



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103269799 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201180063357.9

(22)申请日 2011.12.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103269799 A

(43)申请公布日 2013.08.28

(30)优先权数据
12/982177 2010.12.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/066348 2011.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/092048 EN 2012.07.05

(73)专利权人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州

(72)发明人 刘云山

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51)Int.Cl.

B01J 38/48(2006.01)

(56)对比文件

US 2003018220 A1,2003.01.23,说明书
[0003],[0011]-[0019],[0048]-[0074]段.

US 5180854 A,1993.01.19,说明书第35栏
第15行-第36栏第6行,附图.

US 2004024344 A1,2004.02.05,说明书
[0008],[0022]段.

US 2004143140 A1,2004.07.22,说明书
[0040]-[0043],[0091]段.

US 2002013399 A1,2002.01.31,说明书
[0029]段.

US 6946580 B2,2005.09.20,说明书第19栏
第19-24行.

审查员 张艳稳

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

从加氢甲酰基化反应中除去降解酸的方法

(57)摘要

描述了从包含至少一种用于加氢甲酰基化反应的含磷加氢甲酰基化配体的催化剂溶液中除去降解酸的方法。该方法包括使用负载的环氧化合物。还描述了包括该降解酸去除方法的加氢甲酰基化方法。

1. 从包含至少一种含磷的加氢甲酰基化配体的催化剂溶液中除去至少一种降解酸的方法, 所述方法包括使至少一部分所述催化剂溶液与至少一种负载的环氧化合物在从所述催化剂溶液中有效去除至少一部分所述至少一种降解酸的条件接触。

2. 加氢甲酰基化方法, 其包括:

(a) 使至少一种烯烃与一氧化碳和氢在包含至少一种第VIII族金属和至少一种含磷加氢甲酰基化配体的催化剂溶液的存在下, 在加氢甲酰基化反应器中在有效制造至少一种醛和包含至少一种降解酸的用过的催化剂溶液的条件下接触; 和

(b) 使至少一部分所述用过的催化剂溶液与至少一种负载的环氧化合物在从所述用过的催化剂溶液中有效去除至少一部分所述至少一种降解酸的条件接触。

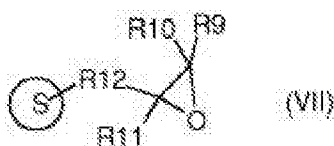
3. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述至少一种含磷加氢甲酰基化配体选自膦、亚磷酸酯、亚膦酸酯和次膦酸酯。

4. 如权利要求2所述的方法, 其中所述至少一种降解酸包含至少一种含磷的酸化合物。

5. 如权利要求4所述的方法, 其中所述至少一种降解酸进一步包含氢氟酸。

6. 如权利要求2所述的方法, 其中所述至少一种含磷加氢甲酰基化配体包含氟代亚磷酸酯。

7. 如权利要求2所述的方法, 其中所述至少一种负载的环氧化合物包含具有式(VII)的化合物:



其中S是选自硅胶、金属氧化物和交联聚合物的固体载体; 并且

R9、R10和R11独立地选自氢和具有最多40个碳原子的取代或未取代的烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基, 并且其中所述取代基当存在时选自-O-、-S-、-NR-、-SiR'R''-和-CO-, 其中各基团R、R'和R''代表烷基或芳基; 和

R12选自具有最多40个碳原子的取代或未取代的烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基, 并且其中所述取代基当存在时选自-O-、-S-、-NR-、-SiR'R''-和-CO-, 其中各基团R、R'和R''代表烷基或芳基。

8. 如权利要求2所述的方法, 其中所述至少一种负载的环氧化合物包含具有下式(VIII)的化合物:



其中SiO₂代表硅胶。

9. 如权利要求2所述的方法, 其中所述至少一种负载的环氧化合物包含含有每克载体0.1至4.0毫摩尔环氧化合物的化合物。

10. 如权利要求2所述的方法, 其中所述至少一种负载的环氧化合物包含表面积为50至500平方米/克的载体。

11. 如权利要求2所述的方法, 其中所述接触步骤在50至150°C的温度和5至700 psig的压力下进行。

12. 如权利要求2所述的方法,其中所述至少一种负载的环氧化合物包含粒度为250至1000微米的化合物。

13. 如权利要求2所述的方法,其中步骤(b)在该加氢甲酰基化反应器外部进行。

14. 如权利要求2所述的方法,其中在进行步骤(a)的同时连续进行步骤(b),并且其进一步包括将来自步骤(b)的至少一部分处理过的催化剂溶液再循环回至步骤(a)。

15. 如权利要求2所述的方法,其中在进行步骤(a)的同时间歇进行步骤(b),并且其进一步包括将来自步骤(b)的至少一部分处理过的催化剂溶液再循环回至步骤(a)。

从加氢甲酰基化反应中除去降解酸的方法

发明领域

[0001] 本发明通常涉及使用含有含磷配体的催化剂除去在加氢甲酰基化反应过程中生成的降解酸的方法。本发明还通常涉及加氢甲酰基化方法,该方法包括使用含有含磷配体的催化剂除去在加氢甲酰基化反应过程中生成的降解酸的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 加氢甲酰基化反应,也称作羰基合成反应,广泛用于通过一摩尔的烯烃与各一摩尔的氢与一氧化碳的反应制备醛的商业过程。该反应的一种用途是由丙烯制备正丁醛和异丁醛。由丙烯获得的正丁醛和异丁醛随后转化为许多有商业价值的化学产品,如正丁醇、2-乙基己醇、正丁酸、异丁醇、新戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的单异丁酸酯和二异丁酸酯。

[0004] 在许多情况下,含有第VIII族金属,如铑或钴的催化剂体系用于催化该羰基合成法。此外,磷配体,如卤代亚磷酸酯、亚磷酸酯和膦可用于调节第VIII族金属的活性。但是,许多此类磷配体会因为涉及该配体的降解反应而在该羰基合成法过程中降解并由此生成酸类。这些降解酸可以导致级联效应并催化配体的进一步降解,导致磷配体的显著损失。

[0005] 因此在本领域需要针对降解的稳定化含磷催化剂体系的方法,其中向加氢甲酰基化反应器中引入最小量或不引入外来组分。

[0006] 如本领域技术人员由阅读说明书剩余部分和所附权利要求书可以明白的那样,本发明解决了这些和其它问题。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供从含有至少一种含磷加氢甲酰基化配体的催化剂溶液中除去至少一种降解酸的方法,所述方法包括使至少一部分所述催化剂溶液与至少一种负载的环氧化合物在从所述催化剂溶液中有效去除至少一部分所述至少一种降解酸的条件下接触。

[0009] 本发明进一步提供加氢甲酰基化方法,其包括:

[0010] (a)使至少一种烯烃与一氧化碳和氢在包含至少一种第VIII族金属和至少一种含磷加氢甲酰基化配体的催化剂溶液的存在下,在加氢甲酰基化反应器中在有效制造至少一种醛和含有至少一种降解酸的用过的催化剂溶液的条件下接触;和

[0011] (b)使至少一部分所述用过的催化剂溶液与至少一种负载的环氧化合物在从所述用过的催化剂溶液中有效去除至少一部分所述至少一种降解酸的条件下接触。

[0012] 在一些实施方案中,步骤(b)在加氢甲酰基化反应器外部进行。在一些实施方案中,在进行步骤(a)的同时连续进行步骤(b),并且该方法进一步包括将来自步骤(b)的至少一部分处理过的催化剂溶液再循环回至步骤(a)。

[0013] 发明详述

[0014] 令人惊讶地,已经发现,负载的环氧化合物可以通过去除在羰基合成反应过程中生成的降解酸用于稳定化羰基合成催化剂体系。由此,本发明提供从用于加氢甲酰基化反应的含有至少一种含磷化合物的催化剂溶液中去除降解酸的方法。该方法包括使至少一部分用过的催化剂溶液与至少一种负载的环氧化合物在从该用过的催化剂溶液中有效去除

至少一部分该降解酸的条件接触。

[0015] 该负载的环氧化合物可以直接添加到加氢甲酰基化反应器中的催化剂溶液中。但是,也可能使含有该降解酸的用过的催化剂溶液或反应介质与该负载的环氧化合物在加氢甲酰基化反应器外部接触。可以安装单独的接触单元,例如作为直接连接到该加氢甲酰基化反应器的闭环催化剂处理单元或作为在一种或多种用于在羰基合成法中处理用过的催化剂溶液的其它工艺设备下游的独立单元,由此减少向该羰基合成反应器(oxo reactor)中引入外来组分的潜在可能。

[0016] 本文中所用的“负载的环氧化合物”指的是含有一个或多个环氧化物基团并共价键合到固体载体上以使其不溶于催化剂溶液的化合物。在一些实施方案中,该负载的环氧化合物具有通式(VII)的结构:



[0018] 其中 $\textcircled{S}$ 是选自硅胶、氧化铝、金属氧化物和交联聚合物如聚苯乙烯的固体载体;R12是在环氧基团与载体之间的二价桥联间隔基团,该间隔基选自具有最多大约40个碳原子的取代或未取代的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷芳基;并且R9、R10和R11独立地选自氢或含有最多40个碳原子的在环氧基团上的取代基,其独立地选自具有最多大约40个碳原子的取代或未取代的烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。当提及R9、R10、R11和R12时所用的单词“取代的”表明存在一种或多种在实施该方法的条件下不与环氧化物基团反应的基团。在一些实施方案中,“取代的”可以表明存在一种或多种烷氧基、芳氧基、烷基硫基(alkyl sulfide groups)、具有式-NR-的胺或具有式-SiR'R''-的硅烷基,其中各基团R、R'和R''独立地代表烷基或芳基。在一些实施方案中,该化合物不含有选自卤素、羧基基团、胺、醇、硫醇和磺酸的取代基,其各自会与环氧化物基团反应。

[0019] 在一些实施方案中,该二价间隔基团R12通过共价键或离子键键合到固体载体上。在一些实施方案中,R12的总碳含量为大约1至20个碳原子。在一些实施方案中,R9至R11的总碳含量为大约0至40个碳原子。

[0020] 在一些实施方案中,该负载的环氧化合物中的环氧基可以包括至少一个环,其为R9和R10基团之一与R11和R12基团之一结合形成的环状结构。该环状结构可以具有多个与之相联的环,包括双环、三环、四环和其它n-环基团。

[0021] 在一些实施方案中,该负载的环氧化合物包括SiliaBond® Glycidoxyl或Si-Gly,其是含有环氧丙氧基的官能化硅胶。SiliaBond® Glycidoxyl可获自SiliCycle Inc. (Quebec, Canada)并具有下列通式(VIII):



[0023] 其中SiO2代表固体硅胶。

[0024] 环氧组分相对于载体的载量可以是有效实施本发明的因素。在一些实施方案中,环氧单元的载量为每克载体0.01毫摩尔环氧化合物至每克载体10毫摩尔环氧化合物。在一些实施方案中,环氧单元的载量为每克载体0.1毫摩尔环氧化合物至每克载体4.0毫摩尔环

氧化合物。

[0025] 该负载的环氧化合物的堆积密度可以在宽范围内变化。在一些实施方案中,该堆积密度为0.1千克/升至4.0千克/升。在一些实施方案中,该堆积密度为0.2千克/升至2.0千克/升。

[0026] 负载的环氧化合物的粒度可以在宽范围内变化。在一些实施方案中,该粒度为0.1至100,000微米(μm)。在一些实施方案中,该粒度为10至1000微米。在一些实施方案中,该粒度为50至1000微米。在一些实施方案中,该粒度为250至1000微米。具有更大粒度的载体会产生更小的压降。

[0027] 该负载的环氧化合物颗粒的形状可以变化,只要其不产生不可接受的高压降水平。例如,该形状可以是球形、非球形或不规则形状。在球形颗粒的情况下,该尺寸描述其直径。在非球形或不规则形状颗粒的情况下,该粒度描述在该颗粒上的两个相反点之间的最长距离。

[0028] 负载的环氧化合物的粒度分布也可以有效实施本发明的一个因素。虽然难以规定粒度分布的范围,通常,粒度分布越窄,对应用更有利。

[0029] 载体的表面积也可以有效实施本发明的一个因素,因为其决定了负载的环氧化合物与降解酸之间相互作用的速率。适于该应用的表面积可以在宽范围内变化。在一些实施方案中,该载体的表面积为10平方米/克至2000平方米/克。在一些实施方案中,该载体的表面积为50平方米/克至500平方米/克。

[0030] 穿过负载的环氧化合物床的羰基合成催化剂溶液的流速应足以允许环氧化物基团与存在的降解酸相互作用和/或反应。虽然最佳流速可以根据接触单元的设计以及压力而改变,合意的是该流速足以使得降解酸的浓度在其通过负载的环氧化合物床后低于每升0.15毫当量。

[0031] 根据本发明的方法负载的环氧化合物的量应足以与该降解酸相互作用。在一些实施方案中,环氧化合物的量足以保持降解酸的浓度低于导致该配体快速降解的阈值水平。在一些实施方案中,根据本发明使用的负载的环氧化合物的量足以保持降解酸的浓度在该催化剂溶液通过环氧化合物接触单元后低于每升0.15毫当量。

[0032] 在一些实施方案中,该环氧化合物接触单元的运行温度为20℃至200℃不等。在一些实施方案中,该运行温度为50℃至150℃。

[0033] 在一些实施方案中,该环氧化合物接触单元的工作压力可以为1 psig至1000 psig不等。在一些实施方案中,该工作压力为5 psig至700 psig。

[0034] 可以使用两个或更多个环氧化合物接触单元,它们可以按需串联或并联安装。

[0035] 任何已知的固体/液体加工设备设计或构造可用于实施本发明提供的方法。由此,例如可以使用固定床、喷淋床或流化床设计。在固定床工作模式中,该流可以是例如上流或下流模式。在任何设计中,该接触单元可以具有或不具有再循环能力。对本领域技术人员显而易见的是其它接触和/或再循环配置可用于本发明。

[0036] 本文中所用的“含磷加氢甲酰基化配体”是可以在加氢甲酰基化反应中用作配体的任何磷化合物。一些实例包括卤代亚磷酸酯(例如氟代亚磷酸酯)、亚磷酸酯、次膦酸酯、亚膦酸酯和膦。含磷的加氢甲酰基化配体的一些实例描述在美国专利号4,879,008、5,026,886、5,332,846、5,344,988、5,840,647、6,232,263、7,301,054、7,420,093、7,586,010、7,

674,937和美国专利申请公开号2010/0069679、2009/0171121和20090171122中,前面所有专利经此引用并入本文(除了该公开含有与本文中任何定义不一致的的定义的程度)。在一些实施方案中,一种或多种含磷加氢甲酰基化配体选自膦、亚磷酸酯、卤代亚磷酸酯、亚膦酸盐和亚膦酸酯。在一些实施方案中,该至少一种含磷加氢甲酰基化配体是氟代亚磷酸酯。为方便起见,在本文中在一定程度上描述了本发明的细节,特别是当它们涉及用于烯烃的加氢甲酰基化以形成醛的含氟代亚磷酸酯的催化剂。但是,本发明不限于用于烯烃加氢甲酰基化的含有氟代亚磷酸酯的催化剂的稳定化。相反,其包括各种其它羰基合成催化剂体系,例如其中需要减少含磷加氢甲酰基化配体的降解的含有亚磷酸酯、膦、亚膦酸酯和次膦酸酯的体系。

[0037] 本文中所用的“降解酸”是因含磷加氢甲酰基化配体的降解、分解或其它反应生成并具有小于4.5的水离解常数pKa的任何酸性化合物。一些实例包括含磷的酸化合物,如烷基膦酸(例如通过美国专利号4,717,775和Catalyst Separation, Recovery and Recycling-Chemistry and Process Design, David J. Cole-Hamilton和Robert P. Tooze编辑, Springer, 2006, 第2章, 第25至27页中描述的反应所生成的那些)。其它实例包括卤化物酸,如氢氟酸(HF)(其可以例如来自于卤代亚磷酸酯如氟代亚磷酸酯的降解)。测量羰基合成反应混合物中降解酸浓度的合适方法公开在美国专利号6,693,219(作为检测“强酸”的方法描述)中。在一些实施方案中,至少一种降解酸包括至少一种含磷的酸化合物。在一些实施方案中,至少一种降解酸包括至少一种含磷的酸化合物和氢氟酸。

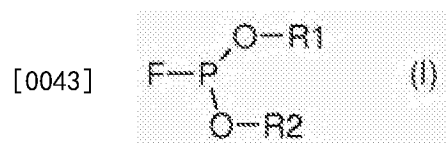
[0038] 本发明进一步涉及加氢甲酰基化方法,其使用本文中所述的降解酸去除方法。特别地,该加氢甲酰基化方法包括:

[0039] (a)使至少一种烯烃与一氧化碳和氢在包含至少一种第VIII族金属和至少一种含磷加氢甲酰基化配体的催化剂溶液的存在下,在加氢甲酰基化反应器中在有效制造至少一种醛和含有至少一种降解酸的用过的催化剂溶液的条件下接触;和

[0040] (b)使至少一部分所述用过的催化剂溶液与至少一种负载的环氧化合物在从所述用过的催化剂溶液中有效去除至少一部分所述至少一种降解酸的条件下接触。该接触步骤(b)可以包括对于从催化剂溶液中除去降解酸的上述本发明的任何实施方案与其它方面。

[0041] 许多加氢甲酰基化催化剂体系包括选自第VIII族过渡金属的过渡金属与一种或多种含磷加氢甲酰基化配体,如氟代亚磷酸酯化合物的组合。该过渡金属可以以各种金属化合物的任何形式,如过渡金属的羧酸盐提供。在一些实施方案中,该第VIII族金属是铑。

[0042] 可用于本发明的方法的氟代亚磷酸酯的实例是具有以下通式的那些:



[0044] 其中R1和R2是含有总计最多大约60个碳原子的烃基,并且氟代亚磷酸酯配体的克分子对过渡金属的克原子的比为至少1:1。

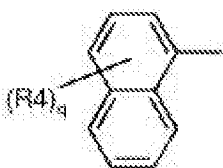
[0045] 氟代亚磷酸酯化合物当与过渡金属组合使用以形成用于上述方法的催化剂体系时充当有效配体。R1和R2所代表的烃基可以相同或不同,单独或结合,并可选自含有总计最多大约60个碳原子的未取代或取代的烷基、环烷基和芳基。在一些实施方案中,取代基R1和R2的总碳含量为大约2至35个碳原子。R1和R2个别或单独代表的烷基的实例包括甲基、乙

基、丁基、戊基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基及其各种异构体。该烷基可以例如被最多两个取代基取代,所述取代基如烷氧基、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷酰基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧基羰基、烷酰氧基、氰基、磺酸、磺酸盐等。环戊基、环己基和环庚基是R1和R2可独立代表的环烷基的实例。该环烷基可以被烷基或对于可能的取代烷基所述的任意取代基取代。在一些实施方案中,R1和R2可独立代表的烷基和环烷基是最大约8个碳原子的烷基、苄基、环戊基、环己基或环庚基。

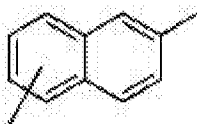
[0046] R1和R2可独立代表的芳基的实例包括碳环芳基,如苯基、萘基、蒽基及其取代的衍生物。R1和R2可独立代表的碳环芳基的实例是具有下式(II)-(IV)的基团:



[0047]



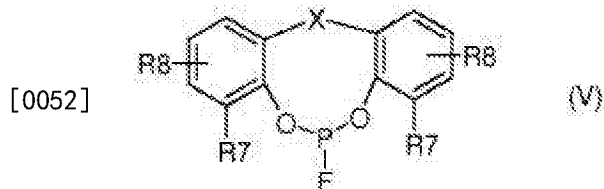
[0048]



[0049] 其中R3和R4可以代表一种或多种独立地选自烷基、烷氧基、卤素、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷酰基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧基羰基、烷酰氧基、氰基、磺酸、磺酸盐等的取代基。在一些实施方案中,前述烷基、烷氧基、烷酰基、烷氧基羰基和烷酰氧基的该烷基基团在一些实施方案中含有最大约8个碳原子。尽管p可能代表0至5和q可能代表0至7,p和q各自的值在一些实施方案中将不超过2。在一些实施方案中,R3和R4代表低级烷基,即最大约4个碳原子的直链和支链烷基,且p和q各自代表0、1或2。

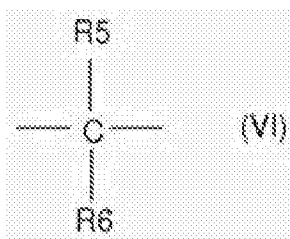
[0050] 或者,R1和R2组合或共同地代表含有最大约60个碳原子,例如大约12至36个碳原子的二价亚烷基。此类二价基团的实例包括大约2至12个碳原子的烷基、环己基和二价芳基基团。该烷基和环烷基的具体实例包括亚乙基、亚丙基、1,3-丁二基、2,2-二甲基-1,3-丙烷二基、1,1,2-三苯基乙烷二基、2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二基、1,2-亚环己基等等。

[0051] 在一些实施方案中,该氟代亚磷酸酯化合物是其中氟代亚磷酸酯酯氧原子直接键合到羧基、芳基的环碳原子上的那些,例如下列通式(V)所代表的芳基或亚芳基:



[0053] 其中R7独立地选自3至8个碳原子的烷基;R8独立地选自氢、具有1至8个碳原子的烷基或具有1至8个碳原子的烷氧基;且X是(i)直接在各芳基的环碳原子之间的化学键;(ii)杂原子,如硫、氧或硅;或(iii)具有式(VI)的基团:

[0054]



[0055] 其中R5和R6各自是氢或1至8个碳原子的烷基。

[0056] 制备本发明的催化剂体系和溶液无需特殊或不常见的技术,尽管在一些实施方案中,铑和氟代亚磷酸酯配体组分的所有操作在惰性气氛,例如氮气、氩气等等下进行。将所需量的合适的铑化合物和配体在合适的溶剂中装入反应器中。各种催化剂组分或反应物装入反应器中的顺序不是至关重要的。

[0057] 可以用作活性催化剂的铑源的铑化合物包括羧酸的铑(II)或铑(III)盐,其实例包括二水合四乙酸二铑、乙酸铑(II)、异丁酸铑(II)、2-乙基己酸铑(II)、苯甲酸铑(II)和辛酸铑(II)。同样,羰基铑物类,如 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 和二羰基乙酰丙酮铑(I)可以是合适的铑进料。此外,当该络合物进料的膦基团容易被该亚磷酸酯配体代替时,可以使用铑有机膦络合物,如三(三苯基膦)羰基氢化铑。其它铑源包括强无机酸的铑盐,如氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐等。

[0058] 铑和配体在该加氢甲酰基化溶剂或反应混合物中的浓度对本发明的成功运行而言并非至关重要的。在一些实施方案中,在反应混合物中保持至少1:1的配体的克分子对铑的克原子的比。反应混合物或溶液中铑的绝对浓度可以为1毫克/升至5000毫克/升或更高不等。当该加氢甲酰基化方法在一些实施方案中运行时,铑在该反应溶液中的浓度为大约20至300毫克/升。低于此范围的铑浓度通常不能实现与大多数烯烃反应物的可接受反应速率和/或要求的反应器运行温度如此高以至于对催化剂稳定性有害。较高的铑浓度需要考虑铑的成本。

[0059] 合适的加氢甲酰基化反应溶剂的选择没有特殊限制。可以使用不会不利地影响该加氢甲酰基化方法并且对于该催化剂、烯烃、氢、一氧化碳和负载的环氧化合物以及加氢甲酰基化产物是惰性的任何溶剂。该负载的环氧化合物在此类溶剂中可以溶胀或可以不溶胀,但是将不溶于该溶剂。这种性质的惰性溶剂对本领域技术人员是公知的,并且包括例如苯、二甲苯、甲苯、饱和脂族烃溶剂、醚、酯、酮、醇、醛、水及其各种混合物的溶剂。

[0060] 可以被加氢甲酰基化的烯烃包括含有最多大约40个碳原子的脂族(包括烯属不饱和和低分子量聚合物)、脂环族、芳族和杂环的单、二-和三烯烃。可用于加氢甲酰基化方法的脂族烯烃的实例包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、苯乙烯、非共轭二烯如1,5-己二烯以及这些烯烃的共混物。此外,该烯烃可以被官能团取代,只要它们不会妨碍加氢甲酰基化反应。取代的烯烃的实例包括酯类,如丙烯酸甲酯和油酸甲酯,醇类,如烯丙醇和1-羟基-2,7-辛二烯,以及腈类,如丙烯腈。

[0061] 存在于该反应混合物中的烯烃的量可以改变。例如,相对高沸点的烯烃,如1-辛烯可以既充当烯烃反应物又充当工艺溶剂。在气态烯烃原料如丙烯的加氢甲酰基化法中,反应器的蒸汽空间中的分压在一些实施方案中为大约0.07至35巴绝对压力。在实践中,反应器中高浓度的烯烃有助于反应速率。在丙烯的加氢甲酰基化中,丙烯的分压在一些实施方案中大于1.4巴,例如大约1.4至10巴绝对压力。在乙烯的加氢甲酰基化的情况下,在一些实

施方案中,乙烯在该反应器中的分压大于0.14巴绝对压力。

[0062] 本发明采用的加氢甲酰基化反应条件可以是任何有效的条件,包括在通常使用的常规加氢甲酰基化条件中的那些。该方法可以在大约20℃至200℃的温度下进行。在一些实施方案中,该加氢甲酰基化反应温度为50℃至135℃。在一些实施方案中,该反应温度为75℃至125℃。更高的反应器温度可以导致提高的催化剂分解速率,而更低的反应器温度导致相对缓慢的反应速率。总反应压力可以为大约环境压力或大气压至70巴绝对压力(大约1000 psig)。在一些实施方案中,该反应压力为大约8至28巴绝对压力(大约100至400 psig)。

[0063] 反应器中氢:一氧化碳的摩尔比同样可以有很大的不同,为10:1至1:10,并且氢和一氧化碳的绝对分压的和可以为0.3至36巴绝对压力。通常,在该反应器中氢和一氧化碳的分压对各气体保持为大约1.4至13.8巴绝对压力(大约20至200 psia)。该反应器中一氧化碳的分压保持为大约1.4至13.8巴绝对压力(大约20至200 psia)并且独立于氢分压改变。氢对一氧化碳的摩尔比可以在这些氢与一氧化碳的分压范围内有很大不同。氢对一氧化碳的比和合成气体(合成气——一氧化碳和氢)中各气体的分压可以通过向合成气流中加入氢或一氧化碳而容易地改变。已经发现,采用本文中描述的氟代亚磷酸酯配体,可以通过改变反应器中一氧化碳的分压在大范围内改变直链对支链产物的比。

[0064] 任何已知的加氢甲酰基化反应器设计或构造,如溢流反应器和脱气相反应器(vapor take-off reactor)可用于实现本发明提供的方法。由此,可以使用气体喷射脱气相反应器设计。在这种运行模式下,在压力下溶解在高沸点有机溶剂中的催化剂不会离开反应区,而通过未反应的气体从塔顶提取醛产品。塔顶气体随后在气/液分离器中冷却以液化该醛产品,并且可以将气体再循环到该反应器中。令该液体产物降至大气压以便通过常规技术分离和提纯。该方法还可以通过在高压釜中令烯烃、氢和一氧化碳与该催化剂接触以批量方式实施。

[0065] 其中将催化剂和原料泵送至反应器中并允许醛产品溢流的反应器设计,即液体溢流反应器设计也是合适的。例如,高沸点醛产品,如壬醛可以以连续方式制备,醛产品以液体形式与催化剂一起从反应器区中取出。该醛产品可以通过常规手段,如通过蒸馏或萃取与该催化剂分离,并随后将该催化剂再循环回到反应器中。水溶性醛产品,如通过烯丙醇的加氢甲酰基化获得的羟基丁醛产品可以通过萃取技术与该催化剂分离。喷淋床反应器设计也适于此方法。对本领域技术人员显而易见的是,其它反应器配置可用于本发明。

[0066] 本文中所述的环氧化合物接触步骤可以连续或间歇地进行,同时进行该加氢甲酰基化反应。其还可以在该加氢甲酰基化反应终止后进行。处理过的催化剂溶液或其任意部分或组分可以分阶段或连续地再循环回到该加氢甲酰基化反应器中以便再次使用。

[0067] 通过其优选实施方案的下列实施例进一步阐述本发明,尽管要理解的是仅仅为了举例说明而包括这些实施例,并非旨在限制本发明的范围。除非另行说明,所有百分数按重量计。

实施例

[0068] 实施例1(模型试验)

[0069] 本实施例例示了硅胶负载的环氧化合物可以从均相溶液中除去降解酸。

[0070] 在该实施例中使用时售二苯基次膦酸,因为如Bryant所公开的那样(Catalyst Separation, Recovery and Recycling-Chemistry and Process Design, David J. Cole-Hamilton和Robert P. Tooze编辑, Springer, 2006, 第2章, 第25至27页),其具有类似于磷酸的pKa并与降解酸 α -羟基烷基膦酸具有某些结构类似性。由此,在氮气下在90℃下将2.2克二苯基次膦酸溶解在100毫升邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DOP)中并搅拌20分钟。该溶液的酸度为大约0.1 M(或100毫当量/每升)。

[0071] 随后,在搅拌下将30克环氧丙氧基丙基官能化硅胶(SiliaBond® Glycidoxyl或Si-Gly,环氧化物当量为大约1毫摩尔/克,堆积密度为0.47至0.53千克/升,粒度40至60微米,可获自SiliCycle, Inc.)添加到该溶液中。

[0072] 2小时后,取出不含负载硅胶的该溶液的10毫升等分试样,用95毫升异丙醇和5毫升去离子水稀释,并使用0.1013M NaOH用Brinkman滴定仪滴定。

[0073] 滴定结果表明,大约89.60%的二苯基次膦酸不再存在。

[0074] 在6小时后,滴定表明大约94%的该酸不再存在于该溶液中。

[0075] 该反应在6小时后停止。通过过滤回收SiliaBond® Glycidoxyl并用丙酮(200毫升)洗涤。随后,回收的SiliaBond® Glycidoxyl用回流的丙酮采用索克利特萃取法萃取8小时并在空气中干燥12小时。该萃取过程从该负载硅胶上除去了所有物理吸附的化学品。

[0076] SEM(扫描电子显微镜法)分析显示,此回收的SiliaBond® Glycidoxyl在该表面上含有0.72%的磷。未如上所述使用过的新鲜的SiliaBond® Glycidoxyl显示在表面上不存在磷。

[0077] 实施例2(对比试验)

[0078] 该实施例例示了未官能化的常规硅胶不能提供该环氧改性材料的去除益处。

[0079] 在与实施例1所述的相同的反应条件下,使用30克常规未官能化的硅胶(可获自Aldrich,70至230目,BET表面积为大约500平方米/克)代替SiliaBond® 环氧丙氧基。

[0080] 在90℃下3.5小时后,滴定表明少于5%的酸不再存在于该溶液中。

[0081] 在6小时后,以与实施例1中所述相同的方法将该硅胶回收、洗涤并用丙酮萃取。

[0082] SEM分析显示在该回收的硅胶表面上没有磷存在的痕迹。

[0083] 实施例3(模型试验)

[0084] 该实施例例示了聚合物结合的环氧树脂可以从均相溶液中除去降解酸。

[0085] 如实施例1中那样在该实施例中使用时售二苯基次膦酸。在烧瓶中将90克聚(乙烯-共-甲基丙烯酸缩水甘油酯)树脂珠粒(可获自Aldrich,含有大约8重量%的甲基丙烯酸缩水甘油酯,环氧化物当量为大约0.05毫摩尔/克)浸泡在100毫升邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DOP)中并在环境温度下搅拌48小时,并随后在90℃下在搅拌下再浸泡48小时。

[0086] 随后在氮气下将2.2克二苯基次膦酸加入到该烧瓶中。溶液的反应温度保持在90℃并搅拌。该溶液的初始酸度为大约0.1 M(或每升100毫当量)。

[0087] 3小时后,取出不含聚合物珠粒的该溶液的10毫升等分试样,用95毫升异丙醇和5毫升去离子水稀释,并使用0.1011M NaOH用Brinkman滴定仪滴定。

[0088] 结果表明,大约30%的二苯基次膦酸不再存在于该溶液中。

[0089] 在48小时后,滴定表明大约80%的该酸不再存在于该溶液中。

[0090] 实施例4

[0091] 该实施例例示了使用负载的环氧化物-硅胶以便从加氢甲酰基化催化剂溶液中除去降解酸的固定床配置。

[0092] 从其中氟代亚磷酸酯用作配体的加氢甲酰基化反应器中取出用过的催化剂溶液。

[0093] 该用过的催化剂溶液含有20至500 ppm氢氟酸、0.01至1.0毫当量/升含磷的降解酸、大约0.5至1.5%氟代亚磷酸酯配体、各种量的丁醛(10%至60%)、Texanol®(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单丁酸酯溶剂,10%至60%)和一定量的重质组分(1%至20%)。

[0094] 老化的催化剂溶液的降解酸去除过程在热槽固定床反应器中进行,该反应器由垂直布置的内径为12.7毫米(1/2英寸)且长度为762毫米(30英寸)的不锈钢管组成。该反应器包埋在外部夹套中,所述外部夹套连接到热油机上。该反应器在该反应器最底部附近具有过滤器状、松配合的不锈钢网以保持所有固体组分。该反应器温度通过外部热油浴控制。反应器底部具有连接到十字管(cross)上的耐压管接头(pressure tubing connection)。该十字管的接头之一用于取样目的或用于紧急释放,另一个导向产品收集单元。在该产品收集单元与该十字管之间提供压力计、释放阀和回压调节器。产品收集单元连接到氮气入口,其保护产品不与氧接触。反应器顶部具有耐压管接头,其连接到进料槽。进料槽在氮气气氛下保护。配置可以在高至200 psig下运行的进料泵以进料用过的催化剂溶液。

[0095] 为了实现无泄漏系统,该反应器的底层装填大约1英寸厚的玻璃棉。在玻璃棉上方是大约2英寸厚的一层海砂。随后将SiliaBond® Glycidoxyl添加到该反应器中,大约11英寸厚。在SiliaBond® Glycidoxyl上是大约2英寸厚的一层大理石碎片。

[0096] 在该试验中,使用15克SiliaBond® Glycidoxyl(粒度60至200微米,环氧化物当量为大约1毫摩尔/克,堆积密度为0.47至0.53千克/升)。反应器通过外部油浴设定在90℃下,并以100毫升/小时的速率进料该催化剂溶液。将运行的头两小时过程中生成的产物丢弃。随后,在接下来的4小时运行过程中收集总计400毫升处理过的催化剂溶液并进行分析。

[0097] 分析表明,此处理过的催化剂溶液不含有可检测量的降解酸,并且铑浓度保持不变。

[0098] 随后将催化剂溶液的进料速率提高至200毫升/小时。

[0099] 收集另外400毫升处理过的催化剂溶液并进行分析。结果表明没有可检测量的降解酸,并且铑浓度保持不变。

[0100] 结果列示在表1中。

[0101] 表1. SiliaBond® Glycidoxyl处理的结果

[0102]

物质	处理前	100毫升/小时,90℃下,处理后	200毫升/小时,90℃下,处理后
含P降解酸	0.246毫当量/升	0.0毫当量/升	0.0毫当量/升
HF	181.0 ppm	78.67 ppm	116.45 ppm

[0103] 已经特别参照其优选实施方案对本发明进行了详细的描述,但是要理解的是,可以在本发明的精神与范围内进行改变与修改。