



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103814006 B

(45) 授权公告日 2015.08.12

(21) 申请号 201280045870.X

(22) 申请日 2012.06.04

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014.03.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2012/004408 2012.06.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/183796 EN 2013.12.12

(73) 专利权人 LG 化学株式会社
地址 韩国首尔

(72) 发明人 金大喆 高东铉 严性植 洪武镐
权五鹤 崔载熙

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
代理人 朱梅 李维盈

(56) 对比文件

US 5288918 A, 1994.02.22,
CN 101332437 A, 2008.12.31,
CN 1203575 A, 1998.12.30,
CN 1040746 A, 1990.03.28,
CN 88101206 A, 1988.09.28,
CN 101272856 A, 2008.09.24,
CN 1074632 A, 1993.07.28,
CN 1066009 A, 1992.11.11,
CN 1092058 A, 1994.09.14,
CN 1344180 A, 2002.04.10,

审查员 陈秋

(51) Int. Cl.

C07C 49/20(2006.01)
C07C 47/222(2006.01)
B01J 31/02(2006.01)
C07F 9/6571(2006.01)
C07F 9/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

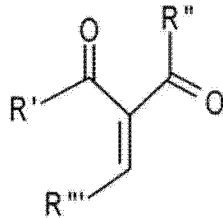
在反应中具有改善的催化剂稳定性的氢甲酰化方法

(57) 摘要

本发明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。有利的是,本发明提供了一种氢甲酰化方法,其中在氢甲酰化反应中加入一种特殊的 α, β -不饱和羰基化合物来防止由亚磷酸酯配体分解的亚磷酸烷基酯起到催化剂毒药的作用,由此提高了反应产率并抑制了配体和催化剂的分解。

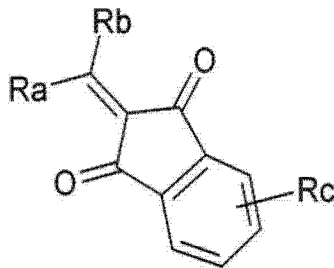
1. 一种氢甲酰化方法,所述氢甲酰化方法通过在由过渡金属催化剂和亚磷酸酯配体生成的过渡金属-亚磷酸酯配位化合物催化剂存在下使基于烯烃的不饱和化合物与一氧化碳和氢气反应来制备醛,其中,所述反应通过进一步加入一种或多种下面通式 1 至 4 所示的化合物来进行:

[通式 1]



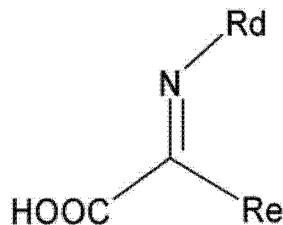
其中,R' 和 R'' 各自独立地表示未取代的具有 1 至 3 个碳原子的烷基,并且 R'' 表示未取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基,

[通式 2]



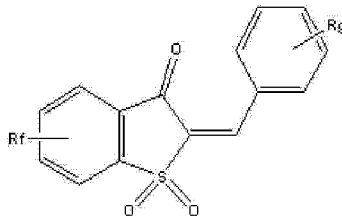
其中,Ra 表示氢,Rb 表示未取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基,以及 Rc 表示氢,

[通式 3]



其中,Rd 和 Re 各自独立地表示未取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基,

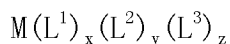
[通式 4]



其中,Rf 和 Rg 表示氢,

其中,所述过渡金属为由下面通式 8 表示的化合物:

[通式 8]



其中,M 为铑 (Rh), L¹、L²和 L³各自独立地选自氢、CO、环辛二烯、降冰片烯、氯、三苯基

膦和乙酰丙酮,以及 x 、 y 和 z 各自独立地为 0 至 5,条件是 x 、 y 和 z 不同时为 0,

其中,所述亚磷酸酯配体为双亚磷酸酯配体和聚亚磷酸酯配体的混合物,或者双亚磷酸酯配体和单亚磷酸酯配体的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述过渡金属催化剂为选自下组中的至少一种:乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)、乙酰丙酮羰基三苯基膦铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$) 和羰基三(三苯基膦)氢化铑 ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述双亚磷酸酯配体为选自 2,2'-双(((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯和 2,2'-双(((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3'-二叔丁基-5,5'-二甲氧基-1,1'-联苯中一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述聚亚磷酸酯配体为选自 1,4-双(((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)氧)苯、4,4'-双(((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)氧)联苯和 1,4-双(((4,4',6,6'-四叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)氧)苯中的至少一种,以及

所述单亚磷酸酯配体为选自 4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基膦氧基苯、4,4',6,6'-四叔丁基-2,2'-双苯氧基膦氧基苯、2,2'-双苯氧基膦氧基-2,6-二叔丁基-4-甲基苯和 2,2'-双苯氧基膦氧基-2,6-二叔丁基苯中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述过渡金属催化剂为乙酰丙酮二羰基铑,且基于反应器中反应物的总重量,其存在量为 25 至 500ppm,作为在反应介质中的游离过渡金属的含量。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述亚磷酸酯配体为作为双亚磷酸酯配体的 2,2'-双(((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯和作为聚亚磷酸酯配体的 1,4-双(((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)氧)苯的混合物,并且相对于一摩尔的过渡金属催化剂,其存在量为 1 至 100 摩尔。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,基于一摩尔的亚磷酸酯配体,由通式 1 至 4 表示的化合物的加入量为 0.5 至 10 摩尔,其中,由通式 1 表示的化合物为 3-(亚苄基)戊烷-2,4-二酮,由通式 2 表示的化合物为 2-亚苄基-1H-茚-1,3(2H)-二酮,由通式 3 表示的化合物为苯乙酸, R-亚氨基-, 以及由通式 4 表示的化合物为 (Z)-2-苯基亚甲基-3(2H)-苯并 [b] 噻吩-3-酮-1,1-二氧化物。

在反应中具有改善的催化剂稳定性的氢甲酰化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在反应中具有改善的催化剂稳定性的氢甲酰化方法。更具体而言,本发明涉及一种氢甲酰化方法,其中在氢甲酰化反应中加入一种特殊的 α, β -不饱和羰基化合物来防止由亚磷酸酯配体分解的亚磷酸烷基酯起到催化剂毒药的作用,由此提高了反应产率并抑制了配体和催化剂的分解。

背景技术

[0002] 氢甲酰化反应是在均相有机金属催化剂和配体的存在下,通过将各种烯烃与一氧化碳(CO)和氢气(H_2) (通常称为合成气)反应制备碳原子数增加一个的直链(正型)和支链(异型)醛的反应,其由 Otto Roelen 在 1938 年在德国首先发现。

[0003] 总体而言,氢甲酰化反应也称为羰基合成反应,是在均相催化剂反应中工业上相当重要的反应,在 2001 年包括大约 840 万吨的醇衍生物的各种醛都是通过羰基合成工艺生产和使用的(SRI report, November 2002, 682. 7000A)。

[0004] 通过羰基合成反应合成的各种醛通过氧化或氢化工艺被转化成作为醛衍生物的酸和醇。另外,在醇醛缩合反应等之后,醛可以被氧化或氢化,然后转化成包含长烷基的各种酸和醇。由通过这种羰基合成反应获得的醛氢化得到的醇被称为羰基合成醇。羰基合成醇在工业上被广泛用作溶剂、添加剂、各种增塑剂和合成润滑剂的材料。

[0005] 已知金属-羰基化合物催化剂作为氢甲酰化反应的催化剂有活性,并且工业上使用的催化剂通常基于钴(Co)和铑(Rh)。所生产的醛的 N/I 选择性(正型醛与异型醛的比)取决于催化剂和配体的种类,以及操作条件。

[0006] 目前,尽管存在例如高催化剂成本和由中毒导致的催化剂活性劣化的问题,但是整个世界上 70% 以上的羰基合成工艺使用低压羰基合成工艺,其中,由于高催化剂活性、高 N/I 选择性和相对容易的反应条件,将过量的膦配体加入到基于铑的催化剂中。

[0007] 作为羰基合成反应催化剂的中心金属,可以使用过渡金属,例如钴(Co)和铑(Rh),以及铱(Ir)、钌(Ru)、锇(Os)、铂(Pt)、钯(Pd)、铁(Fe)和镍(Ni)。各个金属显示出的催化剂活性的顺序为 $Rh \gg Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni$ 。

[0008] Co、Rh、Pt 和 Ru 为第 VIII 族过渡金属,它们在羰基合成反应过程中显示出非常好的催化活性。Pt 和 Ru 仅应用到研究应用中,并且大多数商业应用的羰基合成工艺都是基于铑和钴的,它们的代表性实例包括 $HCo(CO)_4$ 、 $HCo(CO)_3PBU_3$ 和 $HRh(CO)(PR_3)_3$ 。

[0009] 羰基合成工艺使用的配体包括膦(PR_3 , 其中 R 表示 C_6H_5 或 $n-C_4H_9$)、氧化膦和亚磷酸酯。其他含氮配体包括胺、酰胺、异腈等。但是,由于这些配体与其金属的强配位作用,与包含膦的配体的催化活性相比,这些配体具有显著更低的催化活性。特别是,当使用铑作为中心金属时,在催化活性和稳定性方面,几乎没有有配体优于三苯基膦(TPP)。

[0010] 伊士曼柯达公司(Eastman Kodak)和联合碳化物公司(Union Carbide)(已并入陶氏化学公司)开发了显示出高催化活性和高 N/I 选择性的二齿膦配体(US4694109、US4668651),并且已知陶氏化学公司将双亚磷酸酯配体应用到一些羰基合成工艺中。

[0011] 同时,美国专利 No. 4, 668, 651 在实施例 6 至 9 中公开了由配体 B 表示的聚亚磷酸酯配体,但是这些配体显示出显著低的 N/I 选择性,尽管显示出很高的催化活性。

[0012] 使用亚磷酸酯作为配体的羰基合成反应的不利之处在于,在反应过程中,亚磷酸酯配体分解成已知为催化剂毒药的亚磷酸烷基酯,劣化了反应产率并且增加了配体和催化剂的分解。

[0013] 韩国专利 No. 0198688 公开了一种方法,该方法通过加入弱酸化合物、加入水或环氧化合物将在反应过程中作为催化剂毒物由亚磷酸酯配体产生的亚磷酸烷基酯转化成相对惰性的加合物,或者公开了一种减少亚磷酸酯配体分解的方法。这种方法不能够令人满意地提高催化剂产率和稳定性。

发明内容

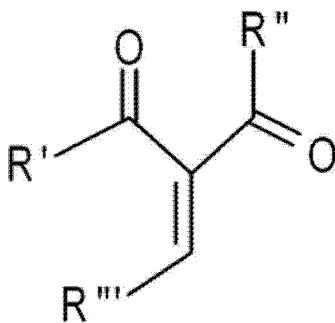
[0014] 因此,考虑为了解决上述问题而完成了本发明,并且本发明的一个目的是提供一种氢甲酰化方法,其中在氢甲酰化反应中加入一种特殊的 α, β -不饱和羰基化合物来防止由亚磷酸酯配体分解的亚磷酸烷基酯起到催化剂毒药的作用,由此提高了反应产率并抑制了配体和催化剂的分解。

[0015] 所有这些目的都能够通过下述的本发明实现。

[0016] 根据本发明的一个方面,提供了氢甲酰化方法,所述氢甲酰化方法通过在由过渡金属催化剂和亚磷酸酯配体生成的过渡金属-亚磷酸酯配位化合物催化剂存在下使基于烯烃的不饱和化合物与一氧化碳和氢气反应来制备醛,其中,所述反应通过进一步加入一种或多种下面由通式 1 至 4 所示的化合物来进行。

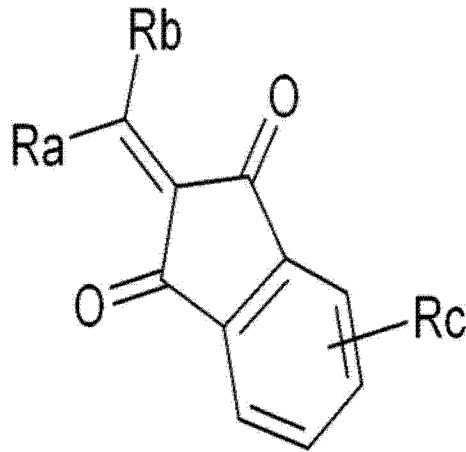
[0017] [通式 1]

[0018]



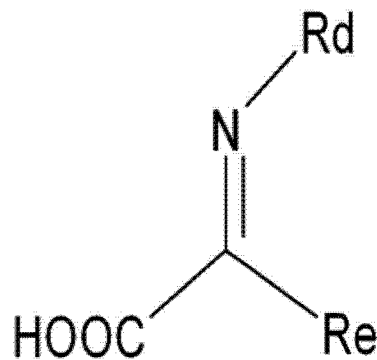
[0019] [通式 2]

[0020]



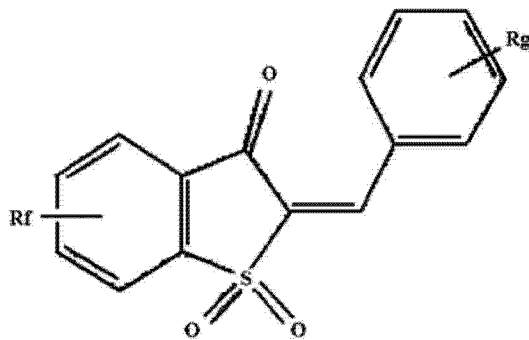
[0021] [通式 3]

[0022]



[0023] [通式 4]

[0024]



[0025] 有益效果

[0026] 如上所述,本发明的效果在于,提供了一种氢甲酰化方法,其中在氢甲酰化反应中加入一种特殊的 α, β -不饱和羰基化合物来防止由亚磷酸酯配体分解的亚磷酸烷基酯起到催化剂毒药的作用,由此提高了反应产率并抑制了配体和催化剂的分解。

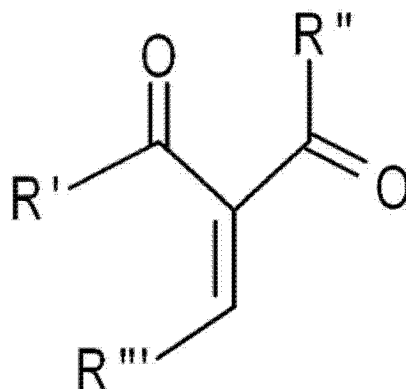
[0027] 发明详述

[0028] 以下,将详细地描述本发明。

[0029] 根据本发明的在反应过程中具有改善的催化剂稳定性的氢甲酰化方法是这样一种氢甲酰化方法,其通过在由过渡金属催化剂和亚磷酸酯配体生成的过渡金属-亚磷酸酯配位化合物催化剂存在下使基于烯烃的不饱和化合物与一氧化碳和氢气反应来制备醛,其中,所述反应通过进一步加入一种或多种由下面通式 1 至 4 所示的化合物来进行:

[0030] [通式 1]

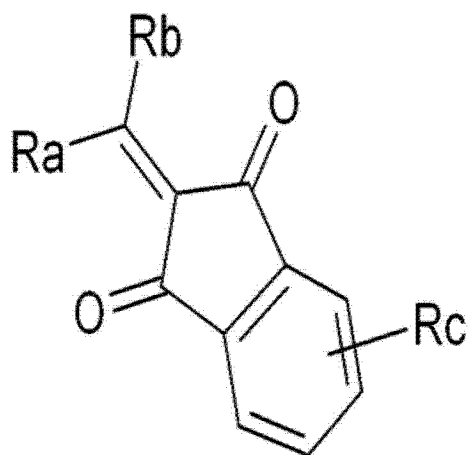
[0031]



[0032] (其中, R' 和 R'' 各自独立地表示取代或未取代的具有 1 至 3 个碳原子的烷基, 并且 R''' 表示取代或未取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基),

[0033] [通式 2]

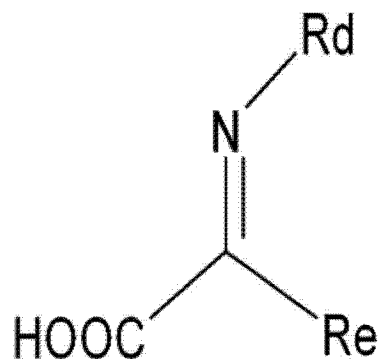
[0034]



[0035] (其中, Ra 表示氢, Rb 表示取代或未取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基, 以及 Rc 表示氢或烷基)

[0036] [通式 3]

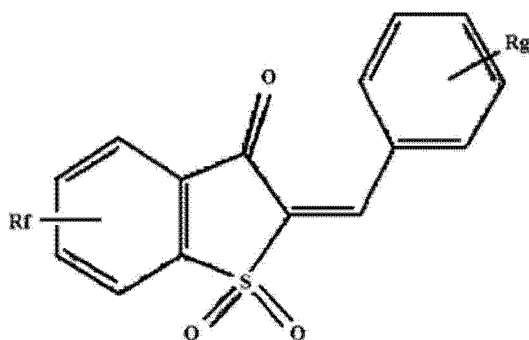
[0037]



[0038] (其中, Rd 和 Re 各自独立地表示取代或未取代的具有 6 至 12 个碳原子的芳基)

[0039] [通式 4]

[0040]



[0041] (其中, Rf 和 Rg 各自独立地表示氢或烷基)。

[0042] 由通式 1 至 4 表示的化合物将亚磷酸烷基酯(在氢甲酰化反应工艺过程中通过亚磷酸酯配体的分解生成的催化剂毒药)转化为惰性化合物,来保持催化剂活性并极大地提高了反应产率。

[0043] 相对于一摩尔在反应过程中加入的亚磷酸酯配体,由通式 1 至 4 表示的化合物各自优选加入 0.5 至 10 摩尔,更优选 0.5 至 2 摩尔。在该范围内,可以有利地稳定催化剂和配体。

[0044] 虽然加入由通式 1 至 4 表示的化合物的时机和方法没有限制,但是在反应工艺过程中将所述化合物与催化剂和亚磷酸酯同时加入,或者当检测到亚磷酸烷基酯(催化剂毒药),收集并加入部分经反应的催化剂,然后将其输运回反应器时,加入所述化合物。在这些方法中,优选使用容易实施的一种。前一种方法不需要收集和处理催化剂的设备,但是由于用由通式 1 至 4 表示的化合物进行处理,应当同时去除在工艺过程中不断沉淀的亚磷酸烷基酯。后一种方法具有与前一种方法相反的效果。

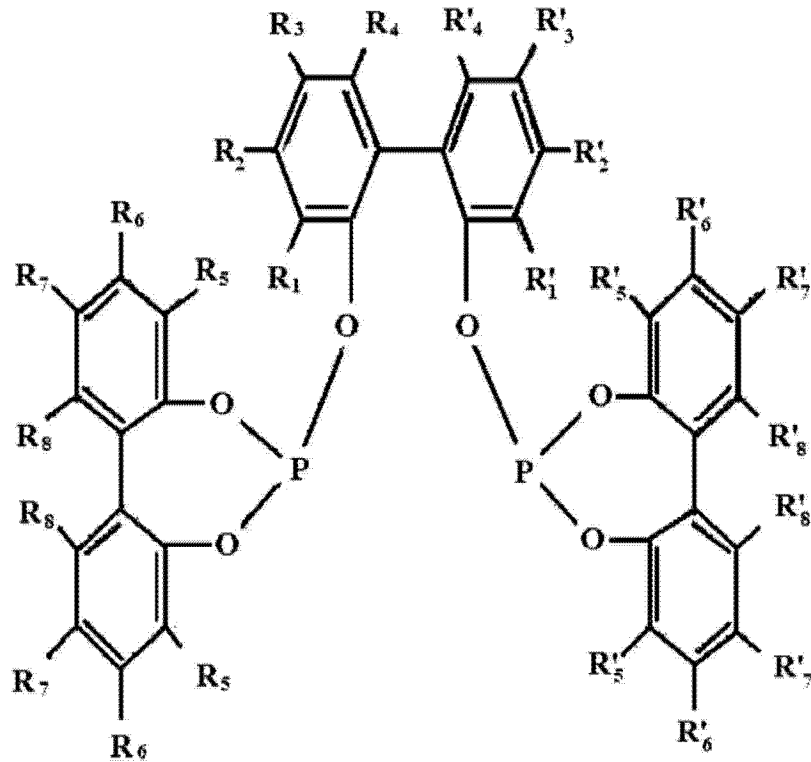
[0045] 在氢甲酰化反应过程中,由通式 1 至 4 表示的化合物中的每一种优选保持在 0.1 至 5 重量%,更优选 0.5 至 2 重量%的量。在该范围内,可以有利地稳定催化剂和配体。

[0046] 所述亚磷酸酯配体优选为双亚磷酸酯配体和聚亚磷酸酯配体的混合物,或者双亚磷酸酯配体和单亚磷酸酯配体的混合物。在此情况下,可以大大提供催化剂活性和 N/I 选择性。

[0047] 所述双亚磷酸酯配体优选为由下面通式 5 表示的化合物:

[0048] [通式 5]

[0049]



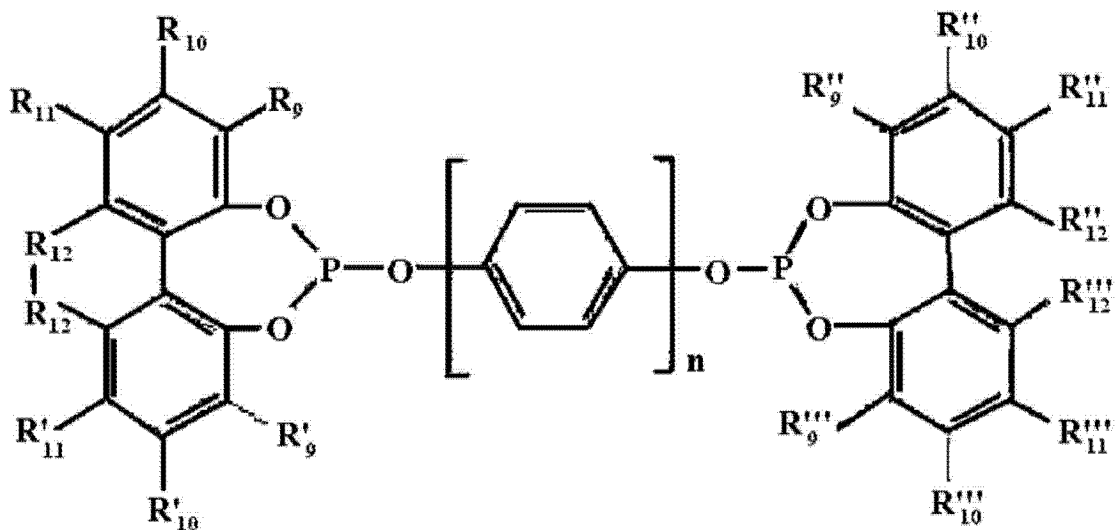
[0050] 其中 R_1 至 R_8 和 R'_1 至 R'_8 各自独立地不同或相同, 并且表示氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、羧基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、卤素、氰基 ($-\text{CN}$)、甲硅烷基 ($-\text{SiR}_3$, 其中 R 选自氢、烷基和烷氧基) 和硫基 ($-\text{SR}$, 其中 R 选自氢、烷基和烷氧基)。

[0051] 更具体而言, 所述双亚磷酸酯配体优选为选自 2, 2'-双((2, 2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3, 3', 5, 5'-四叔丁基-1, 1'-联苯 (ISO-44) 和 2, 2'-双((2, 2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3, 3'-二叔丁基-5, 5'-二甲氧基-1, 1'-联苯中一种或多种。

[0052] 所述聚亚磷酸酯配体为由下面通式 6 表示的化合物:

[0053] [通式 6]

[0054]



[0055] 其中 R_9 至 R_{12} 、 R'_9 至 R'_{12} 、 R''_9 至 R''_{12} 和 R'''_9 至 R'''_{12} 各自独立地不同或相同, 并且选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基、芳基、羧基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基 ($-\text{CONH}$)、硝基

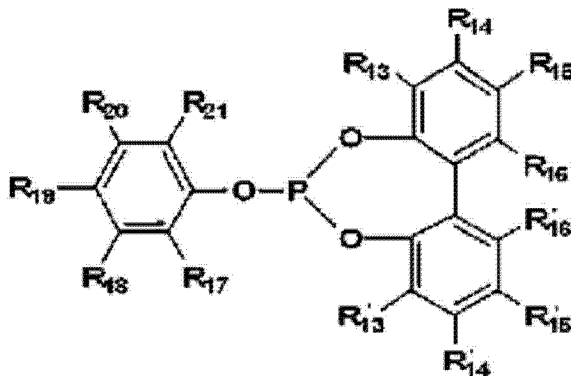
(-NO₂)、卤素、氰基(-CN)、甲硅烷基(-SiR₃, 其中 R 选自氢、烷基和烷氧基)和硫基(-SR, 其中 R 选自氢、烷基和烷氧基), 并且 n 为 1 至 4。

[0056] 更具体而言, 所述聚亚磷酸酯配体为选自 1, 4-双(((4, 4'-二甲氧基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-双苯氧基)膦基)氧)苯(配体 B)、4, 4'-双(((4, 4'-二甲氧基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-双苯氧基)膦基)氧)联苯(44-BP)和 1, 4-双(((4, 4', 6, 6'-四叔丁基-2, 2'-双苯氧基)膦基)氧)苯中的至少一种。

[0057] 所述单亚磷酸酯配体优选为由下面通式 7 表示的化合物。

[0058] [通式 7]

[0059]



[0060] 其中 R₁₃至 R₂₁和 R_{13'}至 R_{16'}各自独立地不同或相同, 并且选自氢、C₁至 C₂₀烷基、烷氧基、芳基、羧基、芳氧基、烷基羰基、酰胺基(-CONH)、硝基(-NO₂)、卤素、氰基(-CN)、甲硅烷基(-SiR₃, 其中 R 选自氢、烷基和烷氧基)和硫基(-SR, 其中 R 选自氢、烷基和烷氧基)。

[0061] 更具体而言, 所述单亚磷酸酯配体优选为选自 4, 4'-二甲氧基-6, 6'-二叔丁基-2, 2'-双苯氧基膦氧基苯(BPP)、4, 4', 6, 6'-四叔丁基-2, 2'-双苯氧基膦氧基苯、2, 2'-双苯氧基膦氧基-2, 6-二叔丁基-4-甲基苯和 2, 2'-双苯氧基膦氧基-2, 6-二叔丁基苯中的至少一种。

[0062] 相对于 1 摩尔的过渡金属催化剂, 所述双亚磷酸酯配体、聚亚磷酸酯配体和单亚磷酸酯配体的含量各自优选为 0.5 至 100 摩尔, 更优选 1 至 20 摩尔。当所述亚磷酸酯配体的含量少于 0.5 摩尔时, 可能发生与催化剂稳定相关的问题, 而当含量大于 100 摩尔时, 使用了过量的昂贵配体而没有特别的好处, 导致成本增加。

[0063] 所述过渡金属优选为由下面通式 8 表示的化合物。

[0064] [通式 8]

[0065] $M(L^1)_x(L^2)_y(L^3)_z$

[0066] 其中, M 选自钴(Co)、铑(Rh)和铱(Ir), L¹、L²和 L³各自独立地选自氢、CO、环辛二烯、降冰片烯、氯、三苯基膦和乙酰丙酮, 以及 x、y 和 z 各自独立为 0 至 5, 条件是 x、y 和 z 不同时为 0。

[0067] 由通式 8 表示的化合物优选为下列情形: L¹是 CO, L²是乙酰丙酮, 以及 x 和 y 分别为 2 和 1 的情形(在乙酰丙酮的情况下, 所述化合物为两个氧原子各自配位到过渡金属上的配体, 并且在该情况下, L³不存在); L¹是 CO, L²是乙酰丙酮, L³是三苯基膦, 以及 x、y 和 z 都是 1 的情形; 以及 L¹是 CO, L²是氢, L³是三苯基膦, 以及 x、y 和 z 各自独立地为 1、1 和 3 的情形。

[0068] 所述过渡金属催化剂优选为选自下组中的至少一种：羰基钴 ($\text{Co}(\text{CO})_8$)、乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)、乙酰丙酮羰基三苯基膦铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$)、羰基三(三苯基膦)氢化铑 ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)、乙酰丙酮二羰基铱 ($\text{Ir}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$) 和羰基三(三苯基膦)氢化铱 ($\text{HIr}(\text{CO})(\text{TPP})_3$)，更优选乙酰丙酮二羰基铑 ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)。

[0069] 基于反应器中的反应产物的总重量，作为加入氢甲酰化方法的反应介质中的游离过渡金属的含量，所述过渡金属催化剂的加入量为大约 10 至 1000ppm，优选为大约 10 至 500ppm，更优选为大约 25 至 500ppm。当所述含量少于 10ppm 时，降低氢甲酰化反应速率是商业上优选的，而当所述含量超过 1000ppm 时，过渡金属昂贵，导致成本提高，而在反应速率方面没有获得更优异的效果。

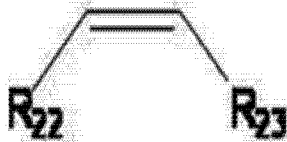
[0070] 在更具体的实施方式中，所述氢甲酰化方法包括以下步骤：a) 将由通式 5 表示的双亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液；b) 将由通式 6 表示的聚亚磷酸酯配体或由通式 7 表示的单亚磷酸酯配体溶于溶剂中以制备配体溶液；c) 将由通式 8 表示的过渡金属催化剂溶于溶剂中以制备催化剂溶液；和 d) 使步骤 a) 和 b) 中制备的配体溶液、步骤 c) 中制备的催化剂溶液和至少一种由通式 1 至 4 表示的化合物混合以制备催化剂组合物，然后进一步与基于烯烃的化合物和合成气(包含一氧化碳和氢气)反应。

[0071] 所述基于烯烃的化合物和合成气的进一步加入优选当反应器的内部温度达到反应温度时进行，同时搅拌催化剂组合物，更优选在反应器的内部温度达到反应温度并且该反应温度稳定之后进行，同时搅拌催化剂组合物。作为参考，反应器的内压取决于反应气体的压力。

[0072] 基于烯烃的不饱和化合物优选为由下面通式 9 表示的化合物。

[0073] [通式 9]

[0074]



[0075] 其中， R_{22} 和 R_{23} 各自独立地选自氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、氟 (-F)、氯 (-Cl)、溴 (-Br)、三氟甲基 (-CF₃) 和具有 0 至 5 个取代基的 C_6 至 C_{20} 苯基(其中，下标 6 和 20 表示碳原子数)。所述苯基的取代基选自硝基 (-NO₂)、氟 (-F)、氯 (-Cl)、溴 (-Br)、甲基、乙基、丙基和丁基。

[0076] 具体而言，所述基于烯烃的不饱和化合物为选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、苯乙烯等中的至少一种化合物。

[0077] 所述溶剂为选自包括丙醛、丁醛、戊醛等的醛类；包括乙醇、戊醇、辛醇、己醇等的醇类；包括丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、苯乙酮、环己酮等的酮类；包括苯、甲苯、二甲苯等的芳香族溶剂，包括邻二氯苯在内的卤代芳香族溶剂；包括四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二噁烷等的醚类；包括二氯甲烷在内的卤代链烷烃类；和链烷烃类中的至少一种化合物，并且优选为醛或芳香族溶剂。

[0078] 一氧化碳与氢气的混合(体积)比($\text{CO}:\text{H}_2$)没有特殊限制，为大约 5:95 至 70:30，优选大约 40:60 至 60:40，更优选大约 1:1。

[0079] 所述烯烃、一氧化碳和氢气的摩尔比没有特殊限制，只要其通常用于从烯烃制备

醛即可。

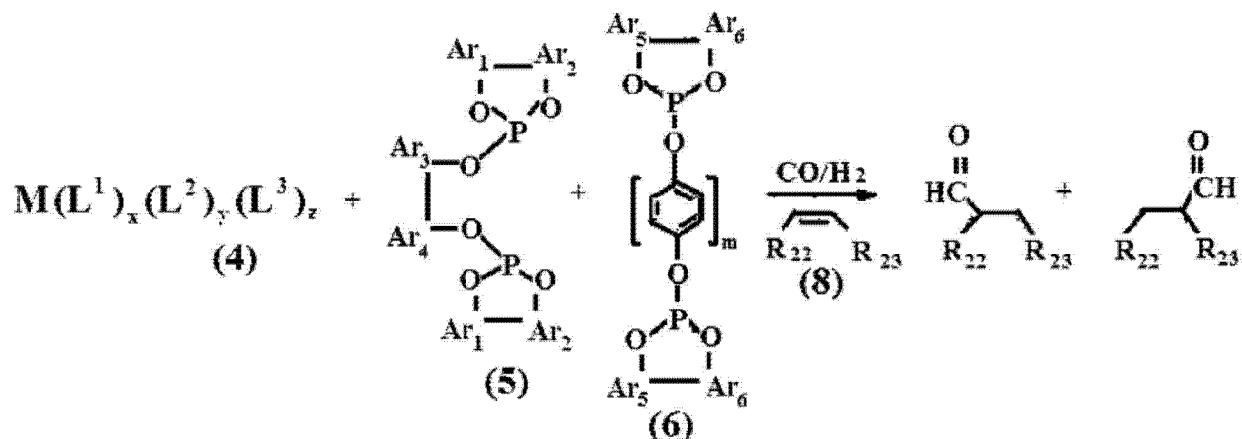
[0080] 在所述氢甲酰化方法中,反应温度为大约 20 至 180°C,优选为大约 50 至 150°C,更优选大约 75 至 105°C。

[0081] 在所述氢甲酰化方法中,反应压力为大约 1 至 700 巴,优选为 1 至 300 巴。

[0082] 根据所述氢甲酰化方法的反应由下述反应式 1 或反应式 2 来描述。

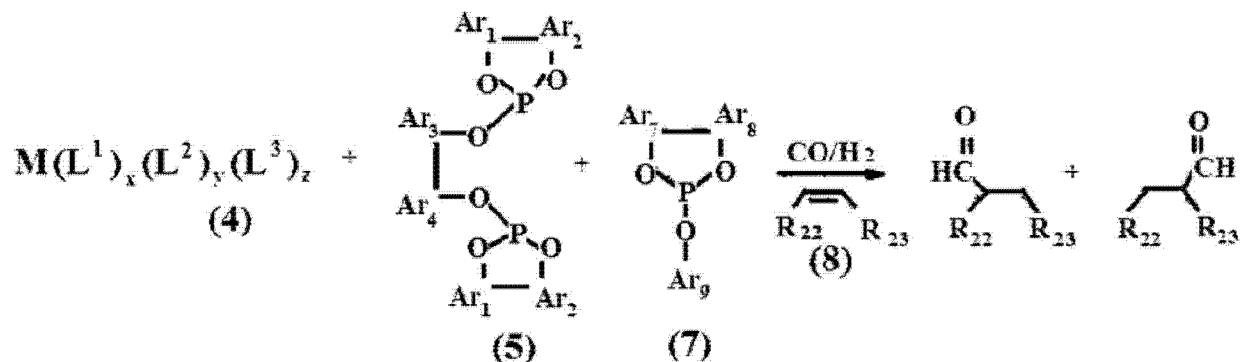
[0083] [反应式 1]

[0084]



[0085] [反应式 2]

[0086]



具体实施方式

[0087] 现在,将参照下面的实施例更详细地描述本发明。这些实施例仅仅提供用于解释说明本发明,而不应理解为限制本发明的范围和实质。

[0088] [实施例]

[0089] 实施例 1

[0090] 将 0.0125g (0.049mmol) 用作催化剂的乙酰丙酮二羰基铑($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$)、0.092g (0.49mmol) 的作为由通式 1 表示的化合物的 3-(亚苄基)戊烷-2,4-二酮(BPD)、0.204g (0.24mmol) 作为双亚磷酸酯配体的 2,2'-双(((2,2'-双苯氧基)膦基)-氧)-3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯(ISO-44)和 0.215g (0.24mmol) 的作为聚亚磷酸酯配体的 1,4-双(((4,4'-二甲氧基-6,6'-二叔丁基-2,2'-双苯氧基)膦基)氧)苯(配体 B)溶解在作为溶剂的丁醛中来得到 50g 的溶液。将该溶液放入 200ml 的高压釜反应器中。

[0091] 将包含摩尔比 1:1:1 的丙烯（烯烃）、CO 和 H₂ 的反应气体注入反应器中，反应器的内部压力调节至 6 巴，然后保持该压力，同时在 80℃ 搅拌进行反应 1 小时。

[0092] 实施例 2

[0093] 除了使用 0.114g (0.488mmol) 的 2-亚苄基-1H-茛-1,3(2H)-二酮(BID) 作为通式 2 的化合物代替由通式 1 表示的化合物以外，以与实施例 1 相同的方式进行工艺。

[0094] 实施例 3

[0095] 除了使用 0.72g (0.482mmol) 的苯乙酸, R-亚氨基-(BAAI) 作为通式 3 的化合物代替由通式 1 表示的化合物以外，以与实施例 1 相同的方式进行工艺。

[0096] 实施例 4

[0097] 除了使用 0.132g (0.488mmol) 的 (Z)-2-苯基亚甲基-3(2H)-苯并[b]噻吩-3-酮-1,1-二氧化物(BMBTD) 作为通式 4 的化合物代替由通式 1 表示的化合物以外，以与实施例 1 相同的方式进行工艺。

[0098] <比较实施例 1 至 2>

[0099] 除了没有加入由通式 1 表示的化合物(比较实施例 1) 或者使用 0.09g (0.49mmol) 的 1,2-环氧十二烷代替由通式 1 表示的化合物(比较实施例 2) 以外，以与实施例 1 相同的方式进行工艺。

[0100] **【测试实施例】**

[0101] 在实施例 1 至 4 和比较实施例 1 和 2 中制备的醛的 N/I 选择性和催化剂活性根据下列方法进行测量。这样得到的结果显示在下面的表 1 中。

[0102] *N/I 选择性: 通过将所生产的正丁醛的量除以所生产的异丁醛的量得到的值, 并且通过气相色谱(GC) 分析测定所生产的醛的量。

[0103] *催化剂活性(kgmol(BAL)/mol(Rh)/h): 通过将在反应过程中生产的醛的总量除以丁醛的分子量、所使用催化剂的浓度和反应时间得到的值。

[0104] *老化测试: 在不同的老化时间测量催化剂活性, 同时将具有 1:1 摩尔比的 CO:H₂ 的气体加入到溶液中, 并保持反应器的内部压力在 10 巴并在 120℃ 搅拌。

[0105] 表 1

[0106]

	经稳定的化合物	新催化剂活性 (kgmol(BAL)/mol(Rh)/h)	N/I 选择性	老化时间		
				新	2.5 hr	5.0 hr
比较实施例 1	-	2.23	20.0	2.23	1.87	1.25
比较实施例 2	EDD	2.20	19.5	2.20	1.95	1.32
实施例 1	BPD	2.15	20.5	2.15	2.01	1.51
实施例 2	BDI	2.21	20.1	2.21	2.05	1.57
实施例 3	BAAI	2.05	21.9	2.05	1.85	1.35
实施例 4	EMBTD	2.25	20.8	2.25	2.09	1.60

[0107] 从上面的表 1 可以看出, 与没有加入化合物 1 至 3 的情形(比较实施例 1) 或者加入环氧化合物(比较实施例 2) 相比, 加入了根据本发明的化合物 1 至 3 的氢甲酰化方法(实施例 1 至 3) 显示出高的 N/I 选择性并且稳定地保持催化剂活性。

[0108] 从上述内容可以明显看出, 本发明有利地提供了一种氢甲酰化方法, 其中在氢甲

酰化反应过程中加入一种特殊的 α, β -不饱和羰基化合物来防止由亚磷酸酯配体分解的亚磷酸烷基酯起到催化剂毒药的作用,由此提高了反应产率并抑制了配体和催化剂的分解。

[0109] 虽然出于解释说明的目的已经公开了本发明的优选实施方式,但是本领域中的技术人员将理解,在不偏离在所附权利要求书中公开的本发明的范围和实质的情况下,可能有各种改进方式、追加方式和替代方式。