



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I852914 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：107139457

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. : C22B11/00 (2006.01)

C22B3/44 (2006.01)

C22B7/00 (2006.01)

C07C45/50 (2006.01)

B01J31/24 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/13 美國

62/585084

(71)申請人：美商陶氏科技投資公司(美國) DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC (US)
美國(72)發明人：畢齊 馬里努斯 A BIGI, MARINUS A. (US) ; 華生 瑞克 B WATSON, RICK B.
(US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201540698A

CN 1176151A

CN 101668869A

JP H10-324656A

US 5936130A

審查人員：石博文

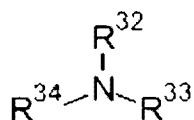
申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

自氫甲醯化方法回收銻之方法

(57)摘要

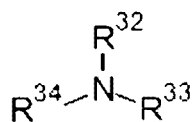
本發明之一些實施例係關於自包括在反應區中在催化劑存在下製造至少一種醛的氫甲醯化方法回收銻之方法，所述反應區包括 C₇ 至 C₂₂ 烯烴、氫氣及一氧化碳，其中所述催化劑包括銻及有機磷配位體。在一些實施例中，所述自所述氫甲醯化方法回收銻之方法包括 (a) 用以來自所述氫甲醯化方法的含催化劑之物料流之總重量計 2.5 至 20 重量%的具有以下結構之水溶性有機胺處理所述物料流：



其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 各自獨立地為烷基及乙氧基化物，且其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 中不超過一者為烷基；(b) 在合成氣存在下將所得溶液加熱至至少 65°C 之溫度，以產生富含銻之相及上清液；及 (c) 移除所述上清液以回收所述富含銻之相。

Some embodiments of the present invention relate to processes to recover rhodium from a hydroformylation process that comprises producing at least one aldehyde in a reaction zone, the reaction zone comprising a C₇ to C₂₂ olefin, hydrogen and carbon monoxide in the presence of a catalyst, wherein the catalyst comprises rhodium and an organophosphorus ligand. In some embodiments, the process to recover rhodium from the hydroformylation process comprises (a) treating a catalyst-containing stream from the

hydroformylation process with 2.5 to 20 weight percent, based on the total weight of the stream, of a water-soluble organic amine of the following structure:



wherein R^{32} , R^{33} , and R^{34} are each independently alkyls and ethoxylates, and wherein no more than one of R^{32} , R^{33} , and R^{34} is alkyl; (b) heating the resulting solution in the presence of syngas to a temperature of at least 65°C to generate a rhodium-rich phase and a supernatant; and (c) removing the supernatant to recover the rhodium-rich phase.



I852914

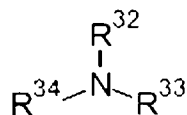
【發明摘要】

【中文發明名稱】自氫甲醢化方法回收銻之方法

【英文發明名稱】PROCESSES FOR RECOVERY OF RHODIUM FROM A
HYDROFORMYLATION PROCESS

【中文】

本發明之一些實施例係關於自包括在反應區中在催化劑存在下製造至少一種醛的氫甲醢化方法回收銻之方法，所述反應區包括 C₇ 至 C₂₂ 烯烴、氫氣及一氧化碳，其中所述催化劑包括銻及有機磷配位體。在一些實施例中，所述自所述氫甲醢化方法回收銻之方法包括 (a) 用以來自所述氫甲醢化方法的含催化劑之物料流之總重量計 2.5 至 20 重量%的具有以下結構之水溶性有機胺處理所述物料流：

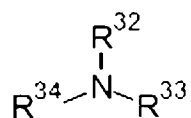


其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 各自獨立地為烷基及乙氧基化物，且其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 中不超過一者為烷基；(b) 在合成氣存在下將所得溶液加熱至至少 65°C 之溫度，以產生富含銻之相及上清液；及 (c) 移除所述上清液以回收所述富含銻之相。

【英文】

Some embodiments of the present invention relate to processes to recover rhodium from a hydroformylation process that comprises producing at least one aldehyde in a reaction zone, the reaction zone comprising a C₇ to C₂₂ olefin, hydrogen and carbon monoxide in the presence of a catalyst, wherein the catalyst comprises

rhodium and an organophosphorus ligand. In some embodiments, the process to recover rhodium from the hydroformylation process comprises (a) treating a catalyst-containing stream from the hydroformylation process with 2.5 to 20 weight percent, based on the total weight of the stream, of a water-soluble organic amine of the following structure:



wherein R^{32} , R^{33} , and R^{34} are each independently alkyls and ethoxylates, and wherein no more than one of R^{32} , R^{33} , and R^{34} is alkyl; (b) heating the resulting solution in the presence of syngas to a temperature of at least 65° C to generate a rhodium-rich phase and a supernatant; and (c) removing the supernatant to recover the rhodium-rich phase.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】自氫甲醢化方法回收銻之方法

【英文發明名稱】PROCESSES FOR RECOVERY OF RHODIUM FROM A
HYDROFORMYLATION PROCESS

【技術領域】

【0001】本發明係關於自氫甲醢化方法回收銻之方法；且尤其關於自如下氫甲醢化方法回收銻之方法，其中所述氫甲醢化方法包括在反應區中在催化劑存在下製造至少一種醛，所述反應區包括 C₇ 至 C₂₂ 烯烴、氫氣及一氧化碳，其中所述催化劑包括銻及有機磷配位體。

【先前技術】

【0002】眾所周知，連續加氫甲醢化方法將隨時間推移緩慢形成相對高沸點的醛衍生之副產物（參見例如美國專利 4,148,830 及 4,247,486）。因為此等「重組分」（如下文進一步定義）常常充當反應溶劑，所以最初允許其在液體再循環過程中積聚，但必須調整產物分離條件（例如溫度、壓力、剝離氣體流速等）以防止其濃度增加超出實際限值。確定引入分離區之反應器流出物（進料）相對於返回至反應區之非揮發物（尾料）的比率，同時仍維持所需醛產生速率將最終確定系統可維持的重組分之最大濃度。一旦達至重組分濃度限值，就必須以與其形成速率相當的速率將其移除，以維持所需平衡。一種常見的重組分移除方法為揮發；然而，若相關副產物沸點過高而不能塔頂蒸餾（例如衍生自高級烯烴），則可能需要將其以液體淨化流形式自系統移除（例如移除分離區液體流出物）以延長催化劑壽命。成本與液體淨化相關，包含自液體淨化回收銻。

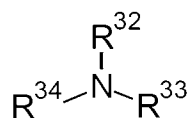
【0003】 包括銻及配位體（諸如有機單亞磷酸酯）之氫甲醯化催化劑能夠有極高的反應速率（參見例如「銻催化之氫甲醯化（Rhodium Catalyzed Hydroformylation）」, van Leeuwen, 克拉維爾(Claver), 克魯沃學術出版社(Kluwer Academic Pub.) (2000)）。此類催化劑具有工業效用，因為其可用於提高生產速率，或用於高效地使比線性 α 烯烴反應更慢之內烯烴及/或支化內烯烴氫甲醯化。

【0004】 因此，已開發多種方法以自氫甲醯化方法中之物料流（諸如具有重組分之液體淨化流）移出及回收銻。期望具有自氫甲醯化方法、尤其高級烯烴之氫甲醯化中回收銻之替代方法。

【發明內容】

【0005】 已令人驚訝地發現，在氫甲醯化方法中添加水溶性有機胺至物料流將在合成氣存在下加熱時產生單獨的相，其中單獨的相含有來自物料流之絕大部分的銻。此富含銻之相的產生使得非所需醛重組分容易傾析以及允許簡單再循環及回收所含之銻回至氫甲醯化方法。此方法可有利地增加氫甲醯化方法及尤其高級烯烴氫甲醯化方法之催化劑壽命及經濟學。

【0006】 在一個態樣中，本發明係關於自氫甲醯化方法回收銻之方法，其中所述氫甲醯化方法包括在反應區中在催化劑存在下製造至少一種醛，所述反應區包括 C_7 至 C_{22} 烯烴、氫氣及一氧化碳，其中所述催化劑包括銻及有機磷配位體。在一些實施例中，本發明之方法包括（a）用以來自所述氫甲醯化方法的含催化劑之物料流之總重量計 2.5 至 20 重量%的具有以下結構之水溶性有機胺處理所述物料流：



其中 R^{32} 、 R^{33} 及 R^{34} 各自獨立地為烷基及乙氧基化物，且其中 R^{32} 、 R^{33} 及

R³⁴ 中不超過一者為烷基；(b) 在合成氣存在下將所得溶液加熱至至少 65°C 之溫度，以產生富含銻之相及上清液；及 (c) 移除所述上清液以回收所述富含銻之相。在一些實施例中，所述配位體為有機單亞磷酸酯。

【0007】 此等及其他實施例較詳細地論述於以下實施方式中。

【實施方式】

【0008】 所有對元素週期表及其中各個族之參考均參考《CRC 化學與物理手冊 (CRC Handbook of Chemistry and Physics)》，第 72 版(1991-1992) CRC 出版社 (CRC Press)，第 I-11 頁中公佈之版本。

【0009】 除非相反陳述或自上下文暗示，否則所有份數及百分比均以重量計且所有測試方法均為截至本申請案申請日期之現行方法。出於美國專利實務之目的，任何所參考之專利、專利申請案或公開案之內容均以全文引用之方式併入（或其等效美國版本如此以引用之方式併入），尤其在此項技術中之定義（在與本發明中特定提供之任何定義無不一致的程度上）及常識之揭示方面。

【0010】 如本文所用，「一 (a/an)」、「所述 (the)」、「至少一個 (at least one)」及「一或多個 (one or more)」可互換使用。術語「包括 (comprise)」、「包含 (include)」及其變化形式在此等術語出現在說明書及申請專利範圍中時不具有限制性含義。因此，例如，包含「一」疏水性聚合物之粒子的水性組合物可解釋為意謂組合物包含「一或多種」疏水性聚合物之粒子。

【0011】 此外，在本文中，藉由端點對數值範圍之敘述包含所述範圍內所包含之所有數值（例如 1 至 5 包含 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等）。出於本發明之目的，應理解，與一般熟習此項技術者將理解的一致，數值範圍意欲包含且支持所述範圍內所包含之所有可能子範圍。舉例而言，1 至 100 之範圍意

欲表示 1.01 至 100、1 至 99.99、1.01 至 99.99、40 至 60、1 至 55 等。此外，在本文中，對數值範圍及/或數值之敘述（包含申請專利範圍中之此類敘述）可解讀為包含術語「約（about）」。在此類情況下，術語「約」係指與本文所敘述之數值範圍及/或數值實質上相同的數值範圍及/或數值。

【0012】 如本文所用，術語「ppmw」意謂以重量計之百萬分率。

【0013】 出於本發明之目的，預期術語「烴」包含所有具有至少一個氫原子及一個碳原子之可容許化合物。此類可容許化合物亦可具有一或多個雜原子。在一廣泛態樣中，可容許烴包含可經取代或未經取代之非環狀（具有或不具有雜原子）及環狀、分支鏈及非分支鏈、碳環及雜環、芳族及非芳族有機化合物。

【0014】 如本文所用，除非另外指示，否則預期術語「經取代」包含有機化合物之所有可容許之取代基。在一廣泛態樣中，可容許之取代基包含有機化合物之非環狀及環狀、分支鏈及非分支鏈、碳環及雜環、芳族及非芳族取代基。說明性取代基包含例如烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、羥烷基、胺基烷基（其中碳之數目可在 1 至 20 或更大、較佳 1 至 12 之範圍內）以及羥基、鹵基及胺基。對於適當有機化合物，可容許取代基可為一或多個且為相同或不同。本發明並不意欲以任何方式受有機化合物之可容許之取代基限制。

【0015】 如本文所用，預期術語「氫甲醯化」包含（但不限於）所有氫甲醯化方法，所述方法涉及將一或多種經取代或未經取代之烯烴化合物或包括一或多種經取代或未經取代之烯烴化合物的反應混合物轉化為一或多種經取代或未經取代之醛或包括一或多種經取代或未經取代之醛的反應混合物。醛可為不對稱或非不對稱的。

【0016】 術語「反應流體」、「反應介質」及「催化劑溶液」在本文中可互換使用且可包含（但不限於）包括以下之混合物：（a）金屬-有機磷配位體錯

合物催化劑；(b) 自由有機磷配位體；(c) 反應中形成之醛產物；(d) 未反應之反應物；(e) 用於所述金屬-有機磷配位體錯合物催化劑及所述自由有機磷配位體之溶劑；及視情況選用之(f) 一或多種磷酸性化合物，其可溶解及/或懸浮、形成於反應物中。反應流體可涵蓋（但不限於）：(a) 反應區中之流體；(b) 流向分離區之流體流；(c) 分離區中之流體；(d) 再循環流；(e) 自反應區或分離區排出之流體；(f) 經酸移除系統（諸如萃取器）或其他不可混溶的流體接觸系統處理之排出流體；(g) 返回至反應區或分離區的經處理或未經處理之流體；(h) 外部冷卻器中之流體；及(i) 配位體分解產物及自其衍生之組分，諸如氧化物、硫化物、鹽、寡聚物及其類似者。

【0017】 如本文所用，「有機單亞磷酸酯配位體」為含有單個磷原子鍵結至三個氧原子之化合物；所述三個氧原子各自另外鍵結至碳部分。說明性實例包含（但不限於）單有機亞磷酸酯、二有機亞磷酸酯及三有機亞磷酸酯化合物，其實例包含：參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、4,8-二-第三丁基-6-(2-(第三丁基)-4-甲氧基苯基)-2,10-二甲氧基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜庚因及其類似物。

【0018】 術語「自由配位體」意謂不與錯合物催化劑之金屬（例如金屬原子）錯合（或鍵結）之配位體。

【0019】 如本文所用，術語「重質副產物」及「重組分」可互換使用且係指正常沸點超出氫甲醯化方法之所需產物之正常沸點至少 25°C 的副產物。已知此類物質在正常操作下經由一或多種副反應，包含例如藉由醇醛縮合或配位體降解在氫甲醯化方法中固有地形成。

【0020】 如本文所用，術語「二聚體」係指衍生自兩個醛分子之重質副產物。同樣，術語「三聚體」係指衍生自三個醛分子之重質副產物。

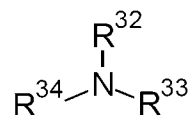
【0021】 如本文所用，術語「分離區」及「汽化器」可互換使用且係指如下分離裝置，其中產物醛在塔頂揮發、縮合及收集，而含均相催化劑之非揮發

性濃縮流出物（尾料或汽化器尾料）返回至反應器中之一或多者。分離區溫度高於反應器溫度，且可視情況在減壓下操作。在一個實施例中，汽化器之特徵在於具有不同組成之流動氣體，其有助於產物移除且視情況幫助穩定催化劑（「剝離氣體汽化器」）。

【0022】如本文所用，術語「進料比尾料」及「進料與尾料比」可互換使用且係指進入分離區的反應流體之質量相對於離開分離區底部且返回至氫甲醯化反應器的汽化器尾料之質量。「進料比尾料」指示自反應流體移除揮發物（諸如醛產物）之速率。舉例而言，「進料與尾料比」為 2 意謂，進入分離區的反應流體之重量比返回至氫甲醯化反應器的濃縮流出物之重量大兩倍。

【0023】如本文所用，術語「液體淨化流」意謂氫甲醯化方法中離開用於移除否則的話可能累積之惰性物質及非想要物質之積聚的再循環過程之液體流。

【0024】本發明之一些實施例係關於回收氫甲醯化方法中的銻之方法。此類銻回收方法尤其適用於如下氫甲醯化方法，所述氫甲醯化方法包括在反應區中在催化劑存在下製造至少一種醛，所述反應區包括 C₇ 至 C₂₂ 烯烴、氫氣及一氧化碳，其中所述催化劑包括銻及有機磷配位體。在一些實施例中，回收此氫甲醯化方法中的銻之方法包括（a）用以來自所述氫甲醯化方法的含催化劑之物料流之總重量計 2.5 至 20 重量%的具有以下結構之水溶性有機胺處理所述物料流：



其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 各自獨立地為烷基及乙氧基化物，且其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 中不超過一者為烷基；（b）在合成氣存在下將所得溶液加熱至至少 65°C 之溫度，以產生富含銻之相及上清液；及（c）移除所述上清液以回收所述富含銻

之相。在一些實施例中， R^{32} 、 R^{33} 及 R^{34} 各自為乙氧基化物。在一些實施例中，所述有機胺為三乙醇胺。在一些實施例中，所述合成氣在步驟 (b) 中在大氣壓或更高下提供。

【0025】 在一些實施例中，所述配位體為有機單亞磷酸酯。

【0026】 在一些實施例中，本發明之方法進一步包括使所述富含銻之相返回至所述反應區。在一些實施例中，將銻自富含銻之相分離。在一些實施例中，藉由在水及水不混溶性有機溶劑（例如水不混溶性的本文所描述之有機溶劑中之任一者）存在下及視情況在有機磷配位體存在下將富含銻之相酸化至小於 6 之 pH，將銻自富含銻之相分離，且使含銻之有機溶劑返回至反應區。在一些實施例中，在使富含銻之相返回至反應區之前，將有機溶劑（如本文所描述）添加至富含銻之相。在一些實施例中，用有機溶劑（如本文所描述）處理富含銻之相，且使經處理的富含銻之相返回至反應區。

【0027】 在一些實施例中，用水溶性有機胺處理的含催化劑之物料流為來自氫甲醯化方法之液體淨化流。

【0028】 在一些實施例中，至少 50 重量%的來自所述含催化劑之物料流之所述銻存在於所述富含銻之相中。

【0029】 在一些實施例中，用 2.5 至 20 重量%的水溶性有機胺處理來自步驟 (c) 之上清液，且隨後在合成氣存在下將經處理的上清液加熱至至少 65°C 之溫度，以產生第二富含銻之相及第二上清液。在一些實施例中，使第二富含銻之相返回至反應區。在一些實施例中，將銻自第二富含銻之相分離。在一些實施例中，藉由在水及水不混溶性有機溶劑（例如水不混溶性的本文所描述之有機溶劑中之任一者）存在下及視情況在有機磷配位體存在下將富含銻之相酸化至小於 6 之 pH，將銻自第二富含銻之相分離，且使含銻之有機溶劑返回至反應區。

【0030】 氫氣及一氧化碳為所述方法所需。其可自任何適合來源、包括石油裂解及精煉廠操作獲得。合成氣混合物常用作氫氣及 CO 之來源。

【0031】 如本文所用，「合成氣」（來自合成氣體 (*synthesis gas*)）係指含有變化量之 CO 及 H₂ 的氣體混合物。製造方法已為所熟知且包含例如：（1）天然氣或液體烴之蒸汽重整及部分氧化及（2）煤及/或生物質之氣化。氫氣及 CO 通常為合成氣之主要組分，但合成氣可含有二氧化碳及諸如 CH₄、N₂ 及 Ar 之惰性氣體。H₂ 與 CO 之莫耳比變化極大但一般在 1:100 至 100:1 範圍內且較佳在 1:10 與 10:1 之間。合成氣為市售的且通常用作燃料來源或用作生產其他化學品之中間物。對於大多數氫甲醯化應用，化學生產中之最佳 H₂:CO 莫耳比在 3:1 與 1:3 之間，且通常目標在約 1:2 與 2:1 之間。

【0032】 可用於本發明之氫甲醯化方法中的烯烴起始物質反應物包含含有 7 至 22、較佳 8 至 20 個碳原子之光學活性（前對掌性及對掌性）及非光學活性（非對掌性）烯系不飽和化合物。此類烯系不飽和化合物可為經取代或未經取代的、末端或內部不飽和的、直鏈、分支鏈或環狀的。可採用烯烴混合物，諸如由丙烯、丁烯、異丁烯等之寡聚獲得的烯烴混合物（諸如，如例如美國專利 4,518,809 及 4,528,403 中所揭示之所謂二聚、三聚或四聚丙烯及其類似物）。此外，此類烯烴化合物可進一步含有一或多種其他烯系不飽和基團，且若需要，可採用兩種或更多種不同烯系不飽和化合物之混合物作為起始氫甲醯化物質。舉例而言，含有四個或更多個碳原子之商業 α 烯烴可含有少量相應內烯烴及/或其相應飽和烴，且此類商業烯烴未必需要在氫甲醯化之前自其純化。可用於氫甲醯化反應的說明性烯系起始物質之混合物包含例如混合丁烯，例如二聚體及三聚體。其他此類烯系不飽和化合物及自其衍生之相應醛產物亦可含有不會過度不利地影響氫甲醯化方法或本發明之方法的一或多個基團或取代基，諸如例如美國專利 3,527,809、4,769,498 及其類似者中所述。

【0033】本發明之實施例尤其適用於藉由使含有 7 至 22、較佳 8 至 20 個碳原子之非對掌性 α -烯烴及含有 7 至 20 個碳原子之非對掌性內烯烴以及此類 α 烯烴與內烯烴之起始物質混合物氫甲醯化來製造非光學活性醛。

【0034】說明性 α 及內烯烴包含例如 1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-十九烯、1-二十烯、2-庚烯、2-辛烯、丙烯二聚體、丙烯三聚體、丙烯四聚體、2-乙基-1-己烯及其類似物，包含其混合物。

【0035】溶劑有利地用於氫甲醯化方法，以及在一些實施例中用於將銻自富含銻之相分離。可使用不會過度地干擾氫甲醯化方法之任何適合溶劑。藉助於說明，用於銻催化之氫甲醯化的適合溶劑包含揭示於例如美國專利 3,527,809、4,148,830、5,312,996 及 5,929,289 中之溶劑。適合溶劑之非限制性實例包含飽和烴（烷烴）、芳族烴、水、醚、聚醚、烷基化聚醚、醛、酮、腈、醇、酯及醛縮合產物。溶劑之特定實例包含：四乙二醇二甲醚、戊烷、環己烷、庚烷、苯、二甲苯、甲苯、乙醚、四氫呋喃、丁醛及苯甲腈。有機溶劑亦可含有達至飽和限度之溶解水。一般而言，關於非對掌性（非光學活性）醛之製造，較佳採用對應於需要製造之醛產物及/或較高沸點醛液體縮合副產物之醛化合物作為如此項技術中所常用之主要有機溶劑。若需要，亦可預先形成且相應地使用此類醛縮合副產物。可用於製造醛之說明性較佳溶劑包含酮（例如丙酮及甲基乙基酮）、酯（例如乙酸乙酯、鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯）、烴（例如甲苯）、硝基烴（例如硝基苯）、醚（例如四氫呋喃（THF））及環丁砜。在銻催化之氫甲醯化中，可較佳採用對應於需要製造之醛產物及/或較高沸點醛液體縮合副產物（例如如可在如描述於例如美國專利 4,148,830 及 4,247,486 中之氫甲醯化方法期間原位產生）之醛化合物作為主要溶劑。實際上，在吾人可在啟動連續方法時採用（若需要）任何適合溶劑時，

由於所述連續方法之性質，主要溶劑通常將最終包括醛產物及較高沸點醛液體縮合副產物（重組分）。溶劑量並不特別關鍵且僅需要足以為反應介質提供所需量之過渡金屬濃度即可。通常，以反應流體之總重量計，溶劑量在約 5 重量% 至約 95 重量% 範圍內。亦可採用兩種或更多種溶劑之混合物。

【0036】 適用於氫甲醯化方法之催化劑包括催化金屬。催化金屬可包含選自銠（Rh）、鈷（Co）、銱（Ir）、鈦（Ru）、鐵（Fe）、鎳（Ni）、鈀（Pd）、鉑（Pt）、銱（Os）及其混合物之第 8、9 及 10 族金屬，其中較佳金屬為銠、鈷、銱及鈦，更佳為銠、鈷及鈦，尤其為銠。本發明之實施例特別適用於回收銠，使得在一些實施例中，催化金屬為銠。

【0037】 此類金屬上之可用的配位位點之數目在此項技術中為熟知的。因此，可包括錯合物催化劑混合物之催化物種可包括單體、二聚體或較高核形式，其較佳以每一個金屬（例如銠）分子錯合之至少一個含有機亞磷酸酯之分子為特徵。舉例而言，鑒於氫甲醯化反應採用一氧化碳及氫氣，認為在氫甲醯化反應中採用的較佳催化劑之催化物種除有機亞磷酸酯配位體之外亦可與一氧化碳及氫氣錯合。

【0038】 催化劑以及其製備方法為此項技術中所熟知且包含揭示於上文所提及之專利中的彼等。一般而言，此類催化劑可如所述參照文獻中所述預先形成或原位形成且基本上由與有機磷配位體錯合組合之金屬組成。咸信，一氧化碳亦存在且與活性物種中之金屬錯合。活性物種亦可含有直接鍵結至金屬之氫氣。

【0039】 構成金屬-有機磷配位體錯合物及自由有機磷配位體之可容許有機磷配位體包含單有機亞磷酸酯、二有機亞磷酸酯及三有機亞磷酸酯。若需要，可在金屬-有機磷配位體錯合物催化劑及/或自由配位體中採用此類配位體之混合物且此類混合物可為相同或不同。本發明並不意欲以任何方式受可容許有機

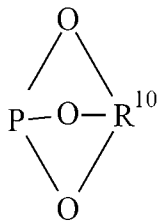
單亞磷酸酯配位體或其混合物限制。應注意，本發明之成功實務並不取決於且不基於金屬-有機單亞磷酸酯配位體錯合物物種之精確結構，所述物種可以其單核、雙核及/或較高核形式存在。實際上，精確結構為未知的。雖然並不意欲受任何理論或機理論述約束，但似乎催化物種可呈其最簡單形式，基本上由與有機磷配位體及一氧化碳及/或氫氣錯合組合之金屬組成。

【0040】 如本文所用，術語「錯合物」意謂藉由使一或多個能夠獨立存在之富電子分子或原子與一或多個各自亦能夠獨立存在之缺電子分子或原子聯合所形成的配位化合物。亦恰當地經歸類為配位體之一氧化碳亦可存在且與金屬配位。錯合物催化劑之最終組成亦可含有其他配位體，例如氫氣或滿足金屬之配位位點或核電荷之陰離子。說明性的其他配位體包含例如鹵素（Cl、Br、I）、烷基、芳基、經取代之芳基、醯基、 CF_3 、 C_2F_5 、 CN 、 $(\text{R})_2\text{PO}$ 及 $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}$ （其中各 R 為相同或不同且為經取代或未經取代之烴基，例如烷基或芳基）、乙酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、 SO_4 、 PF_4 、 PF_6 、 NO_2 、 NO_3 、 CH_3 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 、 CH_3CN 、 NH_3 、吡啶、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、單烯烴、二烯烴及三烯烴、四氫呋喃及其類似物。錯合物物種較佳不含任何可能毒化催化劑或對催化劑效能具有過度不利影響之其他有機配位體或陰離子。較佳在金屬-有機亞磷酸酯配位體錯合物催化之氫甲醯化反應中，活性催化劑不含直接鍵結至金屬之鹵素及硫，但此可能不為絕對必要的。

【0041】 可充當金屬-有機磷配位體錯合物催化劑之配位體及/或自由配位體之有機磷化合物可為非對掌性（光學非活性）或對掌性（光學活性）類型且在此項技術中為所熟知。非對掌性有機磷配位體為較佳的。

【0042】 可充當金屬-有機磷配位體錯合物催化劑之配位體之有機磷配位體中有單有機亞磷酸酯、二有機亞磷酸酯及三有機亞磷酸酯。此類有機磷配位體及/或其製備方法為此項技術中所熟知。

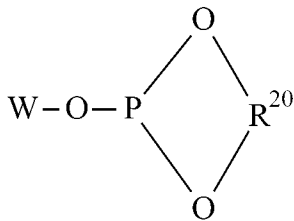
【0043】 代表性單有機亞磷酸酯可包含具有以下式之單有機亞磷酸酯：



<<I>>

其中 R^{10} 表示含有 4 至 40 個或更多個碳原子的經取代或未經取代之三價烴基，諸如三價非環狀及三價環狀基團，例如三價伸烷基，諸如衍生自 1,2,2-三羥甲基丙烷及其類似者之三價伸烷基，或三價伸環烷基，諸如衍生自 1,3,5-三羥基環己烷及其類似者之三價伸環烷基。可發現此類單有機亞磷酸酯較詳細地描述於例如 US 4,567,306 中。

【0044】 代表性二有機亞磷酸酯可包含具有下式之二有機亞磷酸酯：



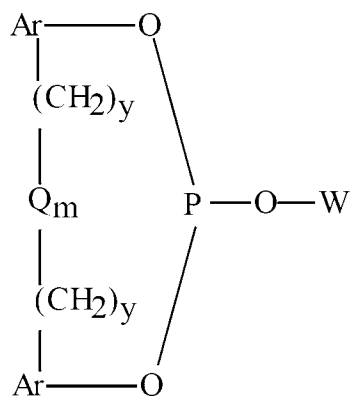
<<II>>

其中 R^{20} 表示含有 4 至 40 個或更多個碳原子的經取代或未經取代之二價烴基，且 W 表示含有 1 至 36 個或更多個碳原子的經取代或未經取代之單價烴基。

【0045】 在以上式 (II) 中由 W 表示之代表性經取代及未經取代之單價烴基包含烷基及芳基，而由 R^{20} 表示之代表性經取代及未經取代之二價烴基包含二價非環狀基團及二價芳族基團。說明性二價非環狀基團包含例如伸烷基、伸烷基-氧基-伸烷基、伸烷基-S-伸烷基、伸環烷基及伸烷基-NR²⁴-伸烷基，其中 R^{24} 為氫或經取代或未取代之單價烴基，例如具有 1 至 4 個碳原子之烷基。更佳二價非環狀基團為諸如較全面地揭示於例如美國專利 3,415,906 及 4,567,302 中之二價伸烷基及其類似基團。說明性二價芳族基團包含例如伸芳基、雙伸芳基、伸芳基-伸烷基、伸芳基-伸烷基-伸芳基、伸芳基-氧基-伸芳基、伸芳基-NR²⁴-伸芳基（其中 R^{24} 如上文所定義）、伸芳基-S-伸芳基及伸芳基-S-伸烷基及其類似基

團。更佳地， R^{20} 為二價芳族基團，諸如較全面地揭示於例如美國專利 4,599,206、4,717,775 及 4,835,299 以及 PCT 公開案 WO2016087301 中，及其類似物。

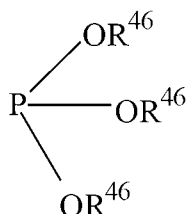
【0046】更佳類別之二有機亞磷酸酯的代表為具有下式之二有機亞磷酸酯：



<<III>>

其中 W 如上文所定義，各 Ar 為相同或不同且表示經取代或未經取代之芳基，各 y 為相同或不同且值為 0 或 1， Q 表示選自 $-\text{C}(\text{R}^{35})_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{36}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^{37})_2$ 及 $-\text{CO}-$ 之二價橋基，其中各 R^{35} 為相同或不同且表示氫、具有 1 至 12 個碳原子之烷基、苯基、甲苯基及茴香基， R^{36} 如上文所定義，各 R^{37} 為相同或不同且表示氫或甲基，且 m 值為 0 或 1。此類二有機亞磷酸酯較詳細地描述於例如美國專利 4,599,206、4,717,775 及 4,835,299 以及 PCT 公開案 WO2016087301 中。

【0047】代表性三有機亞磷酸酯可包含具有下式之三有機亞磷酸酯：



<<IV>>

其中各 R^{46} 為相同或不同且為經取代或未取代之單價烷基，例如可含有 1 至 24 個碳原子之烷基、環烷基、芳基、烷芳基及芳烷基。說明性三有機亞磷酸酯包含例如亞磷酸三烷酯、亞磷酸二烷基芳酯、亞磷酸烷基二芳酯、亞磷酸三

芳酯及其類似者，諸如亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸丁基二乙酯、亞磷酸三-正丙酯、亞磷酸三-正丁酯、亞磷酸三-2-乙基己酯、亞磷酸三-正辛酯、亞磷酸三-正十二烷酯、亞磷酸二甲基苯酯、亞磷酸二乙基苯酯、亞磷酸甲基二苯酯、亞磷酸乙基二苯酯、亞磷酸三苯酯、亞磷酸三萘酯、雙(3,6,8-三-第三丁基-2-萘基)甲基亞磷酸酯、雙(3,6,8-三-第三丁基-2-萘基)環己基亞磷酸酯、參(3,6-二-第三丁基-2-萘基)亞磷酸酯、雙(3,6,8-三-第三丁基-2-萘基)(4-聯苯基)亞磷酸酯、雙(3,6,8-三-第三丁基-2-萘基)苯基亞磷酸酯、雙(3,6,8-三-第三丁基-2-萘基)(4-苯甲醯基苯基)亞磷酸酯、雙(3,6,8-三-第三丁基-2-萘基)(4-磺醯基苯基)亞磷酸酯及其類似者。最佳三有機亞磷酸酯為參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯。此類三有機亞磷酸酯較詳細地描述於例如美國專利 3,527,809 及 4,717,775 以及美國公開案第 US20150336093 號中。

【0048】 若需要，可在任何時間且以任何適合方式將補充或額外有機磷配位體供應至氫甲醯化方法之反應介質，例如以維持反應介質中之自由配位體之預定含量。

【0049】 使用水性緩衝溶液防止及/或減少有機亞磷酸酯配位體之水解降解及金屬-有機亞磷酸酯配位體錯合物之失活揭示於 US 5,741,942 中。US 5,741,944 中使用之水性緩衝液通常為弱酸或鹼之鹽，但通常為弱酸之第 1 或 2 族金屬 (Na、K、Ca 等) 鹽。在使用胺之一些情況下，當其中和且自反應流體移除至少一些量之磷酸性化合物時，其產生離子鹽，諸如銨鹽。可用於本發明之水性緩衝溶液可包括含有含氧酸之鹽的任何適合緩衝混合物，其在混合物中之性質及比例使得其水溶液之 pH 可在 3 至 9、較佳 4 至 8 且更佳 4.5 至 7.5 範圍內。在此情形下，適合緩衝系統可包含選自由磷酸根、碳酸根、檸檬酸根、順丁烯二酸根、反丁烯二酸根及硼酸根化合物組成之群的陰離子與選自由銨及鹼金屬 (例如鈉、鉀及其類似物) 組成之群的陽離子之混合物。此類緩衝系統及/

或其製備方法為此項技術中所熟知。較佳的為，在引入回至反應系統中之前尤其在具有回收之銻的物料流中使用緩衝液萃取器移除酸或其他雜質。

【0050】 氫甲醯化產物可為不對稱、非不對稱的或其組合，其中較佳產物為非不對稱的。所述方法可以任何分批、連續或半連續方式進行且可涉及所需的任何催化劑液體及/或氣體再循環操作。

【0051】 再循環程序一般涉及自氫甲醯化反應器（亦即反應區）連續或間歇地抽取一部分含有催化劑及醛產物之液體反應介質，且藉由使用諸如美國專利 5,430,194 及 US 5,681,473 中所揭示之複合膜或藉由在一或多個階段在常壓、減壓或高壓下按需要在單獨的蒸餾區中將其蒸餾（亦即汽化分離）之較習知及較佳方法自其中回收醛產物，非揮發之含有金屬催化劑的殘餘物如例如美國專利 5,288,918 中所揭示再循環至反應區中。揮發物質之縮合及其分離及進一步回收（例如藉由進一步蒸餾）可以任何習知方式進行，若需要，粗醛產物可經傳遞用於進一步純化及異構體分離，且任何回收之反應物（例如烯烴起始物質及合成氣）可以任何所需方式再循環至氫甲醯化區（反應器）中。此類膜分離的回收之含有金屬催化劑之萃餘物或此類汽化分離的回收之非揮發之含有金屬催化劑的殘餘物可以任何所需習知方式再循環至氫甲醯化區（反應器）中。

【0052】 在一個實施例中，可用於本文中之氫甲醯化反應流體包含衍生自任何相應氫甲醯化方法的、含有有機胺及至少一定量之四種不同主要成分或組分（亦即醛產物、金屬-有機磷配位體錯合物催化劑、自由有機磷配位體以及所述催化劑及所述自由配位體之有機增溶劑）之任何流體，所述成分對應於可衍生出氫甲醯化反應混合物起始物質之氫甲醯化方法所使用及/或產生之成分。可用於本文中之氫甲醯化反應混合物組合物可且通常將含有少量其他成分，諸如在氫甲醯化方法中有意使用或在所述方法期間原位形成之成分。亦可存在的此類成分之實例包含未反應之烯烴起始物質、一氧化碳及氫氣及原位形成類型之

產物，諸如飽和烴及/或對應於烯烴起始物質的未反應之異構化烯烴、配位體降解化合物及高沸點液體醛縮合副產物以及其他惰性共溶劑類型物質或烴類添加劑（若使用）。

【0053】 由本發明涵蓋之氫甲醯化方法的反應條件可包含迄今為止用於產生光學活性及/或非光學活性醛的任何適合之氫甲醯化條件。舉例而言，氫甲醯化方法之氫氣、一氧化碳及烯烴起始化合物的總氣壓可在 1 至 69,000 kPa 範圍內。然而，一般而言，所述方法較佳在小於 14,000 kPa 且更佳小於 3,400 kPa 之氫氣、一氧化碳及烯烴起始化合物的總氣壓下操作。最小總壓主要受獲得所需反應速率所需之反應物的量限制。更特定言之，本發明之氫甲醯化方法的一氧化碳分壓較佳為 1 至 6,900 kPa，且更佳為 21 至 5,500 kPa，而氫氣分壓較佳為 34 至 3,400 kPa，且更佳為 69 至 2,100 kPa。一般而言，反應區中的氣態氫氣與一氧化碳之 $H_2:CO$ 莫耳比可在 1:10 至 100:1 或更大範圍內，更佳的氫氣與一氧化碳莫耳比為 1:10 至 10:1。

【0054】 一般而言，氫甲醯化方法可在任何可操作之反應溫度下進行。氫甲醯化方法宜在 $-25^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$ 之反應溫度下進行。一般而言， $50^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 之氫甲醯化反應溫度對於所有類型之烯系起始物質而言均為較佳的。應理解，當需要非光學活性之醛產物時，採用非對掌性型烯烴起始物質及有機磷配位體，且當需要光學活性之醛產物時，採用前對掌性或對掌性型烯烴起始物質及有機磷配位體。所用氫甲醯化反應條件將由所需醛產物之類型支配。

【0055】 本發明之氫甲醯化方法可使用一或多個適合反應器，諸如固定床反應器、流化床反應器、管式反應器、文氏反應器（venturi reactor）、氣泡柱反應器、連續攪拌槽反應器（CSTR）或漿料反應器進行。反應器之最佳大小及形狀將視所用反應器之類型而定。一般而言，對於流化床反應器而言，較小的球形催化劑粒子因容易流化而為較佳的。在固定床反應器情況下，較大的催化劑

粒子為較佳的，使得反應器內之背壓保持相當低。如下文進一步論述，氫甲醯化方法可包括一個多個反應區、一或多個分離區及一或多個緩衝液處理區。本發明中所用之反應區可為單一容器或可包括兩個或更多個離散容器。本發明中所用之分離區可為單一容器或可包括兩個或更多個離散容器。本發明中所用之緩衝液處理區可為單一容器或可包括兩個或更多個離散容器。本文所用之反應區及分離區可存在於同一容器中或不同容器中。舉例而言，反應性分離技術（諸如反應性蒸餾、反應性膜分離及其類似技術）可在反應區中進行。

【0056】 本發明之氫甲醯化方法可以分批或連續方式進行，且若需要，則將未消耗之起始物質再循環。氫甲醯化反應可在單一反應區中或在串聯或並聯之複數個反應區中進行，或其可在細長管狀區或一系列此類反應區中分批或連續進行。所用構造物質應實質上在反應期間對起始物質而言為惰性的且設備之製造應能夠耐受各反應溫度及壓力。用於在反應過程期間引入分批或連續引入反應區中之起始物質或成分及/或調節所述起始物質或成分之量的手段可適宜地用於所述方法中，以尤其維持起始物質之所需莫耳比。反應步驟可藉由將一種起始物質逐漸添加至其他起始物質中來實現。此外，反應步驟可藉由聯合添加起始物質來組合。起始物質可添加至串聯之各反應區或所有反應區中。當不需要或不可獲得完全轉化時，起始物質可例如藉由蒸餾自產物分離，且起始物質隨後再循環回至反應區中。

【0057】 氫甲醯化方法可在具有玻璃內襯之不鏽鋼或類似類型之反應設備中進行。反應區可配有一或多個內部及/或外部熱交換器以便控制不恰當的溫度波動或防止任何可能的「失控」反應溫度。

【0058】 本發明之氫甲醯化方法可在一或多個步驟或階段中進行。反應步驟或階段之準確數目將由資金成本與達成高催化劑選擇性、活性、壽命及易操作性之間的最佳綜合考慮以及相關起始物質的內在反應性及起始物質及所需反

應產物對反應條件之穩定性決定。

【0059】 在一實施例中，氫甲醯化可在多級反應器中進行，諸如例如美國專利 5,728,893 中所述。此類多級反應器可設計有內部物理阻擋體，每個容器形成多於一個理論反應階段。實際上，其類似於在單一連續攪拌槽反應器容器內部具有多個反應器。單一容器內之多個反應性階段為一種使用反應器容器體積的具成本效益之方式。其顯著減少以其他方式達成相同結果所需的容器之數目。較少容器會減少單獨容器及攪拌器之所需總資金及維護問題。

【0060】 如上文所指示，一般較佳以連續方式進行本發明之氫甲醯化方法。一般而言，連續氫甲醯化方法在此項技術中為熟知的且可涉及：(a) 在包括溶劑、金屬-有機磷配位體錯合物催化劑及自由有機磷配位體之液體均質反應混合物中用一氧化碳及氫氣使烯系起始物質氫甲醯化；(b) 維持有利於烯系起始物質之氫甲醯化的反應溫度及壓力條件；(c) 當彼等反應物用盡時供應補充量之烯系起始物質、一氧化碳及氫氣至反應介質中；及(d) 以任何所需方式回收所需醛氫甲醯化產物。連續法可以單程模式進行，亦即其中包括未反應之烯系起始物質及汽化醛產物之蒸汽混合物自回收醛產物之液體反應混合物中移除且供應補充烯系起始物質、一氧化碳及氫氣至液體反應介質中用於下一單程通過而不使未反應之烯系起始物質再循環。此類類型之再循環程序在此項技術中為熟知的且可涉及諸如揭示於例如美國專利 4,148,830 中的與所需醛反應產物分離之金屬-有機磷錯合物催化劑流體之液體再循環或諸如揭示於例如美國專利 4,247,486 中的氣體再循環程序以及(若需要)液體及氣體再循環程序兩者之組合。本發明之最佳氫甲醯化方法包括連續液體催化劑再循環過程。適合之液體催化劑再循環程序揭示於例如美國專利 4,668,651、4,774,361、5,102,505 及 5,110,990 中。

【0061】 在本發明之一實施例中，可藉由任何適合方法使醛產物混合物與

第18頁，共 30 頁(發明說明書)

產生醛混合物之粗反應混合物的其他組分分離。適合分離方法包含例如溶劑萃取、結晶、蒸餾、汽化、刮膜蒸發、降膜蒸發、相分離、過濾及其類似方法或其任何組合。可能需要在醛產物形成時經由使用如 WO 88/08835 中所述之捕獲劑自粗反應混合物中將其移出。一種用於使醛混合物與粗反應混合物之其他組分分離的方法係藉由膜分離。此類膜分離可如美國專利 5,430,194 及 5,681,473 中所闡述來達成。

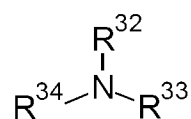
【0062】 如上文所指示，在本發明之方法結束時（或期間），可自用於本發明之方法的反應混合物中回收所需醛。舉例而言，可使用美國專利 4,148,830 及 4,247,486 中所揭示之回收技術。舉例而言，在連續液體催化劑再循環過程中，自反應區移出之部分液體反應混合物（含有醛產物、催化劑等）（亦即反應流體）可傳遞至分離區（例如汽化器/分離器），其中所需醛產物可在一或多個階段在常壓、減壓或高壓下與液體反應流體經由蒸餾分離、縮合且收集於產物接收器中，且若需要進一步加以純化。剩餘非揮發之含催化劑的液體反應混合物（當使用汽化器時通常稱為「汽化器尾料」）可隨後再循環回至反應器，因為若需要，任何其他揮發性物質（例如未反應之烯烴）連同任何氫氣及一氧化碳一起可在其例如藉由以任何習知方式蒸餾與縮合的醛產物分離之後溶解於液體反應物中。一般而言，較佳使所需醛與含有催化劑之反應混合物在減壓下且在低溫下分離以便避免有機磷配位體及反應產物之可能降解。當亦採用 α -單烯烴反應物時，其醛衍生物亦可藉由以上方法分離。

【0063】 更具體而言，自含有金屬-有機磷錯合物催化劑之反應流體蒸餾及分離所需醛產物可在任何適合之所需溫度下進行。一般而言，此類蒸餾較佳在相對低之溫度（諸如低於 150°C）下且更佳在 50°C 至 140°C 範圍內之溫度下發生。亦通常較佳地，此類醛蒸餾在涉及低沸點醛（例如 C₄ 至 C₆）時在減壓，例如實質上比氫甲醯化期間所用之總氣壓低的總氣壓下進行，或當涉及高沸點醛（例

如 C₇ 或更高) 時, 在真空下進行。舉例而言, 慣例為使自氫甲醯化反應器中移出之液體反應產物介質經受減壓, 以便使絕大部分之溶解於液體介質中且現含有與反應介質中所存在相比低得多的合成氣濃度之未反應氣體揮發至使所需醛產物發生蒸餾之蒸餾區 (例如汽化器/分離器) 中。一般而言, 在真空壓力直至 340 kPa 總氣壓範圍內之蒸餾壓力應足夠用於大部分目的。

【0064】 本發明集中於自氫甲醯化方法內之物料流回收銖。本發明之一些實施例尤其適用於在產物 (醛) / 催化劑分離區之後自濃縮催化劑流移出銖。舉例而言, 當使用汽化器分離醛產物時, 本發明之一些實施例可用於自汽化器尾料移出銖, 所述汽化器尾料為濃縮催化劑流。

【0065】 根據本發明之實施例, 用具有以下結構之水溶性有機胺處理含催化劑之物料流:



其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 各自獨立地為烷基及乙氧基化物, 且其中 R³²、R³³ 及 R³⁴ 中不超過一者為烷基。在一些實施例中, 至 R³²、R³³ 及 R³⁴ 之一為烷基的程度, 烷基為甲基或乙基。出於本發明之目的, 「乙氧基化物」為 (-CH₂-CH₂-O)_nH 部分, 其中 n 等於 1 或 2。用於本發明之實施例的特別理想之水溶性有機胺為三乙醇胺。

【0066】 有利地, 水溶性有機胺具有以下兩種特性: 1) 其呈弱鹼性以便避免反應區中之重組分形成; 及 2) 其為水溶性的以避免在反應流體中積聚。水溶性有機胺之鹼度 (alkalinity) 或鹼度 (basicity) 一般以共軛酸之 pKa 形式報導, 其在萃取區之溫度下有利地為 5 至 11。在一些實施例中, pKa 為 6.0 至 9.5, 且在一些特別理想的實施例中, pKa 為 6.5 至 9.0。藉由在高溫下加熱產物醛與有機胺, 可測試有機胺之候選物的重組分形成。可接受之有機胺將在氫甲醯化

溫度下展現每天每公升測試溶液小於 1 公克之重組分形成。重組分形成之量可藉由氣相或液相層析法容易地測定，如熟習此項技術者已知。最低水溶解度為在 25°C 下至少 5% 可溶於水，且較佳在 25°C 及更高溫度下可與水混溶。

【0067】 當在合成氣下加熱時，水溶性有機胺之用量足以產生單獨相。可使用有機胺之混合物。在一些實施例中，水溶性有機胺以按含催化劑之物料流之總重量計提供 2.5 至 20 重量% 的有機胺於含催化劑之物料流中之量使用。在一些實施例中，水溶性有機胺以按含催化劑之物料流之總重量計提供 2.5 至 10 重量% 的有機胺於含催化劑之物料流中之量使用。在一些實施例中，水溶性有機胺以按含催化劑之物料流之總重量計提供 2.5 至 5 重量% 的有機胺於含催化劑之物料流中之量使用。有機胺於反應區中之反應流體中的濃度可藉由熟習此項技術者熟知的習知技術量測，所述技術包含例如氣相層析法及液相層析法。

【0068】 在合成氣下將具有水溶性有機胺的含催化劑之物料流加熱至至少 65°C 之溫度。在一些實施例中，在合成氣下將具有水溶性有機胺的含催化劑之物料流加熱至至少 70°C、或至至少 75°C、或至至少 80°C、或至至少 85°C、或至至少 90°C 之溫度。一般而言，應將具有水溶性有機胺的含催化劑之物料流加熱至不超過產物醛之沸點的溫度。在一些實施例中，合成氣壓力為一個大氣壓或更高。在一些實施例中，合成氣壓力為或約為一個大氣壓。藉由在合成氣下加熱含催化劑之物料流，獲得單獨的底部相，其一般為有色黏性物質，含有最初在含催化劑之物料流中的大部分銻。將頂部有機相或上清液移出且可視情況在別處諸如藉由刮膜蒸發器（WFE）或其他手段加工以回收產物醛或藉由其他技術加工以回收任何其他殘餘銻。在一些實施例中，可再次將上清液用 2.5 至 20 重量% 的水溶性有機胺處理，且隨後在合成氣存在下加熱至至少 65°C 之溫度以產生第二富含銻之相及第二上清液。在此類實施例中，可使第二富含銻之相類似於第一富含銻之相返回至反應區，如下文所論述。在一些其他實施例中，

可在使第二富含銻之相返回至反應區之前，將有機溶劑添加至第二富含銻之相。

【0069】 隨後可藉由用如上文所描述之適合有機溶劑、較佳產物醛（其較佳亦含有額外有機磷配位體）萃取，使含於底部層中之銻返回至反應區。或者，可在水及水不混溶性有機溶劑（例如產物醛）存在下且較佳含有額外配位體下將富含銻之底部層酸化（較佳至小於 6 且最佳小於 3 之 pH），且隨後可使含銻之有機溶劑返回至反應區。

【0070】 可在自富含銻之層分離銻期間添加的額外配位體可與獲得催化劑溶液之氫甲醯化反應系統相同或不同，但其不應為所得銻錯合物將送達的催化劑系統之抑制劑。額外配位體之量並不重要，但每莫耳銻原子應有至少 5、較佳大於 10 且最佳大於 20 莫耳配位體。

【0071】 如本文所描述之殘餘水溶性有機胺可存在於返回至所述方法之物料流中，且視情況可藉由水性萃取器移除，所述萃取器可已經就位以控制系統酸度，如美國專利 5,741,942 及 US 5,741,944 中所描述。或者，可進行催化劑流體或其部分之分批或定期水洗以移除水溶性有機胺及其他極性污染物。在一些實施例中，在將經處理之物料流引入回反應系統中之前，將其用水或水性緩衝液洗滌。

【0072】 因此，說明性非光學活性醛產物包含例如辛醛、2-甲基 1-庚醛、壬醛、2-甲基-1-辛醛、2-乙基 1-庚醛、3-丙基 1-己醛、癸醛、己二醛、2-甲基戊二醛、2-甲基己二醛、3-甲基己二醛、2-甲基-1-壬醛、十一醛、2-甲基 1-癸醛、十二醛、2-甲基 1-十一醛、十三醛、2-甲基 1-十三醛、2-乙基、1-十二醛、3-丙基-1-十一醛、十五醛、2-甲基-1-十四醛、十六醛、2-甲基-1-十五醛、十七醛、2-甲基-1-十六醛、十八醛、2-甲基-1-十七醛、十九醛、2-甲基-1-十八醛、2-乙基 1-十七醛、3-丙基-1-十六醛及其類似物。

【0073】 現將在以下實例中較詳細描述本發明之一些實施例。

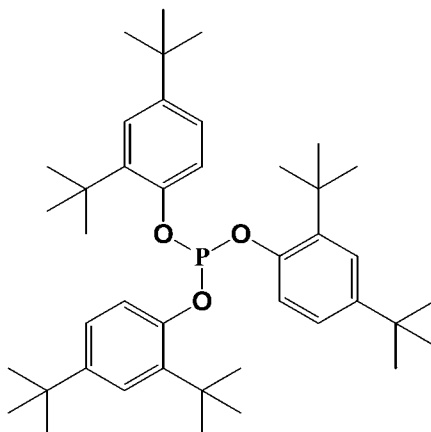
第22頁，共 30 頁(發明說明書)

實例

【0074】 除非另外指示，否則以下實例中之所有份數及百分比均按重量計。除非另外指示，否則壓力以絕對壓力形式給出。除非另外指出，否則混合 C₄、C₅ 及 C₉ 醛係自使混合辛烯氫甲醯化之方法獲得，且在使用之前蒸餾。2-乙基己醛係購自 TCI America 且不經進一步純化即使用。

【0075】 藉由原子吸收 (AA) 使用空氣/乙炔火焰測定銻濃度。已發現，此技術將無法可靠地定量聚集銻；因此，此方法可用於指示「銻損失」(例如，不可偵測之銻聚集或以其他方式不再在溶液中)。顏色變化(自無色或淺黃色溶液開始)，諸如變暗或形成黑色膜或固體亦指示銻催化劑降解。

【0076】 配位體 A 為參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯：



配位體 A

【0077】 在以下實例中，使用含催化劑之溶液(催化劑溶液 A)。催化劑溶液 A 為異壬醛衍生之氫甲醯化催化劑溶液，含有 172 ppmw 的銻、2.1 重量% 的配位體 A、19 重量% 重組分及 11 重量% C₈ 烯烴，其餘為異壬醛。

【0078】 發明實例 1：將 18.0 g 催化劑溶液 A 與 1.2 g 三乙醇胺 (triethanolamine; TEA) 混合，且將所得溶液 (6.3 重量% TEA) 在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘。接著將經合成氣處理之催化劑溶液在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，深棕色混合物與本體催化劑溶液相分離。使相分離

之催化劑溶液冷卻且沈降 10 分鐘，且自上清液抽出樣品用於 Rh 原子吸收分析。上清液銻濃度自 162 ppmw 銻降低至 76 ppmw，表明 54%的可溶銻已捕捉於相分離之混合物中。

【0079】 發明實例 2：將 18.0 g 催化劑溶液 A 與 1.2 g TEA 混合，且將所得溶液（6.3 重量% TEA）在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘。接著將經合成氣處理之催化劑溶液在 70°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，深棕色混合物與本體催化劑溶液相分離。使相分離之催化劑溶液冷卻且沈降 10 分鐘，且自上清液抽出樣品用於 Rh 原子吸收分析。上清液銻濃度自 162 ppmw 銻降低至 84 ppmw，表明 48%的可溶銻已捕捉於相分離之混合物中。

【0080】 比較實驗 A：將 18.0 g 催化劑溶液 A 與 1.2 g TEA 混合，且將所得溶液（6.3 重量% TEA）在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘。接著將經合成氣處理之催化劑溶液在 50°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，未觀測到相分離。在 50°C 下 24 小時之後，儘管少量棕色沈澱物已收集於玻璃瓶之側面上，但未出現深棕色混合物之相分離。

【0081】 比較實驗 B：將 18.0 g 催化劑溶液 A 與 1.2 g TEA 混合，且在 90 °C 下攪拌所得溶液（6.3 重量% TEA）20 小時。在熱處理之前無合成氣處理。在此時間期間，催化劑溶液未改變顏色且未觀測到相分離。

【0082】 比較實驗 C：將 18.0 g 催化劑溶液 A 與 1.2 g 三異丙醇胺混合，且將所得溶液（6.3 重量%三異丙醇胺）在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘。接著將經合成氣處理之催化劑溶液在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，催化劑溶液呈棕色，但未觀測到相分離。

【0083】 比較實驗 D：將 18.0 g 催化劑溶液 A 與 1.2 g 三乙胺混合，且將所得溶液（6.3 重量%三乙胺）在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘。接著將經合成氣處理之催化劑溶液在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，催化

劑溶液呈棕色，但未觀測到相分離。

【0084】比較實驗 E:將 18.0 g 催化劑溶液 A 與 1.2 g PRIMENE™ TOA(第三辛胺)混合，且將所得溶液(6.3 重量% PRIMENE™ TOA)在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘。接著將經合成氣處理之催化劑溶液在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，催化劑溶液未改變顏色且未觀測到相分離。

【0085】發明實例 1-2 及比較實驗 A-E 之結果概述於表 1 中。

表 1

	催化劑溶液	合成氣預處理 (Y 或 N)	溫度 (°C)	胺 (重量%)	富含 Rh 之相的相分離 (Y 或 N)
發明實例 1	A	Y	90	三乙醇胺 (6.3)	Y
發明實例 2	A	Y	70	三乙醇胺 (6.3)	Y
比較實驗 A	A	Y	50	三乙醇胺 (6.3)	N
比較實驗 B	A	N	90	三乙醇胺 (6.3)	N
比較實驗 C	A	Y	90	三異丙醇胺 (6.3)	N
比較實驗 D	A	Y	90	三乙胺 (6.3)	N
比較實驗 E	A	Y	90	第三辛胺 (6.3)	N

【0086】如表 1 中所示，合成氣及三乙醇胺 (6.2 重量%) 處理誘導富含銻之相與由配位體 A 改質的異王醛衍生之氫甲醯化催化劑相分離。在 ≥70°C 之溫度下加熱催化劑溶液足以在 3 小時內誘導相分離，而在 50°C 下加熱在 24 小時之後為無效的。

【0087】發明實例 3: 製備 19.5 g 合成異王醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%異王醛/重組分 (97 重量%異王醛、3 重量%異王醛重組分)、271 ppmw 的銻、1.5 重量%配位體 A 及 6.2 重量%三乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，深棕色混合物與本體催化劑溶液相分離。上清液銻濃度自 271 ppmw 銻降低至 76 ppmw，表明 72%的可溶銻已捕捉於相分離之混合物中。

【0088】發明實例 4: 製備 19.5 g 合成 2-乙基己醛衍生之含氫甲醯化催化

劑的溶液，且其含有 92 重量% 2-乙基己醛、237 ppmw 銻、1.5 重量%配位體 A 及 6.2 重量%三乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，深棕色混合物與本體催化劑溶液相分離。上清液銻濃度自 237 ppmw 銻降低至 70 ppmw，表明 71%的可溶銻已捕捉於相分離之混合物中。

【0089】發明實例 5：製備 19.5 g 合成異王醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%異王醛/重組分（97 重量%異王醛、3 重量%異王醛重組分）、252 ppmw 的銻、1.5 重量%配位體 A 及 6.2 重量%甲基二乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，深棕色混合物與本體催化劑溶液相分離。上清液銻濃度自 252 ppmw 銻降低至 187 ppmw，表明 26%的可溶銻已捕捉於相分離之混合物中。

【0090】發明實例 6：製備 19.6 g 合成異王醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%異王醛/重組分（97 重量%異王醛、3 重量%異王醛重組分）、277 ppmw 的銻、1.5 重量%配位體 A、6.2 重量%甲基二乙醇胺及 0.5 重量%去離子水。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，深棕色混合物與本體催化劑溶液相分離。上清液銻濃度自 277 ppmw 銻降低至 193 ppmw，表明 30%的可溶銻已捕捉於相分離之混合物中。

【0091】比較實例 F：製備 19.5 g 合成異王醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%異王醛/重組分（97 重量%異王醛、3 重量%異王醛重組分）、268 ppmw 的銻、1.5 重量%配位體 A 及 6.2 重量%三異丙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，未觀測到富含銻之相的相分離。

【0092】比較實例 G：製備 19.6 g 合成異壬醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%異壬醛/重組分（97 重量%異壬醛、3 重量%異壬醛重組分）、271 ppmw 的銻、1.5 重量%配位體 A、6.2 重量%三異丙醇胺及 0.5 重量%去離子水。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，未觀測到富含銻之相的相分離。

【0093】比較實例 H：製備 19.5 g 丁醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%丁醛/重組分（41 重量%丁醛、59 重量%重組分）、85 ppmw Rh 及 1.5 重量%配位體 A 及 6.2 重量%三乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，未觀測到富含銻之相的相分離。

【0094】比較實例 I：製備 19.6 g 戊醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%戊醛/重組分（97 重量%戊醛、3 重量%重組分）、160 ppmw 銻、2.0 重量%配位體 A 及 6.1 重量%三乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，未觀測到富含銻之相的相分離。

【0095】發明實例 3-6 及比較實例 F-I 之結果概述於表 2 中。

表 2

	催化劑溶液	醛重組分濃度 (重量%)	胺 (重量%)	富含 Rh 之相的相分離 (Y 或 N)
發明實例 3	C9	3	三乙醇胺 (6.2)	Y
發明實例 4	C8	0	三乙醇胺 (6.2)	Y
發明實例 5	C9	3	甲基二乙醇胺 (6.2)	Y
發明實例 6	C9	3	甲基二乙醇胺 (6.2) *	Y
比較實例 F	C9	3	三異丙醇胺 (6.2)	N
比較實例 G	C9	3	三異丙醇胺 (6.2) *	N
比較實例 H	C4	59	三乙醇胺 (6.2)	N
比較實例 I	C5	3	三乙醇胺 (6.2)	N

* 0.5 重量%水與胺一起添加。

【0096】如表 2 中所示，合成氣及三乙醇胺處理僅有效誘導富含銻之相與

C8 及 C9 醛衍生之氫甲醯化催化劑溶液的相分離。此外，在存在或不存在 0.5 重量%去離子水下，三異丙醇胺為無效的。

【0097】發明實例 7：製備 19.5 g 合成異壬醛衍生之含氫甲醯化催化劑的溶液，且其含有 92 重量%異壬醛/重組分（97 重量%異壬醛、3 重量%異壬醛重組分）、262 ppmw 銻、1.5 重量%亞磷酸三苯酯及 6.2 重量%三乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，深棕色混合物與本體催化劑溶液相分離。上清液銻濃度自 262 ppmw 銻降低至 24 ppmw，表明 91%的可溶銻已捕捉於相分離之混合物中。

【0098】比較實例 J：製備 19.5 g 合成異壬醛衍生之氫甲醯化催化劑，且其含有 92 重量%異壬醛/重組分（77 重量%異壬醛、20 重量%辛烯、3 重量%異壬醛重組分）、160 ppmw 銻、0.38 重量% 6,6'-[[3,3',5,5'-肆(1,1-二甲基乙基)-[1,1'-聯苯]-2,2'-二基]雙(氧基)]雙二苯并[d,f][1,3,2]-二氧雜磷雜庚因(「配位體 B」)及 6.2 重量%三乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，未觀測到深棕色富含銻之相的相分離。

【0099】比較實例 K：製備 21.0 合成異壬醛衍生之氫甲醯化催化劑，且其含有 86 重量%醛/重組分（97 重量%異壬醛、3 重量%異壬醛重組分）、219 ppmw 銻、8.6 重量%三苯基磷及 5.7 重量%三乙醇胺。將此催化劑溶液在環境溫度及壓力下用 1:1 H₂:CO 噴射 2 分鐘，且隨後在 90°C 下攪拌 3 小時。在此時間期間，未觀測到深棕色富含銻之相的相分離。

【0100】發明實例 7 及比較實例 J-K 之結果概述於表 3 中。

表 3

	催化劑溶液	有機磷配位體 (重量%)	胺 (重量%)	富含 Rh 之相的相分離 (Y 或 N)
發明實例 7	C9	亞磷酸三苯酯 (1.5)	三乙醇胺 (6.2)	Y

比較實例 J	C9	配位體 B (0.38)	三乙醇胺 (6.2)	N
比較實例 K	C9	三苯基膦 (8.6)	三乙醇胺 (5.7)	N

【0101】如表 3 中所示，合成氣及三乙醇胺處理對於亞磷酸三苯酯有效，但對於配位體 B 或三苯基膦無效。

氫甲醯化方法之通用程序

【0102】在填充有 N₂ 之淨化箱中製備下文在發明實例中提及的含催化劑之溶液，且將其經由真空轉移至 100 mL Parr 微型反應器中。隨後將含催化劑之溶液在 1:1:1 氣體（等份丙烯:一氧化碳:氫氣）下在攪拌（500 rpm）下預加熱至 70°C 後維持 30 分鐘。在此時間期間用布魯克斯（Brooks）5866 型流量計建立約 50 psig 1:1:1 氣體之壓力，且在 30 分鐘催化劑活化時間段之後，將反應器壓力增加至 140 psig。將壓力保持恆定持續 1-2 小時之運作時間，且用布魯克斯 0151E 累加器量測總氣體吸收。由總氣體吸收計算氫甲醯化速率（mol/L•hr）。

發明實例 6（使用回收銻之分批氫甲醯化測試）：

【0103】將來自發明實例 1 之上清液自相分離之混合物移除，且將深棕色富含銻之相用 15.0 mL 去離子水、隨後 20 mL 90/10 混合 C₉ 醛/C₈ 烯烴處理。將雙相溶液在環境溫度下混合，且添加固體亞磷酸直至水相之 pH 為 < 2.0。將所得酸化之雙相溶液在環境溫度下混合，且將有機相收集、用配位體 A（0.08 g）處理、且根據上文所描述之通用程序測試其氫甲醯化活性。

發明實例 7（使用回收銻之分批氫甲醯化測試）：

【0104】將來自發明實例 3 之上清液自相分離之混合物移除，且將深棕色富含銻之相依序用 1.0 mL 去離子水及 19.0 mL 四氫呋喃處理；隨後，添加配位體 A（0.3 g），且將所得溶液混合且根據上文所描述之通用程序測試其氫甲醯化活性。

【0105】發明實例 6 及 7 之結果概述於表 4 中。

表 4

	回收程序	平均丙烯氫甲醯化速率 (mol/L•hr)
發明實例 6	酸化、有機萃取	1.42
發明實例 7	水性 THF 萃取	0.49

【0106】如表 4 中所示，兩種自富含銻之相回收活性銻的程序均產生活性氫甲醯化催化劑。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種自包括在反應區中在催化劑存在下製造至少一種醛的氫甲醯化方法回收銻之方法，所述反應區包括 C₇ 至 C₂₂ 烯烴、氫氣及一氧化碳，其中所述催化劑包括銻及有機磷配位體，其中所述有機磷配位體為有機單亞磷酸酯，其中所述回收銻之方法包括：

(a) 用以來自所述氫甲醯化方法的含催化劑之物料流之總重量計 2.5 至 20 重量%的三乙醇胺及/或甲基二乙醇胺處理所述物料流；

(b) 在合成氣存在下將所得溶液加熱至至少 65°C 之溫度，以產生富含銻之相及上清液；及

(c) 移除所述上清液以回收所述富含銻之相。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其進一步包括使所述富含銻之相返回至所述反應區。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其進一步包括用有機溶劑處理所述富含銻之相，及使所述經處理的富含銻之相返回至所述反應區。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其進一步包括藉由在水及水不混溶性有機溶劑存在下將所述富含銻之相酸化至小於 6 之 pH，將所述銻自所述富含銻之相分離，及使所述富含銻之相返回至所述反應區。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述合成氣在步驟 (b) 中在大氣壓或更高下提供。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中至少 50 重量%的來自所述含催化劑之物料流之所述銻存在於所述富含銻之相中。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其進一步包括：

(d) 用 2.5 至 20 重量%的所述三乙醇胺及/或甲基二乙醇胺處理所述來自步

驟 (c) 之上清液；及

(e) 在合成氣存在下將所述經處理的上清液加熱至至少 65°C 之溫度，以產生第二富含銻之相及第二上清液。