(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 12 月 10 日 (10.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/244140 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 31/22 (2006.01) *C07C 47/02* (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/115850

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 6 日 (06.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910492315.5 2019年6月6日 (06.06.2019) CN

(71) 申请人: 浙江新和成股份有限公司 (ZHEJIANG NHU COMPANY LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省绍兴市新昌县大道西路418号, Zhejiang 312500 (CN)。 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 山东新和成药业有限公司 (SHANDONG NHU PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。 山东新和成维生素有限公司(SHANDONG NHU VITAMIN CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省潍坊市滨海经济技术开发区临港西路00887号, Shandong 262737 (CN)。

(72) 发明人: 王勇 (WANG, Yong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 王哲 (WANG, Zhe); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 巩玉同

(54) **Title:** HYDROFORMYLATION CATALYST, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) **发明名称**: 氢甲酰化催化剂及其制备方法和应用

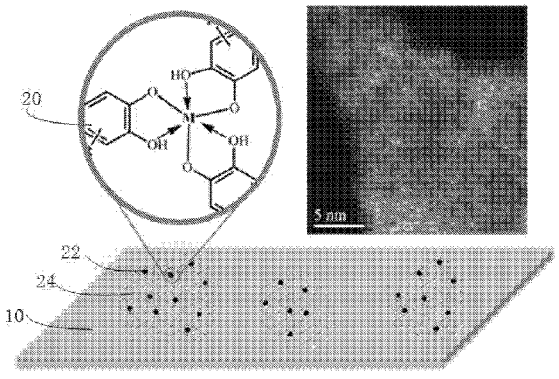


图 1

(57) **Abstract:** A hydroformylation catalyst, a preparation method therefor and use thereof. The hydroformylation catalyst comprises an active component (20) and a carrier (10) carrying the active component (20). The active component (20) comprises a transition metal (22) as a central atom and a polyhydroxy aromatic ring group (24) bonded to the transition metal (22). The transition metal (22) and the polyhydroxy aromatic ring group (24) are bonded by means of at least one of metal-hydroxyl coordination bond and metal-oxygen covalent bond. The active component (20) comprises at least one metal-hydroxyl coordination bond and at least one metal-oxygen covalent bond.

(57) **摘要**: 一种氢甲酰化催化剂及制备方法和应用，该氢甲酰化催化剂包括活性组分(20)和承载所述活性组分(20)的载体(10)，所述活性组分(20)包括作为中心原子的过渡金属(22)以及与所述过渡金属(22)结合的多羟基芳环基团(24)，所述过渡金属(22)与所述多羟基芳环基团(24)之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键中的至少一种结合，所述活性组分(20)中包括至少一个所述金属-羟基配位键和至少一个所述金属-氧共价键。

WO 2020/244140 A1

[见续页]

(GONG, Yutong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 吴雷(WU, Lei); 中国浙江省绍兴市新昌县大道西路418号, Zhejiang 312500 (CN)。 于丽丽(YU, Lili); 中国浙江省绍兴市新昌县大道西路418号, Zhejiang 312500 (CN)。 李浩然(LI, Haoran); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 陈志荣(CHEN, Zhirong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 马啸(MA, Xiao); 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。 毛建拥(MAO, Jianyong); 中国山东省潍坊市滨海经济技术开发区临港西路00887号, Shandong 262737 (CN)。

(74) 代理人: 杭州华进联浙知识产权代理有限公司 (HANGZHOU HUAJIN LIANZHE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省杭州市滨江区滨盛路1508号海亮大厦2104-2105室, Zhejiang 310051 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

氢甲酰化催化剂及其制备方法和应用

相关申请

[001] 本申请要求 2019 年 6 月 6 日申请的，申请号为 201910492315.5，名称为“氢甲酰化催化剂及其制备方法和应用”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

技术领域

[002] 本发明涉及催化剂技术领域，特别是涉及一种氢甲酰化催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[003] 烯烃的氢甲酰化反应是制备醛类物质的主要方法之一。氢甲酰化最早由 O. Roelen 于 1938 年在德国 Ruhrchemie 化学公司发现。第一代氢甲酰化催化工艺以羰基钴为催化剂，$Co_2(CO)_8$ 首先溶解在反应液中，在反应条件下，形成的 $HCo(CO)_4$ 被认为是反应的活性物种，但是该物种极易分解产生 CO，需要在较高的 CO 压力下才能得以稳定存在。

[004] 第二代氢甲酰化催化工艺采用磷配体提升催化活性物种的稳定性，可有效降低反应所需压力，提高正构醛的比例。但磷配体会导致催化剂活性的下降，而且会加速烯烃及产物醛的加氢反应，造成醛选择性的下降。

[005] 第三代氢甲酰化催化工艺是以金属 Rh 为活性中心的油溶性铑配体络合物催化剂，该类催化剂可大大提升反应效率，如采用三苯基膦改性的 Rh 催化剂，反应条件温和，正构醛选择性高，烯烃加氢等副反应都极大降低，但其缺点是产物与催化剂是处在均一的液相中，产物与催化剂的分离以及催化剂的回收困难，蒸馏产物分离催化剂常会导致产物聚合、催化剂分解失活等问题。

[006] 第四代氢甲酰化催化工艺采用水溶性的磷配体和油-水两相反应体系，催化剂存在于水相，产物醛位于油相，反应后静置即可有效分离催化剂和产物，但由于两相反应传质效率较低，影响催化效果，需要加入相转移剂，但相转移剂的加入会导致乳化现象而增加相分离难度。

[007] 因此，如何获得活性高同时还能够分离回收的催化剂是我们亟待解决的问题。

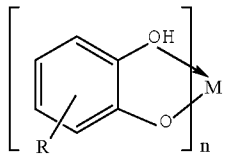
发明内容

[008] 基于此，有必要提供一种氢甲酰化催化剂及其制备方法和应用。

[009] 本发明提供一种氢甲酰化催化剂，包括活性组分和承载所述活性组分的载体，所述活性组分包括作为中心原子的过渡金属以及与所述过渡金属结合的多羟基芳环基团，所述过渡金属与所述多羟基芳环基团之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键中的至少一种结合，所述活性组分中包括至少一个所述金属-羟基配位键和至少一个所述金属-氧共价键。

[010] 在其中一个实施例中，所述过渡金属与同一所述多羟基芳环基团之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键结合，所述羟基优选为酚羟基。

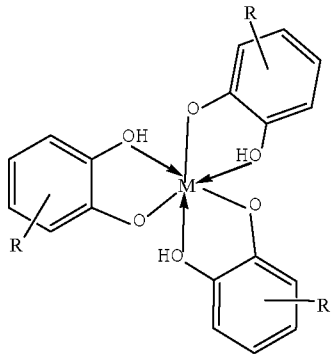
[011] 在其中一个实施例中，所述活性组分具有如式（1）所示的结构：



(1)，

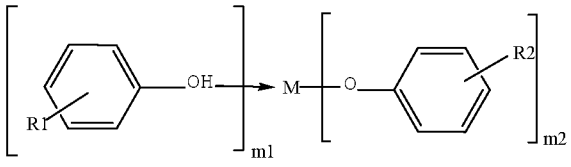
[012] 式（1）中 M 为所述过渡金属，OH 与 M 之间的键为所述金属-羟基配位键，O 与 M 之间的键为所述金属-氧共价键，R 为 H 或取代基团，1≤n≤3，优选的，所述 R 为含有羟基的取代基团；n>1 时，每个苯环上的 R 独立的选自 H 或取代基团。

[013] 在其中一个实施例中，n 为 3，所述活性组分结构如式（2）所示：



（2）。

[014] 在其中一个实施例中，所述活性组分具有如式（3）所示的结构：



（3），

[015] 式（3）中 M 为所述过渡金属，OH 与 M 之间的键为所述金属-羟基配位键，O 与 M 之间的键为所述金属-氧共价键， R1 与 R2 独立的选自 H 或取代基团，1≤m1+m2≤12，m1≥1，m2≥1，优选的，所述 R1 与 R2 独立的选自含有羟基的取代基团。

[016] 在其中一个实施例中，多个所述活性组分之间通过所述多羟基芳环基团上的羟基之间形成的氢键交联形成网络。

[017] 在其中一个实施例中，所述活性组分的所述多羟基芳环基团上的羟基与所述载体之间

通过氢键结合。

[018] 在其中一个实施例中，所述活性组分为所述载体质量的 0.1%至 20%。

[019] 本发明还提供一种氢甲酰化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[020] 提供载体、金属前驱体和多羟基芳环化合物在溶剂中形成的混合溶液，所述金属前驱体能够在所述溶剂中解离形成过渡金属离子；

[021] 通过碱性物质调节所述混合溶液 pH 至 8~11，得到所述氢甲酰化催化剂。

[022] 在其中一个实施例中，所述氢甲酰化催化剂的制备方法还包括对所述载体进行化学基团修饰的步骤，所述化学基团包括羟基、巯基、氨基中的一种或多种。

[023] 在其中一个实施例中，所述载体选自活性碳、二氧化硅和金属氧化物中的一种或多种，所述金属氧化物优选为 Al_2O_3、MoO_3、WO_3、V_2O_5、VO_2、MgO、ZnO 中的一种或多种。

[024] 在其中一个实施例中，所述金属前驱体选自$(NH_4)_2RuCl_6$、$RuCl_3$、$C_{15}H_{21}O_6Ru$、$H_{12}Cl_6N_3Rh$、RhN_3O_9、$RhCl_3{\cdot}3H_2O$ 中的一种或多种。

[025] 在其中一个实施例中，所述多羟基芳环化合物为含有两个或两个以上羟基的芳烃环化合物，所述羟基优选为酚羟基，所述酚羟基优选为邻位酚羟基。

[026] 在其中一个实施例中，所述多羟基芳环化合物选自邻苯二酚、间苯三酚、单宁酸中的一种或多种。

[027] 在其中一个实施例中，所述多羟基芳环基团与所述金属前驱体的质量比为 0.1:1 至 50:1。

[028] 在其中一个实施例中，所述载体与所述金属前驱体的质量比为 5 至 1000。

[029] 本发明进一步提高一种所述的氢甲酰化催化剂在烯烃或炔烃的氢甲酰化反应中的应用。

[030] 本发明提供的氢甲酰化催化剂，以多羟基芳环基团连接具有催化活性的过渡金属形成活性组分，固相载体承载活性组分，实现均相催化剂的多相化，催化剂在反应后易于分离回收，可直接用于气相连续化生产，并且由于载体的存在，使过渡金属周围的空间位阻极大，可实现高选择性的氢甲酰化反应，有效调控直链产物和支链产物的分布。多羟基芳环基团与过渡金属之间既可通过金属-羟基配位键结合，又可通过金属-氧共价键结合，形成的活性组分中既包括金属-羟基配位键又包括金属-氧共价键，这样的结合方式比全部以配位键结合更稳定，作为中心原子的过渡金属不易脱落、团聚或流失；并且由于金属-氧共价键和金属-羟基配位键的共同作用，过渡金属元素呈现出独特的电子结构和几何结构，可进一步提高催化剂的活性。

[031] 本发明实施例提供的氢甲酰化催化剂制备方法，通过可解离形成过渡金属离子的金属

前驱体、多羟基芳环化合物以及载体在 pH 为 8~11 的碱性条件下得到所述氢甲酰化催化剂。多羟基芳环化合物在 pH 为 8~11 的碱性条件下，其羟基基团可发生部分解离形成所述氢甲酰化催化剂中的所述多羟基芳环基团与金属前驱体解离出的过渡金属离子结合，所述羟基基团一部分解离为氧负离子与过渡金属离子形成非配位共价键，另一部分没解离的羟基基团在配位作用下与过渡金属离子形成配位键，从而形成所述活性组分，载体固载所述活性组分得到所述氢甲酰化催化剂。本发明实施例提供的氢甲酰化催化剂制备方法，简单可行，易操作，制得的氢甲酰化催化剂结构稳定、易分离回收。

附图说明

[032] 图 1 为本发明实施例制备的氢甲酰化催化剂结构示意图；

[033] 图 2 为本发明实施例制备的氢甲酰化催化剂的透射电镜图。

具体实施方式

[034] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下通过实施例，并结合附图，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

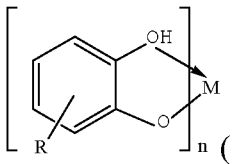
[035] 请参阅图 1，本发明实施例提供一种氢甲酰化催化剂，包括活性组分 20 和承载所述活性组分的载体 10，所述活性组分 20 包括作为中心原子的过渡金属 22 以及与所述过渡金属结合的多羟基芳环基团 24，所述过渡金属 22 与所述多羟基芳环基团 24 之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键中的至少一种结合，所述活性组分 20 中包括至少一个所述金属-羟基配位键和至少一个所述金属-氧共价键。

[036] 本发明提供的氢甲酰化催化剂，以多羟基芳环基团连接具有催化活性的过渡金属形成活性组分，固相载体承载活性组分，实现均相催化剂的多相化，催化剂在反应后易于分离回收，可直接用于气相连续化生产，并且由于载体的存在，使过渡金属周围的空间位阻极大，可实现高选择性的氢甲酰化反应，有效调控直链产物和支链产物的分布。多羟基芳环基团与过渡金属之间既可通过金属-羟基配位键结合，又可通过金属-氧共价键结合，形成的活性组分中既包括金属-羟基配位键又包括金属-氧共价键，这样的结合方式比全部以配位键结合更稳定，作为中心原子的过渡金属不易脱落、团聚或流失；并且由于金属-氧共价键和金属-羟基配位键的共同作用，过渡金属元素呈现出独特的电子结构和几何结构，可进一步提高催化剂的活性。

[037] 所述多羟基芳环基团优选为含有苯环的刚性结构，可使所述活性组分微观结构稳定而不易变形。

[038] 所述多羟基芳环基团与所述过渡金属之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键中的至少一种结合可形成不同结构的所述活性组分。

[039] 在一实施例中，所述过渡金属与同一所述多羟基芳环基团之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键结合，所述羟基优选为酚羟基。所述活性组分具有如式（1）所示的结构：



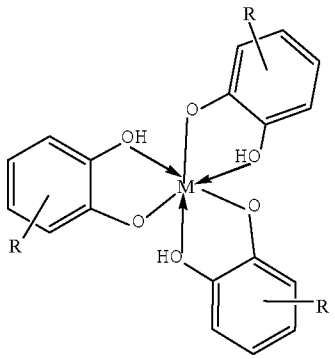
(1)，

[040] 式（1）中 M 为所述过渡金属，OH 与 M 之间的键为所述金属-羟基配位键，O 与 M 之间的键为所述金属-氧共价键，1≤n≤3，优选的，n 为 1 或 3，更进一步的，n 为 3。

[041] R 为 H 或取代基团，所述取代基团包括 C1-C10 的烷基、C6-C20 的芳基。优选的，所述 R 为卤素、氨基、羧基、羟基取代的 C1-C10 的烷基或 C6-C20 的芳基。更优选的，所述 R 为羟基取代的 C1-C10 的烷基或 C6-C20 的芳基。所述的羟基取代的 C1-C10 的烷基或 C6-C20 的芳基可以有 1 个或多个羟基取代，优选的含有 1-3 个羟基。

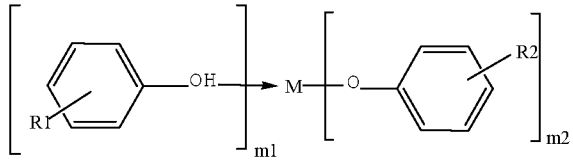
[042] n>1 时，每个苯环上的 R 可以相同，也可不同，每个苯环上的 R 独立的选自 H 或取代基团。

[043] 优选的，n 为 3，所述活性组分结构如式（2）所示：



（2）。

[044] 在另一实施例中，所述活性组分具有如式（3）所示的结构：



（3），

[045] 式（3）中 M 为所述过渡金属，OH 与 M 之间的键为所述金属-羟基配位键，O 与 M 之间的键为所述金属-氧共价键，1≤m1+m2≤12，m1≥1，m2≥1，优选的 1≤m1+m2≤6。

[046] 上述的R1、R2可以相同、也可不同，R1与R2独立的选自H或取代基团，所述取代基团包括C1-C10的烷基、C6-C20的芳基。优选的，所述R1、R2为卤素、氨基、羧基、羟基取代的C1-C10的烷基或C6-C20的芳基。更优选的，所述R1、R2为羟基取代的C1-C10的烷基或C6-C20的芳基。所述的羟基取代的C1-C10的烷基或C6-C20的芳基可以有1个或多个羟基取代，优选的含有1-3个羟基。

[047] 在一实施例中，所述多个活性组分之间通过所述多羟基芳环基团上的羟基之间形成的氢键交联形成网络，将所述过渡金属包围，进一步防止所述过渡金属的脱落、团聚以及流失问题，使催化剂更稳定。

[048] 在一实施例中，所述载体表面具有羟基、氨基及巯基中的一种或多种官能团。所述活性组分的所述多羟基芳环基团上的羟基与所述载体之间可通过氢键结合，由于氢键的作用可使所述活性组分和所述载体之间的结合更牢固。

[049] 在一实施例中，所述氢甲酰化催化剂中所述活性组分为所述载体质量的0.1%至20%，优选为0.2%至2%。

[050] 本发明实施例还提供一种氢甲酰化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[051] S10，提供载体、金属前驱体和多羟基芳环化合物在溶剂中形成的混合溶液，所述金属前驱体能够在所述溶剂中解离形成过渡金属离子；

[052] S20，通过碱性物质调节所述混合溶液pH至8~11，得到所述氢甲酰化催化剂。

[053] 本发明实施例提供的氢甲酰化催化剂制备方法，通过可解离形成过渡金属离子的金属前驱体、多羟基芳环化合物以及载体在pH为8~11的碱性条件下得到所述氢甲酰化催化剂。多羟基芳环化合物在pH为8~11的碱性条件下，其羟基基团可发生部分解离形成所述氢甲酰化催化剂中的所述多羟基芳环基团与金属前驱体解离出的过渡金属离子结合，所述羟基基团一部分解离为氧负离子与过渡金属离子形成非配位共价键，另一部分没解离的羟基基团在配位作用下与过渡金属离子形成配位键，从而形成所述活性组分，载体固载所述活性组分得到所述氢甲酰化催化剂。

[054] 所述金属前驱体选自但不限于$(NH_4)_2RuCl_6$、$RuCl_3$、$C_{15}H_{21}O_6Ru$、$H_{12}C_{l6}N_3Rh$、RhN_3O_9、$RhCl_3·3H_2O$中的一种或多种，优选为$RuCl_3$和$RhCl_3·3H_2O$。

[055] 所述多羟基芳环化合物优选为含有两个或两个以上羟基的芳烃环化合物。所述羟基优选为酚羟基，例如对苯二酚、邻苯二酚、间苯三酚、单宁酸等。所述酚羟基优选为邻位酚羟基，例如邻苯二酚、单宁酸等。所述多羟基芳环化合物中含有邻位酚羟基时，所述氢甲酰化催化剂具有如式（1）所示的活性组分结构。更优选的，所述多羟基芳环化合物为单宁酸，单宁酸中含有大量的羟基和羟键，能够与所述载体更牢固的结合，同时单宁酸形成的所述多羟

基芳环基团之间更容易交联形成网络。

[056] 所述载体选自但不限于活性碳、二氧化硅和金属氧化物中的一种或多种，所述金属氧化物可选自 Al、Ti、Zr、Ce、Mo、W、V、Mg、Ca、Cr、Mn、Fe、Zn、Ga、Ge、Sn、Bi、Y、Nb、La、Re 中的一种或多种元素的氧化物，优选为 Al_2O_3、MoO_3、WO_3、V_2O_5、VO_2、MgO、ZnO 中的一种或多种。所述载体的形貌不限，在一实施例中，所述载体为颗粒状，所述颗粒状载体的粒径为 6nm 至 250μm。在一实施例中，所述催化剂为多孔载体，所述载体的孔径为 0.2 nm 至 100nm。

[057] 在一实施例中，所述氢甲酰化催化剂的制备方法还包括对所述载体进行化学基团修饰的步骤，可采用化学方法或等离子体处理等方法将所述载体表面修饰上羟基、氨基、巯基等化学基团，所述载体表面修饰所述化学基团可使所述氢甲酰化催化剂的固载更牢固。

[058] 在一实施例中，所述多羟基化合物与所述金属前驱体的质量比为 0.1:1~50:1。在一实施例中，所述催化剂载体与所述金属前驱体的质量比为 5:1~1000:1。

[059] 步骤 S10 中，所述溶剂为可溶解所述金属前驱体和所述多羟基芳环化合物的溶剂，包括水、乙醇、环乙烷等。

[060] 制备所述混合溶液时，可通过搅拌或振荡等方式使所述混合溶液混合均匀。为使其混合均匀，优选的，先将所述金属前驱体溶解在所述溶剂中形成溶液，先向所述溶液中加入所述载体，通过搅拌或振荡的操作步骤使所述载体与所述金属前驱体混合均匀后，再加入所述多羟基芳环化合物进行混合。

[061] 步骤 S20 中，所述碱性物质可选自 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaOH、$NH_3 \cdot H_2O$ 中的一种或多种。为防止沉淀的生成，优选的，调节 pH 时可将所述碱性物质的固体配制成一定浓度的溶液逐滴加入所述混合溶液。

[062] 所述混合溶液 pH 调节至 8~11 后，在室温条件下静置 2 小时至 12 小时，然后进行过滤，将得到的固体洗涤干燥得所述氢甲酰化催化剂，优选的，将所述固体置于 70℃~90℃下干燥，干燥时间优选为 24h~48h。

[063] 本发明还提供一种所述的氢甲酰化催化剂在烯烃和炔烃的氢甲酰化反应中的应用。例如所述的氢甲酰化催化剂可用于丙烯氢甲酰化反应生产正丁醇、2-乙基己醇及其它高碳醇；庚烯氢甲酰化反应生产辛醇；混合烯烃氢甲酰化反应生产用于增塑剂和合成洗涤剂的 C_8～C_{10} 醇和 C_{12}～C_{16} 醇；丙炔的氢甲酰化反应反应生产有机玻璃的单体甲基丙烯酸甲酯（MMA）。

[064] 实施例 1

[065] 称取 20mg $RuCl_3$ 溶于 40mL 水中，加入 1g 活性炭，搅拌 10 分钟后，加入 300mg 单宁酸，搅拌 10 分钟；

[066] 逐滴加入 0.1M 的 NaOH 溶液直至溶液 pH 在 10 左右，继续反应 2h；

[067] 反应结束后过滤得到固体，将固体洗涤，置于 70 度下干燥 24h，得到氢甲酰化催化剂。

[068] 实施例 2

[069] 与实施例 1 基本相同，不同之处在于，加入的金属前驱体为 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$。

[070] 实施例 3

[071] 与实施例 1 基本相同，不同之处在于，加入的催化剂载体为二氧化硅。

[072] 实施例 4

[073] 与实施例 1 基本相同，不同之处在于，加入的金属前驱体为 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$，加入的催化剂载体为二氧化硅。

[074] 实施例 5

[075] 与实施例 1 基本相同，不同之处在于，加入的多羟基芳环化合物为对苯二酚。

[076] 实施例 6

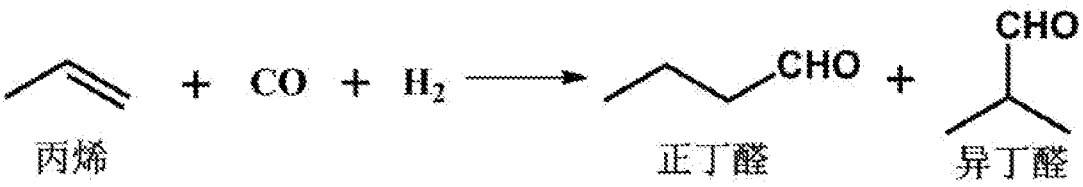
[077] 与实施例 1 基本相同，不同之处在于，加入的多羟基芳环化合物为均苯三酚，催化剂载体为二氧化硅。

[078] 对比例

[079] 与实施例 1 基本相同，不同之处在于，溶液 pH 为 6~7。

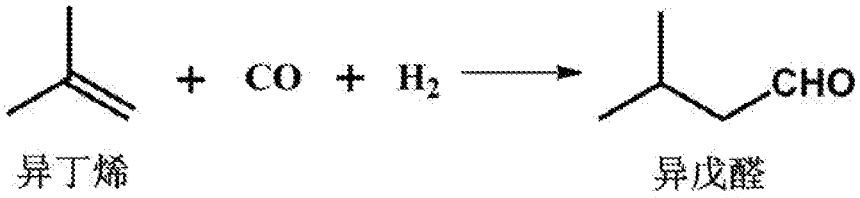
[080] 实施例 1-6 制备的氢甲酰化催化剂均可高效催化烯烃或炔烃的甲酰化反应，以下以实施例 4 制备的氢甲酰化催化剂与对比例制备的氢甲酰化催化剂在甲酰化反应中的催化效果对比。

[081] 应用例 1



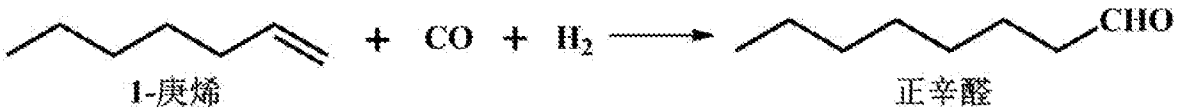
[082] 采用实施例 4 和对比例中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂催化丙烯的甲酰化反应，反应条件相同。具体反应条件为：采用 500mL 高压反应釜中，在高压反应釜中加入催化剂 50mg，10mL 去离子水，丙烯 0.4MPa，一氧化碳 1MPa，氢气 1MPa，反应温度为 100℃，反应时间 6h。反应结束后经测试，使用实施例 4 中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂时，丙烯转化率为 96%，正丁醛选择性为 96%，正丁醛/异丁醛的比例为 28；使用对比例中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂时，丙烯转化率为 93%，正丁醛选择性为 49%，正丁醛/异丁醛的比例为 4，丙烷的选择性为 39%。

[083] 应用例 2



[084] 采用实施例 4 和对比例中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂催化异丁烯的甲酰化反应，反应条件相同。具体反应条件为：采用 500mL 高压反应釜，在高压反应釜中加入催化剂 50mg，10mL 去离子水，异丁烯 0.2MPa，一氧化碳 1MPa，氢气 1MPa，反应温度为 100℃，反应时间 6h。反应结束后经测试，使用实施例 4 中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂时，异丁烯转化率为 98%，异戊醛选择性为 97%；使用对比例中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂时，异丁烯转化率为 91%，异戊醛选择性为 54%，异戊醛/新戊醛的比例为 9，异丁烷选择性为 40%。

[085] 应用例 3



[086] 采用实施例 4 和对比例中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂催化异丁烯的甲酰化反应，反应条件相同。具体反应条件为：采用 500mL 高压反应釜，在高压反应釜中加入催化剂 50mg，10mL 正己烷，1-庚烯 30mmol，一氧化碳 1MPa，氢气 1MPa，反应温度为 100℃，反应时间 8h。反应结束后经测试，使用实施例 4 中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂时，1-庚烯转化率为 99%，正辛醛选择性为 98%；使用对比例中制备的氢甲酰化催化剂作为催化剂时，1-庚烯转化率为 82%，正辛醛选择性为 47%，正丁醛/异丁醛的比例为 3.3，正庚烷的选择性为 39%。

[087] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

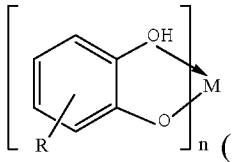
[088] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求

1、一种氢甲酰化催化剂，其特征在于，包括活性组分和承载所述活性组分的载体，所述活性组分包括作为中心原子的过渡金属以及与所述过渡金属结合的多羟基芳环基团，所述过渡金属与所述多羟基芳环基团之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键中的至少一种结合，所述活性组分中包括至少一个所述金属-羟基配位键和至少一个所述金属-氧共价键。

2、根据权利要求 1 所述的氢甲酰化催化剂，其特征在于，所述过渡金属与同一所述多羟基芳环基团之间通过金属-羟基配位键和金属-氧共价键结合，所述羟基优选为酚羟基。

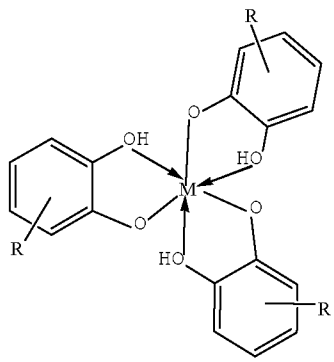
3、根据权利要求 1 所述的氢甲酰化催化剂，其特征在于，所述活性组分具有如式（1）所示的结构：



(1),

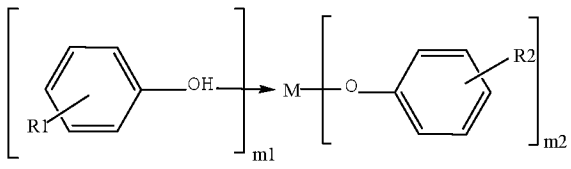
式（1）中 M 为所述过渡金属，OH 与 M 之间的键为所述金属-羟基配位键，O 与 M 之间的键为所述金属-氧共价键，R 为 H 或取代基团，1≤n≤3，优选的，所述 R 为含有羟基的取代基团；n>1 时，每个苯环上的 R 独立的选自 H 或取代基团。

4、根据权利要求 3 所述的氢甲酰化催化剂，其特征在于，n 为 3，所述活性组分结构如式（2）所示：



（2）。

5、根据权利要求 1 所述的氢甲酰化催化剂，其特征在于，所述活性组分具有如式（3）所示的结构：



（3），

式（3）中 M 为所述过渡金属，OH 与 M 之间的键为所述金属-羟基配位键，O 与 M 之

间的键为所述金属-氧共价键， R1 与 R2 独立的选自 H 或取代基团，1≤m1+m2≤12，m1≥1，m2≥1，优选的，所述 R1 与 R2 独立的选自含有羟基的取代基团。

6、根据权利要求 1 至 5 任一项所述的氢甲酰化催化剂，其特征在于，多个所述活性组分之间通过所述多羟基芳环基团上的羟基之间形成的氢键交联形成网络。

7、根据权利要求 1 至 5 任一项所述的氢甲酰化催化剂，其特征在于，所述活性组分的所述多羟基芳环基团上的羟基与所述载体之间通过氢键结合。

8、根据权利要求 1 至 5 任一项所述的氢甲酰化催化剂，其特征在于，所述活性组分为所述载体质量的 0.1%至 20%。

9、一种氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供载体、金属前驱体和多羟基芳环化合物在溶剂中形成的混合溶液，所述金属前驱体能够在所述溶剂中解离形成过渡金属离子；

通过碱性物质调节所述混合溶液 pH 至 8~11，得到所述氢甲酰化催化剂。

10、根据权利要求 9 所述的氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，还包括对所述载体进行化学基团修饰的步骤，所述化学基团包括羟基、巯基、氨基中的一种或多种。

11、根据权利要求 9 所述的氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，所述载体选自活性碳、二氧化硅和金属氧化物中的一种或多种，所述金属氧化物优选为 Al_2O_3、MoO_3、WO_3、V_2O_5、VO_2、MgO、ZnO 中的一种或多种。

12、根据权利要求 9 所述的氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，所述金属前驱体选自$(NH_4)_2RuCl_6$、$RuCl_3$、$C_{15}H_{21}O_6Ru$、$H_{12}C_{16}N_3Rh$、RhN_3O_9、$RhCl_3{\cdot}3H_2O$ 中的一种或多种。

13、根据权利要求 9 所述的氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，所述多羟基芳环化合物为含有两个或两个以上羟基的芳烃环化合物，所述羟基优选为酚羟基，所述酚羟基优选为邻位酚羟基。

14、根据权利要求 9 所述的氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，所述多羟基芳环化合物选自邻苯二酚、间苯三酚、单宁酸中的一种或多种。

15、根据权利要求 9 所述的氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，所述多羟基芳环基团与所述金属前驱体的质量比为 0.1:1 至 50:1。

16、根据权利要求 9 所述的氢甲酰化催化剂的制备方法，其特征在于，所述载体与所述金属前驱体的质量比为 5:1 至 1000:1。

17、一种如权利要求 1 至 8 任一项所述的氢甲酰化催化剂在烯烃或炔烃的氢甲酰化反应中的应用。

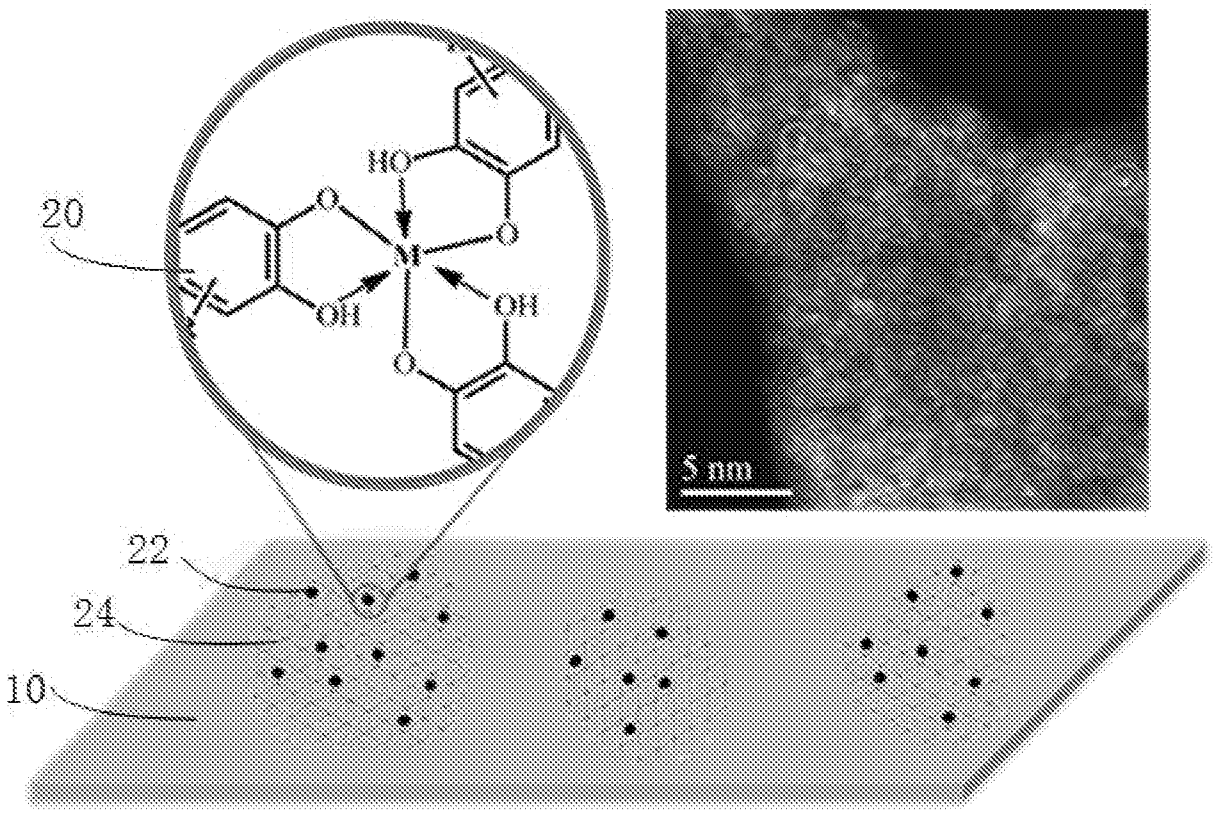


图 1

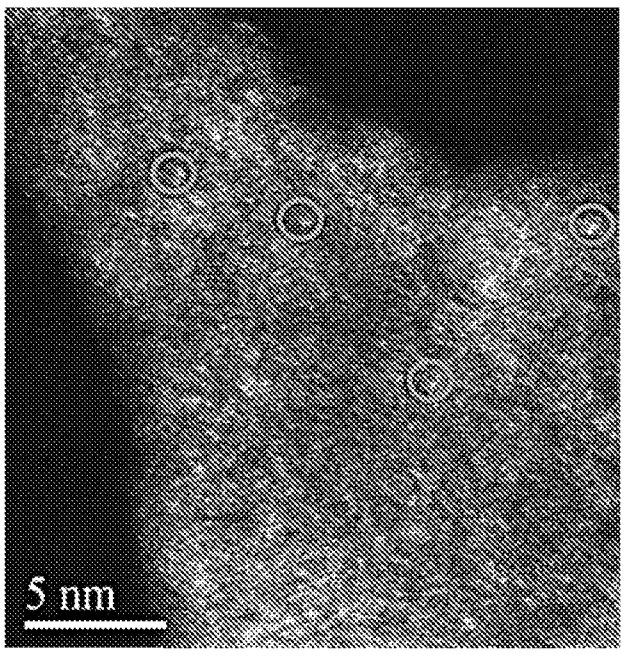


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/115850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 31/22(2006.01)i; C07C 45/50(2006.01)i; C07C 47/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J31/-; C07C45/-; C07C47/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNABS; SIPOABS; DWPI; 中国期刊网全文数据库, CHINA JOURNAL FULL-TEXT DATABASE; STN; ISI WEB OF SCIENCE: 浙江新和成股份有限公司, 浙江大学, 山东新和成药业有限公司, 山东新和成维生素有限公司, 王勇, 王哲, 巩玉同, 吴雷, 于丽丽, 李浩然, 陈志荣, 马啸, 毛建拥, 氢甲酰, 醛, 烯烃, 不饱和, 炔烃, 催化剂, 配位键, 共价键, 金属, 氧, 羟基, 酚基, 芳环, 苯环, 解离, 离子, 配合物, 络合, 丹宁, 单宁, 氢氧化钠, 氢氧化钾, pH, 多羟基, 多酚, 对苯二酚, 邻苯二酚, 间苯三酚, 铑, 钌, hydroformylation, catalyst, alkene?, olefin? alkyne?, tanni??, metal, complex, kh, naoh, hydroxy, coordinat???, covalent, bond, aromatic, polyphenolic.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110327975 A (ZHEJIANG NHU COMPANY LTD. et al.) 15 October 2019 (2019-10-15) claims 1-17	1-17
PX	CN 110215919 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 10 September 2019 (2019-09-10) summary of the invention, embodiment 3, and application example 3	1-17
PX	CN 110201663 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 06 September 2019 (2019-09-06) summary of the invention, and embodiments 1-8	1-17
X	WO 2014197940 A1 (UNIV. MELBOURNE) 18 December 2014 (2014-12-18) description, paragraphs 13, 15, 84-86, 95-98, 128-129 and 139, and figure 2	1-17
A	CN 109806911 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 May 2019 (2019-05-28) entire document	1-17

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 February 2020	**05 March 2020**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101798361 A (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 August 2010 (2010-08-11) entire document	1-17
A	CN 109174182 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 January 2019 (2019-01-11) entire document	1-17
A	CN 101055437 A (HUBEI DINGLONG CHEMICAL CO., LTD.) 17 October 2007 (2007-10-17) entire document	1-17
A	KR 20190060375 A (LG CHEMICAL LTD.) 03 June 2019 (2019-06-03) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/115850

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110327975 A	15 October 2019	None	
CN 110215919 A	10 September 2019	None	
CN 110201663 A	06 September 2019	None	
WO 2014197940 A1	18 December 2014	None	
CN 109806911 A	28 May 2019	None	
CN 101798361 A	11 August 2010	CN 101798361 B	25 September 2013
CN 109174182 A	11 January 2019	None	
CN 101055437 A	17 October 2007	CN 100485539 C	06 May 2009
		US 2008255282 A1	16 October 2008
		US 7943688 B2	17 May 2011
KR 20190060375 A	03 June 2019	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2019/115850

A. 主题的分类

B01J 31/22(2006.01)i; C07C 45/50(2006.01)i; C07C 47/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J31/-; C07C45/-; C07C47/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT;CNABS;SIPOABS;DWPI;中国期刊网全文数据库;STN;ISI Web of SCIENCE: 浙江新和成股份有限公司，浙江大学，山东新和成药业有限公司，山东新和成维生素有限公司，王勇，王哲，巩玉同，吴雷，于丽丽，李浩然，陈志荣，马啸，毛建拥，氢甲酰，醛，烯烃，不饱和，炔烃，催化剂，配位键，共价键，金属，氧，羟基，酚基，芳环，苯环，解离，离子，配合物，络合，丹宁，单宁，氢氧化钠，氢氧化钾，pH，多羟基，多酚，对苯二酚，邻苯二酚，间苯三酚，铑，钌，hydroformylation，catalyst，alkene?，olefin? alkyne?，tanni?? ，metal，complex，kh，naoh，hydroxy，coordinat???，covalent，bond，aromatic，polyphenolic.

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110327975 A (浙江新和成股份有限公司 等) 2019年 10月 15日 (2019-10-15) 权利要求1-17	1-17
PX	CN 110215919 A (浙江大学) 2019年 9月 10日 (2019-09-10) 发明内容，实施例3，应用例3	1-17
PX	CN 110201663 A (浙江大学) 2019年 9月 6日 (2019-09-06) 发明内容，实施例1-8	1-17
X	WO 2014197940 A1 (UNIV. MELBOURNE) 2014年 12月 18日 (2014-12-18) 说明书第13、15、84-86、95-98、128-129、139段，附图2	1-17
A	CN 109806911 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2019年 5月 28日 (2019-05-28) 全文	1-17
A	CN 101798361 A (中国科学院上海有机化学研究所) 2010年 8月 11日 (2010-08-11) 全文	1-17

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 2月 24日	2020年 3月 5日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王晶晶 电话号码 (86-10)53962738

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/115850

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 109174182 A (南京工业大学) 2019年 1月 11日 (2019-01-11) 全文	1-17
A	CN 101055437 A (湖北鼎龙化学有限公司) 2007年 10月 17日 (2007-10-17) 全文	1-17
A	KR 20190060375 A (LG CHEMICAL LTD.) 2019年 6月 3日 (2019-06-03) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/115850

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 110327975 A	2019年 10月 15日	无	
CN 110215919 A	2019年 9月 10日	无	
CN 110201663 A	2019年 9月 6日	无	
WO 2014197940 A1	2014年 12月 18日	无	
CN 109806911 A	2019年 5月 28日	无	
CN 101798361 A	2010年 8月 11日	CN 101798361 B	2013年 9月 25日
CN 109174182 A	2019年 1月 11日	无	
CN 101055437 A	2007年 10月 17日	CN 100485539 C	2009年 5月 6日
		US 2008255282 A1	2008年 10月 16日
		US 7943688 B2	2011年 5月 17日
KR 20190060375 A	2019年 6月 3日	无	