

通过氢甲酰化反应制备含氧有机化合物的方法

技术领域

本申请涉及氢甲酰化反应的领域，具体涉及一种通过氢甲酰化反应制备含氧有机化合物的方法。

背景技术

具有碳-碳双键的有机化合物如烯烃可与一氧化碳及氢气在催化剂作用下发生氢甲酰化反应得到增加一个碳原子的醛和/或醇。常规的氢甲酰化方法包括在反应条件下使烯属不饱和化合物与一氧化碳和氢气在催化剂的存在下接触反应，以产生一种或多种醛和/或醇。工业生产中氢甲酰化反应所用的催化剂一般为钴(Co)基或铑(Rh)基催化剂。

CN102123978A 公开了一种加氢甲酰化 α -烯烃以产生包含正构醛和一种或多种异构醛的两种或更多种醛的方法，所述正构醛与一种或多种异构醛的目标摩尔比在 3/1-60/1 的可选择范围内。该方法使用包含对称的杯芳烃二亚磷酸酯配体的过渡金属-配体配合物催化剂。

CN108586219A 公开了一种烯烃氢甲酰化反应制备醛的方法，制备方法如下：步骤一：在第一反应釜内进行 C2-C4 烯烃与一氧化碳和氢气在催化剂作用下经氢甲酰化反应连续化地制备醛，同时其温度 90℃ 和压力为 2.5MPa；步骤二：在第二反应釜内进行加热，加热温度为 70-80℃，同时在第二反应釜内通入惰性气体；步骤三：将第一反应釜与第二反应釜连通，将第一反应釜制备醛引入第二反应釜内；步骤四：在步骤三中引入时，通过等压且不等温度的情况下进行，且引入后进行二次引入；该技术反应过程复杂，而且采用铑-膦络合催化剂，价格昂贵。

与钴催化剂相比铑络合物反应活性更高，可以在更温和的温度和压力下反应。但铑催化剂高温性能差，用于高级烯烃羰基化有一定困难，现有铑催化剂对端烯烃催化效果较好，但是对内烯烃活性较差，催化剂为油溶性和产物分离也较困难，使得后处理较为复杂，铑作为贵金属资源稀少，价格昂贵，其回收再利用成本较高。

CN1370137A 公开了一种加氢甲酰化具有 6-20 个碳原子的烯烃的连续方法，其中：a)将钴(II)盐水溶液与氢和一氧化碳充分接触以形成

加氢甲酰化活性钴催化剂，然后将包含该钴催化剂的水相与烯烃和任选的有机溶剂以及氢和一氧化碳在至少一个反应区中充分接触，在此，钴催化剂被萃取到有机相中并将烯烃加氢甲酰化，b)将来自反应区的排出物在酸性钴(II)盐水溶液的存在下用氧进行处理，其中钴催化剂分解
5 形成钴(II)盐且这些物质被反萃取到水相中；并随后分离各相，c)钴(II)盐水溶液以未变化的形式再循环至步骤 a)。该方法工艺过程复杂。

在氢甲酰化反应过程中，较高烷烃选择性使装置经济效益降低，降低烷烃选择性，提高醇和醛的选择性可提高装置经济性；降低反应产物中重质物含量，可减少重质物料外甩量，减少装置外甩废液量，
10 对环境保护有利，外甩物料量的多少也决定着氢甲酰化工艺的工业实施前景。

因此，仍然需要一种能够低成本、高效率地将具有碳-碳双键的有机化合物转化为目标醛和/或醇产物的方法。

15 发明内容

本申请的目的是提供一种改进的通过氢甲酰化反应制备含氧有机化合物的方法，所述方法能够实现降低的烷烃选择性和提高的醇、醛选择性。

为了实现上述目的，本申请提供了一种通过氢甲酰化反应制备含
20 氧有机化合物的方法，包括如下步骤：

1) 在氢甲酰化催化剂存在下和第一反应温度下，使具有 2-60 个碳原子和至少一个碳-碳双键的有机化合物与包含 CO 和 H₂ 的合成气接触进行氢甲酰化反应，得到包含所述含氧有机化合物和重质物的反应物料，其中所述含氧有机化合物为相比所述具有碳-碳双键的有机化合物
25 增加一个碳原子的醇、醛或者它们的组合，所述第一反应温度为 60-150℃；以及

2) 在包含 CO 和 H₂ 的合成气存在下和第二反应温度下，使步骤 1) 所得的反应物料继续反应，使其中的重质物分解，得到所述重质物的含量降低且所述含氧有机化合物的含量提高的反应产物，其中所述
30 第二反应温度为 140-200℃，并且所述第二反应温度比所述第一反应温度高 20-100℃。

与现有技术的方法相比，本申请的方法能够实现降低的烷烃选择

性和提高的醇选择性；并且能够减少产物中重质物的含量，进而大幅降低外甩物料量，减少废液排放，有利于环保。

同时，本申请的方法工艺流程简单，能够以连续方式实施，原料转化率高，目标产物收率高，烷烃选择性低，且废液排放少，有良好的工业应用前景。

本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

10 以下将通过具体的实施方式对本申请作出进一步的详细描述，应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，但不以任何方式限制本申请。

在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值。并且，
15 对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通
20 常理解不同，则以本文的定义为准。

在本申请中，术语“烯烃”具有本领域通常理解的含义，即具有碳-碳双键（C=C 键）的不饱和烃类化合物。所述烯烃可以是链烯烃、也可以是环烯烃，其碳-碳双键数目可以为一个（即单烯烃）、二个（即二烯烃）或更多个，并且所述碳-碳双键可以在碳链的末端（即端烯烃，
25 例如 α -烯烃）也可在碳链的中间（即内烯烃）。另外，烯烃可含其它官能团，如羟基、芳香环等等。在本申请的方法中，所述烯烃优选为单烯烃，更优选为直链或支链的单烯烃。

在本申请中，表述“C8”指具有 8 个碳原子，类似地表述“C9”指具有 9 个碳原子。

30 在本申请中，术语“C8 烯烃”指具有 8 个碳原子的烯烃化合物，优选为具有 8 个碳原子的直链或支链的单烯烃，包括 1-辛烯及其各种同分异构体，例如 2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-2-戊烯、3,4,4-

三甲基-2-戊烯、2,3,3-三甲基-1-戊烯、5,5-二甲基-2-己烯、3,5-二甲基-2-己烯、2,4-二甲基-2-己烯、2,3-二甲基-3-己烯、3,4-二甲基-2-己烯等。

在本申请中，术语“氢甲酰化催化剂”泛指各种适用于催化氢甲酰化反应生成醛的催化剂，这类催化剂是本领域所熟知的，例如中国
5 专利申请公开 CN106103399A 中所提及的催化剂，其内容通过引用方式全文并入本文。

在本申请中，术语“有机含磷配体”具有本领域通常理解的含义，特别指分子结构中包含磷和与磷键接的选自烷基、烷氧基、杂环基团或者它们的组合的基团的配体，其中所述烷基和烷氧基中的烷基部分
10 可以为各种脂族烷基、脂环烷基和芳香烷基，例如烷基、环烷基和芳基，所述杂环基团可以为各种在环中具有一个或多个选自 O、N、S 等杂原子的有机基团。所述基团上还可以任选具有对所得络合物性能没有不利影响的各
种取代基，例如磺酸基、卤素、氨基、硝基、羟基、羰基等。例如，所述有机含磷配体可以为分子结构中包含磷以及通过
15 “P-C”键与磷键接的烷基和/或通过“P-O”键与磷键接的烷氧基的配体。作为所述有机含磷配体的具体例子，可以举出本领域已知的各种磷配体，特别是具有烷基、芳基和/或杂环基团的磷配体，如三烷基磷配体。优选地，所述有机含磷配体具有通式 PR_3 ，其中各个基团 R 相互独立地选自烷基、烷氧基和杂环基团，优选相互独立地选自烷基、
20 环烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基。所述基团 R 上还可以任选具有对所得络合物性能没有不利影响的各
种取代基，例如磺酸基、卤素、氨基、硝基、羟基、羰基等。所述有机含磷配体的例子包括，但不限于，亚磷酸酯配体、三芳基磷配体、三烷基磷配体和烷基芳基磷配体等，例如三苯基磷配体、三丁基磷配体、三叔丁基磷配体、三
25 环己基磷配体、仲丁基二苯基磷配体、二叔丁基新戊基磷配体、三辛基磷配体等。

在本申请中，术语“钴-磷络合物”泛指各种包含有机含磷配体的钴络合物，其中所述有机含磷配体如上文所定义。例如，所述钴-磷络合物可以是包含本领域已知的各种磷配体（例如三苯基磷配体、三丁
30 基磷配体、三叔丁基磷配体等）的钴络合物。特别地，当作为氢甲酰化催化剂使用时，除了所述有机含磷配体以外，所述钴-磷络合物优选还包含羰基配体。

在本申请中，术语“有机含磷配体化合物”指能够通过金属源反应得到包含金属和上述有机含磷配体的金属络合物的化合物。

在本申请中，所述的“重质物”指所述含氧有机化合物之间或者所述含氧有机化合物与其他化合物之间进一步反应得到的产物，特别指衍生自至少两分子所述含氧有机化合物的反应产物，即由至少两分子所述含氧有机化合物经过一个或多个化学反应过程得到的反应产物，例如通过羟醛缩合反应、缩醛化反应、醚化反应、氧化反应和酯化反应等等得到的缩醛化合物、羟基醛化合物、醚类化合物、酯类化合物等或者它们的组合。例如，当以 C8 烯烃为原料时，所述重质物可以是由至少两分子的 C9 醛和/或 C9 醇经过一个或多个化学反应过程得到的缩醛化合物、羟基醛化合物、醚类化合物、酯类化合物等或者它们的组合。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

如上所述，本申请提供了一种通过氢甲酰化反应制备含氧有机化合物的方法，包括如下步骤：

1) 在氢甲酰化催化剂存在下和第一反应温度下，使具有 2-60 个碳原子和至少一个碳-碳双键的有机化合物与包含 CO 和 H₂ 的合成气接触进行氢甲酰化反应，得到包含所述含氧有机化合物和重质物的反应物料，其中所述含氧有机化合物为相比所述具有碳-碳双键的有机化合物增加一个碳原子的醇、醛或者它们的组合，所述第一反应温度为 60-150 °C；以及

2) 在包含 CO 和 H₂ 的合成气存在下和第二反应温度下，使步骤 1) 所得的反应物料继续反应，使其中的重质物分解，得到所述重质物的含量降低且所述含氧有机化合物的含量提高的反应产物，其中所述第二反应温度为 140-200 °C，并且所述第二反应温度比所述第一反应温度

高 20-100℃。

在优选的实施方式中，步骤 1) 的第一反应温度为 100-145℃，步骤 2) 的第二反应物温度为 170-200℃，并且所述第二反应温度比所述第一反应温度高 30-70℃，优选高 40-60℃。

5 本申请的发明人在研究中发现，按照本申请的二段反应工艺，步骤 1) 的氢甲酰化反应在较低温度和合成气存在下进行，其在生成目标含氧有机化合物的同时还会产生由至少两分子的所述含氧有机化合物经过一个或多个化学反应过程形成的重质物；而步骤 2) 的反应在较高温度和合成气存在下进行，可以使所述重质物重新分解成所述目标含
10 氧有机化合物，而副产物烷烃在步骤 2) 反应过程中基本不增加，由此可显著减少最终产物中的重质物含量，降低烷烃选择性并提高醇选择性。

在优选的实施方式中，步骤 1) 的反应条件包括：反应温度为 60-150℃，优选为 100-145℃，更优选为 100℃至小于 130℃；反应压力为
15 1-12MPa，优选为 2-10MPa；以及反应时间为 1-60h，优选为 2-25h。

在优选的实施方式中，步骤 2) 的反应条件包括：反应温度为 140-200℃，优选为 170-200℃；反应压力为 1-12MPa，优选为 2-10MPa；以及反应时间为 1-40h，优选为 2-25h。

在某些优选的实施方式中，本申请方法的步骤 1) 中所述合成气与
20 所述具有碳-碳双键的有机化合物的用量摩尔比为(0.1-12) : 1，优选为(3-6) : 1，其中所述合成气的摩尔用量为合成气中各气体的摩尔用量之和。

在特别优选的实施方式中，所述步骤 1) 和步骤 2) 在合成气气氛
25 下进行。此时，反应体系中的 CO 和 H₂ 的量相对于反应所需是大大过量的。

在优选的实施方式中，所述步骤 1) 的反应时间长于步骤 2) 的反应时间。进一步优选地，步骤 1) 的反应温度低于 130℃，由此可以进一步降低烷烃选择性。

在本申请中，对所述氢甲酰化催化剂并没有特别的限制，只要其
30 能够有效地催化所述具有碳-碳双键的有机化合物氢甲酰化生成醛的反应即可。在优选的实施方式中，所述氢甲酰化催化剂为适用于催化烯烃氢甲酰化反应的过渡金属络合物催化剂。

在进一步优选的实施方式中，所述过渡金属络合物中的过渡金属选自第 VIII 族金属，更优选选自铑 (Rh)、钴 (Co)、铱 (Ir)、钌 (Ru) 或者它们的组合，更进一步优选选自铑、钴，或者它们的组合，特别优选为钴。

- 5 在更进一步优选的实施方式中，所述过渡金属络合物包含羰基配体、有机含磷配体或者它们的组合，其中所述有机含磷配体如上文所定义。优选地，所述有机含磷配体具有通式 PR_3 ，其中各个基团 R 相互独立地选自烷基、烷氧基和杂环基团，优选相互独立地选自烷基、环烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基。所述基团 R 上还可以任
- 10 选具有对所得络合物性能没有不利影响的各种取代基，例如磺酸基、卤素、氨基、硝基、羟基、羰基等。特别优选地，所述有机含磷配体选自亚磷酸酯配体、三芳基膦配体、三烷基膦配体、烷基芳基膦配体或者它们的组合，例如选自三苯基膦配体、三丁基膦配体、三叔丁基膦配体、三环己基膦配体、仲丁基二苯基膦配体、二叔丁基新戊基膦
- 15 配体、三辛基膦配体，或者它们的组合。

- 在本申请方法的优选实施方式中，所述氢甲酰化催化剂以所述过渡金属络合物在有机溶剂中的溶液形式使用，所述溶液中所述过渡金属的质量浓度优选为 0.01-3%，更优选为 0.2-2%。在本申请中，对于所述有机溶剂没有特别的限制，只要其能够溶解所述过渡金属络合物并
- 20 且对所述氢甲酰化反应没有不利影响即可。优选地，所述有机溶剂选自烷烃、芳烃、醇、醚、醛、酮、腈、酯或者它们的组合，更优选选自醇、醛或者它们的组合，特别优选选自与作为目标产物的含氧有机化合物具有相同碳原子数的醇或醛。

- 在进一步优选的实施方式中，所述过渡金属络合物为包含有机含磷配体的钴络合物（本文中也称为“钴-膦络合物”），并且所述氢甲酰化催化剂以所述钴络合物的溶液形式使用。优选地，所述钴络合物溶液中钴的质量浓度为 0.01-3%，优选为 0.2-2%，更优选为 0.3-1.5%，其中所述钴的质量浓度 = (钴的质量/催化剂溶液质量) × 100%；更优选地，所述钴络合物溶液中，钴元素与磷元素的质量比为 (0.1-10) : 1，
- 25 优选为 (0.1-3) : 1，更优选为 (0.2-2) : 1，最优选为 (0.3-1) : 1。在更进一步优选的实施方式中，所述钴络合物还包含羰基配体。

在更进一步优选的实施方式中，本申请的方法还包括在步骤 1) 之

前、在包含 CO 和 H₂ 的合成气存在下对所述钴络合物溶液形式的氢甲酰化催化剂进行预处理的步骤，优选地所述预处理的条件包括：温度为 50-150℃，优选为 75-130℃；压力为 0.1-12MPa，优选为 1-9MPa，更优选为 3-8MPa；预处理时间为 0.1-10h，优选为 1-3h。在该优选实施方式中，所述预处理步骤有利于所述氢甲酰化催化剂的活性单元的形成，减少催化剂分解，提高催化剂的活性和稳定性，延长催化剂使用寿命。

在特别优选的实施方式中，所述钴络合物溶液通过在有机溶剂存在下，使含钴原料与有机含磷配体化合物接触反应得到，其中所述含钴原料选自钴盐、钴氧化物或者它们的组合，优选选自碳酸钴、硝酸钴、醋酸钴、乙酰丙酸钴、甲酸钴、八羰基二钴、环烷酸钴或者它们的组合；所述有机含磷配体化合物如上文所定义。优选地，所述有机含磷配体化合物为包含磷和与磷键接的选自烷基、烯氧基、杂环基团或者它们的组合的基团的化合物，更优选为具有通式 PR₃ 的化合物，其中各个基团 R 相互独立地选自烷基、烯氧基和杂环基团，优选相互独立地选自烷基、环烷基、芳基、烯氧基、环烷氧基和芳氧基。特别优选地，所述有机含磷配体化合物选自亚磷酸酯、三芳基膦、三烷基膦、烷基芳基膦或者它们的组合，例如选自三苯基膦、三丁基膦、三叔丁基膦、三环己基膦、仲丁基二苯基膦、二叔丁基新戊基膦、三辛基膦，或者它们的组合。优选地，所述接触反应的条件包括：温度为 80-180℃，优选为 100-150℃；压力为 0.1-6MPa，优选为 1-4MPa；时间为 0.5-24h，优选为 1-15h。更优选地，所述接触反应在 CO 存在下，特别是包含 CO 和 H₂ 的合成气存在下进行。

根据本申请，作为氢甲酰化反应原料的所述具有碳-碳双键的有机化合物可以是各种在碳链中具有至少一个碳-碳双键的有机化合物，所述碳-碳双键的位置可以在碳链的末端、也可以在碳链的中间，并且所述有机化合物可以具有羟基、芳香环等。在优选的实施方式中，所述具有碳-碳双键的有机化合物为烃类化合物，例如烯烃。在进一步优选的实施方式中，所述具有碳-碳双键的有机化合物为具有 3-60 个碳原子的烯烃，进一步优选为具有 4-30 个碳原子的烯烃，更进一步优选为具有 6-20 个碳原子的烯烃，特别优选为具有 8-12 个碳原子的烯烃。所述烯烃可以是直链烯烃、支链烯烃、环烯烃或者包含任意两者或三者的

混合烯烃，所述支链烯烃可具有一个或多个支链。最优选地，所述烯烃为 C8 烯烃，例如选自 1-辛烯及其各种同分异构体的烯烃，例如 2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-2-戊烯、3,4,4-三甲基-2-戊烯、2,3,3-三甲基-1-戊烯、5,5-二甲基-2-己烯、3,5-二甲基-2-己烯、2,4-二甲基-2-己烯、
5 2,3-二甲基-3-己烯和 3,4-二甲基-2-己烯。通常，三甲基多支链烯烃由于空间位阻大，氢甲酰化难度高于具有更少支链的烯烃。

在特别优选的实施方式中，本申请方法的步骤 1) 包括：在所述络合物溶液存在下和所述第一反应温度下，使 C8 烯烃与所述合成气接触进行氢甲酰化反应，得到包含所述含氧有机化合物和重质物的反应
10 物料。

在优选的实施方式中，本申请方法的步骤 1) 中，以质量计，用作氢甲酰化催化剂的所述过渡金属络合物溶液与所述具有碳-碳双键的有机化合物的用量比为(0.1-10):1，优选为(2-5):1。

在优选的实施方式中，本申请方法的各步骤中所用的包含 CO 和
15 H₂ 的合成气中一氧化碳与氢气的摩尔比各自独立地为 10:1 至 1:10，优选 4:1 至 1:4，更优选为 3:1 至 1:3，例如为 3:1 至 1:1，或者 1:2 至 1:3。各步骤中，如步骤 1) 和步骤 2) 中，所用的合成气中 CO 与 H₂ 的比例可相同或不同，这样可以方便调节每一步骤中具有碳-碳双键的有机化合物与 CO、H₂ 之间的比例至最佳，有利于实现更高转化率和更优选择性。
20

本申请的发明人意外地发现，在步骤 1) 中采用具有较高一氧化碳与氢气摩尔比，例如 CO/H₂ 摩尔比为 3:1 至 1:1，的合成气，可以提高步骤 1) 反应产物中的醛含量，尽管此时对于步骤 1) 的反应而言，所述合成气中一氧化碳和氢气的量依然是大大过量的。因此，当以醛
25 作为目标产物时，采用此类实施方式是有利的，因为可以在步骤 1) 的反应之后，从步骤 1) 的反应产物中分离出醛产物，从而提高目标醛产物的收率。

此外，本申请的发明人还意外地发现，当步骤 1) 的反应产物中留有部分原料有机化合物时，该产物中的醛含量较高；而当原料有机化合物转化率较高或完全转化时，产物中的醛含量明显降低。因此，通过控制步骤 1) 的原料转化率 < 100%，特别地，控制步骤 1) 的原料转化率 < 95%，并在步骤 1) 的反应之后，从步骤 1) 的反应产物中分离
30

出未反应的原料有机化合物，并将其再循环回步骤 1) 中进一步反应，能够提高步骤 1) 反应的醛收率。

在本申请中，对于实施步骤 1) 和步骤 2) 的反应的反应器没有特别的限制，只要能够使所述反应进行，并能够实现温度的自由调控即可。在优选的实施方式中，步骤 1) 的反应和步骤 2) 的反应在相同或不同的管式反应器中进行，更优选地所述方法以连续方式进行，并且步骤 1) 的反应和步骤 2) 的反应在不同的管式反应器中或者在同一管式反应器的不同区域中进行。在反应过程中，可以是反应原料（如烯烃、合成气和催化剂溶液）从管式反应器下部流入，反应产物从管式反应器上部流出；也可以是反应原料从管式反应器上部流入，反应产物从管式反应器下部流出。

在某些优选的实施方式中，所述步骤 2) 的反应是在添加水的情况下进行的。

在另一些优选的实施方式中，所述步骤 2) 的反应是在不添加水的情况下进行的。

在某些具体实施方式中，本申请的方法在步骤 2) 之前进一步包括：对步骤 1) 所得的反应物料进行分离，从中分离出所述含氧有机化合物如醛，而后使分离得到的残留物在步骤 2) 中继续反应。

在优选的实施方式中，本申请的方法在步骤 2) 之后进一步包括：
3) 将步骤 2) 所得的反应产物分离，得到包含所述含氧有机化合物的轻组分以及包含所述氢甲酰化催化剂和任选的残留重质物的重组分；以及

4) 将步骤 3) 所得的重组分的至少一部分返回步骤 1) 中进一步反应。

根据本申请，步骤 2) 的反应完毕后，可以从反应粗产物中分离（如通过蒸馏）出部分有机含氧化合物产物（如醇和醛）、副产物烷烃及未反应的原料有机化合物，剩余的包含催化剂的物料循环至步骤 1) 进一步反应。或者可选择地，将剩余的包含催化剂的物料循环至预处理步骤，经预处理后再返回步骤 1) 进一步反应。

在优选的实施方式中，在步骤 4) 中，以质量计，所述循环的重组分含有 0.1-99.9 wt %、优选 3-70 wt %、更优选 3-30 wt % 的所述重质物。

在某些优选的实施方式中，本申请的方法还可以包括对分离得到

的含氧有机化合物产物进行加氢，从而得到高收率的醇。

在某些优选的实施方式中，本申请的方法以连续方式进行，并且包括如下步骤：

- i) 在所述氢甲酰化催化剂存在下和第一反应温度下，使 C8 烯烃在包含 CO 和 H₂ 的合成气气氛下进行氢甲酰化反应，得到含有 C9 醛和 C9 醇的第一物流，所述第一物流中还含有重质物；
- ii) 在包含 CO 和 H₂ 的合成气气氛下和第二反应温度下，使步骤 i) 所得的第一物流继续反应，使其中的重质物分解，得到重质物含量降低的第二物流；
- 10 iii) 将所述第二物流进行分离，得到轻组分和重组分，所述轻组分中含有 C9 醇、C9 醛和 C8 烷烃，所述重组分中含有所述氢甲酰化催化剂和任选的残留重质物；以及
- iv) 将至少部分所述重组分循环回步骤 i) 中进行所述氢甲酰化反应；
- 15 优选地，在步骤 iii) 中，所述分离可以先进行气液分离，再进行蒸馏分离。

在进一步优选的实施方式中，所述气液分离在气液分离罐中降温不降压的条件下进行，气液分离温度为 0-100℃，优选为 20-80℃，更优选为 20-40℃。

- 20 在进一步优选的实施方式中，气液分离后得到的气相物流基本为合成气，经冷凝和/或吸收后，剩余合成气可以循环至预处理反应器和/或步骤 i) 所用反应器的入口，重复使用。

- 25 气液分离后的液相物流可以通过蒸馏装置进行蒸馏分离，顶部出料为含 C9 醇、C8 烷烃和 C9 醛的混合产物，底部得到含所述氢甲酰化催化剂的重组分，以及溶剂。

- 30 在优选的实施方式中，步骤 iv) 中循环回步骤 i) 的所述重组分的量占步骤 iii) 中得到的全部所述重组分的 0.1-90wt%，优选 0.1-40wt%，更优选 0.1-20wt%。进一步优选地，循环回步骤 i) 的所述重组分中包含一定量的所述重质物，例如以循环的所述重组分的质量计包含 0.1-99.9 wt %、优选 3-70 wt%、更优选 3-30 wt% 的重质物。本申请的发明人意外地发现，在循环的重组分中包含一定量的重质物可以提高催化剂的溶解度，进而有利于降低步骤 i) 的反应温度和烷烃选择性。

在优选的实施方式中，所述重组分返回步骤 i) 所用的反应器和/或预处理反应器入口参与所述氢甲酰化反应时，可根据需要补加少量新鲜催化剂。

在特别优选的实施方式中，本申请的方法以连续方式进行，并且
5 包括以下步骤：

A) 将包含有机含磷配体的钴络合物催化剂溶液与 C8 烯烃通入第一管式反应器，在第一反应温度和合成气气氛下进行氢甲酰化反应；

B) 使步骤 A) 所得的反应产物进入第二管式反应器，在第二反应温度和合成气气氛下进一步反应；

10 C) 对步骤 B) 所得的反应产物进行分离得到轻组分和重组分，所述轻组分包含 C9 醇、C9 醛和 C8 烷烃，所述重组分包含所述钴络合物催化剂；以及

D) 将步骤 C) 所得的重组分的至少一部分返回第一管式反应器的入口循环使用。

15 在上述特别优选的实施方式中，在步骤 A) 中先将 C8 烯烃在较低反应温度下转化为 C8 烷烃、C9 醛、C9 醇和重质物；然后，在步骤 B) 中在较高反应温度下，将所述重质物转化为 C9 醇。分析表明，经步骤 A) 的氢甲酰化反应得到包含重质物的反应产物，而经过步骤 B) 的反应，所述重质物出人意料地重新分解为 C9 醇等产物，而基本不产生
20 C8 烷烃。

进一步优选地，将步骤 C) 所得的重组分的一部分外甩出反应系统，特别优选地在外甩出系统前将该部分重组分送至下游反应单元，向其中通入合成气但不通入原料有机化合物，在较高温度条件下进行后处理，其中的残留重质物又会分解为 C9 醇等产物，这不仅使目标产物收
25 率进一步增加，而且可以明显减少外甩物料量，进而显著减少废液排放，减轻氢甲酰化工艺的环保问题。

本申请的通过氢甲酰化反应制备含氧有机化合物的方法具有以下优点中的一个或者多个：

1、显著减少烷烃选择性，并提高醇选择性，显著提高工艺的经济
30 效益；

2、通过在第二步反应中使重质物重新分解为醇等产物，能够提高醇选择性，显著降低外甩物料量，减少废液排放，有利于环保，具有

工业化前景;

3、适用的原料广泛,尤其适用于空间位阻大的多支链烯烃氢甲酰化反应,反应压力低,装置投资和加工成本显著降低;

4、在第一步的氢甲酰化反应中可以采用价格相对于铑催化剂更低的钴催化剂,并且第一步的氢甲酰化反应温度明显降低,有利于钴催化剂稳定;

5、在优选实施方式中,采用催化剂预处理工艺能够减少钴络合物催化剂的分解,有利于钴络合物催化剂活性单元形成,提高催化剂的活性和稳定性,延长催化剂使用寿命;

6、在某些优选实施方式中,延长第二步反应时间,可将第二步反应产物中的醛含量降至<0.1wt%,这在以醇为目标产物时是有利的,因为可以省略将醛转化成醇的后续加氢步骤。

7、通过改变第一步的氢甲酰化反应所用合成气的组成,可以调节第一步反应产物中的醇醛比例,进而可以根据需要多产醛,有利于产品多样化。

实施例

下面将通过实施例来进一步说明本申请,但是本申请并不因此而受到任何限制。

以下实施例和对比例中,在没有特别说明的情况下,所用的原料均为市售产品,纯度为工业纯。

以下实施例 1-5 和对比例 1-2 中,所用的烯烃原料为市售 C8 烯烃,组成为: 2,4,4-三甲基-1-戊烯 75.1wt%, 2,4,4-三甲基-2-戊烯 21.2wt%, 其余为多支链烯烃; 所用的合成气中 CO/H₂ 摩尔比为 1:2。

以下实施例和对比例中,原料转化率的计算公式如下:

原料转化率 = $[1 - (\text{反应产物中 2,4,4-三甲基-1-戊烯和 2,4,4-三甲基-2-戊烯的总质量}) / (\text{原料中 2,4,4-三甲基-1-戊烯和 2,4,4-三甲基-2-戊烯的总质量})] \times 100\%$ 。

30 催化剂制备例 1

在反应釜中,将环烷酸钴与三苯基膦溶解于异壬醇中,用量使得得到的溶液中钴元素含量为 0.13wt%,磷元素含量为 0.07wt%,用合成

气将空气置换，并充入合成气至压力为 1.7MPa，在 400rpm 搅拌下，140℃反应 9h 后得到钴-膦络合物溶液，记为催化剂溶液 A1，其组成见表 1。

5 催化剂制备例 2

在反应釜中，将环烷酸钴与三苯基膦溶解于异壬醇中，用量使得得到的溶液中钴元素含量为 0.1wt%，磷元素含量为 0.06wt%，用合成气将空气置换，并充入合成气至压力为 1.8 MPa，在 400rpm 搅拌下，140℃反应 9h 后得到钴-膦络合物溶液，记为催化剂溶液 A2，其组成见表 1。

催化剂制备例 3

在反应釜中，将环烷酸钴与三苯基膦溶解于异壬醇中，用量使得得到的溶液中钴元素含量为 0.077wt%，磷元素含量为 0.069wt%，用合成气将空气置换，并充入合成气至压力为 2MPa，在 400rpm 搅拌下，140℃反应 9h 后得到钴-膦络合物溶液，记为催化剂溶液 A3，其组成见表 1。

催化剂制备例 4

20 在反应釜中，将环烷酸钴与三苯基膦溶解于异壬醇中，用量使得得到的溶液中钴元素含量为 0.11wt%，磷元素含量为 0.07wt%，用合成气将空气置换，并充入合成气至压力为 2MPa，在 400rpm 搅拌下，140℃反应 9h 后得到钴-膦催化剂溶液，记为催化剂溶液 A4，其组成见表 1。

25 催化剂制备例 5

在反应釜中，将环烷酸钴与三苯基膦溶解于异壬醇中，用量使得得到的溶液中钴元素含量为 0.1wt%，磷元素含量为 0.1wt%，用合成气将空气置换，并充入合成气至压力为 3 MPa，在 400rpm 搅拌下，110℃反应 20 h 后得到钴-膦络合物溶液，记为催化剂溶液 A5，其组成见表 1。

表 1 催化剂溶液 A1 至 A4 的组成

	络合物		溶剂
	钴	磷	
A1	0.13 wt%	0.07wt%	异壬醇
A2	0.10 wt%	0.06 wt%	异壬醇
A3	0.077 wt%	0.069 wt%	异壬醇
A4	0.11 wt%	0.07 wt%	异壬醇
A5	0.1wt%	0.1 wt%	异壬醇

实施例 1

将催化剂溶液 A1（在反应过程中循环使用）与合成气加入预处理
5 反应器，预处理反应器温度 125℃，压力 8MPa，预处理时间 0.5h。预
处理后的催化剂溶液 A1 与 C8 烯烃按照 83g : 30g 的比例进入第一管式
反应器，第一管式反应器温度为 120℃，压力为 8MPa，通入合成气反
应 15h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-1。

第一管式反应器的流出物料进入第二管式反应器，第二管式反应
10 器温度为 153-155℃，压力为 8MPa，通入合成气反应 4h。反应后对产
物进行色谱分析，结果见表 2-1。

表 2-1 实施例 1 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1)产物	2.5 wt%	47.4wt%	11.3 wt%	35.7 wt%	92.8 wt%
步骤 2)产物	2.6 wt%	18.9wt%	9 wt%	68.8 wt%	99.7 wt%

15 如表 2-1 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质
物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-
三甲基戊烷的量基本保持不变。并且，通过步骤 2)，原料转化率由
92.8 wt%提高到 99.7 wt%，基本实现了原料的完全转化。

20 对比例 1

参照实施例 1 进行实验，区别在于第二管式反应器的温度为 120℃、压力为 8MPa，通入合成气反应 4h。反应后对产物进行色谱分析，结果显示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中重质物含量增加了 1 wt%，而异壬醇含量与步骤 1) 产物中基本相同，说明在较低温度下在第二管式反应器中反应，重质物不能很好地转化成异壬醇，反而含量有所增加。

实施例 2

将催化剂溶液 A2（在反应过程中循环使用）与合成气加入预处理反应器，预处理反应器温度为 150℃，压力为 8MPa，预处理时间 0.5h。预处理后的催化剂溶液 A2 与 C8 烯烃按照 83g : 30g 的比例进入第一管式反应器，第一管式反应器温度为 150℃，压力为 8MPa，加入合成气反应 12h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-2。

第一管式反应器的流出物料进入第二管式反应器，第二管式反应器温度为 180℃，压力为 8MPa，通入合成气反应 2 h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-2。

表 2-2 实施例 2 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1) 产物	3.2 wt%	20.7 wt%	3.4 wt%	69.3wt%	91.6 wt%
步骤 2) 产物	3.3 wt%	8 wt%	0.5 wt%	87.1wt%	99.7 wt%

如表 2-2 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-三甲基戊烷的量基本保持不变。并且，通过步骤 2)，原料转化率由 91.6 wt%提高到 99.7 wt%，基本实现了原料的完全转化。

对比例 2

参照实施例 2 进行实验，区别在于第一和第二管式反应器的温度均为 180℃，反应后对产物进行色谱分析。结果显示，对比例 2 的最终产物中副产物 2,2,4-三甲基戊烷的含量高达 7wt%，2,2,4-三甲基戊烷含

量显著升高。

实施例 3

将催化剂溶液 A3（在反应过程中循环使用）与合成气加入预处理
5 反应器，预处理反应器温度 130℃，压力 8MP，预处理时间 0.5h。预
处理后的催化剂溶液 A3 与 C8 烯烃按照 330g：30g 的比例进入第一管
式反应器，第一管式反应器温度为 130℃，压力为 8MPa，通入合成气
反应 8h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-4。

第一管式反应器的流出物料进入第二管式反应器，第二管式反应
10 器温度为 155℃、压力为 8MPa，通入合成气反应 5h。反应后对产物进
行色谱分析，结果见表 2-3。

表 2-3 实施例 3 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1) 产物	1.1 wt%	59.6 wt%	5.9 wt%	31.3 wt%	88.3wt%
步骤 2) 产物	1.4wt%	49.3 wt%	0.7 wt%	47.6 wt%	98.9 wt%

15 如表 2-3 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质
物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-
三甲基戊烷的量基本保持不变。并且，通过步骤 2)，原料转化率由
88.3 wt%提高到 98.9 wt%，基本实现了原料的完全转化。

20 实施例 4

参照实施例 1 进行实验，区别在于采用催化剂溶液 A4 替代催化
剂溶液 A1，第一管式反应器中反应时间为 23h，并且第二管式反应器的
温度为 150℃、压力为 8MPa、加入 2.5wt%水并通入合成气反应 5h。
反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-4。

25

表 2-4 实施例 4 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1) 产物	2.0 wt%	16.7 wt%	7.9 wt%	70.9 wt%	91.8wt%
步骤 2) 产物	2.2 wt%	14.9 wt%	1.3 wt%	80.9 wt%	99.9 wt%

如表 2-4 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-三甲基戊烷的量基本保持不变。并且，通过步骤 2)，原料转化率由 91.8wt% 提高到 99.9 wt%，基本实现了原料的完全转化。

实施例 5

参照实施例 2 进行实验，区别在于第二管式反应区较高反应温度段的反应温度为 180℃、压力 8MPa、反应 2h，然后在反应温度 180℃、压力为 8MPa，加入 3wt% 水并通入合成气反应 2h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-5。

表 2-5 实施例 5 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1) 产物	3.2 wt%	20.7 wt%	3.4 wt%	69.3 wt%	91.6wt%
步骤 2) 产物	2.7 wt%	5.3 wt%	0.04 wt%	91 wt%	99.9 wt%

15

如表 2-5 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-三甲基戊烷的含量略降低，同时异壬醛可降至 < 0.1wt%。在以异壬醇为目标产物时这是有利的，因为无须后续将异壬醛转化成异壬醇的加氢步骤（异壬醇标准中醛含量需 < 0.1wt%）。并且，通过步骤 2)，原料转化率由 91.6 wt% 提高到 99.9 wt%，基本实现了原料的完全转化。

以下实施例 6-8 中，所用的烯烃原料为市售 C8 烯烃，组成为：2,4,4-三甲基-1-戊烯 64.7.1wt%，2,4,4-三甲基-2-戊烯 18.5wt%，其余基本为多支链烯烃。

实施例 6

将催化剂溶液 A5（在反应过程中循环使用）与合成气（CO/H₂ 摩尔比为 1:2）加入预处理反应器，预处理反应器温度为 100℃，压力为 8MPa，预处理时间 1h。预处理后的催化剂溶液 A5 与 C8 烯烃按照 110g : 73.4g 的比例进入第一管式反应器，第一管式反应器温度为 130℃，压力为 8MPa，通入合成气（CO/H₂ 摩尔比为 1:2）反应 15h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-7。

第一管式反应器的流出物料进入第二管式反应器，第二管式反应器的温度为 180℃，压力为 8MPa，通入合成气（CO/H₂ 摩尔比为 1:2）反应 7 h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-6。

表 2-6 实施例 6 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1)产物	5.7wt%	21.6wt%	10.2 wt%	45.3wt%	98.2 wt%
步骤 2)产物	5.8wt%	2.6wt%	0.15wt%	74.2wt%	100wt%

如表 2-6 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-三甲基戊烷的量基本保持不变。并且，通过步骤 2)，原料转化率由 98.2 wt% 提高到 100 wt%，实现了原料的完全转化。

同时，延长步骤 2) 的反应时间至 10h，产物中的异壬醛含量可降至 0 wt%,其它组成变化不大。

实施例 7

参照实施例 6 进行实验，区别在于各步骤所用的合成气的 CO/H₂ 摩尔比为 1:1，第二管式反应器的温度为 180℃，压力为 8MPa，加入 1.5wt% 水并通入合成气反应 7 h。反应后对产物进行色谱分析，结果见表 2-7。

表 2-7 实施例 7 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1) 产物	3.7 wt%	22.6wt%	20.7wt%	33.5wt%	92.4wt%
步骤 2) 产物	3.3 wt%	3wt%	0.1wt%	77wt%	100wt%

如表 2-7 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质
物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-
5 三甲基戊烷的量略降低。并且，通过步骤 2)，原料转化率由 92.4 wt%
提高到 100 wt%，异壬醛可降至 0.1 wt%，即可省去后续异壬醛加氢成
异壬醇步骤，实现了原料的完全转化。

同时，延长步骤 2) 的反应时间至 10h，产物中的异壬醛含量可降
至 0wt%，其它组成变化不大。

10

实施例 8

参照实施例 6 进行实验，区别在于各步骤所用的合成气的 CO/H₂
摩尔比为 2:1，并且第二管式反应器的温度为 180℃，压力为 8MPa，加
入 1.5wt%水并通入合成气反应 7 h。反应后对产物进行色谱分析，结果
15 见表 2-8。

表 2-8 实施例 8 的反应结果

	2,2,4-三 甲基戊烷	重质物	异壬醛	异壬醇	原料 转化率
步骤 1)产物	4.1wt%	27.6 wt%	21.0 wt%	29.5wt%	96.6 wt%
步骤 2)产物	3.8 wt%	4.5wt%	2.5 wt%	72.5 wt%	100 wt%

如表 2-8 所示，与步骤 1) 的产物相比，步骤 2) 的产物中的重质
20 物含量降低，且减少的重质物基本都转化成了异壬醇，而副产物 2,2,4-
三甲基戊烷的量略降低。并且，通过步骤 2)，原料转化率由 96.6wt%
提高到 100wt%，实现了原料的完全转化。

对比表 2-6 至表 2-8 的数据可以发现，与采用 CO/H₂ 摩尔比为正常
化学计量比，即 CO/H₂=1:2，的合成气进行反应的实施例 6 相比，实施

例 7-8 在合成气中 CO/H₂ 摩尔比高于正常化学计量比条件下进行反应，在步骤 1) 中原料转化率 > 95% (如实施例 8) 的条件下，步骤 1) 产物中仍然包含较高含量的异壬醛并且烷烃含量更低，而一般情况下，在烯烃高转化率时，醛选择性低。这一结果是令人意外的，因为步骤 1) 5 的反应过程在合成气气氛下进行，使得反应体系中的一氧化碳和氢气量相比烯烃反应所需都是远远过量的。在以异壬醛作为目标产品的情况下，采用合成气中 CO/H₂ 摩尔比高于正常化学计量比的条件是更为有利的，此时可以在步骤 2) 之前对步骤 1) 的反应产物进行分离从中分离出醛产物，进而提高异壬醛产品的收率。

10 通过上述实验结果可以看出，本申请的两步反应方法能够大幅降低通过烯烃氢甲酰化制备含氧有机化合物的烷烃选择性，同时提高醇选择性。

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。 15

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。

20 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。

权 利 要 求

1、通过氢甲酰化反应制备含氧有机化合物的方法，包括如下步骤：

- 1) 在氢甲酰化催化剂存在下和第一反应温度下，使具有 2-60 个碳原子和至少一个碳-碳双键的有机化合物与包含 CO 和 H₂ 的合成气接触进行氢甲酰化反应，得到包含所述含氧有机化合物和重质物的反应物料，其中所述含氧有机化合物为相比所述具有碳-碳双键的有机化合物增加一个碳原子的醇、醛或者它们的组合，所述第一反应温度为 60-150℃，优选为 100-145℃；以及
- 2) 在包含 CO 和 H₂ 的合成气存在下和第二反应温度下，使步骤 1) 所得的反应物料继续反应，使其中的重质物分解，得到所述重质物的含量降低且所述含氧有机化合物的含量提高的反应产物，其中所述第二反应温度为 140-200℃，优选为 170-200℃，并且所述第二反应温度比所述第一反应温度高 20-100℃，优选高 30-70℃，更优选高 40-60℃。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中：

步骤 1) 的反应条件包括：反应温度为 60-150℃，优选为 100-145℃；反应压力为 1-12MPa，优选为 2-10MPa；以及反应时间为 1-60h，优选为 2-25h；以及

步骤 2) 的反应条件包括：反应温度为 140-200℃，优选为 170-200℃；反应压力为 1-12MPa，优选为 2-10MPa；以及反应时间为 1-40h，优选为 2-25h；

优选地，所述步骤 1) 和步骤 2) 在合成气气氛下进行。

3、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中所述氢甲酰化催化剂为过渡金属络合物催化剂，

优选地，所述过渡金属络合物中的过渡金属选自第 VIII 族金属，更优选选自铑 (Rh)、钴 (Co)、铱 (Ir)、钌 (Ru) 或者它们的组合，更进一步优选选自铑、钴，或者它们的组合，特别优选为钴；

更优选地，所述过渡金属络合物包含羰基配体、有机含磷配体或者它们的组合，所述有机含磷配体优选为包含磷和与磷键接的选自烷基、烯氧基、杂环基团或者它们的组合的基团的配体，更优选为具有通式 PR₃ 的配体，其中各个基团 R 相互独立地选自烷基、烯氧基和杂

环基团，优选相互独立地选自烷基、环烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基。

- 4、根据权利要求3所述的方法，其中所述氢甲酰化催化剂以所述过渡金属络合物在有机溶剂中的溶液形式使用，所述溶液中所述过渡金属的质量浓度优选为0.01-3%，更优选为0.2-2%，

所述有机溶剂优选选自烷烃、芳烃、醇、醚、醛、酮、腈、酯或者它们的组合，更优选选自醇、醛或者它们的组合，特别优选选自与所述含氧有机化合物具有相同碳原子数的醇或醛。

- 5、根据权利要求4所述的方法，其中所述过渡金属络合物为包含所述有机含磷配体的钴络合物，并且所述钴络合物溶液中钴的质量浓度为0.01-3%，优选为0.2-2%，更优选地所述钴络合物还包含羰基配体。

- 6、根据权利要求5所述的方法，其中所述钴络合物溶液通过在有机溶剂存在下，使含钴原料与有机含磷配体化合物接触反应得到，其中所述含钴原料选自钴盐、钴氧化物或者它们的组合，优选选自碳酸钴、硝酸钴、醋酸钴、乙酰丙酸钴、甲酸钴、八羰基二钴、环烷酸钴或者它们的组合；所述有机含磷配体化合物为包含磷和与磷键接的选自烷基、烷氧基、杂环基团或者它们的组合的基团的化合物，更优选为具有通式 PR_3 的化合物，其中各个基团R相互独立地选自烷基、烷氧基和杂环基团，优选相互独立地选自烷基、环烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基和芳氧基；

优选地，所述接触反应的条件包括：温度为80-180℃，优选为100-150℃；压力为0.1-6MPa，优选为1-4MPa；时间为0.5-24h，优选为1-15h；

- 更优选地，所述接触反应在CO存在下，特别是包含CO和H₂的合成气存在下进行。

- 7、根据权利要求5或6所述的方法，其中所述方法还包括在步骤1)之前、在包含CO和H₂的合成气存在下对所述氢甲酰化催化剂进行预处理的步骤，优选地所述预处理的条件包括：温度为50-150℃，优选为75-130℃；压力为0.1-12MPa，优选为1-9MPa，更优选为3-8MPa；预处理时间为0.1-10h，优选为1-3h。

- 8、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中所述具有碳-碳双键的有机化合物为具有3-60个碳原子的烯烃、优选为具有4-30个碳原

子的烯烃，更优选为具有 6-20 个碳原子的烯烃，特别优选为具有 8-12 个碳原子的烯烃，最优选为 C8 烯烃。

9、根据权利要求 6 所述的方法，其中所述步骤 1) 包括：在所述钴络合物溶液存在下和所述第一反应温度下，使 C8 烯烃与所述合成气
5 接触进行氢甲酰化反应，得到包含所述含氧有机化合物和重质物的反应物料，

优选地，所述 C8 烯烃选自 1-辛烯及其各种同分异构体，例如 2,4,4-三甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-2-戊烯、3,4,4-三甲基-2-戊烯、2,3,3-三甲基-1-戊烯、5,5-二甲基-2-己烯、3,5-二甲基-2-己烯、2,4-二甲基-2-己烯、
10 2,3-二甲基-3-己烯和 3,4-二甲基-2-己烯。

10、根据权利要求 4-7 和 9 中任一项所述的方法，其中以质量计，步骤 1) 中用作氢甲酰化催化剂的所述过渡金属络合物溶液与所述具有碳-碳双键的有机化合物的用量比为(0.1-10):1，优选为(2-5):1。

11、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中各步骤中所用的包含 CO 和 H₂ 的合成气中一氧化碳与氢气的摩尔比各自独立地为 10:1 至 1:10 优选为 4:1 至 1:4，更优选为 3:1 至 1:3。

12、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 1) 的反应和步骤 2) 的反应在相同或不同的管式反应器中进行，优选地所述方法以连续方式进行，并且步骤 1) 的反应和步骤 2) 的反应在不同的管式
20 反应器中或者在同一管式反应器的不同区域中进行。

13、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中所述方法在步骤 2) 之前进一步包括：对步骤 1) 所得的反应物料进行分离，从中分离出所述含氧有机化合物，而后使分离得到的残留物在步骤 2) 中继续反应。

25 14、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中所述方法在步骤 2) 之后进一步包括：

3) 将步骤 2) 所得的反应产物分离，得到包含所述含氧有机化合物的轻组分以及包含所述氢甲酰化催化剂和任选的残留重质物的重组分；以及

30 4) 将步骤 3) 所得的重组分的至少一部分返回步骤 1) 中进一步反应，优选地，以质量计，所述循环的重组分含有 0.1-99.9 wt %、优选 3-70 wt%、更优选 3-30 wt%的所述重质物。

15、根据在先权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 2) 的反应是在添加水的情况下进行的。