(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
2024 年 5 月 23 日 (23.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/103456 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 45/50 (2006.01) *B01J 31/22* (2006.01)
C07C 47/00 (2006.01) *B01J 31/24* (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/137103

(22) 国际申请日: 2022 年 12 月 7 日 (07.12.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211429569.0 2022年11月15日 (15.11.2022) CN

(71) 申请人: 中国海洋石油集团有限公司 **(CNOOC OIL CORPORATION)** [CN/CN]; 中国北京市东城区朝阳门北大街 25 号, Beijing 100010 (CN)。 中海石油炼化有限责任公司 **(CNOOC OIL & PETROCHEMICALS CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区安贞西里三区 15 号楼凯康海油大厦, Beijing 100029 (CN)。 中海油化工与新材料科学研究院（北京）有限公司 **(NOOC INSTITUTE OF CHEMICALS & ADVANCED MATERIALS (BEIJING) CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国北京市昌平区北七家镇未来科学城南区中海油园区 C 座 7 层, Beijing 102209 (CN)。 中海油（青岛）重质油加工工程技术研究中心有限公司 **(CNOOC HEAVY OIL PROCESSING ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH CENTER (QINGDAO) CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国山东省青岛市黄岛区千山北路 575号, Shandong 266500 (CN)。

(72) 发明人: 王兴永 **(WANG, Xingyong)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 傅送保 **(FU, Songbao)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 黎剑浩 **(LI, Jianhao)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 陈和 **(CHEN, He)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 薛洪健 **(XUE, Hongjian)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 于超 **(YU, Chao)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 雷帅 **(LEI, Shuai)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 侯章贵 **(HOU, Zhanggui)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 殷晓东 **(YIN, Xiaodong)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。 曹逸飞 **(CAO, Yifei)**; 中国北京市东城区朝阳门北大街25号, Beijing 100010 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 **(BEYOND ATTORNEYS AT LAW)**; 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

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

(54) 发明名称: 一种用于烯烃加氢甲酰化的催化剂及其制备方法和用途

(57) **Abstract:** Provided are a catalyst for hydroformylation of olefins, a preparation method therefor, and use thereof. The catalyst comprises a metal center, a phosphoramidite ligand containing a carbazole group, and a monosubstituted phosphite ester. The preparation method comprises: mixing a metal precursor, the phosphoramidite ligand containing the carbazole group, and the monosubstituted phosphite ester to obtain the catalyst. The use comprises: carrying out a hydroformylation reaction on an olefin, synthesis gas (carbon monoxide and hydrogen), and the catalyst to prepare an aldehyde product. The catalytic system has high reactivity, good selectivity, small amount of a metal catalyst, and a high olefin conversion rate, and a normal-to-iso ratio of the aldehyde product can be as low as (0.5-1.8):1, thereby being able to achieve the purpose of increasing the yield of isomeric aldehyde.

(57) 摘要: 一种用于烯烃加氢甲酰化的催化剂及其制备方法和用途，所述催化剂包括金属中心、含咔唑基团的亚磷酰胺配体和亚磷酸单取代酯；所述制备方法包括：将金属前体、含咔唑基团的亚磷酰胺配体和亚磷酸单取代酯进行混合后得到所述催化剂。所述用途包括：将烯烃、合成气（一氧化碳和氢气）和所述催化剂进行加氢甲酰化反应，制备醛类产品。该催化体系具有反应活性高、选择性好、金属催化剂用量少、烯烃转化率高，醛类产品的正异比可以低至(0.5-1.8):1，可以达到增产异构醛的目的。

WO 2024/103456 A1

[见续页]

SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

一种用于烯烃加氢甲酰化的催化剂及其制备方法和用途

技术领域

本申请实施例涉及有机及化工合成领域，例如一种用于烯烃加氢甲酰化的催化剂及其制备方法和用途。

背景技术

目前，氢甲酰化反应(Hydroformlation)又称 OXO 反应，是指烯烃与合成气(H_2 和 CO)在过渡金属催化下生成醛或醇类化合物的反应。氢甲酰化反应最早是由 O.Roelen 于 1938 年在德国鲁尔化学公司从事费托合成中发现的，并很快应用到丙烯氢甲酰化制丁醛的工艺中，现已成为石油化工中最重要的均相催化反应之一，醛类化合物可以进一步转化为醇、酸、酯、Aldol 缩合产物和缩醛等化合物，这些化合物被广泛用于医药、农药、香料、洗涤剂、增塑剂、表面活性剂等，用途十分广泛。

异丁醛是一种重要的有机化工原料，广泛用作溶剂或增塑剂。由异丁醛出发可以衍生出许多精细化工产品，如合成异丁醇、新戊二醇、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、甲乙酮、泛酸钙、异丁酸酯或异丁腈等，而以这些产品为原料又可以合成更多的化工产品，且均应用较为广泛，随着石油化工行业的发展，对异丁醛的需求量越来越大。

工业上异丁醛主要来源于丙烯羰基化合成丁、辛醇的副产物。近年来丁辛醇生产装置通过优化或调节装置正异构比的方法，均力争多产正丁醛，如目前流行的“低压羰基铑法”，其采用过量的三烷基膦作为配位体，配体浓度为 5%-15%，该工艺中丁醛的正异比为 6-10，为了提高反应选择性，避免大量使用单膦配体（如 PPh_3），本领域技术人员开发了一系列诸如 Bisbi 系列、Xantphos 系列和具有大位阻取代基的 Biphephos 系列配体，该类型配体在氢甲酰化反应中表现出很好的活性和正丁醛选择性。高正异比生产工艺造成副产的异丁醛已经越来越少，加之异丁醛又难以储存及运输，这使异丁醛及其下游产品的发展受到了很大的制约。

对于相关应用成熟的烯烃氢甲酰化装置，可以通过调整操作条件来改变产物正异比，其中采用双亚磷酸酯和单亚磷酸酯的混合物为配体是至关重要的，

例如 CN201753511A 报道了通过提高或降低第一反应区合成气分压以降低或提高正异比的方法；CN101657407A 报道了在反应过程中，使有机多亚磷酸酯与反应中的水反应，通过使有机多亚磷酸酯配体分解，降低其与过渡金属的摩尔比，以达到降低正异比目的；CN102741210A 公开了通过提高或降低返回第一反应器的铑催化剂循环液，以提高或降低正异比的方法；CN103951550A 公开了一种通过提高或降低第一反应区的烯烃浓度，以提高或降低正异比的方法，但此类方法属于特殊工况条件，很难维持装置长周期运行稳定。

为了解决异丁醛原料短缺的问题，相关的研究不断跟进，陆续出现了一系列合成异丁醛的方法，例如 CN112169829A 公开了一种用于丙烯氢甲酰化高选择性制备异丁醛的双功能催化剂，该催化剂是将钴盐与含氮化合物前驱体浸渍到酸性分子筛孔内，然后在较高温度下碳化，原位生成高度分散在分子筛孔内的活性中心碳化钴，同时在碳化钴表面生成 N 修饰的碳层。该方法采用固定床反应器，丙烯转化率最高 89%，异丁醛的收率能高达 79%，但反应温度高达 200℃，丙烯的整体利用率偏低。

CN113416126A 公开了一种丙烯氢甲酰化高选择性制备异丁醛的方法，该方法设计了可以稳定仲正碳离子存在的碳化铜双金属催化剂，该催化剂中 CO 吸附在催化剂上，碳化铜将羰基碳进行活化与仲正碳离子进行结合，最后与在碳化铜和镍上解离的氢生成异丁醛。

CN109675579A 公开了一种甲醇和乙醇或丙醇合成异丁醛催化剂的制备方法，该方法将一定量的钒酸盐、柠檬酸和 Fe、Cu、Ni、Zr、Ca、Ce 等硝酸盐中的两种或三种溶于水溶液中，然后在恒温水浴锅中把混合溶液进行高温蒸干，在 100-120℃极性干燥，在马弗炉的温度为 400-600℃进行煅烧，制备出独特的 V-Fe-M-N（M 为 Cu 或 Ni，N 为 Zr、Ca 和 Ce 中的一种）结构的固体催化剂。此催化剂用在甲醇与乙醇或丙醇一步制备异丁醛联产异丁醛的反应中具有良好的催化性能。

CN104321297A 公开了一种通过催化剂诱导对异丁醛具有提高的选择性的催化剂和方法，该方法中超分子配体组装包含三(3-吡啶基)膦、镁为中心的四苯基卟啉配位配合物和通过所述第一烯烃插入羰基铑键中原位形成的配体，形成催化体系对支化的醛更具选择性。

然而，相关技术中增产异构醛的方法各有差异，存在选择性差，活性低的

问题。

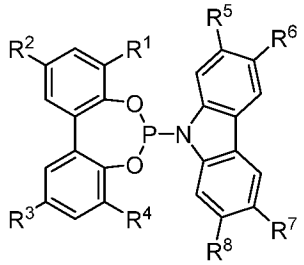
发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请实施例提供一种用于烯烃加氢甲酰化的催化剂及其制备方法和用途，该催化体系具有反应活性高、选择性好、金属催化剂用量少、烯烃转化率高，醛类产品中的正异比出现显著的降低，可以达到增产异构醛的目的。

第一方面，本申请实施例提供了一种用于烯烃加氢甲酰化的催化剂，所述催化剂包括金属中心、含咔唑基团的亚磷酰胺配体和亚磷酸单取代酯；

所述含咔唑基团的亚磷酰胺配体的结构式如下式：



式中：亚磷酰胺化合物中 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 分别独立的选自氢、卤素、C1-C4 烷基、C1-C4 烷氧基、苯基、三氟甲基或三甲基硅基中的 1 种。

本申请提供的催化剂通过采用金属前体与含咔唑基团的亚磷酰胺配体及助剂亚磷酸单取代酯（$ROPO_2H_2$）形成特定的金属/亚磷酰胺催化体系，使得催化剂体系具有较高的反应活性和稳定性，该催化体系与一定比例的丙烯或丁烯、合成气在一定温度和压力下进行反应生产醛类产品，可以提高醛类产品中异构醛产品的比例，可实现异构醛产品的高效制备。

本申请中，醛类产品中的正异比指的是所得产品中正构醛和异构醛的摩尔比。

本申请中，所述卤素为卤族元素，如可以是氟、氯、溴或碘等。

本申请中，所述 C1-C4 烷基指具有 1-4 个碳原子的支链或直连烷基，非如可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基等。

本申请中，所述 C1-C4 烷氧基是指“C1-C4 烷基”与 O 原子相连后的基团。

作为本申请优选的技术方案，所述金属中心包括铁化合物、钴化合物、镍化合物、钌化合物、铑化合物、铱化合物或钯化合物中的 1 种或至少 2 种的组合，优选为金属钴化合物和/或金属铑化合物，更优选为金属铑化合物。

优选地，所述亚磷酸单取代酯包括亚磷酸单乙酯，亚磷酸单丙酯，亚磷酸单丁酯，亚磷酸单苯酯或亚磷酸单(三甲硅基)酯中的 1 种或至少 2 种的组合。

作为本申请优选的技术方案，所述金属中心和所述含咔唑基团的亚磷酰胺配体的摩尔比为(1-8):1，例如可以是 1:1、1.2:1、1.4:1、1.6:1、1.8:1、2:1、2.2:1、2.4:1、2.6:1、2.8:1、3:1、3.2:1、3.4:1、3.6:1、3.8:1、4:1、4.2:1、4.4:1、4.6:1、4.8:1、5:1、5.2:1、5.4:1、5.6:1、5.8:1、6:1、6.2:1、6.4:1、6.6:1、6.8:1、7:1、7.2:1、7.4:1、7.6:1、7.8:1 或 8:1 等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用，优选为(2-5):1。

优选地，所述催化剂中含咔唑基团的亚磷酰胺配体的浓度为 50-1800ppm，例如可以是 50ppm、100ppm、150ppm、200ppm、250ppm、300ppm、350ppm、400ppm、450ppm、500ppm、550ppm、600ppm、650ppm、700ppm、750ppm、800ppm、850ppm、900ppm、950ppm、1000ppm、1050ppm、1100ppm、1150ppm、1200ppm、1250ppm、1300ppm、1350ppm、1400ppm、1450ppm、1500ppm、1550ppm、1600ppm、1650ppm、1700ppm、1750ppm 或 1800ppm 等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用，优选为 200-1200ppm。

优选地，所述催化剂中亚磷酸单取代酯的浓度为 20-800ppm，例如可以是 20ppm、30ppm、40ppm、50ppm、60ppm、70ppm、80ppm、90ppm、100ppm、150ppm、200ppm、250ppm、300ppm、350ppm、400ppm、450ppm、500ppm、550ppm、600ppm、650ppm、700ppm、750ppm 或 800ppm 等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用。

第二方面，本申请实施例提供了如第一方面所述催化剂的制备方法，所述制备方法包括：将金属前体、含咔唑基团的亚磷酰胺配体和亚磷酸单取代酯进行混合后得到所述催化剂。

本申请中，所述金属前体可以是对应金属元素的乙酸盐，乙酰丙酮二羰基铑(I)，十二羰基合四铑，$[Rh(OAc)(COD)]_2$、RhH(CO)(亚磷酰胺)$_2$、Rhacac(CO)(亚磷酰胺)等，本领域中常用的金属前体，COD 为 1,5-环辛二烯。

第三方面，本申请实施例提供了如第一方面所述催化剂的用途，所述用途

包括：将烯烃、合成气和所述催化剂进行加氢甲酰化反应，制备醛类产品。

作为本申请优选的技术方案，所述烯烃包括丙烯或丁烯；

优选地，所述丁烯包括 1-丁烯、2-丁烯或异丁烯中的 1 种或至少 2 种的组合。

作为本申请优选的技术方案，所述合成气中一氧化碳和氢气的摩尔比为(0.5-2):1，例如可以是 0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1、1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1 或 2:1 等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用，优选为(0.9-1.3):1。

优选地，所述烯烃和合成气的摩尔比为(0.9-1.2):1，例如可以是 0.9:1、0.92:1、0.94:1、0.96:1、0.98:1、1:1、1.01:1、1.02:1、1.03:1、1.04:1、1.05:1、1.06:1、1.07:1、1.08:1、1.09:1、1.1:1、1.11:1、1.12:1、1.14:1、1.15:1、1.16:1、1.17:1、1.18:1、1.19:1 或 1.2:1 等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用。

优选地，所述催化剂的添加量为所述烯烃质量的 0.0002-0.01 倍，例如可以是 0.0002 倍、0.00021 倍、0.00022 倍、0.00023 倍、0.00024 倍、0.00025 倍、0.00026 倍、0.00027 倍、0.00028 倍、0.00029 倍、0.0003 倍、0.0003 倍、0.0004 倍、0.0005 倍、0.0006 倍、0.0007 倍、0.0008 倍、0.0009 倍、0.001 倍、0.002 倍、0.003 倍、0.004 倍、0.005 倍、0.006 倍、0.007 倍、0.008 倍、0.009 倍或 0.01 倍等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用。

作为本申请优选的技术方案，所述加氢甲酰化反应的温度为 65-120℃，例如可以是 65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃或 120℃等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用。

作为本申请优选的技术方案，所述加氢甲酰化反应的压力为 0.8-3.0MPa，例如可以是 0.8MPa、0.9MPa、1MPa、1.1MPa、1.2MPa、1.3MPa、1.4MPa、1.5MPa、1.6MPa、1.7MPa、1.8MPa、1.9MPa、2.0MPa、2.1MPa、2.2MPa、2.3MPa、2.4MPa、2.5MPa、2.6MPa、2.7MPa、2.8MPa、2.9MPa 或 3.0MPa 等，但不限于所列举的数值，该范围内其它未列举的数值同样适用。

作为本申请优选的技术方案，所述用途包括：将烯烃、合成气和所述催化剂进行加氢甲酰化反应，制备醛类产品；

所述烯烃包括丙烯或丁烯；所述丁烯包括 1-丁烯、2-丁烯或异丁烯中的 1

种或至少 2 种的组合；

所述合成气中一氧化碳和氢气的摩尔比为(0.5-2):1；所述烯烃和合成气的摩尔比为(0.9-1.2):1；所述催化剂的添加量为所述烯烃质量的 0.0002-0.01 倍；

所述加氢甲酰化反应的温度为 65-120℃，压力为 0.8-3.0MPa。

本申请中，采用所述催化剂体系进行烯烃氢甲酰化反应制醛中，所得醛类产品依据烯烃的不同，会得到不同的产品，具体当采用丙烯作为原料气时，会得到正异比较低的丁醛产品，也可以采用丁烯生产戊醛，所得戊醛产品同样具有较低的正异比，又如采用 1-丁烯或 2-丁烯经氢甲酰化增产 2-甲基丁醛，异丁烯经氢甲酰化生产 3-甲基丁醛。

本申请中，烯烃氢甲酰化方法可以间歇或以连续的方式进行，在连续方式的工业方法中，将预先配制的金属催化剂和亚磷酰胺衍生物、助剂亚磷酸单取代酯以及反应溶剂等加入反应器中来启动连续合成方法，加热至所需反应温度后，以连续或间歇的方式向上述反应混合物中导入烯烃（丙烯）、一氧化碳和氢气。在反应器的流出物中含有正构醛和异构醛、金属/含咔唑基团的亚磷酰胺配体、烯烃氢甲酰化反应现场产生的副产物如醛类缩合产物、未反应的烯烃、一氧化碳、氢气及反应溶剂等，可从反应器中导出到蒸发器/分离器中。通过减压，使气态反应物一氧化碳和氢气从混合物中分出，而产物的醛类产物可以通过蒸馏的方式收集。

剩余的含金属/亚磷酰胺催化剂、助剂以及未分离出的所有副产物等循环返回到烯烃氢甲酰化反应器中，并重新用于本申请的方法中。采用任何本领域专业人士所共知的分离技术可将所述醛类产物从反应混合物中分离出来，例如分子蒸馏等。

本申请的方法对连续运行的反应体系需要定期或者连续监测所述的亚磷酰胺的浓度，如果发现所述的浓度低于所述值，则可能由于降解等原因造成了所述化合物的损耗，此时将亚磷酰胺化合物补加到反应体系的混合物中。

第四方面，本申请实施例提供了如第一方面所述催化剂的用途，所述用途包括将烯烃、合成气和所述催化剂采用反应装置进行醛类产品的制备；

所述反应装置包括依次连通的物料给入单元、反应器、分离器和蒸发器；

所述分离器设置有尾气排出口；所述蒸发器的液相出口和所述反应器相连通。

本申请中，丙烯氢甲酰化中，可以所采用的制备装置中反应物料经加料设备加入反应器后进行氢甲酰化反应，反应后的物料通入分离器中进行气液分离，将未反应的气体和液相物料进行分离，分离得到的液相物料送入蒸发器中进行分离，得到产品和催化剂体系，催化剂体系经运输返回至反应器中进行二次利用。

与相关技术方案相比，本申请实施例具有以下有益效果：

（1）本申请实施例提供的催化剂，其中配位体是一种含咔唑基团的亚磷酰胺配体，该配体与铑组成的催化体系具有反应活性高、选择性好、金属催化剂用量少，将该催化体系用于丙烯氢甲酰化制备丁醛时，丙烯转化率高，丙烯转化率>99%，所得丁醛产品的正异比可以达到(1.3-1.8):1，可以达到增产异丁醛的目的。

（2）该催化体系同样可以用于丁烯氢甲酰化制备戊醛，1-丁烯和 2-丁烯氢甲酰化所得戊醛产品的正异比可以达到(0.5-1.8):1，异丁烯氢甲酰化可以得到 3-甲基丁醛。

（3）该方法可以对相关丁辛醇工业装置进行升级改造来增产异丁醛产品。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

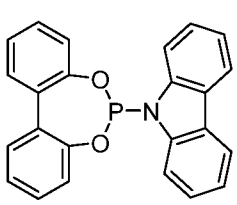
具体实施方式

为更好地说明本申请，便于理解本申请的技术方案，本申请的典型但非限制性的实施例如下：

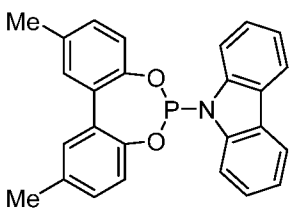
实施例

本实施例中，所报告的数据以醛的气相色谱收率为主，即反应结束后以烯烃为基准理论计算得到的戊醛的比值百分数。

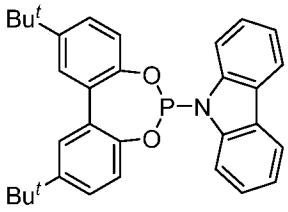
在下列实施例中所使用的的含咔唑基团的亚磷酰胺配体 L1-L10 具有如下的结构：



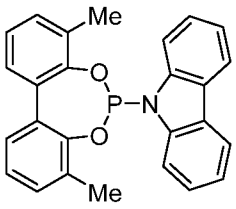
L1



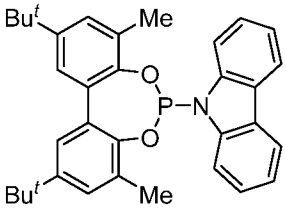
L2



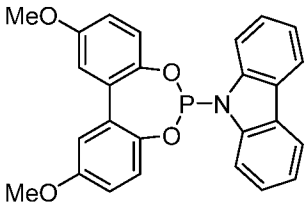
L3



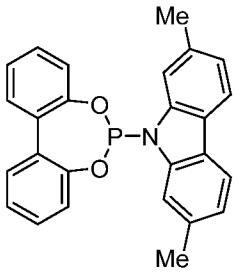
L4



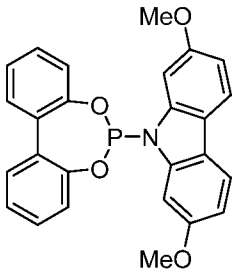
L5



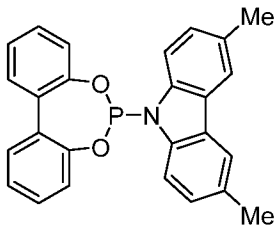
L6



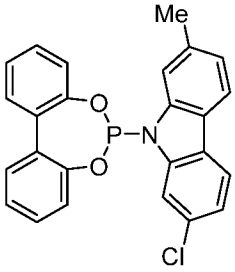
L7



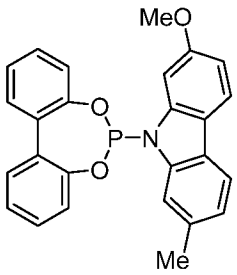
L8



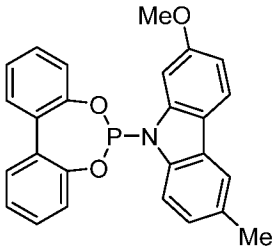
L9



L10



L11



L12

将过渡金属与L1-L12中任意一种含咔唑基团的亚磷酰胺配体、亚磷酸单取代酯混合后可制得应用于氢甲酰化反应的催化剂，其中对应金属元素的乙酸盐，乙酰丙酮二羰基铑(I)，十二羰基合四铑，$[Rh(OAc)(COD)]_2$、$RhH(CO)(亚磷酰胺)_2$、Rhacac(CO)(亚磷酰胺)等；其中 acac 为乙酰丙酮，COD 为 1,5-环辛二烯。

实施例 1

在空气气氛下向 500mL 装有压力表的不锈钢高压釜中加入

[Rh(acac)$(CO)_2$](0.01mmol)、表 1 中选用的含咔唑基团的亚磷酰胺配体(0.04mmol)和亚磷酸单丁酯（0.01mmol）以及 25mL 无水甲苯，搅拌器缓慢搅拌生成铑/亚磷酰胺催化体系。连接气体管线，以氮气置换釜内气体三次，通入表 1 中指定量的丙烯，通入氢气和一氧化碳(摩尔比为 1:1)混合气至总压为 1.8MPa。在磁力搅拌下加热升温至所需温度(80℃)，反应中间补气数次以维持总压力为 1.8MPa，每次补气后反应 1h，直至丙烯消耗完毕，反应压力不再变化后，反应器冷却，在通风橱中放空残余气体，称重，开釜，取样用气相色谱(GC)测定正异比(正丁醛/异丁醛的摩尔比)，结果详见表 1。

对比例 1

与实施例 1 的区别仅在于催化剂体系中不添加含咔唑基团的亚磷酰胺配体，结果详见表 1。由表可知，产物中仅检测到少量丁醛（正丁醛/异丁醛）产物生成。

对比例 2

与实施例 1 的区别区别仅在于不添加亚磷酸单丁酯，此时所用配位体为 L1，结果详见表 1，由表可知，丙烯转化率 82%，产物正异比为 1.81。

对比例 3

与实施例 1 的区别仅在于将亚磷酸单丁酯替换为 CN102266796A 中的 L4 双齿亚磷酸酯配体。所得结果详见表 1。

表 1

	配位体	Rhacac$(CO)_2$/(mmol)	丙烯	反应时间/h	丙烯转化率/%	正异比	丁醛收率
1	L1	0.01	20g	6	99	1.42	99.2
2	L2	0.01	20g	6	99	1.45	98.7
3	L3	0.01	20g	6	99	1.48	99.1
4	L6	0.01	20g	6	99	1.45	98.5
5	L9	0.01	20g	6	99	1.43	98.9
对比例 1	--	0.01	20g	6	<5	--	<5
对比例 2	L1	0.01	20g	6	82	1.81	84.5

对比例 3	-	0.01	20g	6	99	21.5	98.6

从表可以看出，本申请提供的配体对于提高反应活性，降低产物正异比至关重要，实施例中给出丁醛正异比可以控制在 1.4-1.5 之间，不加配体基本不反应。助剂亚磷酸单取代酯对该反应也有很好的促进作用。而双亚磷酸酯参与的丙烯氢甲酰化反应具有很好的端位选择性，正异比可以达到 21.5，即远达不到本申请的效果。

实施例 2

在空气气氛下向 500mL 装有压力表的不锈钢高压釜中加入[Rh(acac)$(CO)_2$](0.01mmol)、含咔唑基团的亚磷酰胺配体 L3(0.04mmol)和亚磷酸单丁酯（0.01mmol），以及 25mL 无水甲苯，搅拌器缓慢搅拌生成铑/亚磷酰胺催化体系。连接气体管线，以氮气置换釜内气体三次，加入表 2 中指定的烯烃（添加量均为为 20g），通入氢气和一氧化碳(摩尔比为 1:1)混合气至总压为 1.8MPa。在磁力搅拌下加热升温至所需温度(80℃)，反应中间补气数次以维持总压力为 1.8MPa，每次补气后反应 1h，直至烯烃消耗完毕，反应压力不再变化后，反应器冷却，在通风橱中放空残余气体，称重，开釜，取样用气相色谱(GC)测定正异比(正构醛/异构醛的摩尔比)，每种丁烯对应所得产品的指标结果详见表 2。

表 2

	烯烃	反应温度/℃	时间/h	正异比
1	1-丁烯	80	6	1.78
2	2-丁烯	85	6	0.57
3	异丁烯	85	8	--

实施例 3

单釜模拟循环试验：在空气气氛下向 500mL 装有压力表的不锈钢高压釜中加入[Rh(acac)$(CO)_2$](0.02mmol)、含咔唑基团的亚磷酰胺配体 L3(0.07mmol)和亚磷酸单丁酯（0.015mmol），以及 30mL 无水甲苯，搅拌器缓慢搅拌生成铑/亚磷酰胺催化体系。连接气体管线，以氮气置换釜内气体三次，导入指定量的丙烯 20g，通入氢气和一氧化碳(摩尔比为 1:1)混合气至总压为 1.8MPa。在磁力搅拌下加热升温至所需温度(80℃)，反应中间补气数次以维持总压力为 1.8MPa，反

应 3 小时后，反应器冷却，在通风橱中放空残余气体，称重；再次充入 10g 丙烯和氢气以及一氧化碳至总压1.8MPa，继续升温至80℃反应，如此重复五次，取样用气相色谱(GC)测定正丁醛/异丁醛的正异比为 1.56，反应运行 18 小时催化体系的选择性未受影响，过程中每次的数据详见表 3。由表可知，本申请的催化剂在进行多次循环使用后，仍能保证良好的催化效果，实现丁醛产品中异丁醛的增产。

表 3

次数	正异比
第一次	1.53
第二次	1.51
第三次	1.54
第四次	1.55
第五次	1.56

实施例 4

采用本申请中的丙烯氢甲酰化反应装置，以氮气置换加料塔、氢甲酰化反应器、分离器和蒸发器。在加料塔内把 $Rh(acac)(CO)_2$、含咔唑基团的亚磷酰胺配体 L1 和亚磷酸单丁酯溶于 10L 甲苯中，使 Rh(I)的浓度为 80mg/L，Rh/L1 的摩尔比为 1:3，亚磷酸单丁酯浓度为 120mg/L。通过管道将这 10L 溶液泵入到容积为 15L 的氢甲酰化反应器；并依次使分离器和蒸发器各保持有 2L 的溶液。丙烯以 4.2g/min、一氧化碳和氢气分别以 2.85g/min 和 0.21g/min 送入氢甲酰化反应器，反应器内温度为 80±1℃，氢气、一氧化碳和丙烯总气体压力为 1.8±0.1MPa。丙烯、一氧化碳和氢气在 Rh/L3 的催化下反应生成正戊醛和异戊醛，含有反应产物和催化剂的混合溶液从氢甲酰化反应器中流入分离器，降压至 0.6MPa，将溶液和少量未反应的尾气排出。气液分离后的溶液进入蒸发器蒸发，将部分正丁醛和异丁醛产品蒸出，剩余的丁醛和催化体系返回到氢甲酰化反应器中继续参与反应。

在加料塔中将含咔唑基团的亚磷酰胺配体L1溶于甲苯中，每隔一定时间检测反应器中的含咔唑基团的亚磷酰胺配体浓度，当配体浓度低于 200ppm 时，开启加料塔，将含咔唑基团的亚磷酰胺配体泵入反应釜，并保持含咔唑基团的亚磷酰胺配体浓度在 200-1200ppm 范围，本实施例中具体维持在 1000±50ppm

内，同时保持氢甲酰化反应器、分离器和蒸发器底部的液位保持恒定。

氢甲酰化反应器内含咔唑基团的亚磷酰胺配体L1的浓度由液相色谱监测，用气相色谱(GC)测定正丁醛与异丁醛的摩尔比。反应共连续进行1000小时，蒸发器顶部收到的正丁醛/异戊醛的摩尔比在一定区间波动，产物正异比在1.3-1.8之间。

通过上述实施例的结果可知，本申请提供的催化剂，通过采用特定的催化剂体系，利用含咔唑基团的亚磷酰胺配体和助剂亚磷酸单取代酯间特定的配合效果实现了丙烯氢甲酰化制备过程中正丁醛产品产量的提升。

声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的详细结构特征，但本申请并不局限于上述详细结构特征，即不意味着本申请必须依赖上述详细结构特征才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本申请的任何改进，对本申请所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

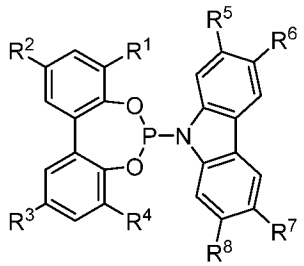
以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所公开的内容。

1. 一种用于烯烃加氢甲酰化的催化剂，其中，所述催化剂包括金属中心、含咔唑基团的亚磷酰胺配体和亚磷酸单取代酯；

所述含咔唑基团的亚磷酰胺配体的结构式如下式：



式中：亚磷酰胺化合物中 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 分别独立的选自氢、卤素、C1-C4 烷基、C1-C4 烷氧基、苯基、三氟甲基或三甲基硅基中的 1 种。

2. 如权利要求 1 所述催化剂，其中，所述金属中心包括铁化合物、钴化合物、镍化合物、钌化合物、铑化合物、铱化合物或钯化合物中的 1 种或至少 2 种的组合，优选为金属钴化合物和/或金属铑化合物，更优选为金属铑化合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述催化剂，其中，所述亚磷酸单取代酯包括亚磷酸单乙酯，亚磷酸单丙酯，亚磷酸单丁酯，亚磷酸单苯酯或亚磷酸单(三甲硅基)酯中的 1 种或至少 2 种的组合。

4. 如权利要求 1-3 任一项所述催化剂，其中，所述金属中心和所述含咔唑基团的亚磷酰胺配体的摩尔比为(1-8):1，优选为(2-5):1。

5. 如权利要求 1-4 任一项所述催化剂，其中，所述催化剂中含咔唑基团的亚磷酰胺配体的浓度为 50-1800ppm，优选为 200-1200ppm；

优选地，所述催化剂中亚磷酸单取代酯的浓度为 20-800ppm。

6. 一种如权利要求 1-5 任一项所述催化剂的制备方法，其中，所述制备方法包括：

将金属前体、含咔唑基团的亚磷酰胺配体和亚磷酸单取代酯进行混合后得到所述催化剂。

7. 一种如权利要求 1-5 任一项所述催化剂的用途，其中，所述用途包括：将烯烃、合成气和所述催化剂进行加氢甲酰化反应，制备醛类产品。

8. 如权利要求 7 所述用途，其中，所述烯烃包括丙烯或丁烯。

9. 如权利要求 8 所述用途，其中，所述丁烯包括 1-丁烯、2-丁烯或异丁烯

中的 1 种或至少 2 种的组合。

10. 如权利要求 7-9 任一项所述用途，其中，所述合成气中一氧化碳和氢气的摩尔比为(0.5-2):1，优选为(0.9-1.3):1。

11. 如权利要求 7-10 任一项所述用途，其中，所述烯烃和合成气的摩尔比为(0.9-1.2):1；

优选地，所述催化剂的添加量为所述烯烃质量的 0.0002-0.01 倍。

12. 如权利要求 7-11 任一项所述用途，其中，所述加氢甲酰化反应的温度为 65-120℃；

优选地，所述加氢甲酰化反应的压力为 0.8-3.0MPa。

13. 如权利要求 7-12 任一项所述用途，其中，所述用途包括：将烯烃、合成气和所述催化剂进行加氢甲酰化反应，制备醛类产品；

所述烯烃包括丙烯或丁烯；所述丁烯包括 1-丁烯、2-丁烯或异丁烯中的 1 种或至少 2 种的组合；

所述合成气中一氧化碳和氢气的摩尔比为(0.5-2):1；所述烯烃和合成气的摩尔比为(0.9-1.2):1；所述催化剂的添加量为所述烯烃质量的 0.0002-0.01 倍；

所述加氢甲酰化反应的温度为 65-120℃，压力为 0.8-3.0MPa。

14. 如权利要求 1-5 任一项所述催化剂的用途，其中，所述用途包括将烯烃、合成气和所述催化剂采用反应装置进行醛类产品的制备；

所述反应装置包括依次连通的物料给入单元、反应器、分离器和蒸发器；所述分离器设置有尾气排出口；所述蒸发器的液相出口和所述反应器相连通。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/137103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 45/50(2006.01)i; C07C 47/00(2006.01)i; C07F 15/00(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i; B01J 31/24(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)

C07C; C07F; B01J

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)

WPI; CNPAT; CNKI; ISI_Web of Science: 烯烃, 丙烯, 丁烯, 氢甲酰化, OXO反应, 醛, 咔唑, 亚磷酰胺, 亚膦酰胺, 配体, 亚磷酸单 6w 酯, 助剂, 合成气, 一氧化碳, 氢气, CO, H2, 正异比, 异丁醛, 异构醛, hydroformlation, olefin, propylene, butene, aldehyde, carbazole, phosphoramidite, ligand?, phosphite monoester, carbon monoxide, hydrogen, isobutyraldehyde, isomeric aldehyde

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022041617 A1 (CNOOC OIL CORP. et al.) 03 March 2022 (2022-03-03) description, page 6, last paragraph, and figure 1	1-14
A	CN 1871066 A (BASF AG) 29 November 2006 (2006-11-29) claim 1	1-14
A	CN 102266796 A (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 07 December 2011 (2011-12-07) claim 1	1-14
A	US 6852661 B1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 08 February 2005 (2005-02-08) claims 1 and 7	1-14

☐ 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
13 January 2023	**28 January 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/137103

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022041617	A1	03 March 2022	None			
CN	1871066	A	29 November 2006	KR	20060123749	A	04 December 2006
				DE	502004011288	D1	29 July 2010
				WO	2005039762	A1	06 May 2005
				AT	471209	T	15 July 2010
				US	2006224000	A1	05 October 2006
				DE	10349343	A1	02 June 2005
CN	102266796	A	07 December 2011	None			
US	6852661	B1	08 February 2005	DE	50008598	D1	16 December 2004
				DE	19913352	A1	28 September 2000
				JP	2002539920	A	26 November 2002
				WO	0056451	A1	28 September 2000
				EP	1163051	A1	19 December 2001

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/137103

A. 主题的分类

C07C 45/50(2006.01)i; C07C 47/00(2006.01)i; C07F 15/00(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i; B01J 31/24(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)

C07C; C07F; B01J

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）)

WPI; CNPAT; CNKI; ISI_Web of Science: 烯烃, 丙烯, 丁烯, 氢甲酰化, OXO反应, 醛, 咔唑, 亚磷酰胺, 亚膦酰胺, 配体, 亚磷酸单 6w 酯, 助剂, 合成气, 一氧化碳, 氢气, CO, H2, 正异比, 异丁醛, 异构醛, hydroformlation, olefin, propylene, butene, aldehyde, carbazole, phosphoramidite, ligand?, phosphite monoester, carbon monoxide, hydrogen, isobutyraldehyde, isomeric aldehyde

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	WO 2022041617 A1 (CNOOC OIL CORP.等) 2022年3月3日 (2022-03-03) 说明书第6页末段，图1	1-14
A	CN 1871066 A (巴斯福股份公司) 2006年11月29日 (2006-11-29) 权利要求1	1-14
A	CN 102266796 A (中国科学院上海有机化学研究所等) 2011年12月7日 (2011-12-07) 权利要求1	1-14
A	US 6852661 B1 (BASF AG.) 2005年2月8日 (2005-02-08) 权利要求1，7	1-14

☐ 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
2023年1月13日	2023年1月28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 姜方志 电话号码 86-(10)-53962229

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/137103

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)
WO	2022041617	A1	2022年3月3日	无			
CN	1871066	A	2006年11月29日	KR	20060123749	A	2006年12月4日
				DE	502004011288	D1	2010年7月29日
				WO	2005039762	A1	2005年5月6日
				AT	471209	T	2010年7月15日
				US	2006224000	A1	2006年10月5日
				DE	10349343	A1	2005年6月2日
CN	102266796	A	2011年12月7日	无			
US	6852661	B1	2005年2月8日	DE	50008598	D1	2004年12月16日
				DE	19913352	A1	2000年9月28日
				JP	2002539920	A	2002年11月26日
				WO	0056451	A1	2000年9月28日
				EP	1163051	A1	2001年12月19日