[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 29/16 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 31/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802432.2

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1258509C

[22] 申请日 2003.1.16 [21] 申请号 03802432.2
[30] 优先权
[32] 2002.1.17 [33] DE [31] 10201676.3
[86] 国际申请 PCT/EP2003/000419 2003.1.16
[87] 国际公布 WO2003/059859 德 2003.7.24
[85] 进入国家阶段日期 2004.7.19
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 W·瑞查特 R·穆勒
R·克罗科辛斯基
审查员 吕 青

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

含有 2－6 个碳原子的烯烃的醛化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种醛化方法，其中在反应区中在醛化催化剂存在下使至少一种含有 2－6 个碳原子的烯烃、一氧化碳和氢气连续反应，其中反应区中含有液相，从该液相中取出料流，再从所述料流中除去热量，并随后将该料流返回到反应区中而无需分离出物料组分。

1. 一种醛化方法，其中在反应区中在醛化催化剂存在下使至少一种含有 2-6 个碳原子的烯烃与一氧化碳和氢气连续反应，其中所述反应区中存在有液相，从该液相中取出料流 S)，再从该料流中除去热量，并随后将该料流返回到反应区中而无需取出物料组分，其中该反应在料流 S)中进行，至少直到热量被除去为止，并将一氧化碳和/或氢气在其被消耗到剩余组分进行不希望的副反应和/或醛化基本停止的程度之前供入该料流中。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中通过使料流 S)与换热器接触而从该料流 S)中除去热量。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中将从料流 S)中除去的热量用于醛化方法或其它方法的消耗热量的步骤中。

4. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中从料流 S)中除去热量而无需使用用于传热的辅助介质。

5. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中

i) 将包含至少一种含有 2-6 个碳原子的烯烃以及一氧化碳和氢气的含烯烃的进料料流供入反应区中，并在醛化催化剂存在下反应，其中液相存在于反应区中，从该液相中取出料流 S)，再从该料流中除去热量，并随后将该料流返回到反应区中而无需取出物料组分;

ii) 从反应区中取出产出物，并将其进行一步或多步分离操作，以得到至少一股包含主要部分的醛化产物的料流和包含主要部分的未反应烯烃的料流，以及

iii) 将至少部分包含主要部分的未反应烯烃的料流返回到反应区中。

6. 权利要求 5 所述的方法，其中通过首先从来自反应区的产出物中分离出醛化粗产物，并将该粗产物进行脱气步骤而获得包含主要部分的未反应烯烃的料流，其中将从料流 S)中除去的热量用于补偿脱气步骤所需的至少部分热量。

7. 权利要求 5 所述的方法，其中包含主要部分的未反应烯烃的料流进一步包含饱和烃，并通过蒸馏分离为富烯烃馏分和贫烯烃馏分，其中将从

料流 S)中除去的热量用于补偿蒸馏所需的至少部分热量。

8. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中将一氧化碳在其被消耗到烯烃与氢气反应形成氢化产物的程度之前供入该料流 S)中。

含有 2-6 个碳原子的烯烃的醛化方法

本发明涉及一种醛化方法，其中在反应区中在醛化催化剂存在下使至少一种含有 2-6 个碳原子的烯烃与一氧化碳和氢气连续反应。

醛化方法或羰基合成方法是一种由烯烃、一氧化碳和氢气制备醛类的重要工业方法。如果需要，可以将这些醛在同一过程中通过氢气氢化或者随后在单独的氢化步骤中氢化，以生产相应的醇。醛化在均匀溶解在反应介质中的催化剂存在下进行。所用催化剂通常为第 VIII 过渡族金属的化合物或配合物，尤其是 Co、Rh、Ir、Pd、Pt 或 Ru 的化合物或配合物，这些化合物或配合物可以是未改性的，或者是例如用含胺或含膦化合物改性过的。

醛化反应是放热反应，特别是当使用短链烯烃时，该反应释放出大量热量，这些热量必须从用于该反应的反应器中除去。已知的是，使用例如呈冷却盘管形式的换热器可以实现反应器中的内容物的冷却，所述盘管例如焊接到反应器壁的外部上或者穿过反应器的内部，并且用于传热的辅助介质(冷却介质)通常从所述冷却盘管中流过。这些辅助介质例如是具有高热导率和热容的水或其它液体。然而，与醛化反应器连接的换热器存在许多缺点。因此，具有焊接到反应器壁上的冷却盘管的反应器在尺寸方面受到限制，因为随着反应器尺寸的增加，可用于冷却的表面相对于反应器的体积变得太小。具有内部换热器，例如冷却基质的反应器在构造上复杂，因此昂贵。另外，在具有外部和/或内部换热器的反应器的情况下，通常必须采取合适的措施，例如使用搅拌器来混合反应器中的内容物，以确保有效除去反应热。

德国专利申请 DE-A-100 31 517、100 31 518、100 31 519 和 100 31 520 描述了烯烃的醛化方法。

US 4,577,043 描述了一种在水和水溶性催化剂存在下制备醛类的醛化方法，其中从反应器中排出含有产物的料流；将该含有产物的料流首先分

离为液相和气相，并将该液相进一步分离为水相和有机相，其中在进行各分离步骤之前无需冷却料流。只有当分离之后才将有机相冷却，为此可使用换热器，以预热反应中所用的合成气和/或烯烃。

US 4,523,036 描述了一种由烯烃和合成气制备醛类的连续方法，其中在没有预先冷却的情况下进行相分离以分离反应产物。根据第一种实施方案，这种相分离可在物理上与醛化反应器分开的相分离容器中进行。该方法产生的热量随后可以用于下游的换热器中。根据第二种实施方案，相分离在位于反应器顶部的特定构造体中进行。此时，该方法产生的热量可以借助冷却基质除去。在这两种实施方案中，反应热可以在不使用用于传热的辅助介质的情况下除去，并且可以用于预热起始原料或者用于产物的蒸馏。

如上述文献中所述的反应热的除去与所需产物的分离的结合同样存在缺点。醛化反应器的下游设备，例如相分离容器的任何必要的隔热是复杂且昂贵的。此外，传热和传质的结合仅仅在有限程度上与反应条件匹配，例如当必须除去的热量大于与产物分离相容的热量时。

本发明的目的是提供一种醛化方法，其中反应热可以有效且简单地除去，并且在可能的任何地方都可以有利的方式再次利用。

我们已经发现，上述目的通过一种其中在反应区中在醛化催化剂存在下使至少一种含有 2-6 个碳原子的烯烃与一氧化碳和氢气连续反应的醛化方法而实现，其中反应区中存在有液相，从该液相中取出料流 S)，再从该料流中除去热量，并随后将该料流返回到反应区中而无需取出物料组分。

在本发明方法中，反应优选在含有液相和气相的反应装置中进行。液相优选是基本均相的，并且包含醛化催化剂和溶解的反应物。为了除去反应热，从液相中取出料流 S)，通过冷却从该料流中除去热量，并随后将该料流返回到反应区中。根据本发明方法，没有物料组分，例如产物、起始原料等为了除去热量而从来自反应区的料流中分离出去。

优选通过使料流与换热器接触而除去热量。合适的换热器是其中热量从一个地方或一种介质传递到另一个地方或另一种介质中的用于传热的常规装置。它们具有常规的构造，例如板式、环形槽式、肋管式、薄片式、

壳沙管式、裂管式、盘式、旋管式、块式、刮板式、螺杆式、螺旋式、流化床式、烛式、冷却循环式以及二和三盘管式交换器和同流换热器。例如，可以通过使料流S)与冷却介质接触来实现热量除去。为此，可以将换热器设计为例如水冷却器或空气冷却器。然而，在优选的实施方案中，将从料流S)中除去的热量用于醛化方法或其它方法的消耗热量的步骤中。在这种情况下，有利的是将从醛化反应中取出的料流S)转移到热量被消耗的地方，其中存在的热量不转移到这两者之间的辅助介质中。必要的话，这可以例如通过可能隔热并且压力额定的常规管道而进行。下面将详细描述醛化方法中的消耗热量的步骤，并且这些步骤适于使用回收的过程热量。这些步骤尤其包括:

- 反应物(合成气和/或起始烯烃)的预热，
- 后处理反应产出物中的热分离和提纯步骤。

通常而言，返回到反应区中的料流的温度比反应区中的温度低约5-15℃。

可在本发明方法中醛化的烯烃含有2-6个碳原子。它们可以是直链、支链或环状烯烃。合适烯烃的优选实例是乙烯、丙烯、1-丁烯和2-丁烯。烯烃通常以含烯烃的进料料流的方式供入反应区中。在本发明方法的有用实施方案中，可以将含烯烃的进料料流和/或合成气在供入反应区中之前借助从反应区中取出的热量而加热。该含烯烃的进料料流可以包含单一烯烃或烯烃混合物。本发明方法对于用丙烯生产正丁醛和异丁醛特别有用。但是，用乙烯生产丙醛或用1-丁烯生产正戊醛和异戊醛也是有利的。所用含烯烃的进料料流可进一步包含一定比例的饱和烃，该饱和烃通常为含有与所用烯烃相同的碳原子数的饱和烃。为了防止反应区中饱和烃浓度的连续升高，必要的是在反应过程中的某一点将(至少部分)饱和烃分离出来。

一氧化碳和氢气通常以混合物，即合成气的形式使用。本发明方法中所用合成气的组成可以在宽范围内变化。一氧化碳与氢气的摩尔比通常为2:1至1:2，尤其约45:55至50:50。

醛化反应的温度通常为约50-200℃，优选约60-190℃，尤其约90-190℃。反应优选在约10-700巴，更优选15-200巴，尤其15-60巴的压力下进

行。反应压力可作为所用醛化催化剂的活性的函数而变化。

合适的用于醛化的压力额定反应装置是本领域熟练技术人员公知的那些。它们包括通常的用于气/液反应的常规反应器，例如气体循环反应器、泡罩塔等，这些反应器可以根据内件进一步细分。本发明方法有利地使得使用更简单且更便宜的反应器成为可能，在这些反应器中可以省却使用复杂的冷却设备，例如安装在外表面或内部或冷却基质中的冷却盘管。优选使用泡罩塔反应器。有利的是，本发明方法中的反应器的尺寸不会像现有技术公知的方法那样在很大程度上受必须冷却反应混合物的限制。

合适的醛化催化剂是本领域熟练技术人员公知的常规过渡金属化合物和配合物，其可以与或不与共催化剂一起使用。过渡金属优选是元素周期表第 VIII 过渡族的金属，特别是 Co、Ru、Rh、Pd、Pt、Os 或 Ir，尤其是 Rh、Co、Ir 或 Ru。

合适的配合物例如是上述金属的羰基化合物以及其配体选自胺、芳基膦、烷基膦、芳烷基膦、烯烃、二烯烃等的配合物及其混合物。

合适配合物的实例是式 $RhX_mL^1L^2(L^3)_n$ 的铑配合物，其中

X 为卤素阴离子，优选为氯或溴离子、烷基羧酸根、芳基羧酸根、乙酰丙酮酸根、芳基磺酸根或烷基磺酸根，尤其为苯基磺酸根和甲苯磺酸根、氢负离子或二苯基三嗪阴离子；

L^1、L^2、L^3 彼此独立地为 CO、烯烃、环烯烃，优选环辛二烯(COD)、二苯并磷杂戊环(Dibenzophosphol)、苄腈、PR_3 或 $R_2P\text{-}A\text{-}PR_2$；m 为 1 或 3，和 n 为 0、1 或 2。基团 R 可相同或不同且为烷基、环烷基和芳基，优选苯基、对甲苯基、间甲苯基、对乙苯基、对异丙苯基、对叔丁基苯基、对 C_1-C_4 烷氧基苯基，优选对甲氧基苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲基苯基、还可能呈乙氧基化形式的对羟基苯基、磺基苯基、异丙基、C_1-C_4-烷氧基、环戊基或环己基。A 为 1,2-亚乙基或 1,3-亚丙基。L^1、L^2、L^3 彼此独立地为 CO、COD、$P(苯基)_3$、$P(异丙基)_3$、$P(对甲氧基苯基)_3$、$P(乙氧基)_3$、$P(环己基)_3$、二苯并磷杂戊环或苄腈。

X 优选为氢负离子、氯离子、溴离子、乙酸根、甲苯磺酸根、乙酰丙酮酸根或二苯基三嗪阴离子，尤其为氢负离子、氯离子或乙酸根。

优选的醛化催化剂为含磷的铑催化剂，其例如由铑源和诸如三苯基膦的三芳基膦在醛化条件下就地形成，例如是 $RhH(CO)_2(PPh_3)_2$ 或 $RhH(CO)(PPh_3)_3$。

合适的醛化催化剂例如描述在 Beller 等人，分子催化杂志 A(Journal of Molecular Catalysis A)，104(1995)，第 17-85 页)中，该文献在此全面引入作为参考。

优选实施方案是连续方法，其中：

i) 将包含至少一种含有 2-6 个碳原子的烯烃以及一氧化碳和氢气的含烯烃的进料料流供入反应区中，并在醛化催化剂存在下反应，其中液相存在于反应区中，从该液相中取出料流 S)，再从该料流中除去热量，并随后将该料流返回到反应区中而无需取出物料组分；

ii) 从反应区中取出产出物，并将其进行一步或多步分离操作，以得到至少一股包含主要部分的醛化产物的料流和包含主要部分的未反应烯烃的料流，以及

iii) 将至少部分包含主要部分的未反应烯烃的料流返回到反应区中。

通常而言，基于供入的烯烃，在反应区中每通过一次就发生部分转化。基于供入的烯烃，转化率通常为 10-90％。

可以将来自反应区中的产出物进行一步或多步分离操作，以得到至少一股包含主要部分的醛化产物的料流和包含主要部分的未反应烯烃的料流。可能存在于所用烯烃中的饱和烃和可能作为醛化副产物形成的饱和烃通常也存在于包含主要部分的烯烃的料流中。取决于排料方法，可能得到另外的料流，例如含有合成气的废气，以及包含醛化的高沸点副产物和/或醛化催化剂的料流，并且在后处理之后，适当的话将它们全部或部分地返回到反应区中或者从该方法中排出。可能的是，例如首先从来自反应区的产出物中分离出醛化产物和沸点高于醛化产物的任何组分。随后可将可能混有饱和烃的未反应烯烃冷凝出来。各分离步骤中消耗的热量可以至少部分地由从反应区中除去的热量来补偿。

在有用的实施方案中，然而通过首先将含有呈溶解形式的未反应烯烃和可能的饱和烃的醛化粗产物从来自反应区的产出物中分离出来并随后将

液体醛化粗产物进行脱气步骤而获得基本由未反应烯烃和可能的饱和烃组成的料流，在所述脱气步骤中获得基本由未反应烯烃和可能的饱和烃组成的料流。通常将已经脱除醛化粗产物的反应产出物全部或部分地返回到反应区中。为了实现脱气，可以将醛化粗产物减压、加热和/或用诸如合成气或氮气的汽提气体处理。脱气有利地在在塔中例如通过将醛化粗产物供入塔的中部区域，在塔的底部取出被脱气的醛化产物，将该产物送入进一步后处理，以及在塔的顶部取出基本由未反应烯烃和饱和烃组成的液体或气体料流来进行。优选脱气塔的热量消耗至少部分地由从反应区除去的热量来补偿。

可以以各种方式将醛化粗产物从来自反应区的产出物中分离。可例如使用液体排料法，其中对来自反应区的除了为了醛化而过量使用的合成气以外的基本呈液体的产出物减压，以便将其分离为基本由高沸点副产物、均匀溶解的醛化催化剂、可能的部分醛化产物和少量未反应烯烃以及饱和烃组成的液相，以及基本由醛化产物、未反应烯烃、饱和烃和未反应合成气一起组成的气相。可以将液相作为循环料流返回到反应器中。通过至少部分冷凝气相而获得醛化粗产物。将冷凝后剩余的气相全部或部分地返回到反应区中。

在减压步骤中起初获得的气相和液相可有利地通过 WO 97/07086 中描述的方法后处理。为此，将液相加热并引入塔的上部区域中，而将气相在塔的底部供入。可借助从反应区中除去的热量将液相至少部分地加热。液相和气相呈逆流形式输送通过塔。为了增加各相之间的相互接触，优选用填充元件填充所述塔。气相与液相的直接接触导致存在于液相中的残余醛化产物、未反应烯烃和饱和烃转移到气相，结果离开塔顶的气体料流与在塔底部引入的气体料流相比富含醛化产物、未反应烯烃和饱和烃。离开塔的气体料流和离开塔的液相的进一步后处理可以常规方式，例如按如上所述进行。

作为选择，特别是当使用 C_2-C_4 烯烃时，可采用气体再循环法，其中将气体料流从醛化反应器的气体空间中取出。该气体料流基本由合成气、未反应烯烃和可能的饱和烃以及醛化反应中所形成的醛化产物组成，其中

该醚化产物的量取决于醚化反应器中的蒸气压。带走的醚化产物例如通过冷却而从气体料流中冷凝出来，并将已经不含液体组分的气体料流再循环到醚化反应器中。

基本由未反应烯烃和可能的饱和烃组成的料流包含例如 50-100％重量，优选 50-95％重量的烯烃，并且可能含有 5-50％重量的饱和烃。

如果包含主要部分的未反应烯烃的料流仍然含有饱和烃，则可以通过常规分离方法，例如蒸馏或膜过滤将其分离为富烯烃馏分和贫烯烃馏分。通常而言，在低温和/或超计大气压力下进行蒸馏(精馏)，其中精确的温度和/或压力条件取决于诸如待分离烯烃/饱和烃中的碳原子数等因素。通常在设置有足够多的精馏塔盘的塔中进行精馏。用于这些分离任务的塔本身是公知的，并例如用于分离来自蒸汽裂化器的产出气体中存在的烯烃和饱和烃。可以将待分馏的料流以气体或液体形式引入塔中，优选引入塔的中部区域。富烯烃馏分可有利地从塔的顶部或塔的上部区域取出，而贫烯烃馏分可从塔的底部或塔的下部区域取出。分离为富烯烃馏分和贫烯烃馏分所需的热量可以至少部分由从反应区中除去的热量来补偿。

通常而言，努力以获得非常纯的饱和烃作为富烯烃馏分，以便它可以在没有大量烯烃损失的情况下从该方法中排出。另一方面，通常不必或者甚至不希望富烯烃馏分是纯烯烃，相反希望有一定量的饱和烃留在其中以降低分离成本。

在本发明方法的优选实施方案中，使用含有丙烯的进料料流。如果该料流另外还含有丙烷或者丙烷作为醚化中的副产物形成，则获得作为待分馏料流的丙烯和丙烷的混合物。在合适的蒸馏塔，即 C_3 分流器中在加压条件下将所述料流分离为富丙烯馏分和贫丙烯馏分。优选对所述塔进行操作，使得在顶部获得可以直接返回到反应区中的富丙烯馏分，以及可在塔底取出可在无丙烯损失的条件下从体系中除去的基本纯的丙烷。C_3 分流器的典型操作条件为：顶部压力 20-25 巴，底部温度 60-70℃，理论塔板数 100-150。C_3 分流器的热量消耗优选至少部分由从反应区中除去的热量来补偿。

从系统中排出贫烯烃馏分。例如可以将其燃烧。也可以将其用作化工反应的原料，例如用于在蒸汽裂化器中。

在本发明方法中，为了除热而从液相中取出的料流 S)包含所有用于醛化反应的原料和催化剂，并且至少在料流 S)与换热器接触之前处于反应温度下。因此，醛化反应在料流中连续进行，至少直到由于热量的除去反应速率显著降低或者直到由于反应进行到醛化停止的程度而使得料流中的一种组分耗尽为止。所述耗尽通常是溶解在料流中的气体组分的耗尽，尤其是基于起始原料通常以最低浓度存在的一氧化碳的耗尽。当料流中一氧化碳被耗尽时，仍然存在的氢气与烯烃发生加氢反应，该反应是不希望有的副反应。饱和烃的形成导致昂贵起始原料的不希望的损失。为了避免这一缺点和为了将可获得的管容量的反应器空间良好利用至料流与换热器接触的时候或甚至超过该时候，将其中料流最可能被耗尽的反应组分供入到料流中。因此，有利实施方案包括上述方法，其中反应在料流 S)中进行，至少直到热量被除去为止，并将一氧化碳和/或氢气在其被消耗到剩余组分进行不希望的副反应和/或醛化基本上停止的程度之前供入该料流中。通过本领域熟练技术人员公知的常规方法，例如通过将在一个或多个进料点供入或经由气体分配器、裂缝、孔板等供入的料流的简单结合而将各组分引入到从反应区中排出的料流中以除热。

特别优选其中将一氧化碳在其被消耗到所存在的烯烃与仍然存在的氢气反应形成氢化产物的程度之前供入该料流中的方法。当使用丙烯作为烯烃时这是特别有利的，因为就设备而言，丙烯/丙烷的分离如上所述是极耗成本的。当采用上述程序时，丙烷在冷却回路中的形成可以有利地被完全或基本抑制。

通过下列非限制性实施例来说明本发明。

实施例

对比例 1(丙烯的醛化):

使用与脱气塔和用于分离和排出丙烷的 C_3 分流器相连接的反应器进行醛化反应。反应器的内容物通过在外部冷却回路中的排料料流而冷却，借助该料流除去醛化反应中产生的反应热。将 10 吨/小时的化学纯丙烯(丙烷含量=5%)和约 6.5 吨/小时的羰基合成气体(醛化反应器中的气相中的 CO 含量=4 %)连续供入反应器中作为起始原料。

排出的丙烷料流的量为 1 吨/小时，其中 0.5 吨/小时为与丙烯进料一起引入的丙烷，另外 0.5 吨/小时为丙烯加氢形成的丙烷。脱气塔中的蒸汽消耗为 1.8 吨/小时，C_3 分流器中的蒸汽消耗为 3.4 吨/小时。

实施例 2

在实施例 1 中所述的反应器系统中，通过使在外部冷却回路周围循环的传热介质穿过塔的相应汽化器，将醛化反应中产生的反应热用作脱气塔和 C_3 分流器的能源。这导致分流器不需要蒸汽，并且脱气塔的蒸汽消耗降到 0.4 吨/小时。因此，蒸汽的总节约量为 4.8 吨/小时。

实施例 3

重复实施例 2 的程序，但将 220 千克/小时的 CO 供入到热回路中。这降低了在外部冷却回路中由丙烯的不希望的氢化形成的丙烷的比例，并且排出的丙烷料流减少到 900 千克/小时。

实施例 4

重复实施例 2 的程序，但将 250 千克/小时的羰基合成气体供入热回路中。结果，排出的丙烷料流同样降到 900 千克/小时。