

(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
2015 年 6 月 18 日 (18.06.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/085503 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 45/50 (2006.01) *B01J 31/24* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/089048
- (22) 国际申请日: 2013 年 12 月 11 日 (11.12.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 丁云杰 (DING, Yunjie); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 严丽 (YAN, Li); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 姜淼 (JIANG, Miao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 林荣和 (LIN, Ronghe); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR OLEFIN HYDROFORMYLATION REACTION USING SOLID HETEROGENEOUS CATALYST

(54) 发明名称: 一种采用固体多相催化剂的用于烯烃氢甲酰化反应的方法

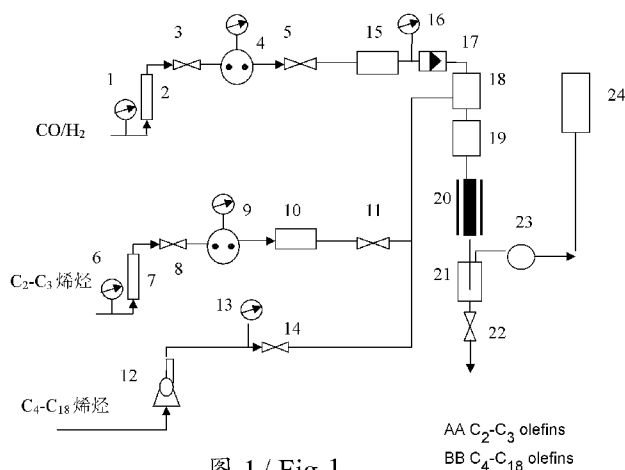


图 1 / Fig.1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for an olefin hydroformylation reaction, characterized in that the method uses a solid heterogeneous catalyst consisting of a metal component and an organic ligand polymer having a hierarchical pore structure, wherein the metal component is one or more of metals Rh, Ir or Co, the organic ligand polymer is a polymer produced after the polymerization of an organic ligand monomer comprising P, an alkylene group and optionally N, and, in the solid heterogeneous catalyst, the metal component and the P atom or N in the backbone of the organic ligand polymer form a coordinate bond and present in the state of mono-atomic dispersion. The method comprises subjecting olefin raw materials and a CO/H₂ mixture gas to the olefin hydroformylation reaction in the presence of the solid heterogeneous catalyst in a reactor. The method uses a new solid heterogeneous catalyst, the reaction process and device are simple, the hydroformylation performance of the catalyst is stable, the activity and yield are high, and thus the method has prospects of wide industrial application.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/085503 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

本发明涉及一种用于烯烃氢甲酰化反应的方法，其特征在于，所述方法采用一种由金属组分和具有多级孔结构的有机配体聚合物组成的固体多相催化剂，其中所述金属组分是金属 Rh、Ir 或 Co 中的一种或几种，所述有机配体聚合物是含有 P 和烯烷基以及任选的 N 的有机配体单体经聚合后形成的聚合物，在所述固体多相催化剂中，所述金属组分与所述有机配体聚合物骨架中的 P 原子或 N 形成配位键并且以单原子分散的状态存在，所述方法包括在所述固体多相催化剂存在下使烯烃原料与 CO/H₂ 混合气在反应器中进行所述烯烃氢甲酰化反应。该方法使用新型固体多相催化剂，反应工艺及装置简单，催化剂的氢甲酰化性能稳定，活性和收率高，具有广阔的工业应用前景。

一种采用固体多相催化剂的用于烯烃氢甲酰化反应的方法

技术领域

本发明涉及一种采用新型固体多相催化剂催化烯烃氢甲酰化反应的方法，属于多相催化反应工艺领域。

背景技术

氢甲酰化反应是烯烃与合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)反应制取比原料烯烃高一个碳的醛的反应。氢甲酰化技术之所以在化学工业中广泛应用，并成为最重要的技术之一，主要是因为它的产品醛是很有用的化学中间体，它可以合成羧酸及其相应的酯，以及脂肪胺等，最重要的用途是它可加氢转化成醇，醇本身可作为有机溶剂、增塑剂和表面活性剂等广泛应用于精细化工领域。随着塑料、涂料、橡胶和洗涤剂等精细化工品与日常生活密切相关的工业对醛和醇的需求量日益增长，氢甲酰化反应的研究，尤其是工业化方面的研究越来越广泛深入。

CN 102617308 A 公开了一种烯烃两相氢甲酰化方法，该方法采用的络合催化剂由具有室温可凝固特性的聚醚胍甲磺酸盐离子液体(PGMILs)， $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或二羰基乙酰丙酮铑与间三苯基膦三磺酸钠(TPPTS) 形成，反应在不锈钢高压反应釜中进行，高碳醛的选择性达到85~99%，正构醛与异构醛的摩尔比为2.0~2.4。但是该方法采用了价格昂贵且制备复杂的离子液体；流失到产物相的Rh为0.04%~0.07%。虽然离子液体具有熔点高和无挥发性等优点，但其价格较高，特别是高纯度离子液体的提纯复杂、生产成本高，使其工业应用受到一定的限制

CN 102649715 A 公开了一种烯烃氢甲酰化制醛的方法，该方法通过采用以 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ 的烯烃、CO和氢气为原料，以含Rh液体溶液为催化剂，原料与含Rh液体溶液催化剂进入高效反应器中接触反应，生成含醛的液体流出物，其中高效反应器选自旋转填料床反应器的技术方案。US4148830 中公开了一种采用液相循环工艺的氢甲酰化方法，其中将生成的醛缩合产物作为催化剂溶剂，在从产物流中回收醛产品后，将含催化剂

介质循环回氢甲酰化反应区。但是，这种方法在反应产物的分离及均匀溶解于反应产物中的催化剂的回收方面还存在一些问题。

US 6,229,052 公开了使用 Rh/接枝聚合物作为固定床气相催化丙烯的氢甲酰化反应。所述气相催化反应给出与所述浆态床类似的结果，不仅转化率和活性较低而且催化剂的活性也观察到显著降低。

US4252678 公开了一种含有 Rh 等过渡金属的胶态分散体的制备，其中过渡金属组分以 1.0 到 20.0 纳米的胶态分散体与采用羟基封端的(苯乙烯/丁二烯)功能化共聚物组成的催化剂体系，并应用于 1-辛烯的氢甲酰化反应。该方法制备的催化剂无法应用于固定床和滴流床反应器，且催化剂与产物的难于分离。

CN 102281948 A 报道了一种聚合物负载的过渡金属催化剂络合物及使用方法，制备了具有较窄分子量分布的能溶的聚合物负载的 Rh 催化剂。但是，催化剂制备、催化反应和催化剂分离过程都复杂。催化剂制备需要先控制官能单体和苯乙烯等合成可溶性的聚合物，再引入配体，最后负载 Rh 催化剂。催化反应过程中需要添加压缩气体。催化剂采用纳滤的方式从反应混合物中分离和反应结果也不理想。

“微胶囊膜内负载钯催化剂催化的 Suzuki 偶联反应的研究”(李开笑，中国优秀硕士学位论文全文数据库，第 8 期)一文，报道采用在聚苯乙烯微胶囊膜内连接磷配体的微胶囊材料为载体，制备 Pd 基催化剂，应用于 Suzuki 偶联反应中。但该微胶囊材料为共聚体材料，不是单聚体材料。在该催化剂中过渡金属组分的分散状态没有叙述。

目前工业上烯烃氢甲酰化反应制备醛主要采用 Rh 基均相催化工艺和钴基均相催化工艺。尽管均相催化剂的反应活性和选择性是多相催化剂无法比拟的，但是很多均相催化剂都仅仅因为催化剂与产物难以分离而无法工业化。生产过程中催化剂活性缓慢衰减，必须不断排放一部分催化剂，同时又补充等量的催化剂。由于 Rh 的价格昂贵，从排放物流中回收 Rh 是必不可少的。该处理过程复杂，因而给生产造成负担。

近年来，均相催化剂多相化的研究得到了广泛的重视，均相催化剂多相化技术主要分为两大类：一方面是均相催化剂固载化，包括无机载体固载化、聚合物载体的固载化、担载液相催化剂和担载水相催化剂；另一方

面是两相催化，包括液/液两相催化、氟两相体系、温控相分离催化、超临界流体两相、离子液体两相和超临界流体-离子液体体系。虽然这些催化体系中涌现了许多有创新性的概念，但是，这些体系中或者活性金属的流失严重，或者催化剂的稳定性差，或者采用了昂贵的有机配体、溶剂，或者催化剂制备过程繁琐、工艺复杂等，都不能满足工业化生产的需要。而多相催化体系只有少量在多相催化剂上添加金属助剂以提高其催化性能的报道，但是由于这些体系的催化活性远远低于均相催化体系，也不能满足工业化生产的需要。

发明内容

针对现有技术中存在的不足，本发明的目的在于提供一种能够在工业上容易实现的采用高活性固体多相催化剂的多相氢甲酰化反应工艺。

为此，本发明提供了一种用于烯烃氢甲酰化反应的方法，其特征在于，所述方法采用一种由金属组分和具有多级孔结构的有机配体聚合物组成的固体多相催化剂，其中所述金属组分是金属 Rh、Ir 或 Co 中的一种或几种，所述有机配体聚合物是含有 P 和烯烷基以及任选的 N 的有机配体单体经聚合后形成的聚合物，在所述固体多相催化剂中，所述金属组分与所述有机配体聚合物骨架中的 P 原子或 N 形成配位键并且以单原子分散的状态存在，所述方法包括在所述固体多相催化剂存在下使烯烃原料与 CO/H₂ 混合气在反应器中进行所述烯烃氢甲酰化反应。

在一个优选实施方案中，所述烯烃原料是 C₂~C₁₈ 烯烃中的一种或几种的混合物，并且所述烯烃原料与所述 CO/H₂ 混合气的摩尔比为 0.1:1~1:1。

在一个优选实施方案中，当所述烯烃原料是 C₂~C₃ 气态烯烃时，其以气体形式直接进料，体积空速为 100~20000 h⁻¹；当所述烯烃原料是 C₄~C₁₈ 液态烯烃时，其采用高压泵输送进入反应系统，质量空速为 0.01~10 h⁻¹。

在一个优选实施方案中，所述反应器是固定床、滴流床或釜式反应器。

在一个优选实施方案中，所述烯烃氢甲酰化反应以间歇方式或连续方式进行。

在一个优选实施方案中，所述烯烃氢甲酰化反应的反应温度为

323~573K，反应压力 0.05~20.0MPa。

在一个优选实施方案中，所述具有多级孔结构的有机配体聚合物的比表面积为 200~2000m²/g，孔容为 0.5~5.0cm³/g，孔径分布在 0.5~100.0nm。

在一个优选实施方案中，当所述反应器是固定床或滴流床时，所述烯烃氢甲酰化反应在所述固体多相催化剂上连续地进行，生成的液体产物持续流出所述反应器并通过产品收集罐在 255-298K 的温度进行收集；当所述反应器是釜式反应器时，所述烯烃氢甲酰化反应间歇地进行，生成的液体产物经过过滤与所述固体多相催化剂分离获得，并且所得到的液体产物通过闪蒸或精馏进一步处理而获得高纯度的醛产品。

在一个优选实施方案中，所述金属组分在所述固体多相催化剂的总重量中占 0.01~5.0%。

在一个优选实施方案中，所述有机配体聚合物是含有 P 和乙烯基以及任选的 N 的有机膦配体单体经聚合后形成的聚合物。

本发明产生的有益效果包括但不限于：

本发明与现有的氢甲酰化反应技术相比，由于采用了新型的固体多相催化剂，反应工艺及装置简单，可以在普通的固定床、滴流床或高压釜反应器中进行反应；催化剂分离简单，固定床和滴流床不需要进行催化剂和产品分离，高压釜反应器仅需要简单的过滤即可；催化剂回收容易且能够循环使用；反应底物范围宽，适用于 C₂~C₁₈ 的各种烯烃；催化剂制备方法简单，催化剂的氢甲酰化性能稳定，收率高，解决了现有技术中存在的诸如金属组分流失、配体流失或者催化剂难以回收循环利用等问题，具有广阔的工业应用前景。

附图说明

图 1 是根据本发明的一种连续进行的烯烃氢甲酰化反应的反应流程图。

图中标号说明：

1：压力表 2：净化罐 3：截止阀 4：压力调节阀 5：截止阀 6：压力表 7：净化罐 8：截止阀 9：压力调节阀 10：质量流量计 11：截止阀 12：

泵 13: 压力表 14: 截止阀 15: 质量流量计 16: 压力表 17: 单向阀 18: 混合器 19: 预热器 20: 反应器(固定床或滴流床) 21: 收集罐 22: 放料阀 23: 背压阀 24: 流量计

具体实施方式

本发明采用一种新型的固体多相催化剂实现了高活性的多相氢甲酰化反应, 该固体多相催化剂由金属组分和具有多级孔结构(即具有包括大孔、中孔和微孔的多级孔结构)的有机配体聚合物构成。所述多级孔结构的有机配体聚合物配体具有载体和配体的双重功效, 确保作为均相催化剂的金属活性组分可以稳定地存在于该聚合物载体的孔道中, 从而形成了固体多相催化剂。使用这种固体多相催化剂体系可以解决催化剂与产物分离以及催化剂循环使用的问题。该方法包括在所述固体多相催化剂存在下使烯烃原料与 CO/H₂ 混合气在反应器如固定床、滴流床或高压釜反应器中进行所述烯烃氢甲酰化反应。

在一个优选的方面, 本发明提供一种采用固体多相催化剂的用于催化氢甲酰化反应的方法, 所述方法可以包括但不限于以下特征方面:

(1) 采用的固体多相催化剂由金属组分和具有多级孔结构的有机配体聚合物配体组成。优选地, 所述金属组分是金属 Rh、Ir 或 Co 中的一种或几种, 所述具有多级孔结构的有机配体聚合物配体是含有 P 和烯烷基以及任选的 N 的有机配体单体经例如溶剂热聚合法聚合形成的聚合物。所述具有多级孔结构的有机配体聚合物优选是含有 P 和乙烯基以及任选的 N 的有机膦配体单体经溶剂热聚合法聚合形成的聚合物。优选地, 所述金属组分在所述固体多相催化剂的总重量中占 0.02~5.0%。优选地, 所述具有多级孔结构的有机配体聚合物的比表面积为 200~2000m²/g, 孔容为 0.5~5.0cm³/g, 孔径分布在 0.5~100.0nm。

(2) 用于烯烃氢甲酰化反应的烯烃原料可以是 C₂~C₁₈ 烯烃中的一种或几种的混合烯烃, 优选地, 当烯烃原料是 C₂~C₃ 气态烯烃时, 其以气体形式直接进料, 而当烯烃原料是 C₄~C₁₈ 液态烯烃时, 其采用高压泵输送进入反应系统。

(3) 所述烯烃氢甲酰化反应可在固定床、滴流床或高压釜反应器中进

行，也就是说，所述烯烃氢甲酰化反应可以间歇进行或连续进行。

(4) 所述烯烃氢甲酰化反应的条件可以优选为：反应温度 323~573K（即 50~300°C），更优选 353~573K；反应压力 0.05~20.0MPa，更优选 0.5~10.0MPa。优选地，烯烃原料与 CO/H₂ 混合气的摩尔比为 0.1:1~1:1，其中 CO/H₂ 混合气中 CO 和 H₂ 的体积比通常为 1:1。优选地，当烯烃原料以气体进料时，气体烯烃原料的体积空速为 100~20000h⁻¹，更优选 500~10000 h⁻¹；当烯烃原料以液态进料时，液体烯烃原料的质量空速为 0.01~10 h⁻¹，更优选 0.1~10 h⁻¹；浆态床的搅拌转速为 200~1000 r/分。

(5) 优选地，当所述烯烃氢甲酰化反应在固定床或滴流床中进行时，所述氢甲酰化反应在固体催化剂上连续地进行，生成的液体产物持续流出反应器，并通过产品收集罐在 255-298K 温度进行收集；而当所述烯烃氢甲酰化反应在高压釜反应器中反应时，所述氢甲酰化反应间歇地进行，生成的液体产物和所述固体多相催化剂例如经过简单的过滤即可分离。进一步优选地，得到的产物可以根据其不同的沸点，采用闪蒸或精馏等方式进一步处理而获得高纯度的醛产品。

本发明还提供了新型多相催化剂催化氢甲酰化反应的流程图，如图 1 所示。来自钢瓶的合成气经压力表 1 显示总压，流经净化器 2 进行气体净化，经截止阀 3，通过调压器 4 调节压力，经截止阀 5，压力表 16 显示质量流量计前压，再经质量流量计 17 控制合成气的流量；来自钢瓶的气态烯烃(如 C₂-C₃)经压力表 6 显示总压，流经净化器 7 进行气体净化，经截止阀 8，通过调压器 9 调节压力，质量流量计 10 控制气态烯烃的流量，经截止阀 11；液态烯烃(如 C₄-C₁₈)经高压计量泵 12 增加到预期压力，压力表 13 显示显示液体烯烃的压力，经截止阀 14；在混合器 18 合成气或与气态烯烃或与液态烯烃充分混合、经预热器 19 预热后进入装有所述固体多相催化剂反应器 20 进行氢甲酰化反应，产物再收集罐 21 中收集，并进行气液分离后，经背压阀 23 控制反应压力，尾气经流量计 24 计量后放空，液体产物间歇经截止阀 22，放样称重并分析。

在一个优选方面，本发明采用的固体多相催化剂的制备方法为如下：

1) 在 293~473K 温度和惰性气体如氮气或氩气保护氛围下，向含有 P 和烯烷基以及任选的 N 的有机配体单体的有机溶剂中，加入适量自由基

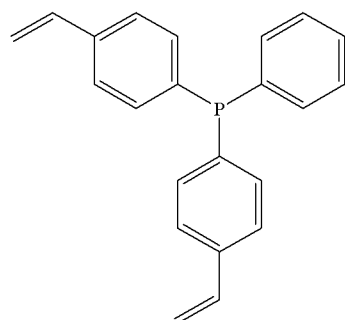
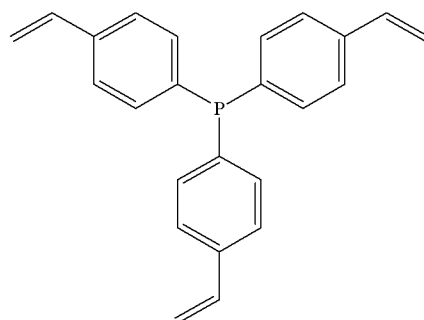
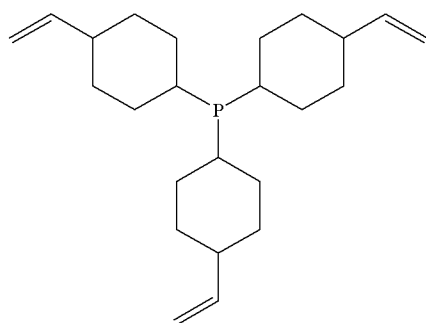
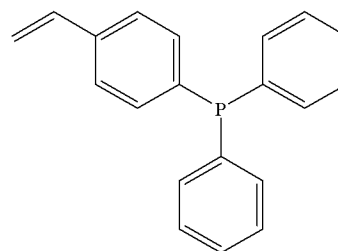
引发剂，搅拌 0.5~100 小时。其中的有机溶剂可以采用苯、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇或三氯甲烷，自由基引发剂可以采用过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈。

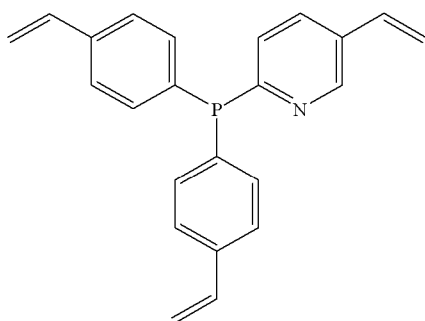
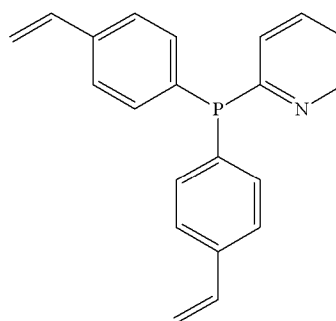
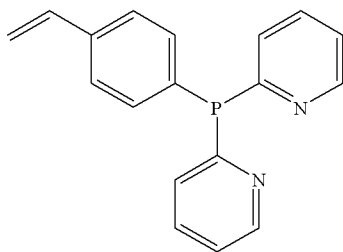
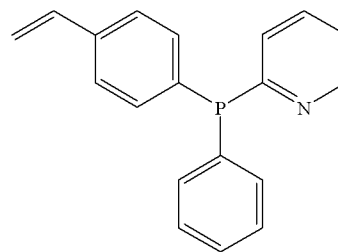
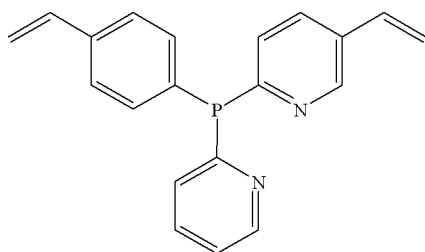
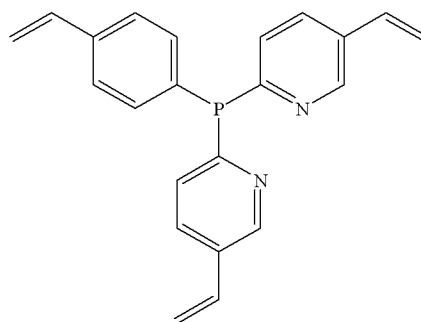
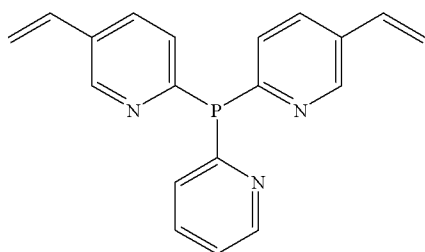
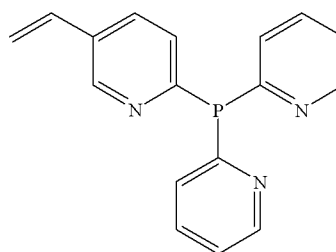
2)在 293~473K 温度和惰性气体如氮气或氩气保护氛围下，将上述经搅拌后的溶液静置 10~100 小时以进行聚合反应。

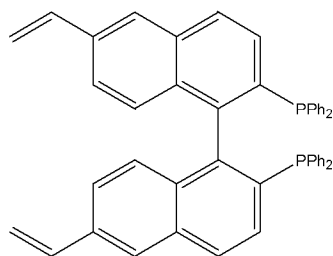
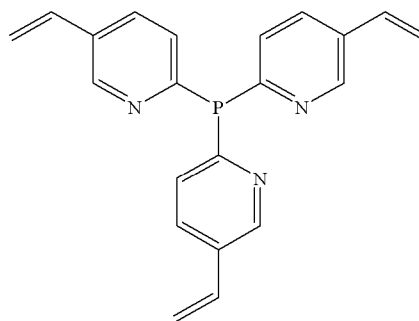
3)将反应后的混合物在室温下真空抽除溶剂，即得到具有多级孔结构的有机配体聚合物配体。

4)将上述具有多级孔结构的有机配体聚合物配体投入含有金属组分如金属 Rh、Ir 或 Co 中的一种或几种的有机溶剂（可以与上述有机溶剂相同）中，在 293~473K 温度和惰性气体如氮气或氩气保护氛围下搅拌 0.5~100 小时。搅拌后将其降至室温，在室温条件下真空抽除溶剂，即得到所需的用于烯烃氢甲酰化反应的固体多相催化剂。

在本发明的催化剂制备中，使用的有机配体单体可以包括但不限于以下中的一种或多种：

**L-1****L-2****L-3****L-4**

**L-5****L-6****L-7****L-8****L-9****L-10****L-11****L-12**

**L-13****L-14**

为了更好的说明催化剂的制备方法及其在烯烃氢甲酰化反应中的应用，下面举出一些催化剂样品的制备（其中有机配体单体仅以三(4-乙烯基苯)基膦单体（即上述单体 L-2）为例做说明）及其在反应工艺中的应用的实施例，但本发明不限于所列举的实施例。除非另有具体说明，本申请中所用的“百分比”基于重量。

在下面的实施例中，所有的原料如下：

H₂/CO 混合气(含有 50 体积 %H₂、50 体积 %CO)：中昊光明化工研究设计院有限公司

乙烯：中昊光明化工研究设计院有限公司，纯度≥99.999 体积%

丙烯：中昊光明化工研究设计院有限公司，纯度≥99.999 体积%

1-辛烯：上海化学试剂公司，分析纯

1-癸烯：上海化学试剂公司，分析纯

1-十二烯：上海化学试剂公司，分析纯

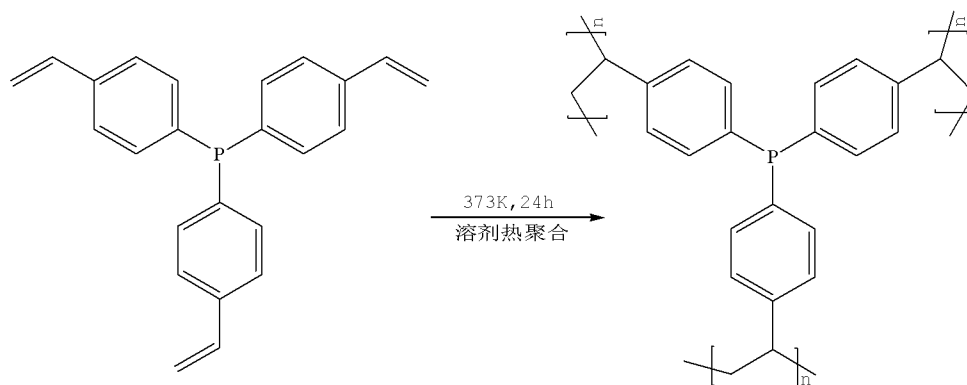
三(4-乙烯基苯)基膦：浙江大学合成，化学纯

样品的比表面积和孔径分布测定在 Quantachrome Instruments 公司的 Autosorb-1 吸附分析仪上进行。测试前，样品在 373 K 预处理 20 小时，在 77K 液氮温度进行 N₂ 吸附-脱附测试。

实施例 1

在 298K 和氮气气体保护氛围下，将 10.0 克三(4-乙烯基苯)基膦溶于 100.0ml 四氢呋喃溶剂，向上述溶液中加入 1.0 克自由基引发剂偶氮二异丁腈，搅拌 2 小时。将搅拌好的溶液在 373K 和氮气气体保护氛围下静置

24h。待上述静置后的溶液冷却至室温，室温(约 298K)条件下真空抽走溶剂，即得到由三(4-乙烯基苯)基膦经溶剂热法聚合而形成具有多级孔结构的含 P 配体聚合物。本实施例中的三(4-乙烯基苯)基膦配体聚合物载体聚合技术路线如下所示：



其中聚合度 n 为 450-550，具有包括大孔、中孔和微孔的多级孔结构，测得的 BET 比表面积为 $981 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $1.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，孔径分布在 $0.5\sim 100.0\text{nm}$ 。

在 298K 和氮气气体保护氛围下，取 50.10 毫克的乙酰丙酮二羰基铑 (I) 加入到盛有 100.0ml 四氢呋喃溶剂的三颈烧瓶中，搅拌溶解，加入 1.0 克上述制备的具有多级孔结构的含 P 配体聚合物，将此混合物在 298K 和氮气气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即得到由所述具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 固体多相催化剂。将上述制备的由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的固体多相催化剂装填到固定床反应器中，通入摩尔比为 1:2 的作为烯烃原料的乙烯气体和 CO/H_2 混合气(其中 $\text{H}_2:\text{CO}$ 体积比=1:1)，在 393K、1.0MPa 下，烯烃气体体积空速为 1000h^{-1} ， CO/H_2 混合气体体积空速为 2000h^{-1} 条件下开始反应。生成的液体产物丙醛收集于冷阱收集罐内。该液体产物使用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用乙醇作内标。反应尾气使用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果见表 1。

实施例 2

三(4-乙烯基苯)基膦配体聚合物载体的合成参见实施例 1。在 298K 和

氮气气体保护氛围下，取 0.5 毫克的乙酰丙酮二羰基铑(I)，加入到盛有 100.0ml 四氢呋喃溶剂的三颈烧瓶中，搅拌溶解，加入 1.0 克上述制备的具有多级孔结构的含 P 配体聚合物，将此混合物在 298K 和氮气气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即得到由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂。将上述制备的由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂加入到固定床反应器中，通入摩尔比为 1:2 的作为烯烃原料的乙烯气体和 CO/H₂ 混合气(其中 H₂:CO 体积比=1:1)，在 393K、3.0MPa 下，烯烃气体体积空速为 2000h⁻¹，CO/H₂ 混合气体体积空速为 4000h⁻¹ 条件下开始反应。。生成的液体产物丙醛收集于冷阱收集罐内。该液体产物使用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用乙醇作内标。反应尾气使用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果见表 1。

实施例 3

三(4-乙烯基苯)基膦配体聚合物载体的合成参见实施例 1。在 298K 和氮气气体保护氛围下，取 12.53 毫克的乙酰丙酮二羰基铑(I) 加入到盛有 100.0ml 四氢呋喃溶剂的三颈烧瓶中，搅拌溶解，加入 1.0 克上述制备的具有多级孔结构的含 P 配体聚合物，将此混合物在 298K 和氮气气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即得到由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂。将上述制备的固体多相催化剂加入到固定床反应器中，通入摩尔比为 1:2 的作为烯烃原料的丙烯气体和 CO/H₂ 混合气(其中 H₂:CO 体积比=1:1)，在 393K、1.0MPa 下，烯烃气体体积空速为 1000h⁻¹，CO/H₂ 混合气体体积空速为 2000h⁻¹ 条件下开始反应。。生成的液体产物丁醛收集于冷阱收集罐内。该液体产物使用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用乙醇作内标。反应尾气使用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果见表 1。

实施例 4

三(4-乙烯基苯)基膦配体聚合物载体的合成参见实施例 1。在 298K 和氮气气体保护氛围下，取 12.53 毫克的乙酰丙酮二羰基铑(I) 加入到盛有 100.0ml 四氢呋喃溶剂的三颈烧瓶中，搅拌溶解，加入 1.0 克上述制备的具有多级孔结构的含 P 配体聚合物，将此混合物在 298K 和氮气气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即得到由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂。称取 1.2 克 1-辛烯和作为溶剂的 4.8 克甲苯置于高压釜反应器中，再将上述制备的由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载 Rh 的固体多相催化剂加入到高压釜反应器中，封闭反应器并进行气密性试验后，通入合成气(其中 $H_2:CO$ 体积比=1:1)，置换反应器中的空气 3 次，然后在 393K、1.0MPa，合成气连续冲入，达到反应压力保持不变要求下，高压釜搅拌转数为 1000r/分的条件下开始反应。反应 4 小时后，打开反应釜，将液体产物从高压釜反应器中抽提出来，催化剂可留在反应釜内循环使用。该液体产物使用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用乙醇作内标。反应尾气使用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果见表 1。

实施例 5

三(4-乙烯基苯)基膦配体聚合物载体的合成参见实施例 1。在 298K 和氮气气体保护氛围下，取 12.53 毫克的乙酰丙酮二羰基铑(I) 加入到盛有 100.0ml 四氢呋喃溶剂的三颈烧瓶中，搅拌溶解，加入 1.0 克上述制备的具有多级孔结构的含 P 配体聚合物，将此混合物在 298K 和氮气气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即得到由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂。称取 1.2 克 1-癸烯和作为溶剂的 4.8 克甲苯置于高压釜反应器中，再将上述制备的由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂加入到高压釜反应器中，封闭反应器并进行气密性试验后，通入合成气(其中 $H_2:CO$ 体积比=1:1)，置换反应器中的空气 3 次，然后在 393K、1.0MPa，合成气连续冲入，达到反应压力保持不变要求下，高压釜搅拌转数为 1000r/分的条件下开始反应。反应 4 小时后，打开反应

釜，将液体产品从高压釜反应器经过滤与催化剂分离，催化剂可留在反应釜内循环使用。该液体产物使用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用乙醇作内标。反应尾气使用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果见表 1。

实施例 6

三(4-乙烯基苯)基膦配体聚合物载体的合成参见实施例 1。在 298K 和氮气气体保护氛围下，取 12.53 毫克的乙酰丙酮二羰基铑(I) 加入到盛有 100.0ml 四氢呋喃溶剂的三颈烧瓶中，搅拌溶解，加入 1.0 克上述制备的具有多级孔结构的含 P 配体聚合物，将此混合物在 298K 和氮气气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即得到由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂。将上述制备的由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载 Rh 的固体多相催化剂加入到滴流床反应器中，通入合成气(其中 $H_2:CO$ 体积比=1:1)，然后在 393K、3.0MPa 下，合成气空速 $2000h^{-1}$ ，1-十二烯液态料经高压计量泵泵入反应器中，液体烯烃质量空速(LHSV)= $0.5 h^{-1}$ 开始反应。液体产物醛收集于冷阱收集罐内。该液体产物使用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用乙醇作内标。反应尾气使用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果见表 1。

实施例 7

三(4-乙烯基苯)基膦配体聚合物载体的合成参见实施例 1。在 298K 和氮气气体保护氛围下，取 12.53 毫克的乙酰丙酮二羰基铑(I) 加入到盛有 100.0ml 四氢呋喃溶剂的三颈烧瓶中，搅拌溶解，加入 1.0 克上述制备的具有多级孔结构的含 P 配体聚合物，将此混合物在 298K 和氮气气体保护氛围下搅拌 24 小时，然后在室温条件下真空抽走溶剂，即得到由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载的金属 Rh 的固体多相催化剂。将上述制备的由具有多级孔结构的含 P 配体聚合物自负载 Rh 的固体多相催化剂加入到滴流床反应器中，通入合成气(其中 $H_2:CO$ 体积比=1:1)，然后在 393K、3.0MPa 下，合成气空速 $2000h^{-1}$ ，1-十八烯液态料经高压计量泵泵

入反应器中， $LHSV=0.5\text{ h}^{-1}$ 开始反应。液体产物醛收集于冷阱收集罐内。该液体产物使用配有 HP-5 毛细管柱和 FID 检测器的 HP-7890N 气相色谱分析，采用乙醇作内标。反应尾气使用配有 Porapak-QS 柱和 TCD 检测器的 HP-7890N 气相色谱进行在线分析。反应结果见表 1。

表 1：新型多相催化剂上烯烃氢甲酰化反应性能

实施例	烯烃 转化率， (%)	选择性，(wt %)			
		烷烃	异构烯烃	产物醛	正异构产物 比(n/i)
实施例 1	99.8	0.35	-	99.65	-
实施例 2	99.9	0.23	-	99.77	-
实施例 3	97.33	1.58	-	98.42	3.06
实施例 4	97.78	2.47	16.03	81.49	3.11
实施例 5	99.22	0.72	15.76	83.53	3.38
实施例 6	89.27	1.77	21.42	76.81	6.29
实施例 7	87.39	0.78	25.42	73.8	7.59

由上述表 1 的结果可知，本发明提供的采用新型固体多相催化剂的用于烯烃氢甲酰化反应的方法，反应工艺及装置简单，可以在常规的固定床、滴流床或高压釜反应器中进行反应；适用于 $C_2\sim C_{18}$ 的多种烯烃；氢甲酰化反应性能稳定，收率高，解决了现有技术中存在的或者金属组分流失，或者配体流失，或者催化剂难以回收循环利用等问题，具有广阔的工业应用前景。

以上已对本发明进行了详细描述，但本发明并不局限于本文所描述具体实施方式。本领域技术人员理解，在不背离本发明范围的情况下，可以作出其他更改和变形。本发明的范围由所附权利要求限定。

权 利 要 求

1. 一种用于烯烃氢甲酰化反应的方法，其特征在于，所述方法采用一种由金属组分和具有多级孔结构的有机配体聚合物组成的固体多相催化剂，其中所述金属组分是金属 Rh、Ir 或 Co 中的一种或几种，所述有机配体聚合物是含有 P 和烯烷基以及任选的 N 的有机配体单体经聚合后形成的聚合物，在所述固体多相催化剂中，所述金属组分与所述有机配体聚合物骨架中的 P 原子或 N 形成配位键并且以单原子分散的状态存在，所述方法包括在所述固体多相催化剂存在下使烯烃原料与 CO/H₂ 混合气在反应器中进行所述烯烃氢甲酰化反应。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述烯烃原料是 C₂~C₁₈ 烯烃中的一种或几种的混合物，并且所述烯烃原料与所述 CO/H₂ 混合气的摩尔比为 0.1:1~1:1。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，当所述烯烃原料是 C₂~C₃ 气态烯烃时，其以气体形式直接进料，体积空速为 100~20000 h⁻¹；当所述烯烃原料是 C₄~C₁₈ 液态烯烃时，其采用高压泵输送进入反应系统，质量空速为 0.01~10 h⁻¹。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应器是固定床、滴流床或釜式反应器。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述烯烃氢甲酰化反应以间歇方式或连续方式进行。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述烯烃氢甲酰化反应的反应温度为 323~573K，反应压力为 0.05~20.0MPa。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述具有多级孔结构的有机配体聚合物的比表面积为 200~2000m²/g，孔容为 0.5~5.0cm³/g，孔径分布在 0.5~100.0nm。

8. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，当所述反应器是固定床或滴流床时，所述烯烃氢甲酰化反应在所述固体多相催化剂上连续地进行，生成的液体产物持续流出所述反应器并通过产品收集罐在 255-298K 的温度进行收集；当所述反应器是釜式反应器时，所述烯烃氢甲酰化反应

间歇地进行，生成的液体产物经过过滤与所述固体多相催化剂分离获得，并且所得到的液体产物通过闪蒸或精馏进一步处理而获得高纯度的醛产品。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述金属组分在所述固体多相催化剂的总重量中占 0.01~5.0%。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机配体聚合物是含有 P 和乙烯基以及任选的 N 的有机膦配体单体经聚合后形成的聚合物。

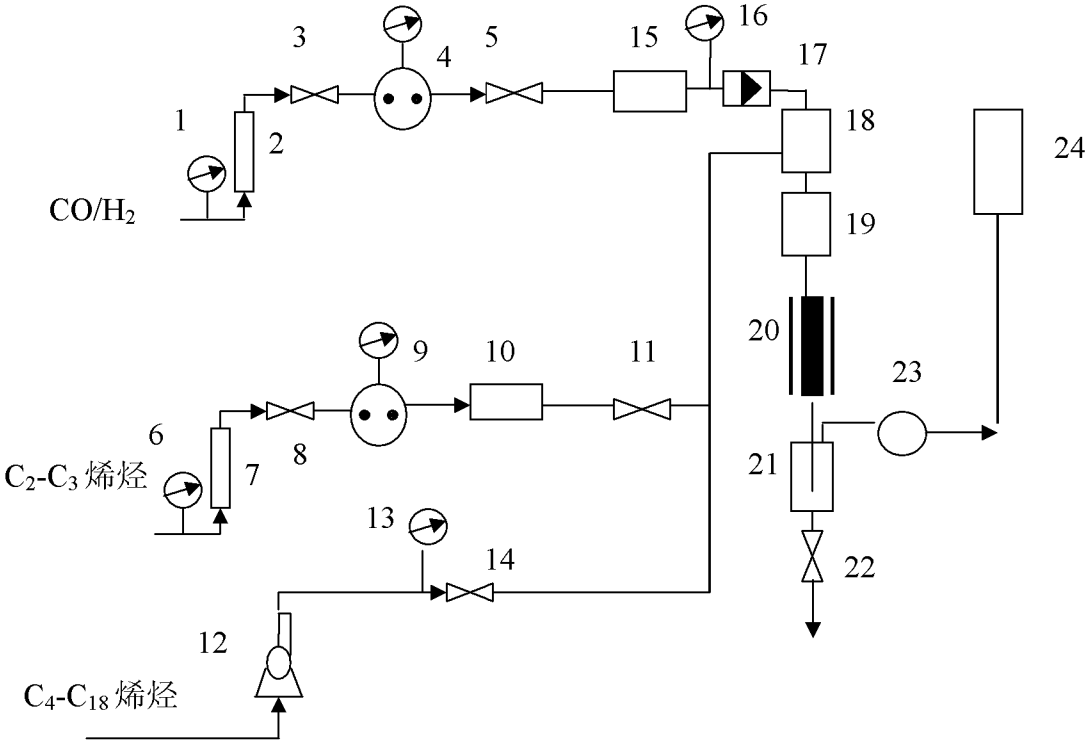


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/089048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 45/50 (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 45; B01J 31

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)

CNKI, CPRS, EPODOC, WPI, CA: CHINESE ACAD SCI DALIAN CHEM PHYS INST, DING YJ, YAN L, JIANG M, LIN RH,
olefin?, hydroformalyt+, polymer+, ligand?, phosphine?, P, Rh, Ir, Co

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102281948 A (UNIV KANSAS) 14 December 2011 (14.12.2011) the whole document	1-10
A	US 4252678 A (XEROX CORP.) 24 February 1981 (24.02.1981) the whole document	1-10
A	CN 1043640 A (LANZHOU INST OF CHE) 11 July 1990 (11.07.1990) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 September 2014	Date of mailing of the international search report 23 September 2014
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Ying Telephone No. (86-10) 62084568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/089048

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102281948 A	14 December 2011	US 2011230620 A1	22 September 2011
		MX 2011005103 A	31 August 2011
		WO 2010057099 A1	20 May 2010
		EP 2349560 A1	03 August 2011
		KR 20110091764 A	12 August 2011
		AU 2009313838 A1	20 May 2010
		IN 201100940 P3	14 October 2011
		JP 2012508649 A	12 April 2012
		CA 2743720 A1	20 May 2010
US 4252678 A	24 February 1981	CA 1152485 A1	23 August 1983
CN 1042640 A	11 July 1990	CN 1020680 C	19 May 1993

A. 主题的分类		
C07C 45/50(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)		
C07C45; B01J31		
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))		
CNKI, CPRS, EPODOC, WPI, CA; 中国科学院大连化学物理研究所, 丁云杰, 严丽, 姜淼, 林荣和, 烯烃, 氢甲酰化, 聚合物, 配体, 磷, 膦, Rh, Ir, Co, olefin?, hydroformalylt+, polymer?, ligand?, phosphine?, P		
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 102281948 A (堪萨斯大学) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 全文	1-10
A	US 4252678 A (XEROX CORP.) 1981年 2月 24日 (1981 - 02 - 24) 全文	1-10
A	CN 1043640 A (中国科学院兰州化学物理研究所) 1990年 7月 11日 (1990 - 07 - 11) 全文	1-10
☐ 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
2014年 9月 09日		2014年 9月 23日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		王[王莹]
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084568

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/089048

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	102281948	A	2011年 12月 14日	US	2011230620	A1	2011年 9月 22日
				MX	2011005103	A	2011年 8月 31日
				WO	2010057099	A1	2010年 5月 20日
				EP	2349560	A1	2011年 8月 03日
				KR	20110091764	A	2011年 8月 12日
				AU	2009313838	A1	2010年 5月 20日
				IN	201100940	P3	2011年 10月 14日
				JP	2012508649	A	2012年 4月 12日
				CA	2743720	A1	2010年 5月 20日
US	4252678	A	1981年 2月 24日	CA	1152485	A1	1983年 8月 23日
CN	1043640	A	1990年 7月 11日	CN	1020680	C	1993年 5月 19日