

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1040022A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106565.2

[51] Int. Cl.⁸

C07C 29 / 16

[43] 公开日 1990年2月28日

[22] 申请日 89.7.13

[30] 优先权

[32] 88.7.14 [33] US [31] 218,895

[71] 申请人 联合碳化化学品及塑料有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 安东尼·乔治·阿帕特佐格劳

戴维·罗伯特·布赖恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗宏

C07C 45 / 50 B01J 31 / 24

说明书页数: 22

附图页数:

[54] 发明名称 制备醇和醛的方法

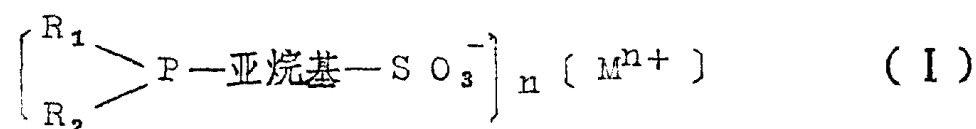
[57] 摘要

一种制备醇和醛的改进的钴催化 0×0 反应方法, 它包括使用单磺化叔膦金属盐配位体, 和使用添加水或添加水和添加的非极性烃化合物使醇和醛反应产物与 0×0 反应产物混合物进行相分离。

> 20 <

权 利 要 求 书

1. 一种用于制备醇和醛的改进的O X O方法，它包括在加溶的钴—磷配位体络合物、加溶的游离磷配位体和用于所述络合物催化剂和游离配位体的有机溶剂存在下，含有6~30个碳原子的烯烃化合物和一氧化碳及氢气反应，其中的改进包括使用如下结构式(I)：



的单磺化叔磷金属盐配位体作为所述络合物催化剂的磷配位体和所述游离磷配位体（在上述结构式中 R_1 和 R_2 分别表示含有1~30个碳原子的选自烷基和环烷基的基团，其中二价亚烷基含有2~12个碳原子，其中 M 表示选自碱金属和碱土金属的金属阳离子， n 对应于 M 表示的特定阳离子为1或2），和用极性有机溶剂作为所述络合物催化剂和游离配位体的有机溶剂，和(1)通过将O X O反应产物混合物与以该混合物的总重量计为约2%~约60%（重量）添加的水和0%~约60%（重量）添加的非极性烃相混合，生成含有醇和醛产物的非极性相和含有钴—单磺化叔磷金属盐配位体络合物的极性相，使醇和醛产物从所述方法的O X O反应产物混合物中分离出来，和(2)从所述的极性相中回收所述的非极性相，分离过程中使用的添加水量或添加水和添加非极性烃化合物的总量至少为能足以使含在所述混合物中的至少70%（重量）的醇和醛产物从以含在所述混合物中的钴金属为计至少95%（重量）的钴—磷配位体络合物中分离出来的量。

2. 按照权利要求1所述的方法, 其中O X O反应是指在约160℃~275℃的温度和一氧化碳和氢气的总压为600 Psig~约6000 Psig的反应条件下进行。

3. 按照权利要求2所述的方法, 其中极性有机溶剂为分子量小于250, 希尔德布兰德溶解参数为至少10的有机液体或它的混合物。

4. 按照权利要求3所述的方法, 其中极性有机溶剂选自酰胺、亚砷、砷和它们的混合物。

5. 按照权利要求3所述的方法, 其中使用的添加水量或添加水量和添加的非极性烃化合物的总量(参见限制性条款)为至少能是使含在所述混合物中的至少70%(重量)的醛与也包含在所述混合物中的以钴金属计至少约95%(重量)的钴—磷络合物和至少约95%(重量)的游离磷配位体发生相分的量。

6. 按照权利要求3所述的方法, 其中使用的添加水量或添加水和添加的非极性烃化合物的总量(参见限制性条款)为至少能足以使含在所述混合物中的70%(重量)的醛与同时包含在所述混合物中的以钴金属计至少约95%(重量)的钴—磷络合物、至少约95%(重量)的游离磷配位体和至少约75%(重量)的用于所述络合物和游离配位体的极性有机溶剂发生相分离的量。

7. 按照权利要求3所述的方法, 其中R₁和R₂分别表示具有1~10个碳原子的烷基或环己基, 其中的R₃为二价的1,3-亚丙基或1,4-亚丁基。

8. 按照权利要求7所述的方法, 其中R₁和R₂两者都为烷基, 其中n是1, M为碱金属。

9. 按照权利要求3所述的方法, 其中有机加溶剂为N-甲基吡咯烷酮。

10. 按照权利要求3所述的方法, 其中添加的非极性烃化合物是含有6~30个碳原子的饱和直链烷烃。

11. 按照权利要求3所述的方法, 其中步骤(1)是所述混合物仅与添加水相混合。

12. 按照权利要求11所述的方法, 其中在混合步骤中所用的添加水量以所述混合物总重量计为约2%~约30%(重量)。

13. 按照权利要求3所述的方法, 其中步骤(1)是所述混合物与添加水和添加的非极性烃化合物相混合。

14. 按照权利要求13所述的方法, 其中在所述混合步骤中使用的添加水量为约2%(重量)~约30%(重量), 使用的添加非极性烃化合物的量为约2%(重量)~约30%(重量), 所述添加水量和添加非极性烃化合物的量是以所述混合物的总重量来计算。

15. 按照权利要求7所述的方法, 其中极性有机溶剂选自酰胺、亚砷、砷和它们的混合物; 使用的添加水量或添加水和添加的非极性烃化合物的总量(参见限制性条款)为至少能足以使所述混合物中的约70%(重量)的醛与同时含在所述混合物中的至少约95%(重量)(以钴金属计)的钴-磷络合物、至少约95%(重量)的游离配位体和至少75%(重量)用于所述络合物和游离配位体的极性有机溶剂发生相分离的量。

16. 按照权利要求15所述的方法, 其中 R_1 和 R_2 均为烷基, 其中 n 为1, M 是碱金属。

17. 按照权利要求15所述的方法, 其中极性有机加溶剂是N

—甲基吡咯烷酮。

18. 按照权利要求3所述的方法，其中从液态非极性相中分离得到的液态极性相在除去其中所含的水后被循环回O X O方法的O X O反应器中。

19. 按照权利要求15所述的方法，其中从液态非极性相中分离出来的液态极性相在除去其中所含的水后被循环回O X O方法的O X O反应器中。

制备醇和醛的方法

本发明是关于在有机加溶的钴—磷配位络合物催化剂存在下烯烃化合物与一氧化碳和氢气进行 O X O 反应制备醇和醛的改进方法，其改进包括使用钴—单磺化叔膦金属盐配位络合物作为所述催化剂及通过相分离从所述方法的 O X O 反应产物混合物中分离和回收醇和醛。

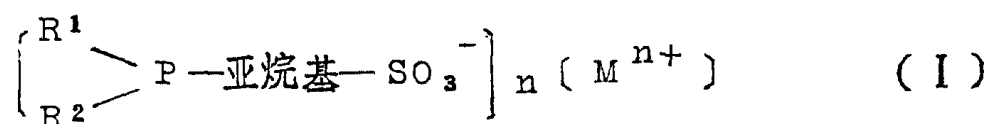
使用钴—磷配位络合物催化剂进行催化反应来制备醇和醛的 O X O 反应产物混合物是现有技术中已知的方法，但是至今为止的所有这类方法尤其是当它们用于高分子量的烯烃时都具有一定的缺点，例如，不理想的催化稳定性和/或催化活性以及在用精馏方法从含有钴—磷配位络合物的反应产物中有效地分离高沸点的醇和醛产物时存在困难。美国专利3,959,385中试图通过使用某些羧基化的叔膦配位体盐来克服这些缺点。可是美国专利3,959,385提出仅用精馏的方法从含有催化剂的产物混合物中分离 O X O 反应产物，因此，高分子量的醇和醛（例如具有7至31个碳原子）的精馏将会明显地导致美国专利3,959,385所使用的 O X O 反应溶剂的大量损失，这是由于这些溶剂与 O X O 产物一同精馏的结果。这样就无法实现任何连续的催化剂循环 O X O 方法的操作。

因此，在现有技术的 O X O 方法中仍需要寻求高度稳定和高活性的钴—磷配位体催化剂和能有效地将高分子量的醇和醛产物从 O X O 反应产物混合物中分离出来的更有效、更简单的方法，并将它们用于实际的连续催化剂循环 O X O 方法。

现在，我们认为高分子量（例如 $C_{10} \sim C_{30}$ ）的醇和醛产物的 $O \times O$ 制备方法可以通过使用钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物催化剂，接着使用相分离的方法，用添加的水或添加的水和非极性烃化合物处理上述混合物，从它们的 $O \times O$ 反应产物混合物中分离和回收醇和醛产物来进行改进。可以看到，这种改进的 $O \times O$ 方法能够使所有相的分离或 $O \times O$ 反应产物混合物的所有主要组分的分配优于至今为止那些建议和依靠精馏作为醇和醛产物分离方法的普通 $O \times O$ 方法。例如，由本发明改进的 $O \times O$ 反应方法制得的 $O \times O$ 反应产物混合物通过与添加的水或添加的水和非极性烃化合物混合能够迅速生成二个液相，第一相是主要由醇和醛产物和任何可能存在于所处理的 $O \times O$ 反应产物混合物中的其他非极性化合物（例如当使用添加的非极性烃化合物时）组成的非极性相，第二相是主要由钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物和任何可能存在于所处理的 $O \times O$ 反应产物混合物中的其它极性化合物（例如游离的单磺化叔膦金属盐配位体，用于所述络合物和所述游离配位体的有机加溶剂和添加的水）组成的极性相。随后，含有醇和醛产物的非极性相（通常为上层相）可以用任何所需的普通方法，例如倾析法，从含有钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物的极性相（通常是下层相）中分离和回收。此外，在除去水后，如果需要，所述极性相可以循环回 $O \times O$ 反应器中，从而使 $O \times O$ 反应可以以连续催化剂循环的 $O \times O$ 方法操作的形式进行。

因此，本发明的目的是提供一种能够制备并能从 $O \times O$ 反应产物混合物中分离出高分子量的醇和醛的改进的 $O \times O$ 反应方法。所述改进可用于连续催化剂循环的 $O \times O$ 方法中。本发明的其他目的和优点可以从以下的说明书和所要求的权利要求中清楚地看出来。

因此，本发明的主体可以被认为是一种用 O X O 方法制备醇和醛的改进方法，所述 O X O 方法包括在加溶的钴—磷配位体络合物和加溶的游离磷配位体及用于所述络合物催化剂和游离配位体的有机溶剂存在下，含有 6 ~ 30 个碳原子的烯烃化合物与一氧化碳和氢气反应。改进之处在于，使用结构式 (I) 的单磺化叔磷配位体作为所述络合物催化剂的磷配位体和所述游离配位体：



(其中 R¹ 和 R² 分别表示含有 1 ~ 30 个碳原子的选自烷基和环烷基的基团，其中二价亚烷基含有 2 ~ 12 个碳原子，M 表示选自碱金属和碱土金属的金属阳离子，n 相应于 M 表示的特定金属阳离子的价数为 1 或 2)；并使用极性有机溶剂作为用于所述络合物催化剂和所述游离配位体的有机溶剂；和 (1) 通过用添加的水或添加的水和添加的非极性烃处理所述混合物使其生成含有醇和醛产物的非极性相和含有钴—单磺化叔磷金属盐配位体络合物的极性相，从而将醇和醛产物从所述方法的 O X O 反应产物混合物中分离出来；(2) 从所述极性相中回收所述非极性相。

如上所述，本发明的目的是为了改进用于制备醇和醛的钴催化 O X O 反应方法，所述 O X O 方法在现有技术中是已知的。因此，本发明 O X O 方法所使用的反应条件不是十分关键，它们可以选用任何至今为止的同类方法中建议和 / 或使用的反应条件。例如，通常这类 O X O 方法中的反应包含在加溶的钴—磷配位体络合物催化剂、加溶的游离配位体和用于所述络合物催化剂和游离配位体的有机溶剂存在

下，在高温高压下未饱和的烯烃化合物和一氧化碳和氢气的反应。本发明的OXO方法优选的是OXO反应产物混合物中的醇与醛的比率至少为3:1。

因此本发明特别适用于制备含有7~31个碳原子的高分子量醇和醛，本发明的起始原料是具有6~30个碳原子的烯烃化合物，该烯烃化合物可以是端部或内部不饱和的，和直链、支链或环状结构的烯烃，以及由丙烯、丁烯、异丁烯等齐聚得到的烯烃混合物，如在美国专利4,518,809和4,528,403公开的，所谓的二聚、三聚或四聚丙烯、共二聚丁烯和类似化合物，并且还可以含有一个或多个不饱和烯基。另外，如果需要也可使用二种或更多的不同烯烃化合物作起始物料。这些化合物还可以含有一个或多个与本发明的OXO反应方法或相分离过程不起抵触作用的基团或取代基。更优选的是含有6~16个碳原子的烯烃和它们的混合物。具有代表性的烯烃化合物包括，例如，1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-十九烯、1-二十烯、1-二十二烯、1-二十四烯、1-二十六烯、1-二十八烯、1-三十烯、2-辛烯、苯乙烯、二聚丙烯、三聚丙烯、四聚丙烯、共二聚丁烯、3-苯基-1-丙烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、3-环己基-1-丁烯、己-1-烯-4-醇、辛-1-烯-4-醇、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、正-丙基-7-辛烯酸酯、4-甲基苯乙烯、4-异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-叔丁基- α -甲基苯乙烯、1,3-二异丙基基-苯、丁子香酚、异丁子香酚、黄樟脑、异-黄樟脑、茴香脑、4-

烯丙基茴香醚、茛、萱烯、 β -派烯、二环戊二烯、环辛二烯、茨烯、里哪醇等。

使用的一氧化碳和氢气通常称之为合成气，所用的 $H_2 : CO$ 的摩尔比为 $1 : 10 \sim 100 : 1$ 或更高，更优选的氢气与一氧化碳的摩尔比为 $1 : 1 \sim$ 约 $10 : 1$ ，在大多数情况下，一般摩尔比为约 $1 : 1 \sim$ 约 $3 : 1$ 将是合适的。

通常，OXO反应在 $160 \sim 275^\circ C$ 的反应温度下进行，更优选的反应温度为约 $175^\circ C \sim$ 约 $225^\circ C$ 。另外，OXO反应在 H_2 和CO的总压为约600 Psig至约6000 Psig的压力条件下进行，更优选的是约900 Psig至约2600 Psig。具有代表性的氢气分压为约300 Psig至约4000 Psig，优选的为约600 Psig至约1600 Psig。具有代表性的一氧化碳分压为约300 Psig至约2000 Psig，优选的为约300 Psig至约1000 Psig。

本发明改进的OXO反应方法是用于钴-磷配位络合物催化剂和同时存在于OXO反应介质中的游离磷配位体的极性有机溶剂的存在下进行。典型的极性有机溶剂是分子量小于250和希尔德布兰德溶解值为10或10以上的极性有机液和它们的混合物。这些极性化合物的例子（分别带有它们的希尔德布兰德溶解参数）包括低级醇，如甲醇（12.9）、乙醇（11.2）、丙醇（10.2）、异丙醇（10.2）等；以及腈，例如苄腈（10.7）、乙腈（11.8）、丙腈等；酰胺，例如二甲基甲酰胺（11.5）、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮（14.8）、N-甲基哌啶酮、1,5-二甲基吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、2-羟乙基吡咯烷酮、N

一十二烷基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、1, 2-二(吡咯烷酮)乙烷、N, N-二甲基丙酰胺等；二元醇，例如乙二醇、丙二醇等；聚二元醇，例如二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇等；亚砷，例如二甲基亚砷(12.8)等；砷，例如二甲基砷等等。希尔德布兰德溶解值是有机化合物极性的实验测定值，它们公开在由L.R.Snyder和J.J.Kirkland所著的“Introduction to Modern Liquid Chromatography” pp. 215~218 (1974)由Wiley-Interscience出版(John Wiley and Sons)和J.H.Hildebrand及R.L.Scott的“The Solubility of Non-Electrolytes” pp 424~434, Dover Publications Inc New York (1964)中。

当然，我们认为这种极性有机加溶剂能单独使用或二种或更多种不同的极性有机液化合物的混合物一起使用，因而不必考虑这些化合物是否是单一的或以混合物的形式使用。在给定的OXO反应方法的OXO反应产物介质中存在的附加极性有机加溶剂的量仅为使所用的游离磷配位体和钴-磷配位体络合物催化剂溶解于OXO反应介质中所必须的最小量。虽然加入大量的极性有机加溶剂并无过多益处，但是一般认为使用多于所需的最小量的极性有机加溶剂是优选的，无论是单一的化合物或混合物，极性有机加溶剂都可以以占无水羰基化反应产物混合物的重量百分比为1~60%的量存在于本发明的OXO反应介质中，优选的为1~35%。

优选的极性有机加溶剂是酰胺、亚砷、砷和它们的混合物，更优选的极性有机加溶剂是酰胺，例如，N-甲基吡咯烷酮。

本发明改进的OXO反应方法是在钴—单磺化叔金属盐磷配位体络合物催化剂和游离单磺化叔磷金属盐配位体存在下进行的，“游离配位体”的意思是单磺化叔磷金属盐配位体不与络合物的钴原子络合（连接或键接）。

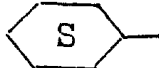
如上所述，本发明中用于钴—磷络合物催化剂和游离磷配位体的磷配位体是前面所述的结构式（I）的单磺化叔磷金属盐配位体。

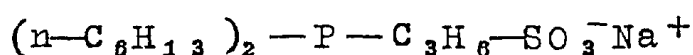
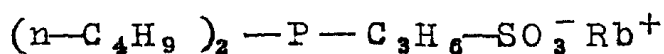
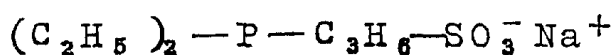
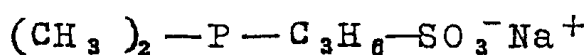
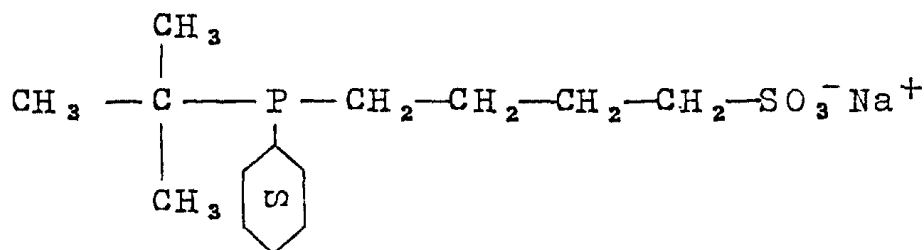
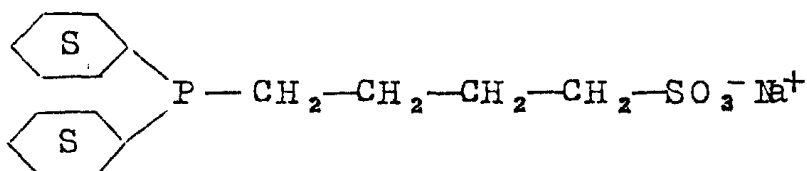
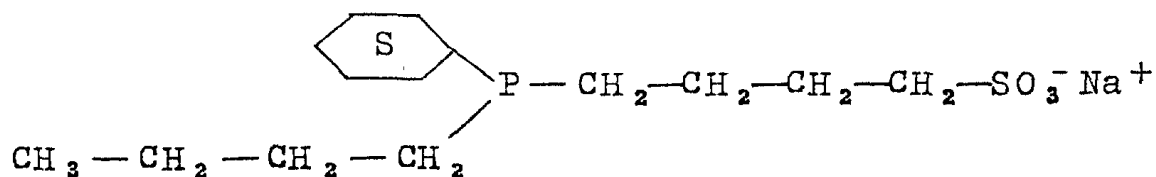
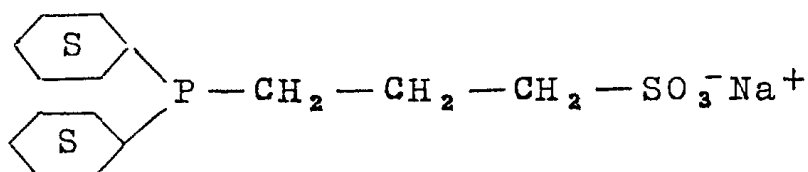
在上述结构式（I）的单磺化叔磷金属盐配位体中用 R_1 和 R_2 表示的具有代表性的基团包括含有1~30个碳原子的一价烃基，例如直链或支链的，伯、仲或叔烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、叔丁基乙基、叔丁基丙基、正己基、戊基、仲戊基、叔戊基、2-乙基己基、正辛基、异辛基、癸基、十二烷基、十八烷基、二十烷基等；环烷基，如环戊基、环己基、环辛基、环己基乙基等。另外，如果需要，这些一价烃基还可以被那些对本发明的所需效果不起相反作用的基团所取代。

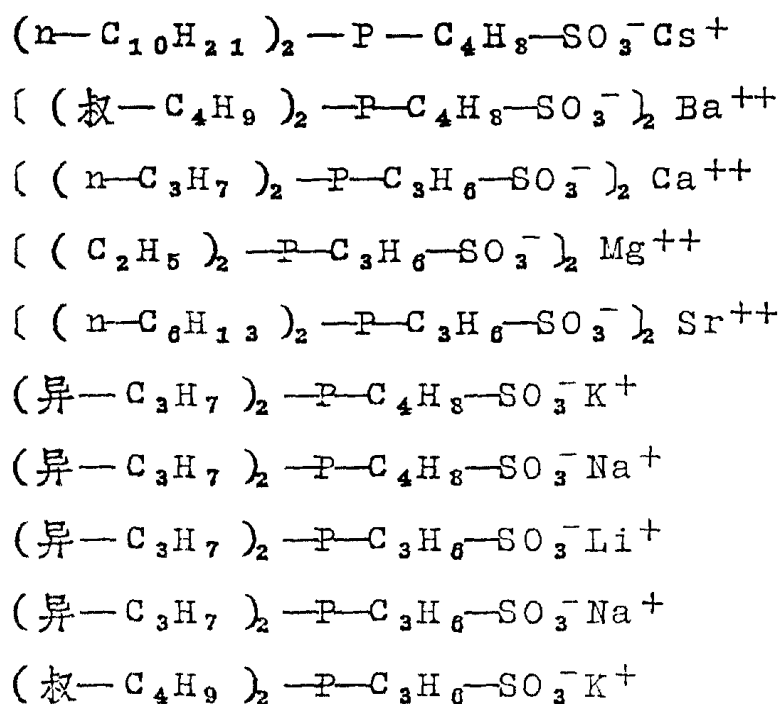
优选的由 R_1 和 R_2 表示的一价烃基选自 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基、 $C_5 \sim C_{12}$ 的环烷基。更优选的 R_1 和 R_2 各自为烷基或环己基。在给定的单磺化叔磷金属盐中的最优选的 R_1 和 R_2 为各自代表含有1~10个碳原子的烷基。另外，优选的上述结构式（I）中的二价亚烷基含有2~5个碳原子，最优选的二价亚烷基是1,3-亚丙基，或1,4-亚丁基。

如上所述，在上述单磺化叔磷金属盐配位体结构式（I）中的 M 表示选自碱金属和碱土金属的金属阳离子。具有代表性的碱金属包括锂（ Li^+ ）、钠（ Na^+ ）、钾（ K^+ ）、铯（ Cs^+ ）和铷（ Rb^+ ），具有代表性的碱土金属包括钙（ Ca^{++} ）、钡（ Ba^{++} ）、镁

(Mg^{++}) 和锶 (Sr^{++})。另外, n 的定义如上所述, 金属盐配位体对应于金属阳离子 M 的正价可以含有一个或多个单磺化叔磷阳离子分子, 优选的 n 是 1, M 是钠。

具有代表性的单磺化叔磷金属盐配位体包括, 例如具有如下结构式的配位体 (其中  表示环己基)。





用于本发明的这些类型的单磺化叔磷金属盐配位体和/或它们的制备方法是已知的或显而易见的。这些配位体可以用常用的亲核取代类反应来制备，例如，可以用 G.M.Kosolapoff 和 L.Maier 所著的“Organic Phosphorus Compounds” Vol 1, pp 41~42 (1972) Wiley-Interscience 中所述的方法来制备，例如，可以通过碱金属磷化物，如 $R_1R_2\text{PLi}$ 与单磺化烷基卤代金属盐如 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3\text{Li}$ 反应来制备相应的单磺化叔磷金属盐配位体，如 $R_1R_2\text{P}(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3\text{Li}$ (其中 R_1 和 R_2 如上述定义， x 为 2~12)。更优选的配位体 (其中二价亚烷基是 1,3-亚丙基或 1,4-亚丁基) 可以根据在上述的“Organic Phosphorus Compounds”教科书的 31 页上公开的类似磷-磺内酯的反应，通过碱金属磷化物，如 $R_1R_2\text{PLi}$ 与磺内酯，如 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}$ 这样的 γ -磺内酯或 δ -磺内酯反应来制备

相应的单磺化叔磷金属盐配位体，如 $R_1R_2PCH_2(CH_2)_yCH_2SO_3Li$ ，其中 R_1 和 R_2 如上述定义， y 为 1 或 2。

如上所述，本发明的 OXO 反应方法是钴—单磺化叔磷金属盐配位体络合物催化剂存在下进行的。但是，可以看到本发明的成功实施不是依靠和基于在 OXO 反应方法的 OXO 反应介质中的活性钴—磷络合物种类的具体结构，这些种类可以以它们的单核、双核和多核的形式存在。的确，确切的结构是不知道的。虽然本发明并不意味着与任何理论和机械学发明有关，但是，就现有常用催化活性钴—磷络合物类而言，可以相信在本发明的 OXO 反应方法的 OXO 反应介质中使用的有关络合物类是最简单的形式，它主要由络合一氧化碳的钴和单磺化叔磷金属盐配位体组成，该钴—磷络合物的最佳组合物还可以含有附加的有机配位体或阴离子，例如，就现有技术中常用的 OXO 反应钴—有机磷催化剂而言，为由氢满足钴金属的配位点或核电荷的配位体。即，活性 OXO 反应催化剂类通常被认为也含有直接与钴相连的氢，特别是由于在 OXO 反应方法中使用了氢气。也可以认为在本发明 OXO 反应介质中存在的钴—磷络合物的活性类除了单磺化叔磷金属盐和一氧化碳配位体之外还可以与氢络合。当然，也可以根据本发明通过将氢从 OXO 反应器的 OXO 反应区除去而使所处理的 OXO 反应产物混合物中存在的钴—磷络合物类没有这种络合的氢。

另外，还可以看到在由本发明的 OXO 反应方法制得的 OXO 反应产物混合物中存在的钴—磷络合物可以是任何从存在于 OXO 反应方法的 OXO 反应介质中的相应钴—磷络合物催化剂得到的络合混合物，所述 OXO 反应方法是用来制备特定的将要根据本发明的方法进行处理的 OXO 反应产物混合物。所述钴—磷络合物催化剂可以用现

有技术中已知的方法制备，例如，制备预制的钴（氢化）羰基单磺化叔膦金属盐配位体络合物催化剂并在需要时与加溶剂一起加入 $O\ X\ O$ 反应方法的反应介质中。更普遍的是 $O\ X\ O$ 反应方法的钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物催化剂可以从金属催化剂母体，如 $Co_2(CO)_8$ 等中得到，该母体可以随着单磺化叔膦金属盐配位体和附加的有机加溶剂一起加入，如果需要，这些活性 $O\ X\ O$ 反应催化剂可以就地制备。在任何情况下，对于本发明，人们可以看到，一氧化碳、氢和单磺化叔膦金属盐均为能与钴金属络合的配位体，钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物催化剂存在于本发明 $O\ X\ O$ 反应过程的 $O\ X\ O$ 反应介质中，生成的钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物存在于制得的并根据本发明的方法处理的 $O\ X\ O$ 反应产物混合物中。

在 $O\ X\ O$ 反应介质中存在的钴—磷络合物催化剂的量仅是提供应用中所需的钴金属浓度和提供催化 $O\ X\ O$ 反应方法所需的钴催化量的最小量。通常在给定的 $O\ X\ O$ 反应方法的 $O\ X\ O$ 反应介质中的钴—磷络合物催化剂的量基于所用的烯烃化合物的量，以钴金属计，所述络合物催化剂的量为约0.1%（重量）到约2.0%（重量），优选的络合物催化剂量为约0.2%（重量）至约1.0%（重量），它将足以能满足大多数的 $O\ X\ O$ 反应方法。

如上所述，本发明所定义的单磺化叔膦金属盐配位体在本发明中用作钴—磷配位体络合物催化剂的磷配位体和同时存在于本发明 $O\ X\ O$ 反应方法的 $O\ X\ O$ 反应介质中的游离配位体。另外，钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物催化剂的磷配位体和存在于给出的 $O\ X\ O$ 反应方法的反应介质中的游离单磺化叔膦金属盐配位体以及相应的存在于 $O\ X\ O$ 反应产物混合物中的配位体通常是相同的。如果需要，对

于各个不同目的，也可使用不同的单磺化叔膦金属盐配位体和二种或更多种不同的单磺化叔膦金属盐配位体的混合物。 $\text{O} \times \text{O}$ 反应方法可以在任何过量的适当游离配位体中进行，例如，对于存在于 $\text{O} \times \text{O}$ 反应介质中的每摩尔钴，至少需要1摩尔的游离单磺化叔膦金属盐配位体。通常对于 $\text{O} \times \text{O}$ 反应介质中的每摩尔钴金属，约1摩尔至约10摩尔，优选的为约1摩尔至5摩尔的游离磷配位体将适合于大多数 $\text{O} \times \text{O}$ 反应方法。

因此，本发明的 $\text{O} \times \text{O}$ 反应可以通过形成含有上述定义的组分的 $\text{O} \times \text{O}$ 反应介质在适当的普通 $\text{O} \times \text{O}$ 反应器中容易地进行。所述的组分是烯烃化合物、一氧化碳、氢气、加溶的钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物催化剂、加溶的游离单磺化叔膦金属盐配位体和用于所述络合物催化剂和游离配位体的合适的极性有机溶剂。所述反应器可以是立式高压管式反应器，在反应器中各反应介质按照所需的比例在上述定义的压力和温度下进行 $\text{O} \times \text{O}$ 反应，制备所需的醇和醛的 $\text{O} \times \text{O}$ 反应产物混合物。当然，本发明的 $\text{O} \times \text{O}$ 方法的 $\text{O} \times \text{O}$ 反应是无水的反应，即反应是在无水或基本无水的条件下进行，也就是说，如果存在水，这些水量也不是以使 $\text{O} \times \text{O}$ 反应或反应介质能分离出除有机相以外的水相或水层。同样 $\text{O} \times \text{O}$ 反应产物混合物也是无水的（当然这是在讨论本发明所需而加入水之前），另外，为了得到醇和醛的比率至少为3:1的理想的 $\text{O} \times \text{O}$ 反应产物混合物而选用的本发明 $\text{O} \times \text{O}$ 反应的条件和各影响因素的调节是本领域内的技术人员的能力范围内的事情，而且也可以容易地从下列本发明的描述和例行实验中获得。

当然，醇和醛产物与那些从特定的烯烃化合物起始原料中获得的醇和醛是一致的，并含有7~31个碳原子，例如比起始烯烃化合物

多一个碳原子。通常制得的 O X O 反应产物是醇和醛的混合物，而且这样醇和醛本身也是直链和支链类的混合物。因此，优选的醇和醛产物是由含有6~16个碳原子的烯烃和它们的混合物制得的含有7~17个碳原子的醇和醛。本发明优选的 O X O 反应方法是在能使醇成为主要 O X O 反应产物的条件下进行。其中在 O X O 反应产物混合物中至少有75%是醇，少于25%的醛是优选的。更优选的是在 O X O 反应产物中至少有90%的醇和少于10%的醛。

然后，根据本发明，处理由所述 O X O 反应过程制得的 O X O 反应产物混合物，以分离和回收其中所含的醇和醛产物，该处理过程包括用添加的水或添加的水和添加的非极性烃化合物处理（混合）所述 O X O 反应产物混合物并进行相分离，生成主要由醇和醛 O X O 产物和任何其他非极性化合物（如果使用非极性化合物而可能存在于所处理的混合物中的非极性化合物）所组成的非极性相，和主要由钴—单磺化叔膦金属盐配位体络合物、游离单磺化叔膦金属盐配位体，用于所述络合物和所述游离配位体的极性有机加溶剂和用于所述处理中的水和其他任何可能存在于所处理的混合物中的极性化合物组成的极性相。

这些 O X O 反应产物混合物可以容易地通过，例如，从 O X O 反应器中除去所有或部分 O X O 反应介质而获得，这可以用普通的方法来完成，如在连续的 O X O 方法中，将部分已形成的醇和醛产物的配位体 O X O 反应介质仅用泵连续地从反应器中抽出。当然，如果需要，本发明也可以以间歇反应的方式进行。

根据本发明，由此得到的所有或部分相应的 O X O 反应产物混合物随后可以用添加的水或添加的水或添加的非极性烃化合物处理，处

理后的组合物被分离成二种不同的液层或液相，对 O X O 反应产物混合物的所述处理仅包括将添加的水或添加的水和添加的非极性烃化合物与所述混合物完全混合，该处理可以以任何普通的方法进行。所述处理不需要任何特殊的设备或混合装置，虽然需要使液体达到充分的混合，但也应避免过于干硬的混合而产生乳浊液。因此，任何适当的普通混合设备和方法都可以使用，例如顺流或逆流混合、喷雾柱、静态混合等。例如，有利的混合方法可以是将水或水和非极性烃化合物加入到 O X O 反应产物混合物中，并在一个或多个喷雾柱中混合，然后将处理后的混合物送入普通类型的倾析槽，使其在所述槽中迅速分离成两种不同的液相（即极性相和非极性相）。所述的混合处理和引起的分离，二者仅需几分钟即可完成，而且可以在任何合适的液体温度和压力下进行。例如，所述混合和相分离可在约 1 至约 1500 Psia 的压力下进行，如果需要，也可在更低或更高的压力下进行。所述混合和相分离优选的是在约 1 ~ 约 500 Psia 下进行，更优选的是在常压下进行。优选的是应避免温度太低而使所加的水发生冰冻（因为有机极性溶剂的温度可以低于水的冰点）和高于生成的醇的沸点。因此，所述的混合和所产生的相分离是在约 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的液态温度下进行，优选的是在约 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ 约 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的液态温度下进行，更优选的是在约 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ 约 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行。在所述混合处理和/或相分离之前或进行过程中将 O X O 反应产物混合物冷却至约 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的液态温度，就可以使非极性化合物和极性化合物的相分离更完全。

还可以看到，本发明可以直接处理通过从 O X O 反应器除去有关的液态 O X O 反应介质而直接得到的 O X O 反应产物混合物，按照本

发明，所处理的 OXO 反应产物混合物还可含有任何由最初混合物产生的 OXO 反应产物混合物，当然，这些后来产生的组合物必须至少分别含有一定量的上述定义的四种主要组分，即，醇和醛产物、钴-磷配位体络合物、游离的磷配位体和用于所述络合物和游离配位体的极性有机加溶剂。此外，在这些后来产生的 OXO 反应产物混合物中所述四种主要组分的各个量不一定与存在于产生这些后来的混合物的 OXO 反应产物混合物中的各组分的量相同。因此，根据本发明，如果需要，也可以使最初的 OXO 反应产物混合物进行任何合适的预处理以提供将要处理的后来产生的 OXO 反应产物混合物的起始物料。

能用来帮助本发明相分离的添加的非极性烃化合物可以是任何含有 $6\sim 30$ 个碳原子的非极性烃化合物。典型的非极性烃包括，例如，含有 $6\sim 30$ 个碳原子的直链或支链结构的烷烃，如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、二十二烷、二十四烷、二十六烷、二十八烷、三十烷等；含有 $6\sim 30$ 个碳原子的烯烃化合物，如用于可产生 OXO 反应产物混合物的 OXO 反应方法的有关烯烃化合物，例如上述讨论的用于烯烃羰基化作用的起始原料，特别是含有 $6\sim 30$ 个碳原子的 α -烯烃，含有 $6\sim 12$ 个碳原子的环状脂族烃化合物，如环己烷、环辛烷等。当然，这些非极性烃化合物也可被那些对本发明的相分离不起反作用的取代基所取代。例如，典型的取代烷烃包括有关的氟代烃等。另外，如果需要也可使用二种或更多种不同的非极性烃化合物的混合物。虽然不一定必须，但是当使用非极性烃化合物时，可以使用所含碳原子数与用于制备所需的醇和醛产物的烯烃化合物相同的非极性化合物，优选的非极性烃化合物是含有 $6\sim$

30个碳原子的饱和直链烷烃。

所用的水和非极性烃化合物加入到 O X O 反应产物混合物中的次序是不重要的，根据需要，可以分别和/或同时加入，或待预先混合后再加入。另外，加入的水和非极性烃化合物的量没有严格限制，仅需能使所处理的 O X O 反应产物混合物的非极性醇和醛产物和极性组分达到所需的相分离所需的最小量。当然，本发明中使用的术语“添加的水”和“添加的非极性烃”是指为了本发明的相分离而特意加入到 O X O 反应产物混合物中的水和非极性烃。对于非极性烃来说，可能由于 O X O 反应方法本身的辅助结果已经存在于所述 O X O 反应产物混合物中，如未能反应的烯烃，也可以是就地制得的烃和由于使用了不纯的烯烃起始原料而存在的烃等。如果辅助型非极性烃存在于所述 O X O 反应产物混合物中时，其存在量能减少为了达到相分离所需结果的添加的非极性烃的使用量。人们可以特意加入或提供部分或全部存在于含有醇和醛产物的 O X O 反应介质中的非极性烃，从而可以仅仅在 O X O 反应产物混合物中添加水或水和少量的非极性烃而达到同时添加水和非极性烃所产生的所需相分离效果。因此，为了在上述设定的情况下取得最好的结果和理想的效果，必须使用的最佳添加水量或最佳添加水和非极性烃的总量可以根据这些相分离方法的应用中的一些实验得出，也可以从本发明下文的描述和简单的试验中得出。

因此，本发明的相分离过程包括将 O X O 反应产物混合物与2%（重量）至60%（重量），更优选的为2%（重量）至30%（重量）的添加水和0%至60%（重量），更优选的为2%（重量）至30%（重量）的添加的非极性烃化合物相混合，所述添加水和添加非极性烃化合物的量基于所述 O X O 反应产物混合物的总重量计算，

通过相分离生成主要由醇和醛，添加的非极性烃化合物（如果使用的话）组成的液态非极性相，和主要由添加的水、钴—磷络合物、游离磷配位体和用于所述络合物和游离配位体的加溶剂组成的液态极性相。优选的加水量或添加水和非极性烃的量为至少能使至少70%（重量），更优选的为90%（重量）的含在所述OXO反应产物混合物中的醇和醛与以钴金属计至少为95%，更优选的为98%的钴—磷配位体络合物发生相分离。更优选的添加水使用量或添加水和添加非极性烃的使用总量为至少能足以使所述醇和醛与所述钴—磷配位体络合物发生相分离外，还能使醇和醛与也包含在所述OXO反应产物混合物中的至少约95%（重量），优选的为约98%（重量）的游离磷配位体进行相分离。最优选的添加水用量或添加水和非极性烃化合物的使用总量为至少能足以使醇和醛与钴—磷络合物和游离磷配位体发生相分离外，还能使醇和醛与至少75%（重量），更优选的为85%（重量）的也包含在OXO反应产物混合物中的用于所述络合物和游离配位体的极性有机加溶剂发生相分离。

当同时添加水和非极性烃化合物，而不只是单独添加水时，添加水和非极性烃化合物的总量，以所处理的无水OXO反应产物混合物的总重量计为约5%（重量）至约60%（重量），更优选的为约10%（重量）至约50%（重量）。添加水和添加非极性烃化合物的共同使用，对于取得上述讨论的存在于OXO反应产物混合物中的所有四种重要组分较好地达到最佳的所期望的相分离结果能产生有利的协同效果。它优于任何只单独使用相同量的水或非极性烃化合物情况下的相分离效果。

通常，优选的处理OXO反应产物混合物的方法是用任何合适的

方式将它与添加的水或添加的水和非极性烃化合物相混合，并用任何普通的倾析器使所处理的混合物分成非极性相和极性相，并通过任何普通的方法，如简单的倾析或抽吸分离和回收所述非极性相。此外，如果需要，相分离也可直接在任何普通的顺流或逆流液—液萃取器中进行。

如果需要，由本发明制备的含有醇和醛的液态粗非极性相还可以用任何常用的方法进行进一步净化以使其与非极性烃化合物和/或可能存在于所述非极性相中的极性化合物相分离。例如，可以使用任何常用的顺流或逆流液—液萃取器将极性化合物从所制得的含有醇和醛的液态非极性相中除去，而醇和醛之间的分离和与其它非极性化合物的分离可以通过精馏来完成。例如，至少出于经济上的原因，可以用逆流液—液萃取器使制得的含有醇和醛的液态粗非极性相与其中可能存在的极性化合物，如钴—磷配位体络合物、游离磷配位体络合物和用于上述络合物和游离配位体的极性有机加溶剂相分离从而得到净化。例如，在逆流液—液萃取器中可用水将极性化合物从本发明制得的含有醇和醛的液态粗非极性相中除去。另外，如果需要，也可将少量的相应的单磺化叔磷金属盐配位体（例如存在于反应产物的混合物中）或任何其他合适的铈滑除剂与水一起加入萃取器中以帮助除去任何可能存在的钴。从萃取器中得到的含水极性混合物按需要可循环回系统。例如，如果需要，按照本发明，可以将部分或全部从萃取器中回收的含水极性进行循环，并作为水源加入待处理的O X O反应产物混合物中。

根据本发明的相分离方法已经与醇和醛分离的含水钴—磷络合物的液态极性相，在除去水后，如果需要，也可循环回O X O反应方法

的 $O \times O$ 反应器中，使该方法成为连续的，液态催化剂循环的 $O \times O$ 方法。水可用任何普通的方法从含水钴—磷络合物的极性相中除去，例如，把含有含水钴—磷络合物的极性相用泵抽入蒸发分离器中。蒸发分离器中累积的含无水钴—磷络合物的极性混合物（同时含有游离磷配位体和用于上述络合物和游离配位体的极性加溶剂）被循环回 $O \times O$ 反应器。当然，如果需要，也可使用两个或更多个蒸发分离器，使水分离的过程反复进行，例如可将来自第一个蒸发器的含水液体作为第二个蒸发分离器的原料，将第二蒸发器顶部的物流循环回第一蒸发分离器中。

上述讨论的用蒸发分离器将水从含水钴—磷配位体络合物的极性相中除去时，可能和通常也会使一些同时存在于含水极性相中的极性有机加溶剂由于蒸发而除去。因此，可以将从蒸发分离器中得到的水和其他气化的物质进行冷凝，并根据需要进行再利用。例如，象上述讨论的将部分水加入到液—液萃取器中那样，出于经济上的原因，需从水中分离和回收气化的极性有机加溶剂，并将冷凝后得到的极性无水有机加溶剂混合物循环回 $O \times O$ 反应器，进行再利用。同样也需要从由上述讨论的液—液萃取器中得到的水溶液中分离和回收有机极性加溶剂，水和有机加溶剂的分离可以用任何常用的方法进行，例如使用普通的精馏柱使所述物质在精馏柱中回流，从精馏塔中分离并获得水和有机加溶剂混合物。由此回收和分离的无水极性加溶剂物流象部分或全部水加入到液—液萃取器那样，以任何所需的方法循环回 $O \times O$ 反应器。

因此，涉及醇和醛产物从反应产物混合物中分离的本发明不仅能在改进醇和醛与其他所有三个 $O \times O$ 反应产物混合物的重要组分，即

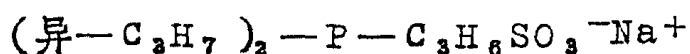
钴络合物、游离配位体和用于上述络合物及游离配位体的极性有机的分离方法中在技术上提供独特的技术特点，而且，还能提供一种独特的独立相分离系统，其中每次只需将少量的添加水加入到系统中，这是因为，在该封闭系统中，用于所述分离的同一种水被连续地循环和再利用。虽然根据需要，可以使用外加的新补充的水，但却已没有必要向该封闭系统中加入添加的新补充的水。本发明的其他优点是，得到改进的连续的液态催化剂循环，本发明还提供了带有众多上述附带优点的 $O \times O$ 反应过程。

由本发明的方法制备的醇和醛，具有任何已知的使用价值，例如它们可用于制备洗涤剂 and 溶剂，及高分子聚合物的增塑剂。另外，如果需要，醇和醛产物的混合物可以用常用的方法，如精馏，容易地分离。

以下是本发明典型的实施例，但是，本发明并不只限于这些实施例的公开范围之内。在此说明书和权利要求书中出现的所有份数、百分数和比率，除有特别指明的以外，都是指重量。

实 施 例 1

与十二烯—1 相应的 O X O 反应的醇和醛产物（即十三烷醇和十三醛）可以通过在合适的反应器中形成 O X O 反应介质来制备。所述反应介质含有十二烯—1、CO₂ (CO)₂ 和结构式为：



的单磺化叔磷金属盐配位体的钴催化剂母体成分和用于络合物催化剂和游离配位体的极性有机溶剂 N—甲基吡咯烷酮。所述十二烯—1 与氢气和一氧化碳气体在约 190 °C ~ 约 195 °C 的反应温度和 1000 Psi g 的反应压力下进行反应，直至生成上述十三醇—十三醛反应产物混合物。

然后，将上述 O X O 反应方法中得到的醇和醛 O X O 反应产物混合物在室温下（例如约 25 °C）用添加的水或添加的水和非极性烃化合物，如环己烷进行处理（混合），将处理后的组合物放置一段时间，并使其相分离，生成主要由醇和醛产物（附加的非极性烃，如果使用的话）组成的非极性相和主要由钴—单磺化叔磷金属盐配位体络合物、游离单磺化叔磷金属盐配位体、用于上述络合物和游离配位体的极性有机溶剂 N—甲基吡咯烷酮，以及添加的水组成的极性相。然后，通过倾析分离上述非极性相和极性相。所述相分离的效率和各化合物在各个配位体层中的百分含量，可以通过分析非极性相和极性相而获得，例如，可以使用气相色谱（GC）分析醇、醛、未反应的烯烃和极性有机溶剂化合物；用高效液相色谱（HPLC）分析游离的单磺化叔磷金属盐配位体；用原子吸收光谱（AAS）分析钴金属。

实 施 例 2

与十二烯—1相应的OXO反应方法的醇和醛产物（即十三醇和十三醛）可以通过在适当的反应器中形成OXO反应介质来制备，所述反应介质含有约25 ml的十二烯—1，约0.683 g CO_2 (CO)₈和约5.45 g的4—(二环己基磷基)—丁烷磺酸的钠盐作为配位体的钴催化剂母体组分和约93.9 g用于络合物催化剂和游离配位体的极性有机溶剂N—甲基吡咯烷酮。所述的十二烯—1与氢气和一氧化碳气体在约193℃的反应温度和约1040 Psig的反应压力下进行反应，反应需进行3小时，在反应进行到1小时后，将反应介质加热到193℃，在该实施例中不知为何缘故，只生成了极少量的醇和醛产物（在整个3小时的反应中， $\text{CO} + \text{H}_2$ 的压降只有约20 Psig）。

本发明的各种改进和变动对本领域内的熟练技术人员是显而易见的，这些改进和变化包含在本申请的范围和权利要求的精神和范围之内。