法,其中该烯属烃包含 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任何组合。

20.根据权利要求15所述的方法,其中该烯属烃包含一种或多种丙烯低聚物。

21.根据权利要求15所述的方法,其中该预催化剂是组合物,其中该组合物包含具有下式的化合物:

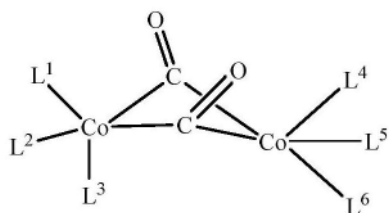


其中M是钴,m是1、2、3、4、5、6或7,n是1、2、3、4、5、6或7,并且m和n的总和是8。

22.根据权利要求21所述的方法,其中m为2、3、4、5、6或7。

23.根据权利要求21所述的方法,其中该化合物具有各自在第一金属中心和第二金属中心之间的两个桥连一氧化碳基团。

24.根据权利要求21所述的方法,其中该化合物由下式表示:

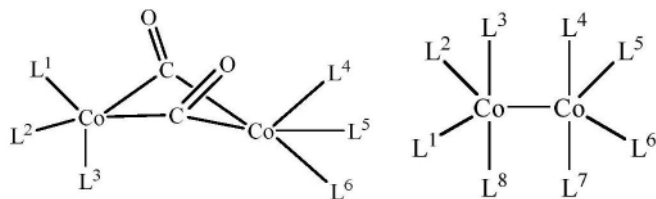


其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 独立地为CO或 PF_3 ,条件是 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个为CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个为CO,并且 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个为 PF_3 。

25.根据权利要求21所述的方法,其中m和n各自为4。

26.根据权利要求24所述的方法,其中 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少两个是 PF_3 和 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少两个是 PF_3 和 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是CO。

27.根据权利要求21所述的方法,其中该化合物由下式中的一个或多个表示:



其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 和 L^8 独立地是CO或 PF_3 ,并且如果该化合物是羰基桥连的,则 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ,不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^6 是CO,并且如果该化合物具有钴-钴键,则 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^8 是CO。

28.根据权利要求15所述的方法,其进一步包括:

在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,由该反应产物形成包含由式 $\text{HCo}(\text{CO})_{m'}(\text{PF}_3)_{n'}$ 表示的化合物的活性加氢甲酰化催化剂;其中 m' 是1、2或3, n' 是1、2或3,并

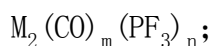
且 m' 和 n' 的总和是4。

29. 根据权利要求28所述的方法, 其中 m' 为2或3。

30. 根据权利要求28所述的方法, 其中 m' 和 n' 各自为2。

31. 一种将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的方法, 其包括: 在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下, 使该烯属烃与氢源、氧源和包含 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 PF_3 的反应产物的预催化剂接触。

32. 根据权利要求31所述的方法, 其中该预催化剂是组合物, 其中该组合物包含具有下式的化合物:

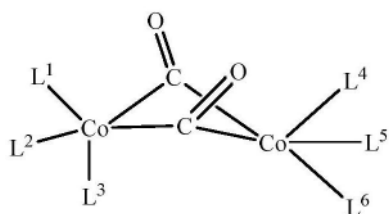


其中M是钴, m 是1、2、3、4、5、6或7, n 是1、2、3、4、5、6或7, 并且 m 和 n 的总和是8。

33. 根据权利要求32所述的方法, 其中 m 为2、3、4、5、6或7。

34. 根据权利要求32所述的方法, 其中该化合物具有各自在第一金属中心和第二金属中心之间的两个桥连一氧化碳基团。

35. 根据权利要求32所述的方法, 其中该化合物由下式表示:

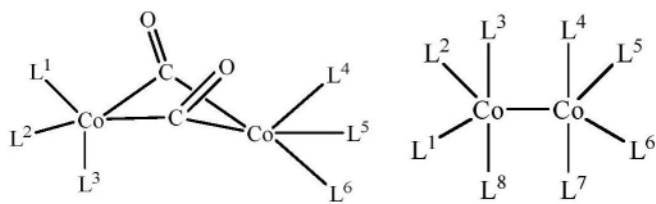


其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 独立地为CO或 PF_3 , 条件是 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个为CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个为CO, 并且 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个为 PF_3 。

36. 根据权利要求32所述的方法, 其中 m 和 n 各自为4。

37. 根据权利要求35所述的方法, 其中 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少两个是 PF_3 和 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个为CO, 并且 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少两个是 PF_3 和 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个为CO。

38. 根据权利要求32所述的方法, 其中该化合物由下式中的一个或多个表示:



其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 和 L^8 独立地是CO或 PF_3 , 并且如果该化合物是羰基桥连的, 则 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 , 不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^6 是CO, 并且如果该化合物具有钴-钴键, 则 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^8 是CO。

39. 根据权利要求31所述的方法, 其进一步包括:

在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下, 由该反应产物形成包含由式 $\text{HCo}(\text{CO})_{m'}(\text{PF}_3)_{n'}$ 表示的化合物的活性加氢甲酰化催化剂; 其中 m' 是1、2或3, n' 是1、2或3, 并且 m' 和 n' 的总和是4。

40. 根据权利要求31所述的方法, 其进一步包括通过氢化该加氢甲酰化反应产物, 将该加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

41. 根据权利要求31所述的方法, 其中所述有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产

物的条件包含至少6.9MPa的合并的H和CO分压。

42.根据权利要求39所述的方法,其中 m' 为2或3。

43.根据权利要求39所述的方法,其中 m' 和 n' 各自为2。

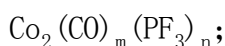
44.根据权利要求31所述的方法,其中该烯属烃包括 α -烯烃。

45.根据权利要求43所述的方法,其中该加氢甲酰化反应产物具有0.9至2的直链醛与支链醛的比率。

46.根据权利要求31所述的方法,其中该烯属烃包含 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任何组合。

47.一种将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的方法,其包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下形成由下式表示的活性加氢甲酰化催化剂: $\text{HCo}(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$;其中 m' 是1、2或3, n' 是1、2或3,并且 $m'+n'$ 是4;和在有效转化烯属烃为加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与活性加氢甲酰化催化剂和合成气接触,

其中在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下由预催化剂形成活性加氢甲酰化催化剂,该预催化剂包含由下式表示的化合物:



其中 m 是1、2、3、4、5、6或7, n 是1、2、3、4、5、6或7,并且 m 和 n 的总和是8。

48.根据权利要求47所述的方法,其中所述有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包含至少6.9MPa的合成气压力。

49.根据权利要求47所述的方法,其进一步包括:通过氢化该加氢甲酰化反应产物,将该加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

50.根据权利要求47所述的方法,其中 m' 为1、2或3。

51.根据权利要求47所述的方法,其中 m' 和 n' 各自为2。

52.根据权利要求47所述的方法,其中该烯属烃包括 α -烯烃。

53.根据权利要求52所述的方法,其中该加氢甲酰化反应产物具有0.9至2的直链醛与支链醛的比率。

54.根据权利要求47所述的方法,其中该烯属烃包含 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任何组合。

55.根据权利要求47所述的方法,其中该烯属烃包含一种或多种丙烯低聚物。

56.根据权利要求47所述的方法,其进一步包括回收该加氢甲酰化催化剂或其废料形式,并将回收的催化剂输送到上游位置以供再使用。

57.根据权利要求56所述的方法,其中通过气相回收来回收该加氢甲酰化催化剂或其废料形式。

58.根据权利要求57所述的方法,其中该气相回收利用CO、合成气、氢气或氮气作为汽提气体。

包含氟磷配体及其前体的加氢甲酰化催化剂

[0001] 发明人: Alex E. Carpenter, Danielle G. Singleton 和 Sarah A. Kheir

[0002] 优先权

[0003] 本申请要求于2020年04月01日提交的美国临时申请No. 63/003600的优先权和权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0004] 本发明一般地涉及加氢甲酰化,和更具体地,涉及用一种或多种氟磷配体改性的第9族金属络合物,其可有效促进在高合成气压力下的加氢甲酰化。

背景技术

[0005] 在加氢甲酰化催化剂存在下,通过使一氧化碳和氢气的混合物,如合成气体(“合成气”)与一种或多种烯属烃反应,加氢甲酰化反应形成含氧有机化合物(如醛或醇)。该方法通常称为羰基合成方法(Oxo Process)。典型的加氢甲酰化催化剂包括基于钴或铑化学物质的那些。通常,在加氢甲酰化之后形成的初始反应产物是在其分子结构中比产生其的烯烃多一个碳原子的醛。加氢甲酰化后最初产生的醛通常通过氢化,还原成相应的醇,以便于加工和进一步使用。或者,可以进行氧化成相应的羧酸。

[0006] 例如,可以通过相应烯烃的加氢甲酰化,然后还原来制备长链醇。长链支化醇或由其形成的官能化产物由于其两亲特性和可生物降解性而可用于许多应用中。长链醇或由其形成的官能化产物可用作表面活性剂、润肤剂、润滑剂、涂料、润湿剂、腐蚀抑制剂、合成基料和/或治疗递送剂。遗憾的是,高度支化的烯烃通常在典型的加氢甲酰化反应条件下反应差。

[0007] 可以用某些加氢甲酰化催化剂,使用在碳链上带有乙烯基封端的原料,如线性 α -烯烃或线性 α -烯烃低聚物来制备长链、实质上无支链的醇。通过加氢甲酰化和随后的还原将乙烯基烯烃部分转化成醇部分通常保持碳链的线性度或支化度而没有引入新的支链并导致醇部分位于碳链的末端处或附近。

[0008] 氢化钴羰基化合物,如 $\text{HCo}(\text{CO})_4$,在许多情况下用作加氢甲酰化催化剂。 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的固有挥发性允许使用汽提气体来回收它,如美国专利No. 4,625,067和美国专利No. 5,237,105中所述。与在加氢甲酰化中使用 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 相关的一个问题是钴的镀覆,这是由于在不存在高CO分压的情况下 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的固有不稳定性所致。已经尝试氢化钴羰基化合物的膦改性以改变其催化性能并促进改进的处理。美国专利4,070,403描述了用膦配体改性的 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 用于进行加氢甲酰化反应的用途。采用氢化钴羰基加氢甲酰化催化剂的膦改性的其它参考文献包括美国专利US 3,624,158;US 3,418,351;US 3,278,612;和法国专利1389699。膦改性的加氢甲酰化催化剂体系中的共同主题是推动较低压力工艺条件并实现对线性产物的更大选择性。这大大增加了催化剂复杂性,降低了催化剂体系对复杂/支化进料的耐受性,并降低了催化剂体系的伴随挥发性。

[0009] 如上所述,在没有高一氧化碳压力的情况下 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 倾向于分解。此外,这种加氢

甲酰化催化剂通常产生过量的石蜡烃和重质副产物。因此,在钴介导的加氢甲酰化反应期间经常使用高合成气压力。然而,由于常规膦配体倾向于被一氧化碳置换,特别是在高合成气压力下,因此用常规膦配体对 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 进行膦改性以改变催化性质在这方面可能是有问题的。此外,膦改性倾向于降低母体 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 化合物的挥发性,从而使得催化剂的再循环比不使用膦改性时显著地更加困难。

[0010] 三氟膦改性的氢化钴络合物是可分离的,这是由于 PF_3 配体对钴具有高亲和力所致,结果显示出比其它膦改性的氢化钴络合物高得多的热稳定性。这些类型的膦改性的钴络合物在加氢甲酰化中的用途目前是未知的。描述分离的三氟膦改性的氢化钴络合物的感兴趣的参考文献包括Hebrard, F.等人(2009)的“Cobalt-catalyzed hydroformylation of alkenes: generation and recycling of the carbonyl species, and catalytic cycle”, Chem. Rev., v. 109 (9), 第4272-4282页; Frenz, B. A. (1970) Inorg. Chem., 第9卷, 第2403-2407页; Kruck, T.等人(1965) Angew. Chem. Int. Ed., 第4卷, 第148页; Kruck, T. (1965)等人, Angew. Chem. Int. Ed., 第4卷, 第870页; 和Kruck, T. (1967) Angew. Chem. Int. Ed., 第6卷, 第53-67页。

[0011] 感兴趣的其它参考文献包括: Carpenter, A. E.等人(2013) “[1, 1- $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2$]: A Structural Mimic of the Elusive D_{2d} Isomer of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ”, Chem. Eur. J., 第19卷, 第10452-10457页。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明涉及化合物和包含具有式 $\text{M}_2(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$ 的化合物的组合物, 其中M是第9族金属, m是1、2、3、4、5、6或7, n是1、2、3、4、5、6或7, 并且m和n之和是8。

[0014] 本发明还涉及催化剂体系, 其包含氢气和具有式 $\text{M}_2(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$ 的化合物的反应产物, 其中M是第9族金属, m是1、2、3、4、5、6或7, n是1、2、3、4、5、6或7, 并且m和n之和是8。

[0015] 本文还提供包括使烯属烃与一氧化碳和氢气, 如合成气, 和包含 $\text{M}_2(\text{CO})_m$ 与 $(\text{PF}_3)_n$ 的反应产物(如 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 PF_3)的预催化剂, 在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下接触的方法, 其中M是第9族金属, m是1、2、3、4、5、6或7。

[0016] 本文提供的其它方法包括在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下, 形成具有式 $\text{HCo}(\text{CO})_{m'}(\text{PF}_3)_{n'}$ 的活性加氢甲酰化催化剂, 其中 m' 是1、2或3, n' 是1、2或3, 并且 m' 和 n' 之和是4; 和在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下使烯属烃与活性加氢甲酰化催化剂和合成气接触。

[0017] 此外, 本发明涉及回收加氢甲酰化催化剂或其废料形式, 并将回收的催化剂输送到上游位置进行再循环/再利用。

附图说明

[0018] 包括以下附图以说明本发明公开内容的某些方面, 并且这些附图不应被视为排他性实施方案。所公开的主题能够在形式和功能上进行相当大的修改、改变、组合和等同, 正如受益于本发明公开内容的本领域普通技术人员将想到的那样。

[0019] 图1显示了实施例1的反应产物的衰减全反射(ATR)傅里叶变换红外(FTIR)光谱。

[0020] 图2显示了实施例1的反应产物的ATR-FTIR光谱, 其叠加在两种可能 $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{PF}_3)_4$ 异构体的模拟IR光谱上。

- [0021] 图3显示了实施例1的反应产物的 ^{19}F NMR光谱。
- [0022] 图4显示实施例1的反应产物的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱。
- [0023] 图5显示实施例1的反应产物的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱。
- [0024] 图6-8显示了分别从实施例2中条目1-3获得的加氢甲酰化反应产物的示意性气相色谱图。
- [0025] 图9A和9B显示了使用常规加氢甲酰化催化剂(图9A)引起的镀覆残余物相对于使用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PF}_3)_4$ (图9B)引起的镀覆残余物的图像。
- [0026] 图10显示了由实施例3得到的加氢甲酰化反应产物的示意性气相色谱图。
- [0027] 详细说明
- [0028] 本发明的公开内容一般涉及加氢甲酰化,和更具体地,涉及包含三氟膦改性的第9族金属络合物的加氢甲酰化催化剂前体和催化剂体系以及用其加氢甲酰化的方法。
- [0029] 目前存在与用于进行加氢甲酰化的氢化钴羰基络合物的膦改性有关的问题。特别地,膦改性可限制用于促进再循环的催化剂的挥发性。此外,在高合成气压力下,常规膦可容易被一氧化碳置换。正因为如此,目前改变氢化钴羰基化合物的催化性质和其它性能特征是相对困难的,特别是在其中膦配体通常容易被置换的升高的CO分压下。
- [0030] 本发明的公开内容提供三氟膦改性的第9族金属络合物,其可在加氢甲酰化反应条件下有效转化成活性加氢甲酰化催化剂。有利地,该活性加氢甲酰化催化剂可保持显著的挥发性以促进其再循环,并提供与常规膦改性的氢化钴羰基化合物不同的产物分布。虽然不希望受理论束缚,但认为这些有利性质来自于在活性加氢甲酰化催化剂中保留至少一个三氟膦配体。特别地,根据本文公开内容产生的活性加氢甲酰化催化剂可将烯属烃转化成支化度比通常用常规膦改性的加氢甲酰化催化剂可获得的支化度更高的加氢甲酰化反应产物。此外,本文公开的活性加氢甲酰化催化剂可以避免通常在未改性的氢化钴羰基络合物的情况下发生的钴镀覆的不利影响,这可以促进相对简单的催化剂再循环过程。随着钴镀覆的发生率降低,与未改性的氢化钴羰基络合物相比可以实现显著更少的装置停机时间。
- [0031] 有利地,本文公开的活性加氢甲酰化催化剂可以在加氢甲酰化反应条件下由容易制备的三氟膦改性的二聚的第9族金属络合物原位形成,特别是在约1,000psi或更高的高合成气压力下。由于钴中心与三氟膦配体之间的强键合,据信三氟膦配体保留在活性加氢甲酰化催化剂中以提供特别有利的性质,如对直链和支链烯烃进料两者的耐受性和对钴镀覆的低倾向。进一步有利地,本文公开的二聚的第9族金属络合物是液体,并且可以在与加氢甲酰化反应中用于液体氢化钴羰基络合物的条件类似的条件下使用。关于二聚的第9族金属络合物和由其形成的活性加氢甲酰化催化剂的更具体公开内容如下。
- [0032] 使用三氟膦改性的加氢甲酰化催化剂,也可以实现其它工艺优点。如美国专利申请公开U.S. 2005/0119508中所述,钴闪蒸工艺需要在汽提反应器中气相回收挥发性羰基钴(例如 $\text{HCo}(\text{CO})_4/\text{Co}_2(\text{CO})_8$)之后使用辅助的钴回收。部分地,由于 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 倾向于分解成钴金属和挥发性较低的含钴化合物,因此氧化性的水性回收是必要的。钴对三氟膦的高结合亲和力以及含三氟膦的钴化合物的增强的稳定性使得能够任选地使用汽提反应器以在本文公开内容中从粗加氢甲酰化产物流中除去钴。因此,可使用相对于 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 具有提高效率的汽提反应器,回收三氟膦改性的钴加氢甲酰化催化剂。

[0033] 定义

[0034] 相对于所指的数值,本文的详细描述和权利要求书中的所有数值用“约”或“大约”修饰,并且考虑了本领域普通技术人员预期的实验误差和变化。除非另有说明,室温为约23℃。

[0035] 如在本发明公开内容和权利要求书中所使用的单数形式“一”、“一个”和“该”包括复数形式,除非上下文另有明确规定。

[0036] 为了本发明公开内容的目的,使用周期表族的新编号方案。在所述编号方案中,族(列)从左到右从1到18顺序编号,不包括f区元素(镧系元素和锕系元素)。在该方案下,Co、Rh、Ir和Mt是第9族过渡金属。

[0037] 术语“基团”、“自由基”和“取代基”在本文中可互换使用。

[0038] 除非另有说明,提及基团而没有指定其特定异构体(例如丁基)明确地公开了所有异构体(例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和环丁基)。

[0039] 术语“烃”是指具有与碳键合的氢的一类化合物,并且包括饱和烃化合物、不饱和烃化合物和烃化合物的混合物(饱和和/或不饱和),包括具有不同碳原子数的烃化合物的混合物。术语“C_n”是指每分子或基团具有n个碳原子的烃或烷基,其中n是正整数。此类烃化合物可以是直链、支链、环状、无环、饱和、不饱和、脂族或芳族中的一种或多种。如本文所用的环状烃可称为“碳环”,其包括饱和、不饱和和部分不饱和的碳环化合物,以及芳族碳环化合物。术语“杂环”是指含有至少一个环杂原子的碳环。

[0040] 术语“烷基自由基”,“烷基基团”或“烷基”可以互换使用,并且定义为表示仅由氢和碳原子组成的基团,并且当从母体化合物中除去时带有至少一个未填充的化合价位置。烷基可以是饱和或不饱和的、直链或支链的、环状或非环状的、芳族或非芳族的。优选的烷基包括可以是直链或支链的C₁-C₁₀₀基团。此类基团的实例包括但不限于烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异-戊基(异戊基)、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。术语“具有1至约100个碳原子的烷基”是指选自直链、环状或支链C₁-C₁₀₀烷基中的部分。

[0041] 术语“任选取代的”是指基团可以是未取代的或取代的。例如,术语“任选取代的烷基”是指用杂原子或杂原子官能团置换烷基中的至少一个氢原子或碳原子。除非另有说明,否则本文中的任何烷基可以任选地被取代。

[0042] 术语“直链”或“直链烃”是指具有连续碳链而没有侧链支化的烃或烷基。

[0043] 术语“支链”或“支链烃”是指具有直链碳链或碳环的烃或烷基,其中烷基侧链从直链碳链或碳环延伸。

[0044] 术语“饱和的”或“饱和烃”是指其中所有碳原子与四个其它原子键合的烃或烷基,除了未填充的化合价位置存在于烷基中的碳上。

[0045] 术语“不饱和的”或“不饱和烃”是指其中一个或多个碳原子与少于四个其它原子键合的烃或烷基,不包括存在的碳上的开放化合价位置。也就是说,术语“不饱和”是指带有一个或多个双键和/或三键的烃或烷基,其中双键和/或三键在两个碳原子之间和/或在碳原子和杂原子之间。

[0046] 术语“烷基自由基”和“烷基”在本发明公开内容当中可互换使用,并且是指不具有不饱和碳-碳键的烷基,并且其可以任选地被取代。烷基可为直链、支链、环状或它们的组

合。“烷基自由基”被定义为可以是直链、支链或环状的 C_1-C_{100} 烷基。此类基团的实例可包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。取代的烷基是其中烷基的至少一个氢原子已被至少一个非氢基团取代的基团,该非氢基团是例如烃基、杂原子或含杂原子的基团,例如卤素(例如Br、Cl、F或I)或至少一个官能团例如 $-NR^*_2$ 、 $-OR^*$ 、 $-SeR^*$ 、 $-TeR^*$ 、 $-PR^*_2$ 、 $-AsR^*_2$ 、 $-SbR^*_2$ 、 $-SR^*$ 、 $-BR^*_2$ 、 $-SiR^*$ 、 $-SiR^*_3$ 、 $-GeR^*$ 、 $-GeR^*_3$ 、 $-SnR^*$ 、 $-SnR^*_3$ 、 $-PbR^*_3$ 等,其中每个 R^* 独立地为烃基或卤代烃基,并且两个或更多个 R^* 可以连接在一起以形成取代或未取代的饱和烃基,部分不饱和或芳族环状或多环结构,或其中至少一个杂原子已插入烃基环内。

[0047] 术语“支链烷基”是指含有叔碳或季碳的烷基(叔碳是与三个其它碳原子键合的碳原子,季碳是与四个其它碳原子键合的碳原子)。例如,3,5,5三甲基己基苯基是具有三个甲基支链(因此,一个叔碳和一个季碳)的烷基(己基),因此是与苯基结合的支链烷基。

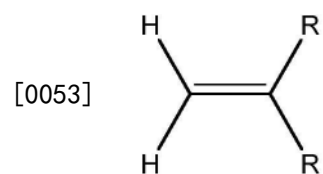
[0048] 术语“环烷基”或“环烷基基团”可互换地指其中碳原子形成一个或多个环结构的饱和烃基。术语“环烯基”或“环烯基基团”可互换地指在环中包含碳-碳双键的环状烃基基团。

[0049] 术语“烯烃(alkene)”和“烯炔(olefin)”在本文中同义使用。类似地,术语“烯属(alkenic)”和“烯属(olefinic)”在本文中同义使用。除非另有说明,否则这些术语涵盖所有可能的几何异构体。术语“烯基”是指具有碳-碳双键的烃基。烯基可以是直链、支链或环状的,并且含有一个或多个碳-碳双键。烯基可以是任选取代的。烯基的实例可包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、1,4-丁二烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基等。

[0050] 术语“芳基烯基”是指其中氢原子已被烯基或取代的烯基取代的芳基。例如,苯乙烯基茚基是被芳基烯基(苯乙烯基团)取代的茚。

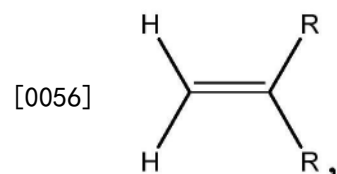
[0051] 烯炔中的碳-碳双键可以是各种结构或几何异构体形式,其可以包括乙烯叉基、乙烯基、二取代的亚乙烯基和三取代的亚乙烯基。

[0052] 术语“乙烯基”(也称为“乙烯基烯炔”)是指由下式表示的烯炔:



[0054] 其中R是烃基,优选饱和烃基,例如烷基。

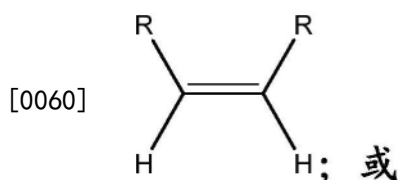
[0055] 术语“乙烯叉基”(也称为“乙烯叉基烯炔”)是指由下式表示的烯炔:



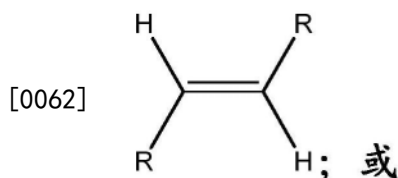
[0057] 其中每个R是独立选择的烃基,优选饱和烃基,例如烷基。乙烯叉基是1,1-二取代的亚乙烯基基团。

[0058] 术语“二取代的亚乙烯基”(也称为“二取代的乙烯叉基烯炔”)是指

[0059] (i) 由下式表示的烯炔



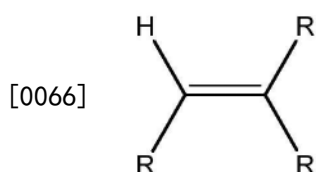
[0061] (ii) 由下式表示的烯烃



[0063] (iii) 其任何比例的混合物,

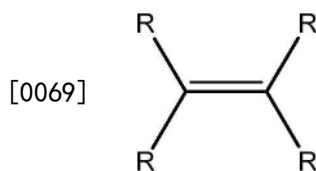
[0064] 其中每个R独立地为烃基,优选饱和烃基,例如烷基。术语“二取代的亚乙烯基”不包括术语“乙烯叉基”。即,二取代的亚乙烯基仅表示1,2-二取代的亚乙烯基并且不包括乙烯叉基。

[0065] 术语“三取代亚乙烯基”(也称为“三取代烯烃”)是指由下式表示的烯烃:



[0067] 其中每个R独立地为烃基,优选饱和烃基,例如烷基。或者,相邻碳原子上的两个R基团可以一起形成非芳族环结构,第三个R基团保留为侧链烃基。

[0068] 术语“四取代烯烃”是指由下式表示的烯烃:



[0070] 其中每个R独立地为烃基,优选饱和烃基,例如烷基。或者,相邻碳原子上的两个R基团可一起形成非芳族环结构。

[0071] 术语“ α -烯烃”是指在其结构中具有末端碳-碳双键的烯烃($R''HC=CH_2$, 其中 R'' 是氢或烃基,优选 R'' 是烷基)。 α -烯烃的非限制性实例包括例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、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、1-二十一碳烯、1-二十二碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、1-二十九碳烯、1-三十碳烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-壬烯、3,5,5-三甲基-1-己烯、乙烯基环己烷和乙烯基降冰片烷。在本发明的公开内容中,这些 α -烯烃中的任一种可以经历加氢甲酰化。

[0072] 在本发明的公开内容中,乙烯应被视为是 α -烯烃。

[0073] “聚合物”具有两个或更多个相同或不同的单体单元。“均聚物”是具有相同单体单元的聚合物。“共聚物”是具有两个或更多个彼此不同的单体单元的聚合物。低聚物通常是具有2至100个单体单元的聚合物(均聚物或共聚物)。指代单体单元所使用的“不同”表示单

体单元彼此相差至少一个原子或者是异构不同的。

[0074] 加氢甲酰化催化剂

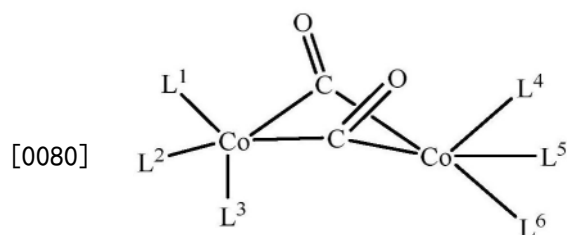
[0075] 可以由包含 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 PF_3 的反应产物的催化剂前体(也称为预催化剂)形成本发明公开内容的活性加氢甲酰化催化剂,所述催化剂前体优选为具有式1的化合物:

[0076] $\text{M}_2(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$

[0077] 式1

[0078] 其中每个M是第9族金属(例如Co或Rh),m是1、2、3、4、5、6或7,n是1、2、3、4、5、6或7,并且m和n的总和是8。优选地,M是钴。优选地,m为2或更大。特别地,m可以是2、3、4、5、6或7,并且n可以是1、2、3、4、5或6。更优选地,m和n均为4。任何单一二聚的第9族金属络合物或二聚的第9族金属络合物的混合物可存在于本文公开的组合物中,其中二聚的第9族金属络合物可通过一氧化碳配体桥连或含有直接的金属-金属键。

[0079] 本文公开的某些二聚的第9族金属络合物据信除了其它非桥连配体之外,还含有一个或多个桥连一氧化碳基团(配体)。特别地,据信本发明公开内容的桥连的二聚的第9族金属络合物包含两个桥连一氧化碳基团,每个在第一金属中心和第二金属中心之间,优选在第一钴中心和第二钴中心之间。在一个特定实例中,本发明的二聚的第9族金属络合物可具有由式2表示的结构:



式 2

[0081] 其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 独立地是CO或 PF_3 ,条件是 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个是CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是CO,并且 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是 PF_3 。优选地, L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ,并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^6 是CO。由式2定义的具体的二聚的第9族金属络合物可包括:

[0082] a) L^1 - L^6 中的至少一个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0083] b) L^1 - L^6 中的至少两个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0084] c) L^1 - L^6 中的至少三个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0085] d) L^1 - L^6 中的至少四个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0086] e) L^1 - L^6 中的五个是CO,并且 L^1 - L^6 中的一个为 PF_3 ;

[0087] f) L^1 、 L^2 和 L^3 中的一个为CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0088] g) L^1 、 L^2 和 L^3 中的两个为CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至

少一个是 PF_3 ;

[0089] h) L^1 、 L^2 和 L^3 中的三个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0090] i) L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个是CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0091] j) L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少两个是CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

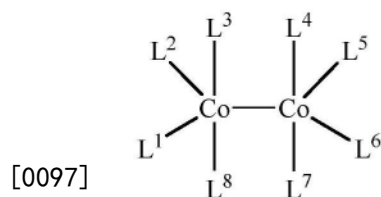
[0092] k) L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少两个是CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少两个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;

[0093] l) L^1 、 L^2 和 L^3 中的每一个是CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是CO,并且不是CO的任何一个 L^4 - L^6 是 PF_3 ,条件是 L^4 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ;和

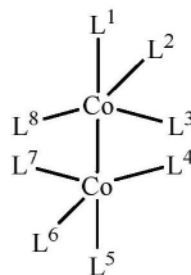
[0094] m) L^1 、 L^2 和 L^3 中的每一个是CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的两个是CO,并且 L^4 - L^6 中的一个为 PF_3 。

[0095] 由式2表示的化合物可以是围绕每个钴中心的稠合四方金字塔几何形状。在由式2表示的二聚的第9族金属络合物中,任何CO基团和任何 PF_3 基团可以位于轴向位置和/或位于赤道位置,其可以在异构位置之间快速波动,例如对于其它羰基钴络合物在Carpenter, A.E.等人(2013) “[1,1- $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CNAr}^{\text{Mes}2})_2$]: A Structural Mimic of the Elusive D_{2d} Isomer of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ”, Chem. Eur. J., 第19卷,第10452-10457页中所描述的。

[0096] 在另一个具体实例中,本发明公开内容的二聚的第9族金属络合物可包含一个或多个由下式3A和3B表示的金属桥连结构,



式 3A



式 3B

[0098] 其中, L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 和 L^8 独立地为CO或 PF_3 ,和 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 ,并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^8 是CO。这些第9族金属络合物的特征可在于围绕钴中心的三角双锥或扭曲的三角双锥几何形状。在由式3A和3B表示的二聚的第9族金属络合物中,任何CO基团和任何 PF_3 基团可以位于轴向位置和/或位于赤道位置。由式3A和3B定义的具体的二聚的第9族金属络合物可包括:

[0099] a) L^1 - L^8 中的至少一个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0100] b) L^1 - L^8 中的至少两个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0101] c) L^1 - L^8 中的至少三个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0102] d) L^1 - L^8 中的至少四个是CO,并且不是CO的任何一个 L^1 - L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0103] e) L^1-L^8 中的至少五个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0104] f) L^1-L^8 中的至少六个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0105] g) L^1-L^8 中的七个是C0,并且不是C0的一个 L^1-L^8 是 PF_3 ;

[0106] h) L^1-L^3 和 L^8 中的一个C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0107] i) L^1-L^3 和 L^8 中的两个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0108] j) L^1-L^3 和 L^8 中的三个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0109] k) L^1-L^3 和 L^8 是C0,并且不是C0的任何一个 L^4-L^7 是 PF_3 ,条件是 L^4-L^7 中的至少一个是 PF_3 ;

[0110] l) L^1, L^2, L^3 和 L^8 中的至少一个是C0, L^4-L^7 中的至少一个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0111] m) L^1, L^2, L^3 和 L^8 中的至少两个是C0, L^4-L^7 中的至少一个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0112] n) L^1, L^2, L^3 和 L^8 中的至少两个是C0, L^4-L^7 中的至少两个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0113] o) L^1, L^2, L^3 和 L^8 中的至少三个是C0, L^4-L^7 中的至少一个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0114] p) L^1, L^2, L^3 和 L^8 中的至少三个是C0, L^4-L^7 中的至少两个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0115] q) L^1, L^2, L^3 和 L^8 中的至少三个是C0, L^4-L^7 中的至少三个是C0,并且不是C0的任何一个 L^1-L^8 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0116] r) L^1, L^2, L^3 和 L^8 各自为C0, L^4-L^7 中的至少一个是C0,并且不是C0的任何一个 L^4-L^7 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;

[0117] s) L^1, L^2, L^3 和 L^8 各自为C0, L^4-L^7 中的至少两个是C0,并且不是C0的任何一个 L^4-L^7 是 PF_3 ,条件是 L^1-L^8 中的至少一个是 PF_3 ;和

[0118] t) L^1, L^2, L^3 和 L^8 各自为C0, L^4-L^7 中的三个是C0,并且 L^4-L^7 之一是 PF_3 。

[0119] 再次参考式1、2、3A和3B,适用于变量m和n的组合包括以下m、n对:7,1;6,2;5,3;4,4;3,5;2,6;和7,1。在适用于式1和2的具体实例中,m和n各自为4,在这种情况下, L^1, L^2 和 L^3 中的两个可以是 PF_3 ,并且 L^1, L^2 和 L^3 中的一个可以是C0,并且 L^4, L^5 和 L^6 中的两个可以是 PF_3 ,并且 L^4, L^5 和 L^6 中的一个可以是C0。

[0120] 本发明还涉及一种催化剂体系,其包含氢气与一种或多种由1、2、3A和3B表示的化合物及其本文所述的任何变体的反应产物。优选地,催化剂体系包含氢气和具有式 $M_2(CO)_m(PF_3)_n$ 的化合物的反应产物,其中M是第9族金属(优选M是Co),m是1、2、3、4、5、6或7,n是1、2、3、4、5、6或7,并且m和n的总和是8。氢气可以作为氢气气体、作为合成气或提供氢气以与预催化剂化合物反应的任何其它氢源提供给催化剂体系。

[0121] 通常以其中为每个预催化剂分子提供至少1当量氢气的比例混合氢气和预催化剂化合物。优选地,使用大量过量的氢气(即,10、100、1000、10,000、100,000、100,000,000当量)。

[0122] 优选地,在加氢甲酰化反应条件下,将本发明公开内容的二聚的第9族金属络合物转化成活性催化物质(活性加氢甲酰化催化剂)并促进烯烃进料转化成加氢甲酰化反应产物。活性催化物质可以代表二聚的第9族金属络合物和氢气(例如来自合成气)的反应产物。虽然不希望受理论束缚,但据信在加氢甲酰化反应条件下形成的活性催化物质可由式4表示:



[0124] 式4

[0125] 其中M是第9族金属, m' 是1、2或3, n' 是1、2或3,并且 m' 和 n' 的总和是4。优选地,M是钴。优选地, m' 为1或更大。特别地, m' 是1或2和/或 n' 是1或2。更优选地, m' 和 n' 均为2。

[0126] 适用于式4中的变量 m' 和 n' 的组合包括以下 m' 、 n' 对:3,1;2,2;和1,3。一氧化碳和 PF_3 基团可以在围绕金属中心的任何可利用的轴向或赤道位置处。

[0127] 本发明公开内容的二聚的第9族金属络合物是用于(任选地在加氢甲酰化反应条件下原位)形成如本文所述的催化剂体系的有效预催化剂,其中相对于在相同加氢甲酰化反应条件下氢气加 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的钴催化剂体系,所述催化剂体系在小于1,500psig (10MPa),例如小于1,000psig (6.9MPa)的CO分压下表现出改进的稳定性(例如不分解)。或者,催化剂体系在80℃或更高(例如100℃或更高)的温度下是稳定的。或者,催化剂体系在100℃或更高(例如120℃或更高)的温度和小于1,500psig (10MPa),例如小于1,000psig (6.9MPa)的CO分压下是稳定的(例如不分解)。“不分解”是指催化剂体系中的金属化合物,如钴化合物,在加氢甲酰化反应期间不提供显著量的第9族金属(如钴)沉淀物(“金属镀层”),如通过过滤产物可分离的颗粒(例如第9族金属(如钴)颗粒)所示。优选地,当在相同的加氢甲酰化反应条件下测试时,与基本上由 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 和氢气的反应产物组成的催化剂体系(下文称为“参比催化剂体系”)每克产生的相比,本文所述的催化剂体系每克没有产生具有更多的第9族金属(例如钴)沉淀物的加氢甲酰化反应产物。优选地,当在相同的加氢甲酰化反应条件下测试时,所述催化剂体系每克产生比参比催化剂体系(如上定义)更少(如少10%、或20%或更少、或50%或更少70%、或80%或更少90%、或95%或更少99%)的第9族金属(如钴)沉淀物。为避免疑义,反应物进料比被视为是反应条件的一部分。

[0128] 优选地,本文形成的催化剂体系在10℃或更高(例如20℃或更高,例如30℃或更高)的温度下是液体。优选地,本文形成的催化剂体系在6.9MPa或更高,或者10MPa或更高的CO分压下是液体。优选地,本文形成的催化剂体系在100℃或更高(例如110℃或更高,例如120℃或更高)的温度和6.9MPa或更高,或者10MPa或更高的CO分压下为液体。

[0129] 优选地,本文所述的催化剂体系在小于10MPa的CO分压下不分解。

[0130] 优选地,本文所述的催化剂体系在80℃或更高的温度和小于10MPa的CO分压下是稳定的。

[0131] 优选地,本文所述的催化剂体系在10℃或更高的温度下和任选地在6.9MPa或更高的CO分压下是液体。

[0132] 如上所述,本发明公开内容的二聚的第9族金属络合物是在加氢甲酰化反应条件

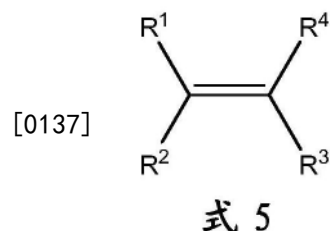
下原位形成活性催化物质的有效预催化剂。如本文所用的术语“加氢甲酰化”是指将醛部分引入烯属烃并随后将醛部分还原为伯醇部分的组合方法。为了区分本文的两种工艺操作,最初产生的非还原(醛)反应产物在本发明的公开内容中可称为“加氢甲酰化反应产物”,并且还原(醇)反应产物在本文中可称为“还原的加氢甲酰化反应产物”。

[0133] 因此,本发明公开内容的加氢甲酰化方法可包括在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与合成气和包含 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 PF_3 的反应产物的预催化剂接触。在更具体的实例中, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 PF_3 的反应产物可以具有由式1、式2或式3a/3b表示的结构,其中与这些式相关的变量如上所述。因此,在更具体的实例中,以原位催化剂产生为特征的本发明公开内容的加氢甲酰化方法可包含使烯属烃与合成气和包含具有式1的化合物的预催化剂接触,其中M、m和n如上文所定义,并且在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物。

[0134] 在本发明公开内容中有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件可包括至少约1,000psig (6.9MPa) 或至少约1,500psig (10MPa) 的组成的氢气和一氧化碳分压,优选所述条件包括至少约1,000psig (6.9MPa) 或至少约1,500psig (10MPa) 的合成气分压。加氢甲酰化方法可以进一步包括在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下形成包含具有式4的化合物的活性加氢甲酰化催化剂,其中M、m'和n'如上对于式4所定义。

[0135] 或者,本发明的加氢甲酰化方法可包括在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,形成具有式4的活性加氢甲酰化催化剂,其中变量如上所定义。

[0136] 可根据本文公开内容进行加氢甲酰化的合适烯属烃由下式5表示。



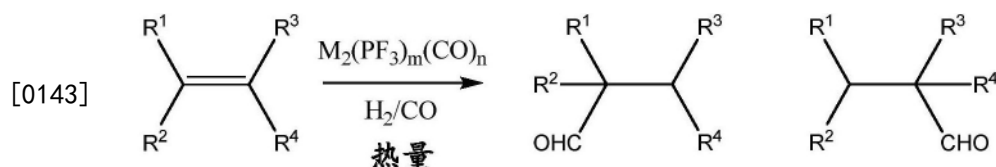
[0138] 在式5中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以独立地选自氢或可以任选取代的 C_1 - C_{30} 直链或支链烷基。

[0139] 合适的烯属烃可以是 α -烯烃或内烯属烃,它们都可以是直链或支链的。此外,合适的烯属烃可具有一个或多个碳-碳双键。可经历根据本文公开的加氢甲酰化的一种合适类型的烯烃进料可包含各种烯属烃异构体(如一种或多种丙烯低聚物)的混合物。更具体地,此类烯烃进料可代表包含 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任何组合中两种或更多种的混合物。

[0140] 可根据本文公开内容进行加氢甲酰化的 α -烯烃的非限制性实例包括例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、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、1-二十一碳烯、1-二十二碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、1-二十九碳烯、1-三十碳烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-壬烯、3,5,5-三甲基-1-己烯、乙烯基环己烷、乙烯基降冰片烯或其任何组合。包含这些 α -烯烃中的任一种或其任何组合(如其低聚物)的聚 α -烯烃也可含有可经历根据本文公开内容的加氢甲酰化的双键。

[0141] 合适的烯烃原料还可以包括低级烯烃(例如 C_2 - C_{30} , 例如 C_3 - C_{12}), 例如丙烯的低聚反应产物, 其中可以存在多种支化烯烃产物。例如, 合适的烯烃进料可包含 C_2 、 C_3 或 C_4 烯烃低聚物中的一种或多种。术语“低聚物”是指具有2至100个(例如2至20个, 例如3至10个)重复单体单元的分子。示意性低聚物包括二聚体、三聚体、四聚体、五聚体和六聚体及其混合物。特别地, C_2 - C_{20} 烯烃, 如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、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、1-二十碳烯的低聚物(通常含有2至12个单体单元, 如3、4、5或6个单体单元的低聚物)在本文中是有用的。适用于本文公开内容的市售烯烃进料是由ExxonMobil Chemical Company(休斯敦, 德克萨斯)以名称Tetramer KTM出售的包含高度支化的高级烯烃的组合物, 其包含高浓度的异构 C_{12} 烯烃。

[0142] 可以根据下面的方案1, 使烯属烃与本发明公开内容的预催化剂接触, 其中可以形成支链或非支链的醛, 这取决于引入羰基所实现的区域选择性。烯属烃中已经存在的支化可以在加氢甲酰化方法中保留。



[0144] 方案1

[0145] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是H或烃基, M是第9族金属, m是1、2、3、4、5、6或7, 并且n是1、2、3、4、5、6或7。

[0146] 本文公开的用于进行加氢甲酰化的预催化剂的有效量可以为约150 μ mol预催化剂/mol烯烃进料至约8,000 μ mol预催化剂/mol烯烃进料, 或约100ppm金属至约5,000ppm金属(其中ppm定义为mg金属/kg烯烃进料, 优选其中金属是钴)。负载量可取决于基质的复杂性。例如, 较低的负载量可用于较轻的 α -烯烃, 而更具挑战性的基质可采用较高的催化剂负载量。在一个或多个实施方案中, 预催化剂负载量可为约2,400 μ mol预催化剂/mol烯烃进料或约1,500ppm。在有效促进加氢甲酰化的条件下, 预催化剂可以转化成带有至少一个 PF_3 配体的活性加氢甲酰化催化剂。然后原位产生的活性加氢甲酰化催化剂可以促进烯属烃向加氢甲酰化反应产物的转化。将烯属烃有效转化成加氢甲酰化反应产物的条件可包含至少约1,000psig(约7MPa)或至少约1,500psig(约10MPa)的合成气压力。合适的范围包括从约1,000psig($\sim$ 7MPa)至约2,000psig($\sim$ 13.8MPa)、从约1,250psig($\sim$ 8.6MPa)至约1,500psig($\sim$ 10MPa)、从约1,500psig($\sim$ 10MPa)至约1,750psig($\sim$ 12MPa)或从约1,500psig($\sim$ 10MPa)至约2,000psig($\sim$ 13.8MPa)。有效转化烯属烃的条件可进一步包括约100 $^{\circ}C$ 至约200 $^{\circ}C$ 的温度, 其包括约125 $^{\circ}C$ 至约175 $^{\circ}C$ 、约125 $^{\circ}C$ 至约200 $^{\circ}C$ 和约100 $^{\circ}C$ 至约175 $^{\circ}C$ 。在一个示例性实施方案中, 可以使用约150 $^{\circ}C$ 的温度来形成活性加氢甲酰化催化剂并进行加氢甲酰化。在这些条件下的反应时间可以为约0.5小时至约96小时。任选地, 可以将另外的 PF_3 引入反应器中以控制与活性加氢甲酰化催化剂结合的 PF_3 配体的数目。间歇式和连续反应条件均可用于产生根据本文公开内容的加氢甲酰化反应产物。对于连续反应条件, 可以使用连续搅拌釜反应器、活塞流反应器或环管反应器中的任何一种。当进行根据本文公开内容的加氢甲酰化反应时, 溶剂或稀释剂不是必需的。当使用时, 合适的溶剂或稀释剂可包括但不限于

于烷烃溶剂、极性质子溶剂、极性非质子溶剂、氯化溶剂和芳族溶剂。在一个特定实例中,可添加至多约10重量%的水以控制在加氢甲酰化反应条件下的副产物形成。不受理论或机制的束缚,水可能阻碍醛醇缩合物和其他重质反应产物的形成。

[0147] 根据本文公开内容形成的加氢甲酰化反应产物的多样性和复杂性可取决于形成其的烯属烃的多样性和复杂性。取决于引入羰基的区域异构位置,加氢甲酰化反应产物可以是直链或支链的。当经历根据本文公开内容的加氢甲酰化时,可以保留烯烃中已经存在的任何支化。因此,在任何实施方案中,加氢甲酰化反应产物可包含尺寸、支化和醛位置(即,在碳主链的末端或非末端位置处)不同的异构体混合物。基于它们的相对形成速率,本发明公开内容的加氢甲酰化反应产物可包含每一醛分子显示出平均约1.2个支链至每一醛分子约2个支链的醛的混合物,如果在加氢甲酰化之前烯烃中存在额外支链和/或在加氢甲酰化期间引入额外支链,那么可超出所述支链。

[0148] 烯烃原料向加氢甲酰化反应产物的转化选择性可取决于烯烃原料的复杂性。有利地,当与其它膦改性的钴络合物相比时,本文公开的预催化剂可促进 α -烯烃的加氢甲酰化,且对支链醛具有高选择性。例如,直链醛与支链醛的比率可以小于或等于约2,例如从约0.9至约2,尽管可以获得低于0.9的比率。另外,本文公开的预催化剂可以比其它膦改性的钴络合物在更高的转化率下将 α -烯烃转化成产物。例如,可以将包含 α -烯烃的烯烃进料转化成包含约85mol%至约99mol%,优选约90mol%至约95mol%醛分子的加氢甲酰化反应产物。相反,使用未改性的钴络合物(即, $\text{Co}(\text{CO})_8$)生成的加氢甲酰化反应产物可以产生较低百分比的醛和较高量的醇和/或石蜡烃副产物。

[0149] 在更复杂的烯烃进料中,例如,在包含各种直链和支链烯烃异构体的烯烃进料中,烯烃进料转化成醛、醇和 C_{n+1} 石蜡烃(其中n是每个烯烃分子的平均碳数)的转化率可以更低,例如约15mol%至约25mol%。考虑到膦改性的配体通常在这些类型的复杂进料上显示出差的性能,这种转化率是令人惊讶和显著的。在本文公开内容的任何实施方案中可以根据以下等式计算转化率百分比:

$$[0150] \quad \% \text{转化率} = \frac{\text{醛} + \text{醇} + \text{C}_{n+1} \text{石蜡烃}}{\text{醛} + \text{醇} + \text{C}_{n+1} \text{石蜡烃} + \text{烯烃进料}} \times 100$$

[0151] 在工业应用中,可能需要回收加氢甲酰化催化剂用于再循环和再利用,这可能需要将加氢甲酰化催化剂与加氢甲酰化反应产物分离。尽管常规膦配体阻碍催化剂挥发且使催化剂再循环更困难(例如通过利用具有多相萃取或其它昂贵方法的复杂催化剂再循环回路),但本文所公开的预催化剂提供了获得经膦改性的活性加氢甲酰化催化剂的途径,并且保持适用于气相催化剂回收。因此,本文所公开的方法可以进一步包含回收加氢甲酰化催化剂或其废料形式(如通常用 CO 、合成气、氢气或氮气作为汽提气体,通过气相回收),并将回收的催化剂输送到上游位置以再使用。汽提气体通常在汽提气体中夹带第9族金属化合物(例如挥发性族化合物,例如挥发性钴化合物),使得金属化合物可以被除去(例如通过从顶部取出)。

[0152] 任选地,通过使加氢甲酰化反应产物经受还原条件,例如通过醛羰基的催化氢化,加氢甲酰化反应产物可以进一步转化成还原的加氢甲酰化反应产物。因此,本发明的一些加氢甲酰化方法可包括提供包含烯属烃的烯烃进料,在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下使烯烃与包含具有式 $\text{M}_2(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$ (其中M、m和n如上文先前所阐述)

的化合物的预催化剂接触,和还原加氢甲酰化反应产物以产生还原的加氢甲酰化反应产物。在许多情况下,还原可以通过催化氢化进行。合适的氢化催化剂和氢化条件是本领域普通技术人员熟悉的。在下文中提供示例性氢化条件和催化剂。

[0153] 还原可包括将加氢甲酰化反应产物暴露于氢气和氢化催化剂下(即,使用包含Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir或Pt的催化剂的催化氢化条件,所述催化剂优选负载在无机基质上,氢气分压为例如约5MPa至约20MPa,反应温度高达约180℃)。或者,可以使用氢化物还原剂,如硼氢化钠进行还原。催化氢化可以除去加氢甲酰化反应产物中存在的任何残留的碳-碳不饱和度,以及将至少一部分醛基还原成伯醇。单独进行或与催化氢化组合进行的氢化物还原可以完成醛部分变成还原的加氢甲酰化反应产物中伯醇部分的还原。在例举的方法配置中,还原可包含使加氢甲酰化反应产物暴露于催化氢化下,接着进行硼氢化钠还原以产生还原的加氢甲酰化反应产物。

[0154] 还原的加氢甲酰化反应产物的多样性和复杂性可取决于在其上进行还原的加氢甲酰化反应产物的多样性和复杂性。因此,在任何实施方案中,还原的加氢甲酰化反应产物可包含尺寸、支化和醇位置(即,在碳主链的末端或非末端位置)不同的异构体的混合物。如本文所用的术语“碳主链”是指产生烃分子的连续链的最长系列的共价键合的碳原子。任选地,可以例如通过蒸馏,将还原的加氢甲酰化反应产物进一步加工,以分离特别期望的馏分,例如C₁₃醇。作为非限制性实例,由复杂烯烃进料的加氢甲酰化和随后还原所产生的还原加氢甲酰化反应产物在洗涤剂的制造中可能是特别有价值的。

[0155] 尽管当与未改性的氢化钴羰基络合物相比时,本文公开的三氟膦改性的钴络合物可显示出较低的转化效率,但预测使用本发明公开内容的三氟膦改性的钴络合物避免了钴镀覆会抵消这种降低的效率。

[0156] 本发明的公开内容涉及以下非限制性实施方案。

[0157] A. 包含三氟膦改性的金属羰基化合物的组合物。所述组合物包含:具有下式的化合物:

[0158] $M_2(CO)_m(PF_3)_n$;

[0159] 其中M是第9族金属,m和n独立地是1、2、3、4、5、6或7,并且m和n的总和是8。

[0160] B. 加氢甲酰化方法。该方法包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与合成气与包含Co₂(CO)₈和PF₃的反应产物的预催化剂接触。

[0161] C. 使用预催化剂的加氢甲酰化方法。该方法包含:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,形成具有下式的活性加氢甲酰化催化剂:

[0162] $HCo(CO)_{m'}(PF_3)_{n'}$

[0163] 其中m'和n'是整数,m'和n'的总和是4;和在有效转化烯烃为加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与活性加氢甲酰化催化剂和合成气接触。

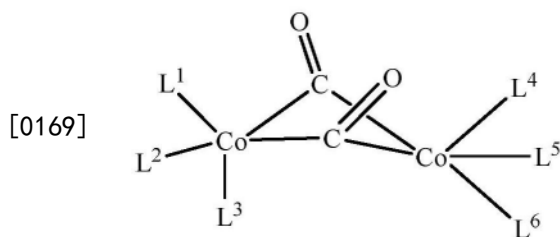
[0164] 实施方案A-C可以具有一个或多个下列要素的任何组合:

[0165] 要素1:其中M是钴。

[0166] 要素2:其中m是2、3、4、5、6或7。

[0167] 要素3:其中该化合物具有各自在第一金属中心和第二金属中心之间的两个桥连一氧化碳基团。

[0168] 要素4:其中该化合物具有由下式表示的结构:

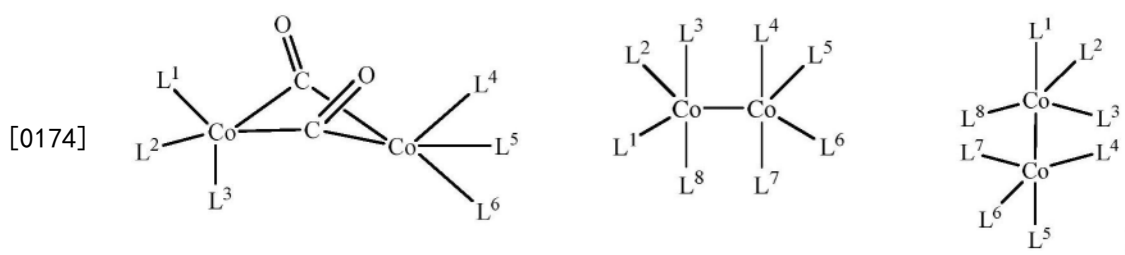


[0170] 其中 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个是CO, L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是CO, 并且不是CO的任何一个 L^1 - L^6 是 PF_3 , 存在至少一个 PF_3 。

[0171] 要素5: 其中m和n各自为4。

[0172] 要素6: L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^7 中的两个是 PF_3 , 并且 L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^7 之一是CO, 且 L^4 、 L^5 、 L^6 和 L^8 中的两个是 PF_3 , 以及 L^4 、 L^5 、 L^6 和 L^8 之一是CO。

[0173] 要素7: 其中该化合物具有由一个或多个下式表示的结构:



[0175] 其中, 如果该化合物是羰基桥连的, 则 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^6 是CO, 和如果该化合物具有钴-钴键, 则 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^8 是CO。

[0176] 要素8: 其中 $Co_2(CO)_8$ 和 PF_3 的反应产物包括具有下式的化合物:

[0177] $Co_2(CO)_m(PF_3)_n$;

[0178] 其中m和n独立地为1、2、3、4、5、6或7, 并且m和n的总和为8。

[0179] 要素9: 其中该方法进一步包括在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下, 由所述反应产物形成包含具有下式化合物的活性加氢甲酰化催化剂:

[0180] $HCo(CO)_{m'}(PF_3)_{n'}$

[0181] 其中 m' 和 n' 独立地为1、2或3, m' 和 n' 的总和为4'。

[0182] 要素10: 其中该方法进一步包括通过氢化该甲酰化反应产物, 将加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

[0183] 要素11: 其中有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包括至少约1, 000psig(6.9MPa)的合成气压力。

[0184] 要素12: 其中 m' 是2或3。

[0185] 要素13: 其中 m' 和 n' 各自为2。

[0186] 要素14: 其中该烯属烃包括 α -烯烃。

[0187] 要素15: 其中加氢甲酰化反应产物的特征在于直链醛与支链醛的比率为约0.9至约2。

[0188] 要素16: 其中该烯属烃包括 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任意组合。

[0189] 要素17: 其中该烯属烃包括一种或多种丙烯低聚物。

[0190] 要素18:其中在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,由预催化剂形成活性加氢甲酰化催化剂,所述预催化剂包含具有下式的化合物:

[0191] $\text{Co}_2(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$;

[0192] 其中m和n独立地为1、2、3、4、5、6或7,并且m和n的总和为8。

[0193] 要素19:其中有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包括至少约1,000psig(6.9MPa)的合成气压力。

[0194] 要素20:其中该方法进一步包括通过氢化该甲酰化反应产物,将加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

[0195] 要素21:其中m'是1、2或3。

[0196] 要素22:其中m'和n'各自为2。

[0197] 要素23:其中该烯属烃包括 α -烯烃。

[0198] 要素24:其中加氢甲酰化反应产物的特征在于直链醛与支链醛的比率为约0.9至约2。

[0199] 要素25:其中该烯属烃包括 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任意组合。

[0200] 要素26:其中该烯属烃包括一种或多种丙烯低聚物。

[0201] 作为非限制性实例,适用于A的示意性组合包括但不限于:1和2;1-3;1和3;1、4和5;1和4-6;1、2和7;2和3;2和4;2、4和5;2和6;2和7;3和4;3-5;3-6;3和7;4和5;和4-6。适用于B的示意性组合包括但不限于9和10;9和11;9和12;9和13;9和14;9和15;9和16;9和17;10和11;10和12;10和13;10和14;10和15;10和16;10和17;11和12;11和13;11和14;11和15;11和16;以及11和17。适用于C的示意性组合包括但不限于18和19;18和20;18和21;18和22;18和23;18和24;18和25;18和26;19和20;19和23;19和24;19和25;19和26;20和23;20和24;20和25;以及20和26。

[0202] 本公开内容还涉及:

[0203] 1.一种组合物,其包含具有下式的化合物:

[0204] $\text{M}_2(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$;

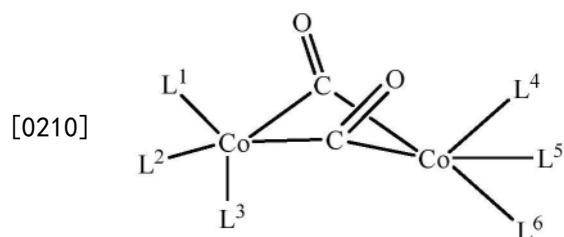
[0205] 其中M是第9族金属,m是1、2、3、4、5、6或7,n是1、2、3、4、5、6或7,并且m和n的总和是8。

[0206] 2.段落1的组合物,其中M是钴。

[0207] 3.段落1或2的组合物,其中m是2、3、4、5、6或7。

[0208] 4.段落1-3中任一项的组合物,其中该化合物具有各自在第一金属中心和第二金属中心之间的两个桥连一氧化碳基团。

[0209] 5.段落1-4中任一项的组合物,其中该化合物由下式表示:



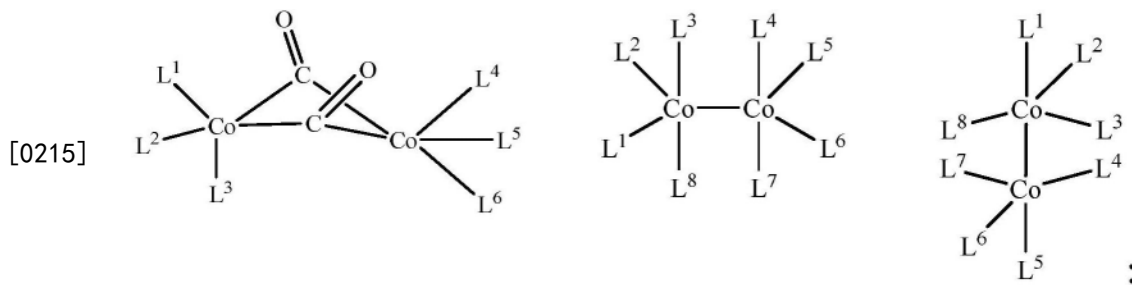
[0211] 其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 独立地为CO或 PF_3 ,条件是 L^1 、 L^2 和 L^3 中的至少一个是CO, L^4 、

L^5 和 L^6 中的至少一个是CO,并且 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 和 L^6 中的至少一个是 PF_3 。

[0212] 6.段落1-4中任一项的组合物,其中m和n各自为4。

[0213] 7.段落5的组合物,其中 L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^7 中的至少两个是 PF_3 ,并且 L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^7 中的至少一个是CO,和 L^4 、 L^5 、 L^6 和 L^8 中的至少两个是 PF_3 ,并且 L^4 、 L^5 、 L^6 和 L^8 中的至少一个是CO。

[0214] 8.段落1的组合物,其中该化合物由下式中的一个或多个表示:



[0216] 其中 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 和 L^8 独立地是CO或 PF_3 ,并且如果该化合物是羰基桥连的,则 L^1 - L^6 中的至少一个是 PF_3 ,不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^6 是CO,和如果该化合物具有钴-钴键,则 L^1 - L^8 中的至少一个是 PF_3 ,并且不是 PF_3 的任何一个 L^1 - L^8 是CO。

[0217] 9.段落1的组合物,其中M是Rh。

[0218] 10.一种催化剂体系,其包含上述段落1至9中任一项的化合物和氢气的反应产物。

[0219] 11.段落10的催化剂体系,其中该催化剂体系在小于10MPa的CO分压下不分解。

[0220] 12.段落10的催化剂体系,其中当在相同的加氢甲酰化反应条件下测试时,与基本上由 $HCo(CO)_4$ 和氢气的反应产物组成的催化剂体系每克产生的相比,所述催化剂体系每克没有产生具有更多的第9族金属沉淀物的加氢甲酰化反应产物。

[0221] 13.段落10的催化剂体系,其中该催化剂体系在80℃或更高的温度和小于10MPa的CO分压下是稳定的。

[0222] 14.段落10的催化剂体系,其中该催化剂体系在10℃或更高的温度下和任选地在6.9MPa或更高的CO分压下是液体。

[0223] 15.一种方法,其包括在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与段落10到14中任一项的催化剂体系接触。

[0224] 16.一种方法,其包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与段落1到9中任一项的组合物、氢气和氧源接触。

[0225] 17.一种方法,其包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与氢源和包含 $Co_2(CO)_8$ 与 PF_3 的反应产物的预催化剂接触。

[0226] 18.一种方法,其包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与氢源、氧源与包含 $Co_2(CO)_8$ 和 PF_3 的反应产物的预催化剂接触。

[0227] 19.段落17或18所述的方法,其中该预催化剂是段落1至14中任一项所述的组合物。

[0228] 20.段落17或18的方法,其进一步包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,由所述反应产物形成包含由式 $HCo(CO)_{m'}(PF_3)_{n'}$ 表示的化合物的活性加氢甲酰化催化剂;其中 m' 是1、2或3, n' 是1、2或3,并且 m' 和 n' 的总和是4。

[0229] 21.段落15到20中任一项的方法,其进一步包括通过氢化加氢甲酰化反应产物,将加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

[0230] 22.段落15-20中任一项的方法,其中有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包括至少约6.9MPa的合并的H和0分压。

[0231] 23.段落15-20中任一项的方法,其中有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包括至少约6.9MPa的合并的H和CO分压。

[0232] 24.段落20至23中任一项的方法,其中 m' 是2或3。

[0233] 25.段落20至23中任一项的方法,其中 m' 和 n' 各自为2。

[0234] 26.段落15-25中任一项的方法,其中该烯烃包括 α -烯烃。

[0235] 27.段落26的方法,其中该加氢甲酰化反应产物具有约0.9至约2的直链醛与支链醛的比率。

[0236] 28.段落15-25中任一项的方法,其中该烯烃包含 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任何组合。

[0237] 29.段落15-17中任一项的方法,其中该烯烃包含一种或多种丙烯低聚物。

[0238] 30.一种方法,包括:在有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件下,形成由下式表示的活性加氢甲酰化催化剂: $\text{HCo}(\text{CO})_{m'}(\text{PF}_3)_{n'}$;其中 m' 是1、2或3, n' 是1、2或3,并且 $m'+n'$ 是4;和在有效转化烯烃为加氢甲酰化反应产物的条件下,使烯属烃与活性加氢甲酰化催化剂和合成气接触。

[0239] 31.段落30的方法,其中在有效地将烯属烃转化成所述加氢甲酰化反应产物的条件下,由预催化剂形成所述活性加氢甲酰化催化剂,所述预催化剂包含由下式表示的化合物:

[0240] $\text{Co}_2(\text{CO})_m(\text{PF}_3)_n$;

[0241] 其中 m 是1、2、3、4、5、6或7, n 是1、2、3、4、5、6或7,并且 m 和 n 的总和是8。

[0242] 32.段落30或段落31的方法,其中有效地将烯属烃转化成加氢甲酰化反应产物的条件包含至少约6.9MPa的合成气压力。

[0243] 33.段落30到32中任一项的方法,其进一步包括:通过氢化加氢甲酰化反应产物,将加氢甲酰化反应产物转化成还原的加氢甲酰化反应产物。

[0244] 34.段落30至33中任一项的方法,其中 m' 是1、2或3。

[0245] 35.段落30至33中任一项的方法,其中 m' 和 n' 各自为2。

[0246] 36.段落30-35中任一项的方法,其中该烯烃包括 α -烯烃。

[0247] 37.段落36的方法,其中该加氢甲酰化反应产物具有约0.9至约2的直链醛与支链醛的比率。

[0248] 38.段落30-35中任一项的方法,其中该烯烃包含 α -烯烃、乙烯叉基烯烃、乙烯基烯烃、三取代烯烃、四取代烯烃或其任何组合。

[0249] 39.段落30-35中任一项的方法,其中烯烃包含一种或多种丙烯低聚物。

[0250] 40.段落15到39的方法,其进一步包括回收加氢甲酰化催化剂或其废料形式并将回收的催化剂输送到上游位置以再使用。

[0251] 41.段落40的方法,其中通过气相回收来回收所述加氢甲酰化催化剂或其废料形式。

[0252] 42.段落41的方法,其中该气相回收利用CO、合成气、氢气或氮气作为汽提气体。

[0253] 为了便于更好地理解本发明公开内容的实施方案,给出以下优选或代表性实施方

案的实施例。以下实施例决不应被理解为限制或限定本发明公开内容的范围。

实施例

[0254] 除非另有说明,否则使用标准手套箱和Schlenk技术处理材料。在干燥氮气下操作所有潜在空气敏感材料。试剂级起始材料购自商业供应商并按原样使用或根据标准程序纯化。无水溶剂购自商业来源,并遵循干燥和脱气的标准程序储存在活化的 $3\text{\AA}$ 分子筛上。在Bruker 400MHz和500MHz NMR光谱仪上记录NMR数据。相对于 SiMe_4 ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta=0.0\text{ppm}$) 以ppm报告 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 化学位移。相对于 H_3PO_4 在 $\delta=0.0\text{ppm}$ 处报告 ^{31}P NMR化学位移,并且对于三氟乙酸在 $\delta=-76.55\text{ppm}$ 处报告 ^{19}F NMR化学位移。在Bruker Alpha IR仪器上使用单反弹金刚石ATR晶体,记录衰减全反射(ATR)傅里叶变换红外(FTIR)数据。

[0255] 使用配备有监督控制和数据采集能力的高压C-276合金高压釜反应器(250ml)进行加氢甲酰化反应。反应器的内部装有玻璃衬里。在典型的实验中,通过连接到进料储存容器的无空气注入口将烯烃进料(60mL)引入反应器。开始搅拌并使反应器达到指定的工艺温度和比指定的工艺压力(1:1v/v H_2 :CO)低100psig (690kPa)的合成气压力。将反应混合物搅拌10分钟以平衡。然后通过高压釜上的注射口,输送指定催化剂的溶液(20mL)。合成气用于驱动催化剂注入,同时使单元达到指定的工艺压力。在整个反应过程中用合成气保持工艺压力,并通过质量流量控制器计量。在运行结束时,停止供应合成气,并且将该单元减压并用氮气吹扫。一旦冷却,打开反应器并将液体烃产物转移到样品容器中用于离线产物分析。

[0256] 实施例1:预催化剂的制备和表征。将 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (10g, 29.42mmol)溶解在甲苯(50mL)中。将所得溶液转移到配有磁力搅拌棒的玻璃衬里高压釜中。然后将高压釜密封,用 PF_3 (150psig (1MPa) 加压,并使其在 30°C 下反应16小时。此后,将高压釜减压,并将反应混合物转移到圆底烧瓶中,在此将其置于减压($\sim 200\text{m托}$ (26.6Pa))下5小时,以除去残留的溶剂和其他挥发性组分。获得致密的红/棕色液体($\sim 10\text{mL}$)。通过ATR-FTIR光谱,和 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR以及 ^{19}F NMR光谱,表征该反应产物。

[0257] 图1显示了实施例1的反应产物的ATR-FTIR光谱,图2显示了实施例1的反应产物的ATR-FTIR光谱,其叠加在两种可能 $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{PF}_3)_4$ 异构体的模拟IR光谱上。该反应产物的ATR-FTIR光谱在 2085 、 2037 和 1831cm^{-1} 处显示出吸光度。这些峰分别归属于末端和桥连羰基的拉伸。在 839cm^{-1} 处的高强度拉伸归属于P-F拉伸。在 $3,000$ 或 $1,500\text{cm}^{-1}$ 处没有观察到可归因于残留烃溶剂的吸光度。模拟IR光谱(图2)证实实验IR光谱与理论预期的光谱良好相关。使用阿姆斯特丹密度函数(ADF)程序套件,2016.106版本,收集模拟IR光谱。ADF用于进行密度泛函理论计算和IR模拟。对于所有计算,利用没有冻结核的三- ζ Slater-型轨道(TZ2P)ADF基组。通过使用零阶规则近似(ZORA),包括相对论效应。交换和相关函数中的局部密度近似(LDA)是来自Vosko、Wilk和Nussair(VWN)的ADF的实现。广义梯度近似(GGA)采用使用Becke(交换)和Perdew(相关)的ADF的BP86 GGA函数。在具有稳定的能量最小值的几何优化的分子结构上,进行振动频率计算(IR模拟)。用ADFView图形程序,可视化模拟的振动光谱,并将光谱输出为XY文件。

[0258] 图3-5示出了实施例1的反应产物的 ^{19}F 、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 和 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱。NMR光谱与在多种化学环境中这些核的存在一致。所有NMR光谱显示出与对 ^{59}Co 的耦合宽的一致性($S=7/2$,

100%丰度)。

[0259] 实施例2:用1-己烯原料进行加氢甲酰化。使用1-己烯作为模型底物以说明与三氟膦改性的钴催化剂前体(实施例1)相比,使用未改性的钴催化剂前体($\text{Co}_2(\text{CO})_8$)进行加氢甲酰化之间的产物选择性差异。作为进一步的比较,常规膦改性的钴催化剂($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ +4当量 PPh_3)也在类似的加氢甲酰化条件下运行。反应在1,500psig(10MPa,1:1 H_2/CO)、150℃和1,500ppm钴下进行1小时。通过气相色谱分析反应产物,和结果总结在下表1中。

[0260] 表1

条目	催化剂	到醛和醇的 转化率 (wt. %)	1-庚醛的产 物选择性 (wt. %)	醛直链与 支链的比 率
1	实施例 1	39.98	44.77	0.96
2	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	88.42	37.28	0.77
3	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ +4 Eq. PPh_3	18.83	73.22	2.73

[0262] 表1续

条目	催化剂转换频率 (小时 ⁻¹)	产物中的醛 (mol. %)	产物中的醇 (mol. %)	产物中的石蜡 烃(mol. %)
1	186.65	91.19%	0.00%	8.81%
2	412.75	85.66%	4.88%	9.46%
3	87.89	100.00%	0.00%	0.00%

[0264] 值得注意的是, PF_3 改性的钴催化剂(条目1)看起来比用常规膦如 PPh_3 改性的钴催化剂(条目3)实质上更有活性。 PF_3 改性的钴催化剂(条目1)的活性低于用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 获得的活性(条目2),并且产物分布显著不同。该观察结果表明,与用常规膦观察到的行为相反,即使在升高的压力和温度下, PF_3 也保持与钴配位。图6-8分别示出了从条目1、2和3获得的产物的气相色谱图。

[0265] 值得注意的是,从条目1的运行中没有观察到钴镀覆的证据,而在条目2的运行中存在显著的沉淀,这在视觉上和通过光散射都是可观察到的。在图9A的图像中,显著的镀覆从条目2的运行中观察到,而图9B的图像显示在条目1的运行中有限的镀覆。

[0266] 实施例3:复杂进料的加氢甲酰化。重复实施例2,不同之处在于如下表2中所改性,使用TETRAMER K(ExxonMobil,通过在固体磷酸催化剂上,使丙烯低聚产生并且包括直链 α -烯烃、直链内烯烃和高度取代的支链内烯烃(例如,二取代、三取代和四取代)的 C_{12} 烯属烃的混合物。

[0267] 表2

条目	催化剂	压力(psi)	转化率(%)	转换频率(h^{-1})
5	实施例1	400	3.44%	2.68
6	实施例1	1500	21.00%	16.35
7	实施例1	1500	16.16%	12.58
8	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	1500	50.92%	79.16

[0269] 膦改性的钴加氢甲酰化催化剂通常与复杂进料如TETRAMER K反应差。相反,实施例1的 PF_3 改性的钴催化剂在高合成气压力下表现出良好的转换频率和良好的转化率(条目6和7),但不如用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 观察到的高(条目8)。在较低的反应压力下(条目5),实施例1的 PF_3 -改性的钴催化剂的转化率和转换频率低得多。图10示出了从实施例3获得的产物的示意性气相色谱图。

[0270] 本文所述的所有文献在此引入作为参考,为的是允许这种实践的所有权限,包括任何优先权文献和/或测试程序,只要它们不与本文不一致即可。从前面的一般描述和具体实施例中显而易见的是,虽然已经示出和描述了本发明公开内容的形式,但是在不脱离本发明公开内容的精神和范围的情况下,可以进行各种修改。因此,并不旨在由此限制本发明的公开内容。例如,本文所述的组合物可不含本文未明确叙述或公开的任何组分或组合物。任何方法可能缺少本文未叙述或公开的任何步骤。同样,术语“包含”被认为与术语“包括”同义。无论何处当传统术语“包括”在方法,组合物,要素或要素组之前时,应当理解我们也设想相同的组合物或要素组之前有传统术语“基本上由……组成”、“由……组成”、“选自由……组成的组”或“是”,或反之亦然。

[0271] 除非另有说明,否则在本说明书和相关权利要求书中使用的表示成分的量、性质如分子量、反应条件等的所有数字应理解为在所有情况下均用术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在以下说明书和所附权利要求书中列出的数值参数是近似值,其可以根据本发明实施方案寻求获得的所需性质而变化。最起码,并且不试图将等同原则的应用限制在权利要求的范围内,每个数值参数应至少根据所报告的有效数字的数量并通过应用普通的四舍五入技术来解释。

[0272] 每当公开具有下限和上限的数值范围时,具体公开了落入该范围内的任何数字和任何包括的范围。特别地,本文公开的每个值范围(形式为“约a至约b”,或等同地,“约a至b”,或等同地,“约a-b”)应理解为阐述涵盖在较宽值范围内的每个数字和范围。此外,除非专利权人另外明确和清楚地定义,否则权利要求中的术语具有其平常的普通含义。此外,权利要求中使用的不定冠词“一”或“一个”在本文中被定义为表示其引入的一个或多个元件。

[0273] 这里给出了一个或多个示意性实施方案。为了清楚起见,在本申请中没有描述或示出物理实施方式的所有特征。应当理解,在本发明公开内容的物理实施例的开发中,必须做出许多特定于实现方式的决策以实现开发者的目标,诸如符合系统相关、商业相关、政府相关和其他的约束,这些约束随实现方式并且不时地变化。虽然开发者的努力可能是耗时的,但是对于本领域普通技术人员来说,这些努力将是常规任务,并且受益于本发明的公开内容。

[0274] 因此,本发明的公开内容很好地适于实现所提到的目的和优点以及其中固有的目的和优点。以上公开的特定实施方案仅是示意性的,因为本发明的公开内容可以以对于本领域普通技术人员显而易见的并且受益于本文的教导的不同但等效的方式进行修改和实践。此外,不旨在限制如下面的权利要求中所描述的以外的本文所示的构造或者设计的细节。。因此,显而易见的是,可以改变、组合或修改上面公开的特定示意性实施方案,并且所有这些变化都被认为在本发明公开内容的范围和精神内。本文示意性地公开的实施方案可以在不存在本文未具体公开的任何要素和/或本文公开的任何任选要素的情况下适当地实践。

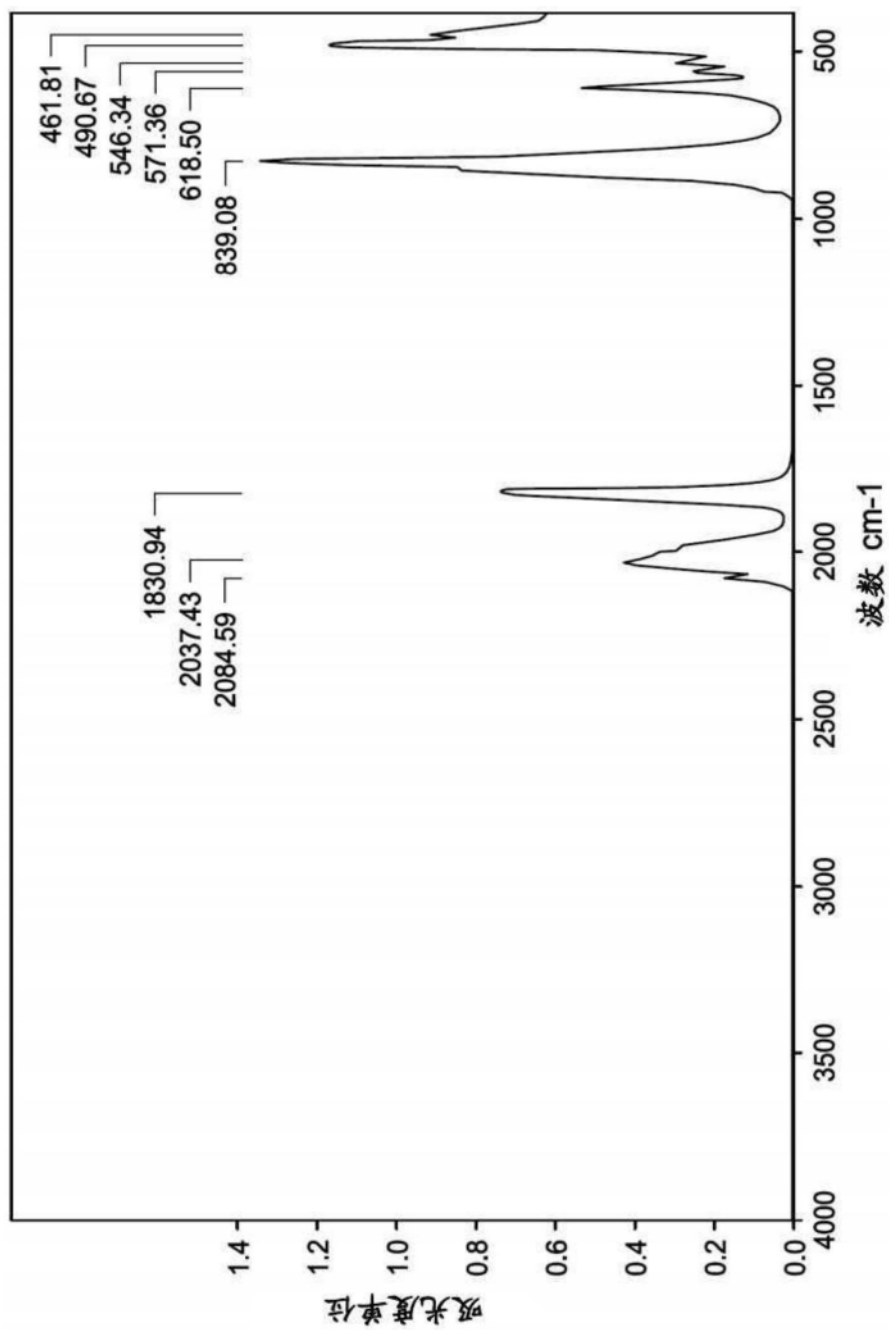


图1

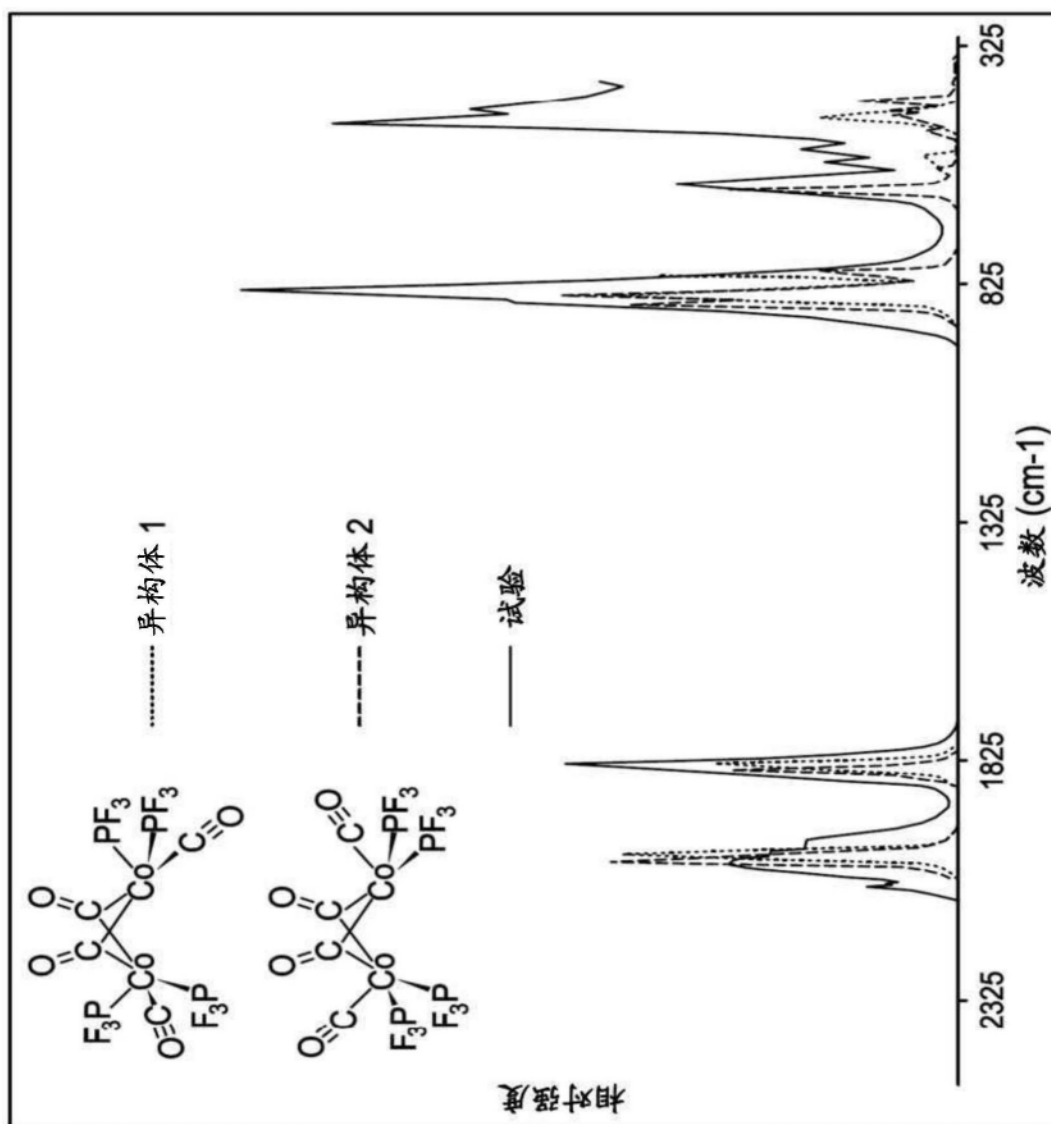


图2

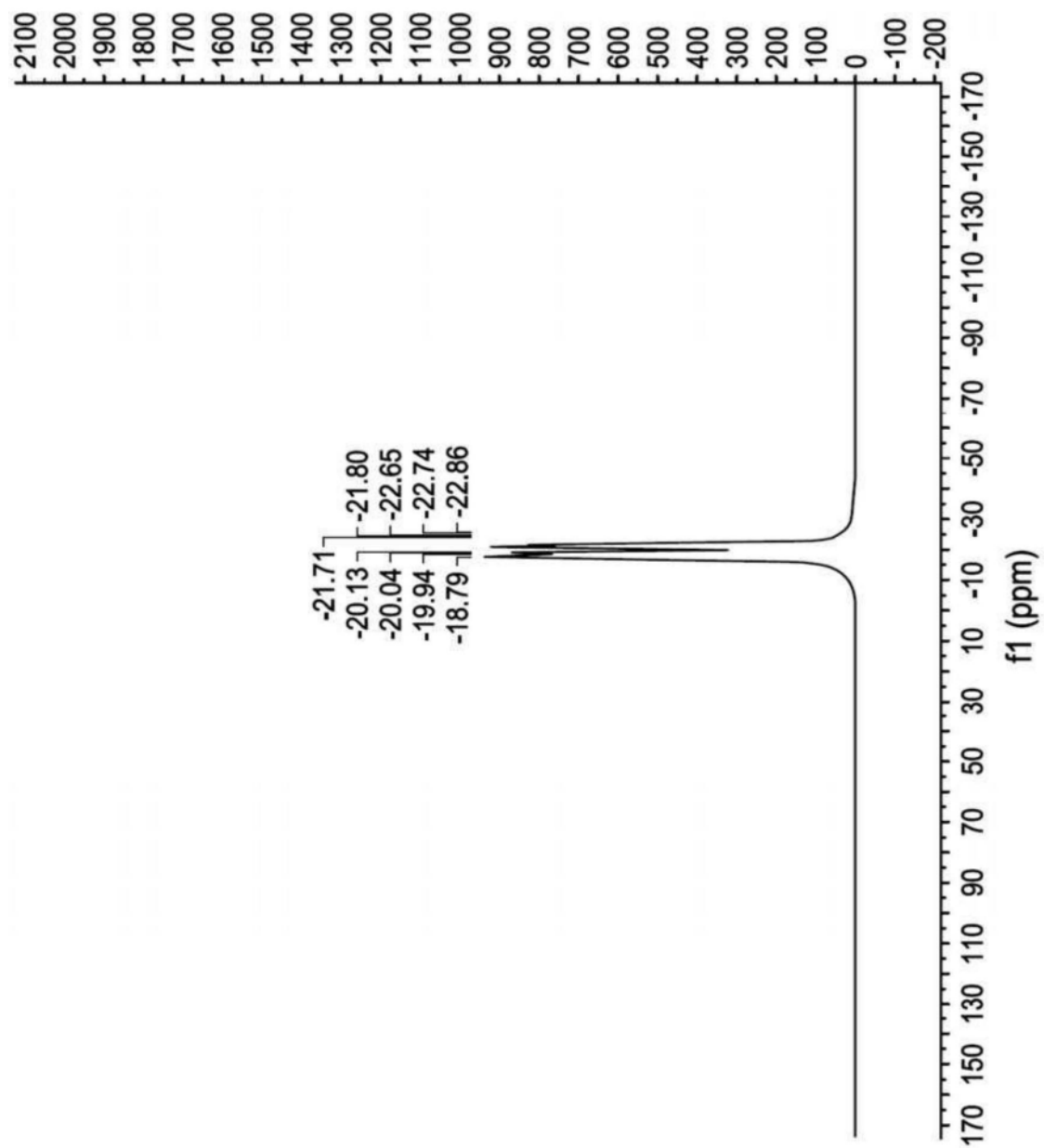


图3

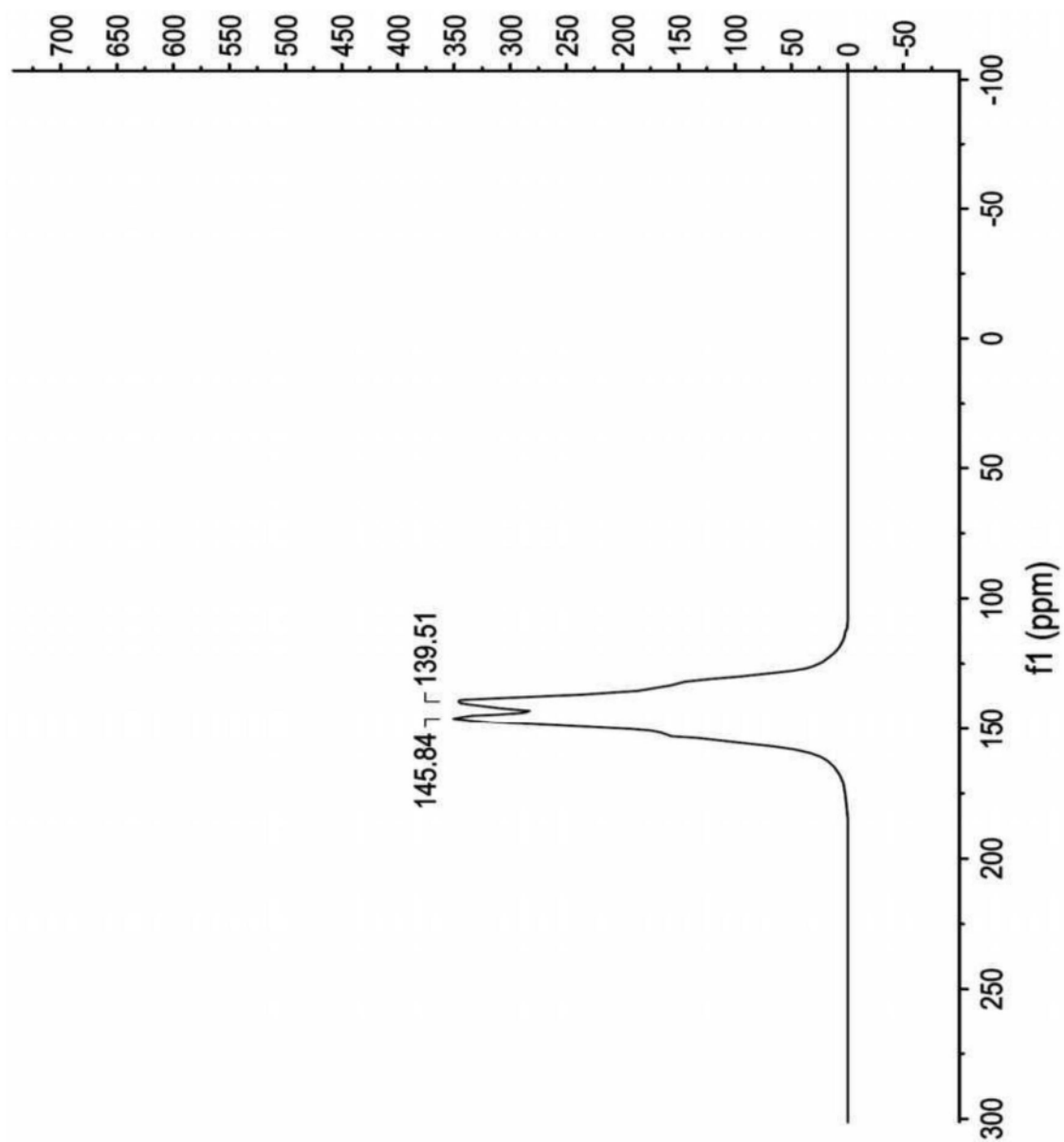


图4

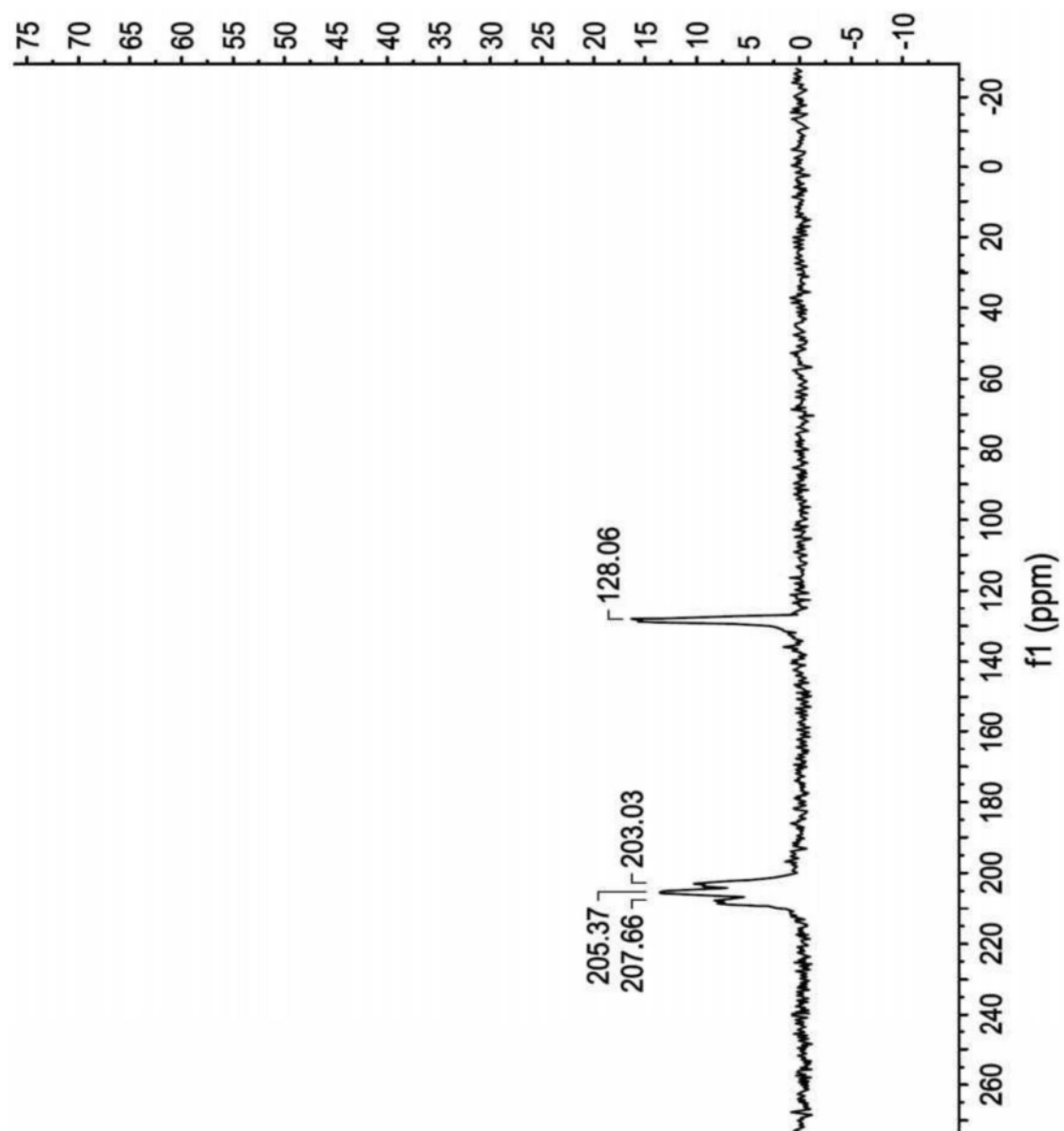


图5

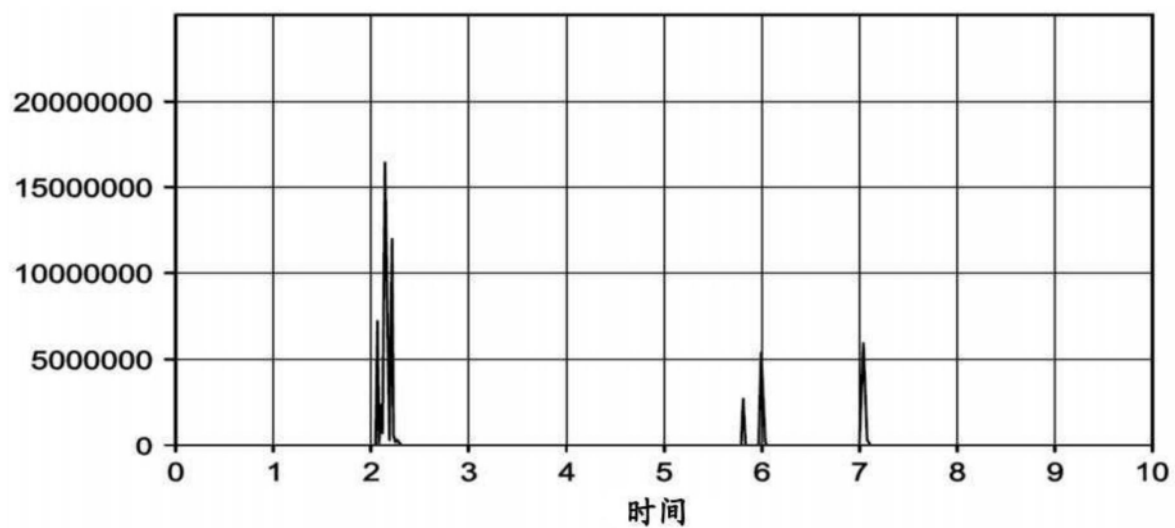


图6

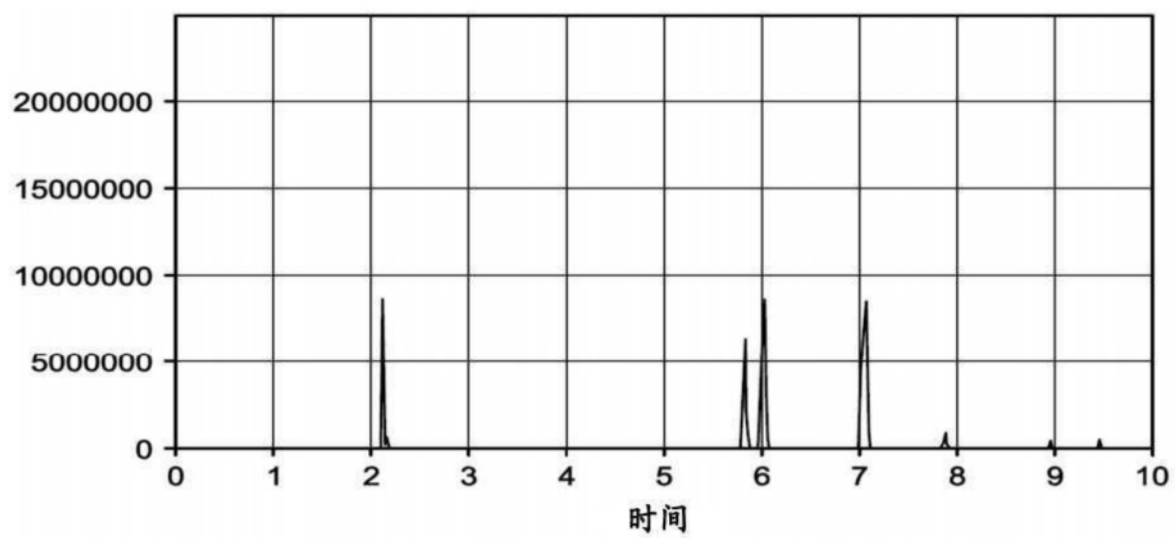


图7

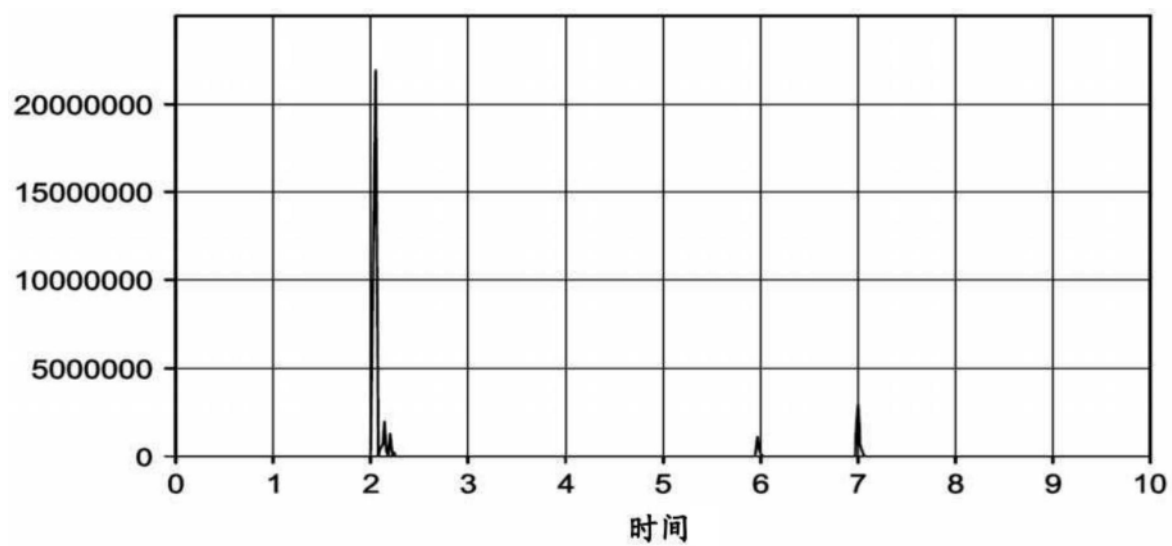


图8

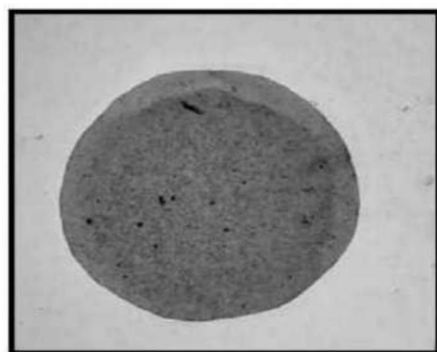


图9A

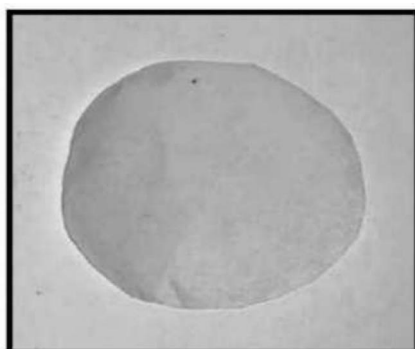


图9B

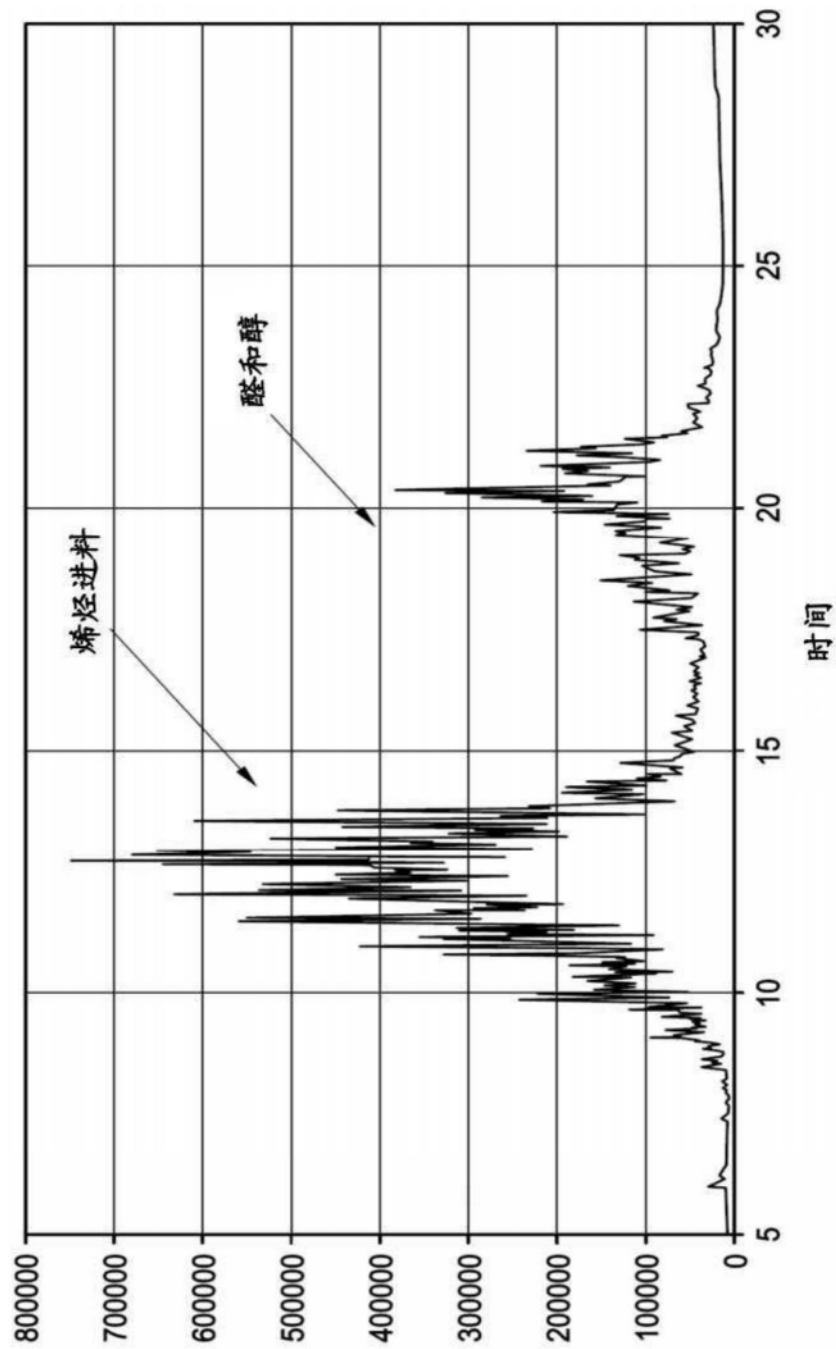


图10