



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109776294 B

(45) 授权公告日 2022.01.04

(21) 申请号 201711118822.X

(22) 申请日 2017.11.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109776294 A

(43) 申请公布日 2019.05.21

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72) 发明人 胡嵩霜 徐珂 韩春卉 郑明芳

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限  
公司 11372  
代理人 吴大建 桑胜梅

(51) Int. Cl.  
C07C 45/50 (2006.01)  
C07C 47/02 (2006.01)  
B01J 31/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103201036 A, 2013.07.10  
CN 101293818 A, 2008.10.29  
CN 101610843 A, 2009.12.23  
CN 102271812 A, 2011.12.07  
CN 102030622 A, 2011.04.27  
CN 104710288 A, 2015.06.17  
CN 103814006 A, 2014.05.21  
CN 103990495 A, 2014.08.20  
CN 107141204 A, 2017.09.08  
CN 106550597 A, 2017.03.29  
CN 107107048 A, 2017.08.29  
CN 105566081 A, 2016.05.11  
CN 104870086 A, 2015.08.26  
CN 106607092 A, 2017.05.03  
CN 102826974 A, 2012.12.19  
CN 1970521 A, 2007.05.30

审查员 蒋鹏程

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种烯烃氢甲酰化反应方法

(57) 摘要

本发明提供了一种烯烃氢甲酰化反应方法,包括在铑配合物催化剂的存在下,烯烃和合成气经第一段反应和第二段反应氢甲酰化反应生成醛,其中第一段反应的温度比第二段反应的温度低至少5℃。本发明采用分段反应,控制两段反应的温度,使反应物在较低的温度下进行预反应提高催化剂的活性和稳定性,以此来提高催化剂的性能,降低生产成本。

1. 一种烯烃氢甲酰化反应方法,包括在铑配合物催化剂的存在下,烯烃和合成气经第一段反应和第二段反应生成醛,其中所述第一段反应的温度为50-135℃;和/或反应的压力为0-8MPa;和/或反应的时间在50min以内,所述第二段反应的温度为55-140℃;和/或反应的压力为0-8MPa;和/或反应的时间为1-8h,且第一段反应的温度比第二段反应的温度低至少5℃。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,第一段反应的温度比第二段反应的温度低至少10℃。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,第一段反应的温度比第二段反应的温度低至少15℃。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述第一段反应的温度为60-80℃;和/或反应的压力为1-6MPa;和/或反应的时间为10-25min。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述第一段反应的温度为70-80℃;和/或反应的压力为1-3MPa;和/或反应的时间为10-20min。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述第二段反应的温度为80-110℃;和/或反应的压力为1-6MPa;和/或反应的时间为1-5h。

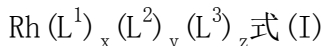
7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述第二段反应的温度为90-100℃;和/或反应的压力为1-3MPa;和/或反应的时间为1-3h。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述烯烃为C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯烃。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述烯烃为C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>烯烃。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述烯烃为C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烯烃。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述铑配合物催化剂为式(I)所示:



其中,L<sup>1</sup>选自羰基、乙酰丙酮、二苯基膦、环辛二烯、降冰片烯和三苯基膦,L<sup>2</sup>和L<sup>3</sup>相同或不同,各自独立的选自氢、羰基、氯、溴、乙酰丙酮、二苯基膦、环辛二烯、降冰片烯和三苯基膦;

x为1-3的整数,y和z各自独立的选自0-4的整数,x+y+z≤5。

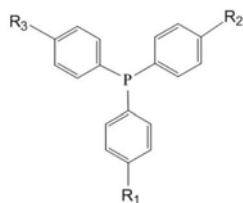
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述铑配合物催化剂为有机膦化合物改性的铑配合物催化剂。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,所述有机膦化合物为含有苯基的有机膦化合物。

14. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,所述有机膦化合物选自取代或未取代的三苯基氧化膦、取代或未取代的三苯基膦和取代或未取代的二苯基膦。

15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,

所述取代的三苯基膦如式(II)所示:

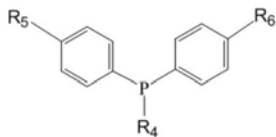


式(II)

其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 各自独立的选自 $C_1$ - $C_5$ 烷基或烷氧基。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其特征在于,  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 各自独立的选自甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $C_1$ - $C_5$ 烷氧基。

17. 根据权利要求14所述的方法, 其特征在于, 所述取代的二苯基膦如式(III)所示:



式(III)

其中,  $R_4$ 选自环己烷或环庚烷;

$R_5$ 和 $R_6$ 各自独立的选自 $C_1$ - $C_5$ 烷基或烷氧基。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于,

$R_5$ 和 $R_6$ 各自独立的选自甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $C_1$ - $C_5$ 烷氧基。

19. 根据权利要求12所述的方法, 其特征在于, 所述有机膦化合物与铈配合物催化剂中铈的摩尔比例为(0.5-200):1。

20. 根据权利要求12所述的方法, 其特征在于, 所述有机膦化合物与铈配合物催化剂中铈的摩尔比例为(12-200):1。

21. 根据权利要求12所述的方法, 其特征在于, 所述有机膦化合物与铈配合物催化剂中铈的摩尔比例为(40-150):1。

22. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于, 烯烃和铈配合物催化剂中铈的摩尔比例为(500-100000):1; 和/或所述合成气体中氢气和一氧化碳的摩尔比为(0.1-20):1。

23. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于, 烯烃和铈配合物催化剂中铈的摩尔比例为(1000-10000):1; 和/或所述合成气体中氢气和一氧化碳的摩尔比为(1-10):1。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其特征在于, 烯烃和铈配合物催化剂中铈的摩尔比例为(2000-8000):1。

25. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于, 所述氢甲酰化反应在溶剂中进行, 所述溶剂为有机溶剂。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其特征在于, 所述有机溶剂选自 $C_4$ - $C_{10}$ 的醛、 $C_4$ - $C_{10}$ 的酮、 $C_4$ - $C_{10}$ 的烷烃、乙酰苯、甲苯、二甲苯和氯苯中的至少一种。

27. 根据权利要求1或2所述的方法, 其特征在于, 在氢甲酰化反应中, 所述烯烃与合成气体接触之前, 烯烃与催化剂预混合, 预混合时间为小于10min。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其特征在于, 预混合时间小于5min。

29. 根据权利要求27所述的方法, 其特征在于, 预混合时间小于1-3min。

## 一种烯烃氢甲酰化反应方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于氢甲酰化反应技术领域,具体涉及一种有利于改善铑配合物催化剂稳定性和活性的烯烃氢甲酰化反应方法。

### 背景技术

[0002] 工业生产中氢甲酰化反应中使用的催化剂一般为钴(Co)基或铑(Rh)基催化剂,即以钴(Co)或铑(Rh)作为金属活性中心的催化剂。但是由于使用钴基催化剂时反应条件苛刻,副反应多,反应产物的选择性差,并且反应能耗高以及钴的回收过程复杂等各种原因,现在在氢甲酰化反应中使用的催化剂多为铑基催化剂。

[0003] 铑基催化剂在氢甲酰化过程中体现的活性以及所产物醛的选择性取决于催化剂前驱体和配体的组合以及操作条件。将铑基催化剂进行烯烃甲酰化反应中,由于铑与其他物质形成的配合物催化剂对于反应过程中状态的变化非常敏感,催化剂很容易失活,因而会影响反应转化率和产物的选择性。

[0004] 中国专利CN101293818公开了一种氢甲酰化方法,通过对混合丁烯氢甲酰化进行两段反应,将第一段反应中未反应原料送入第二段反应中继续反应,解决了内烯烃不能有效反应的问题,提高烯烃利用率,但是并没有涉及对催化剂活性和稳定性的改进。中国专利CN103814006公开了一种在反应中具有改善的催化剂稳定性的氢甲酰化方法,通过在氢甲酰化反应中加入一种特殊的 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物来抑制配体和催化剂的分解,这种方法在一定程度上增加了催化剂的稳定性,但同时也增加了反应成本。中国专利CN102123978在实施例8至14中使用杯芳烃二亚磷酸酯的铑配合物作为催化剂,通过改变一氧化碳的分压,将1-辛烯加氢甲酰化得到具有可在7-31范围内选择的目标N/I比的两种或更多种醛,但是该专利也没有涉及到对催化剂活性和稳定性的提高等问题。

### 发明内容

[0005] 为了提高氢甲酰化反应中铑配合物催化剂的稳定性和活性,本发明提供了一种新的烯烃氢甲酰化反应方法,提出采用分段反应的方式,通过控制两段反应不同的温度来提高铑配合物催化剂的稳定性和活性。

[0006] 具体的,本发明通过采用如下技术方案进行:

[0007] 一种烯烃氢甲酰化反应方法,包括在铑配合物催化剂的存在下,烯烃和合成气经第一段反应和第二段反应生成醛,其中第一段反应温度比第二段反应温度低至少 $5^{\circ}\text{C}$ ,优选第一段反应温度比第二段反应温度低至少 $10^{\circ}\text{C}$ ,更优选第一段反应温度比第二段反应温度低至少 $15^{\circ}\text{C}$ ,最优选第一段反应的温度比第二段反应的温度低 $20^{\circ}\text{C}$ 。

[0008] 根据本发明的优选实施方式,所述第一段反应的温度为 $50-135^{\circ}\text{C}$ ,优选 $50-100^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $60-80^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $70-80^{\circ}\text{C}$ ;和/或反应的压力为 $0-8\text{MPa}$ ,优选为 $1-6\text{MPa}$ ,更优选为 $1-3\text{MPa}$ ;反应的时间控制在 $50\text{min}$ 以内,如 $1-40\text{min}$ ,或 $5-40\text{min}$ ,或 $6-30\text{min}$ ,或 $8-30\text{min}$ ,优选第一段反应时间大于 $5\text{min}$ ,优选为 $10-25\text{min}$ ,更优选为 $10-20\text{min}$ ,最优选 $15-20\text{min}$ 。

[0009] 根据本发明的优选实施方式,所述第二段反应的温度为55-140℃,优选为80-110℃,更优选为90-100℃;和/或反应的压力为0-8MPa,优选为1-6MPa,更优选为1-3MPa;和/或反应的时间为1-8h,优选为1-5h,更优选为1-3h。

[0010] 本发明中维持第一段反应的温度低于第二段反应的温度,并控制第一段反应温度比第二段反应温度低至少5℃,优选低至少10℃,优选第一段反应温度比第二段反应温度低至少15℃,更优选第一段反应温度比第二段反应温度低至少20℃。一般情况下控制第一段反应温度和第二段温度差不大于40℃,优选地,第一段反应温度和第二段温度差不大于30℃。如可以控制第一段反应的温度可以比第二段反应的温度低5-40℃,或5-30℃,或10-30℃,或10-25℃,或10-20℃,或15-20℃。通过控制第一段反应温度低于第二段反应温度有利于提高催化剂的稳定性,使催化剂活性始终维持较高水平,可能的原因是本发明使用的铑配合物催化剂中的铑与配体之间的结合容易受到反应条件的影响而导致配体与铑之间的配位键断裂,从而影响催化剂的活性和稳定性,从本发明的氢甲酰化反应采用两段反应的方式,通过先在较低的温度下进行第一段反应,在相对低的温度下进行预反应以防止铑与配体之间配位键的断裂,保持催化剂性能的稳定,使催化剂活性维持在较高水平。

[0011] 并且优选地是,对于第二段反应温度较高的反应相比第二段反应温度较低的反应,为了提高催化剂的性能,应该适当增加第一段反应的时间,以避免高的反应温度对催化剂性能的伤害。

[0012] 本发明中,第一段反应和第二段反应可以在同一反应器中进行,也可以在两个串联的反应器中进行。为了操作方便起见,第一段反应和第二段反应中优选为使用相同的反应压力。

[0013] 根据本发明的优选实施方式,采用逐步升温的方式从第一反应温度升高到第二反应温度。优选地,以3-6℃/min的速度从第一反应温度升高到第二反应温度。

[0014] 根据本发明的优选实施方式,所述烯烃为C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯烃,优选为C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>烯烃,优选为C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烯烃,更优选为C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烯烃,在本发明的一个具体实施方式中,所述烯烃为辛烯。

[0015] 根据本发明的优选实施方式,所述铑配合物催化剂为式(I)所示:

[0016]  $Rh(L^1)_x(L^2)_y(L^3)_z$  式(I)

[0017] 其中,L<sup>1</sup>选自羰基、乙酰丙酮、二苯基膦、环辛二烯、降冰片烯和三苯基膦,L<sup>2</sup>和L<sup>3</sup>相同或不同,各自独立的选自氢、羰基、氯、溴、乙酰丙酮、二苯基膦、环辛二烯、降冰片烯和三苯基膦;

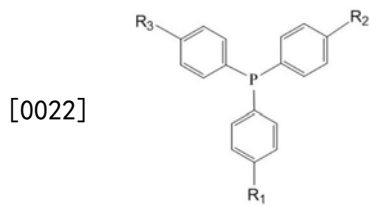
[0018] x为1-3的整数,y和z各自独立的选自0-4的整数,x+y+z≤5。

[0019] 根据本发明的优选实施方式,所述铑配合物催化剂为有机膦改性的铑配合物催化剂,包括铑配合物催化剂和有机磷化合物。使用有机膦改性的铑配合物的催化剂具有更好的效果,可能的原因是由于有机膦化合物可以与铑形成配合物,可以阻止铑配合物催化剂中配合物与铑的分离,有助于稳定铑配合物,提高催化剂的稳定性。

[0020] 根据本发明的优选实施方式,所述有机膦化合物为含有苯基的有机膦化合物,含有苯基的有机膦化合物选自取代或未取代的三苯基氧化膦、取代或未取代的三苯基膦和取代或未取代的二苯基膦,优选取代或未取代的三苯基膦或取代或未取代的二苯基膦。

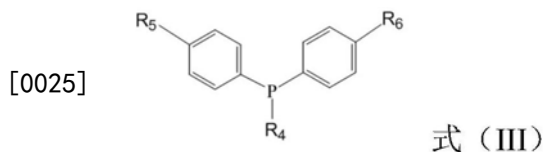
[0021] 根据本发明的优选实施方式,所述取代的三苯基膦是指在三苯基膦中的苯环上存在取代基的三苯基膦,取代基可以取代任意一个苯环的任意一个氢,优选地,所述取代的三

苯基膦如式 (II) 所示:



[0023] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 各自独立的选自 $C_1$ - $C_5$ 烷基或烷氧基, 优选地,  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 各自独立的选自甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $C_1$ - $C_5$ 烷氧基;

[0024] 根据本发明的优选实施方式, 所述取代的二苯基膦是指二苯基膦中苯环上存在取代基的二苯基膦化合物, 取代基可以取代任意一个苯环的任意一个氢, 优选地, 所述取代的二苯基膦如式 (III) 所示:



[0026] 其中,  $R_4$ 选自环己烷或环庚烷;

[0027]  $R_5$ 和 $R_6$ 各自独立的选自 $C_1$ - $C_5$ 烷基或烷氧基, 优选地,  $R_5$ 和 $R_6$ 各自独立的选自甲基、乙基、正丙基、异丙基或 $C_1$ - $C_5$ 烷氧基。

[0028] 根据本发明的优选实施方式, 所述有机膦化合物与铑配合物催化剂中铑的摩尔比例为(0.5-200):1, 优选(12-200):1, 更优选为(40-150):1。

[0029] 根据本发明的优选实施方式, 所述氢甲酰化反应中, 烯烃和铑配合物催化剂的摩尔比例为(500-100000):1, 优选烯烃和铑配合物催化剂的摩尔比例为(1000-10000):1, 更优选为(2000-8000):1。

[0030] 根据本发明的优选实施方式, 所述合成气中氢气和一氧化碳的摩尔比为(0.1-20):1, 优选地, 所述合成气体中氢气和一氧化碳的摩尔比为(1-10):1, 更优选1:1。

[0031] 根据本发明的优选实施方式, 所述氢甲酰化反应在溶剂中进行, 优选地, 所述溶剂为有机溶剂, 优选选自 $C_4$ - $C_{10}$ 的醛、 $C_4$ - $C_{10}$ 的酮、 $C_4$ - $C_{10}$ 的烷烃、芳香族化合物和取代的芳香族化合物中的一种或多种。氢甲酰化反应的溶剂举例可以为丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、甲基异丁基酮、乙酰苯、甲苯、二甲苯、氯苯和庚醛中的一种或多种。

[0032] 根据本发明的优选实施方式, 在氢甲酰化反应中, 所述烯烃与合成气体接触之前, 烯烃与催化剂预混合, 优选地, 预混合时间为小于10min, 如, 0.1-10min, 优选小于5min, 如0.1-5min, 更优选1-3min。

[0033] 本发明在氢甲酰化反应中通过设置两个阶段不同的反应温度, 控制第一段反应温度比第二段反应温度低至少 $5^{\circ}\text{C}$ , 使用该方法提高了催化剂的活性和稳定性, 进而提高了铑催化剂的使用效率, 降低了生产成本。

### 具体实施方式

[0034] 以下结合实施例对本发明进行详细说明, 但本发明并不受下述实施例限定。

[0035] 在本发明的实施例中, 色谱分析: 安捷伦7890A, 载气为氮气。

[0036]  $^{31}\text{P}$ NMR分析: 布鲁克AV400D, 以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂。

[0037] 实施例1

[0038] 在惰性气氛下的手套箱内,按照1-辛烯与铈配合物催化剂中铈的摩尔比为4000:1,量取12.14mL的1-辛烯溶于12.86mL甲苯中,并加入玻璃注射器中。称取17.50mg三(三苯基膦)羰基氢化铈(式I结构的催化剂,其中 $L_1$ 为H, $L_2$ 为CO, $L_3$ 为三苯基膦, $x=y=1,z=3$ )和630mg三苯基膦(式II结构的化合物,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 均为氢)混合(三苯基膦与铈的摩尔比为126:1)溶于10mL甲苯中,加入另一个玻璃注射器中,将注射器密封后从手套箱中取出。

[0039] 氢甲酰化反应装置采用50mL高压釜反应装置。将高压釜加热到80℃,抽真空后用合成气体(CO:H<sub>2</sub>=1:1)置换数次,将放空阀打开,然后迅速将催化剂的甲苯溶液((三苯基膦)羰基氢化铈和三苯基膦的甲苯溶液)加入到反应釜内,然后将1-辛烯的甲苯溶液加入到反应釜内。将放空阀关闭,预混合搅拌2min,设定压力为2MPa,向其中通入合成气体(CO:H<sub>2</sub>=1:1)进行反应,反应时间为20min,之后采用5℃/min的速度将高压釜加热到100℃,继续反应100min。反应完成后,收集反应液并分离回收催化剂。对除去催化剂的液相产物进行色谱分析,结果见表1(新鲜催化剂)。

[0040] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液进行色谱分析,结果见表1。

[0041] 实施例2

[0042] 同实施例1,区别在于将三苯基膦的加入量改为450mg(有机膦化合物与铈的摩尔比为90:1)。测试结果见表1。

[0043] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0044] 实施例3

[0045] 同实施例1,区别在于将三苯基膦的加入量改为200mg(有机膦化合物与铈的摩尔比为40:1)。测试结果见表1。

[0046] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前略有加深,说明有少量铈被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0047] 实施例4

[0048] 同实施例1,区别在于,将有机膦化合物由三苯基膦替换为等摩尔的三苯基氧化膦(有机膦化合物与铈的摩尔比为126:1),其余实验条件不变,测试结果见表1。

[0049] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未

发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0050] 实施例5

[0051] 同实施例1,区别在于,使用的铈配合物催化剂为三苯基膦乙酰丙酮羰基铈。测试结果见表1。

[0052] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>P NMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0053] 实施例6

[0054] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为95℃,第二段反应的温度为100℃。测试结果见表1。

[0055] 回收的催化剂的甲苯的溶液颜色比反应前略有加深,说明有少量铈被氧化。通过<sup>31</sup>P NMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后P出峰位置并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0056] 实施例7

[0057] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为90℃,第二段反应的温度为100℃。测试结果见表1。

[0058] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色比反应前略有加深,说明有少量铈被氧化。通过<sup>31</sup>P NMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0059] 实施例8

[0060] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为85℃,第二段反应的温度为100℃。测试结果见表1。

[0061] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色比反应前略有加深,说明有少量铈被氧化。通过<sup>31</sup>P NMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0062] 实施例9

[0063] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为70℃,第二段反应的温度为100℃。测试结果见表1。

[0064] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色并无明显变化,说明铈没有被氧化。通过<sup>31</sup>P NMR分析



与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0065] 实施例10

[0066] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为60℃,第二段反应的温度为100℃。测试结果见表1。

[0067] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色并无明显变化,说明铈没有被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0068] 实施例11

[0069] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为70℃,第二段反应的温度为90℃。测试结果见表1。

[0070] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0071] 实施例12

[0072] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为60℃,第二段反应的温度为80℃。测试结果见表1。

[0073] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色并无明显变化,说明铈没有被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0074] 实施例13

[0075] 同实施例1,区别在于,第一段反应的温度为90℃,第二段反应的温度为110℃。测试结果见表1。

[0076] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色比反应前略有加深,说明有少量铈被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0077] 实施例14

[0078] 同实施例1,区别在于,第一段反应的时间为5min,第二段反应的时间为115min。测试结果见表1。

[0079] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色比反应前略有加深,说明有少量铈被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再

处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0080] 实施例15

[0081] 同实施例1,区别在于,第一段反应的时间为10min,第二段反应的时间为110min。测试结果见表1。

[0082] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色比反应前略有加深,说明有少量铈被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0083] 实施例16

[0084] 同实施例1,区别在于,第一段反应的时间为15min,第二段反应的时间为105min。测试结果见表1。

[0085] 回收的催化剂的甲苯溶液颜色并无明显变化,说明铈没有被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行以上反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0086] 实施例17

[0087] 同实施例1,区别在于,第一段反应的时间为40min,第二段反应的时间为80min。测试结果见表1。

[0088] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0089] 实施例18

[0090] 同实施例1,区别在于,1-辛烯和铈配合物催化剂中铈的摩尔比为2000:1。测试结果见表1。

[0091] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0092] 实施例19

[0093] 同实施例1,区别在于,1-辛烯和铈配合物催化剂的摩尔比为8000:1。测试结果见表1。

[0094] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前并无明显变化,说明铈没有被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化

剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0095] 实施例20

[0096] 同实施例1,区别在于,1-辛烯和铈配合物催化剂的摩尔比为10000:1。测试结果见表1。

[0097] 回收的催化剂的甲苯溶液的颜色与反应前略有变化,说明有少量铈被氧化。同时通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后其化学环境并未发生明显改变,表明与催化剂结合的膦配体并未脱离,催化剂的结构并未破坏。回收的催化剂无需再处理,应用回收的催化剂再次进行上述反应,反应完成后,收集反应液并进行色谱分析,结果见表1。

[0098] 对比例1

[0099] 同实施例1,区别在于,其中直接将高压釜加热到100℃,反应120min,其余实验条件不变,测试结果见表1。

[0100] 回收的催化剂的甲苯的溶液颜色由反应前的浅黄色变为棕色,催化剂被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后P出峰位置明显改变,表明催化剂结构已破坏。

[0101] 对比例2

[0102] 同实施例4,区别在于,其中直接将高压釜加热到100℃,反应120min,其余实验条件不变,测试结果见表1。

[0103] 回收的催化剂的甲苯的溶液颜色由反应前的浅黄色变为棕色,催化剂被氧化。通过<sup>31</sup>PNMR分析与铈结合的配体中P原子的化学环境变化时发现反应后P出峰位置明显改变,表明催化剂结构已破坏。

[0104] 对比例3

[0105] 同实施例1,区别在于,其中在阶段1反应时不加1-辛烯,反应时间0.5h,在阶段2反应时加入1-辛烯,反应时间120min,其余实验条件不变,测试结果见表1。

[0106] 表1

[0107]

	新鲜催化剂		二次使用的催化剂	
	辛烯转化率 (%)	壬醛的选择性 (%)	辛烯转化率 (%)	壬醛的选择性 (%)
实施例 1	98.8	95.3	98.3	94.8
实施例 2	95.0	92.4	94.7	92.3
实施例 3	89.5	88.8	87.8	88.0
实施例 4	90.5	84.7	89.8	84.3
实施例 5	95.8	94.7	95.1	94.5
实施例 6	83.9	89.9	80.7	86.5

	实施例 7	89.0	94.1	86.7	92.1
	实施例 8	94.5	95.5	93.8	95.3
	实施例 9	93.5	93.6	93.1	93.5
	实施例 10	86.4	89.3	86.2	89.0
	实施例 11	96.2	94.9	95.9	94.7
	实施例 12	84.7	90.7	84.5	90.5
	实施例 13	91.5	93.8	88.3	90.5
	实施例 14	79.0	89.3	72.6	84.6
[0108]	实施例 15	87.6	92.7	83.7	91.5
	实施例 16	98.1	96.2	97.5	95.8
	实施例 17	89.3	90.7	88.9	90.5
	实施例 18	99.1	95.8	98.7	95.2
	实施例 19	96.7	94.9	96.2	94.1
	实施例 20	95.6	94.2	94.8	93.5
	对比例 1	70.4	83.2	---	---
	对比例 2	69.8	75.1	---	---
	对比例 3	79.4	82.4	---	---

[0109] “---”表示未检测。

[0110] 从表1的数据可以看出,通过设置两个阶段不同的反应温度,原料的转化率和产物的收率相比在单一温度下反应有显著的提高。从对比例1和实施例1以及对比例2和实施例4的比较可以看出,使用催化剂直接在高温下反应,催化剂活性及选择性均较低。从对比例3和实施例1的比较可以看出,单独将催化剂体系进行预反应后,催化剂活性及选择性均较低。

[0111] 使用本发明提供的方法,催化剂回收再次使用时仍然具有良好的催化效果,得到的辛烯的转化率和壬醛的选择性均保持在较高的水平。

[0112] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉

及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。