

申請日期	89.11.29
案 號	AP12532
類 別	C07C 231/00

A4
C4

TP14249

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	烯烴類之氫甲醯化方法
	英 文	PROCESS FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS
二、發明 創作人	姓 名	1. 威法德布赫坎 (Dr. Wilfried Buschken) 2. 克勞斯迪亞特魏茲 (Dr. Klaus-Diether Wiese) 3. 德克羅特格 (Dr. Dirk Röttger) 4. 基多波茲曼 (Dr. Guido Protzmann)
	國 籍	1. 德國 2. - 4. 德國
三、申請人	住、居所	1. 德國 D-45721 赫爾坦羅森坎普 10 2. 德國 D-45721 赫爾坦土赫馬契威格 8 3. 德國 D-45657 瑞林豪森魏斯坦霍特威格 67 4. 德國 D-45772 瑪耳里波威格 195
	姓 名 (名稱)	奧塞諾石蠟化學有限公司 OXENO OLEFINCHEMIE GmbH
三、申請人	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國 D-45764 瑪耳波耳巴曼街 1 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	1. 愛德華威斯爾 (Dr. Eduard Wessel) 2. 馬泰斯威格納 (Matthias Wegener)
		- 1 -

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

1999年11月30日 199 57 528.2

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明乃有關於管形反應器中，於觸媒之存在下，使 C_{2-25} 烯烴和氫及一氧化碳反應而得 C_{3-26} 醛之方法。

醛類可用來合成許多有機化合物。其直接之下游產物為醇及羧酸，此等下游產物同樣地亦有工業用途。此等醛類之醇醛縮合反應及所得縮合物之氫化，可得碳原子數為原先之兩倍的醇。由醛經氫化所製之醇可做為溶劑或是做為製造助塑劑及清潔劑之中間體。

已知醛和醇可由烯烴和一氧化碳及氫反應（氫甲醯化，氧化合成）。此反應係以羰氫化金屬催化，其中之金屬較佳為週期表 VIII 族金屬。除廣泛做為觸媒金屬之鈷外，目前，銻的重要性亦逐漸上升。和鈷比較起來，銻可使反應在低壓進行。若以銻觸媒取代鈷觸媒，則烯烴形成飽和烴之氫化反應可大幅地被抑制。

在工業上之氫甲醯化製程中，由觸媒前身、合成氣及可能的配合體可形成銻觸媒。若採用改質觸媒，則改質之配合體可過量地存在於反應混合物中。已經証實特別有用的配合體是第三磷或亞磷酸鹽類。其可使反應壓力降至遠低於 300 巴。

但欲分離產物時，因觸媒均勻地溶於反應產物中，則不易回收觸媒，一般而言，可由反應混合物中蒸餾出產物。在實際操作上，該法只適用於分子中含高於 C_5 之低級烯烴的氫甲醯化，因為觸媒或所形成的產物有熱敏感性。

就工業化而言， C_4 -及 C_5 -醛乃由氫甲醯化而得，例

五、發明說明 (2)

如參閱德國專利 3,234,701 號或 2,715,685 號。

在德國專利 2,715,685 號所述之方法中，觸媒存在於包含產物及高沸化合物（由產物形成）之有機相溶劑中。使烯烴及合成氣通入此混合物，利用合成氣自反應器中取出產物，或以液體形態取出，因為觸媒活性慢之下降，故部分觸媒須和高沸化合物連續流出，並以同量的新鮮觸媒補充之。由於銻之價格昂貴，由排放流回收銻是絕對必要的，此項分離淨化操作很複雜，故為該製法之綁腳石。

德國專利 3,234,701 號克服此項缺點，例如是將觸媒溶於水中，所用銻觸媒之水溶性乃得自利用三磺化三芳磷為配合體，使烯烴和合成氣通入觸媒水相，反應所得產物形成第二液相，在反應器外，使液相互相分離，並將已分離之觸媒相送回反應器。

後一方法觸媒容易分離，但其空間-時間產率低於觸媒溶於液態有機相之方法，其理由在於烯烴之不同溶解度，雖然烯烴容易溶於有機相，或甚至烯烴可成為溶有觸媒之液態有機相，但是烯烴實質上不溶於水溶液，烯烴在水溶液中溶解度已很低，若烯烴之莫耳數再提高，即溶解度更低，於是不能此法經濟地製造高級醛。

添加可溶於觸媒水相之有機溶劑可提供氫甲醯化之反應速度。採用例如甲醇、乙醇或異丙醇之醇為潛溶劑可提升反應速率，但缺點是銻會進入產物相 (B. Cornils, W.A. Herrmann, "水相有機金屬催化作用", Wiley-VCH

五、發明說明 (3)

書局，316-317頁)，於是會自觸媒環路中移開。例如添加乙二醇可使反應速率提升，但此法會降低形成醛之選擇性，因為乙醛和乙二醇會形成縮醛衍生物(V. S. R. Nair, B.M. Bhanage, R.M. Deshpande, R.V. Chaudhari 等氏，"工業催化作用之基礎及應用的最新發展"，表面科學及催化作用之研究，卷113，529-539頁，1998年 Elsevier Science B.V.書局)。

歐洲0,157,316號記載添加例如羧酸鹽類，烷基聚乙二醇或第四級鎘化合物之"增溶劑"(Solubilizer)。端賴增溶劑，其可使產率增4倍。已知添加聚二醇類(例如PEG 400)可增加反應速率。於是德國專利197,00,805 C1記載丙烯，1-丁烯及1-戊烯之氫甲醯化，德國專利197,00,804 C1記載例如1-己烯，4-乙烯環己烯，1-辛烯，1-癸烯或1-十二碳烯之高級烯烴的氫甲醯化。在此兩製程中，採用增溶劑的確可提升反應速率，但觸媒水相及有機產物相之分離更為困難。其表示觸媒會由水相進入有機相而消耗觸媒，這是非所欲的，而且所欲產物會溶於水相而減損。若降低增溶劑之用量以減少此等損失，則反應速率亦同步下滑。

德國專利199,25,384號揭示若以連續反應器(裝載因數 $B > 0.8$)代替攪拌反應器，則在多相反應(含連續觸媒相及另一液相)中之烯烴的氫甲醯化之空間-時間產率可改善，該法利用多相反應使烯烴做氫甲醯化時管形反應器有很高的裝載因數，亦即極高的相之混合，在觸媒相

五、發明說明()⁴

中可加入做為添加劑之相轉移劑，表面活性劑或親兩性劑或界面活性劑，而水為較佳之觸媒溶劑。

因此，本發明之目的乃開發高空間-時間產率及選擇率之烯烴的氫甲醯化方法。

如今我們很驚奇地發現若觸媒相含有溶劑混合物，則可高產率及低副產物量地使烯烴在多相反應中進行氫甲醯化。

於是本發明乃提供一或多種C₂₋₂₅烯烴在管形反應器中利用多相反應而氫甲醯化之方法，其中：

- a) 觸媒存在於連續相中，
- b) 連續相含有溶劑混合物，
- c) 有至少一烯烴存在於分散相中及
- d) 管形反應器之裝載因數等於或大於0.8。

依照本發明，氫甲醯化是在管形反應器(亦即連續反應器)中進行，將觸媒相及含至少一種烯烴之分散相泵入管形反應器中，反應後，使反應混合物分離成產物相及觸媒相，並使觸媒相再循環送入管形反應器。自循環系中取出產物相，並例如以蒸餾而分離出醛。

本發明更提供如此所製得之醛的應用，於是依本發明方法所製之醛可用於氫化而得醇，用於醛醇縮合反應或用於氧化而得羧酸。

本發明方法中使用之催化溶液包括溶劑混合物和催化劑。

做為溶劑之一成分乃親質子極性物質，如水，乙二醇

五、發明說明 (5)

， 1,2-丙二醇， 1,3-丙二醇， 丁二醇或甘油。較佳之溶劑成分為水。

可形成溶劑混合物之其他溶劑成分可為極性有機物，特別是含至少兩氧原子者；例如選自包含二醇、三醇、多醇及其部分醚及全醚之群組者，如乙二醇、乙二醇單醚，乙二醇二醚，乙二醇乙氧化物，醚類或乙二醇丙氧化物，乙二醇丙氧化物之單醚及雙醚，丙二醇丙氧化物，其單醚及雙醚，可由碳水化合物進行氫化而得之多元醇（如氫化單糖、雙糖、低聚糖），及其部分醚及完全醚。

因此，水和含至少兩氧原子之水相溶有機溶劑的溶劑混合物可用於本發明製程中做為連續相。

在溶劑混合物中之溶劑質量比可在廣範圍內變化，只要符合下列條件即可。

所得混合物必須形成均勻相。觸媒在此均勻溶液（相）中之溶解度必須夠高以提供所欲之觸媒濃度。此外，溶液必須不可太粘稠，使得反應困難，及/或在其後的“相”分離發生困難。

較佳的所用溶劑混合物在 20℃ 之介電常數為 50 至 78。此等溶劑混合物例如下表所示之水 / 乙二醇混合物，

五、發明說明(6)

水之重量%	乙二醇之重量%	介電常數
80	20	74.65
70	30	72.19
60	40	69.11
50	50	65.42
0	100	37.89

氫甲醯化觸媒可為元素週期表VIII族過渡金屬之化合物，亦即鐵，鈷，鎳，鈦，銻，錳，鉍及鉑，其較佳為呈錯合物之形式，此等金屬化合物在反應條件下較佳為可溶於觸媒相，而不溶於產物相。若採用觸媒水溶液，則須用水溶性金屬化合物，較佳之觸媒為銻鹽或水溶性銻化物，合適的銻鹽例如硫酸銻(III)，硝酸銻(III)，羧酸銻(III)，如醋酸銻，丙酸銻，丁酸銻或2-乙基己酸銻。

用為觸媒之金屬錯合物中配合體之類型端賴所用金屬及溶劑混合物，即使在長期操作時，此等錯合物必須不可喪失其活性，其前提是配合體不可改變，例如不和溶劑反應。

可採用三芳磷做為前述催化活性金屬之配合體。合適的磷含一或兩個磷原子，而且每個磷原子具三個芳基；諸芳基可為相同或不同，係苯基，萘基，聯苯基，萘萘

五、發明說明(7)

基或聯苯基，芳基可直接連接在磷原子或經由 $-(CH_2)_x$ 基連接，其中 x 係整數 1 至 4，較佳為 1 或 2，最佳為 1。在水溶性解媒系統中，一個配合體可含 1 至 3 個 $(SO_3)M$ 基，式中諸 M 可相同或不同，各為氫，鹼金屬離子，如鈉或鉀，銨離子第四級銨離子，(算術上之半個)鹼土金屬離子，如鈣或鎂或鋅離子。

$-(SO_3)M$ 通常為芳基上之取代基，可使三芳磷具有所欲的水溶性。具有一個磷原子之較佳磺化三芳磷乃三(間磺苯)磷。

磷若不是被磺酸鹽 $(-SO_3M)$ 取代；則亦可被例如羧酸鹽之其他極性基取代。

溶劑混合物可直接(亦即不需觸媒)摻入氫甲醯化反應中，亦可在溶劑混合物中預製觸媒，並採用含預製觸媒之溶劑混合物。但若溶劑混合物含有水，則觸媒溶液亦可依較簡易的方法製備，亦即在水中溶解水溶性金屬鹽及/或水溶性配合體，形成錯合體，然後又加入溶劑或多種溶劑而形成溶劑混合物。

用於本發明製程之金屬鹽濃度可在廣範圍內變化，而反應速率亦端賴於金屬鹽濃度，一般而言，較高的金屬鹽濃度可得較高的反應速率，但較高的金屬鹽濃度成本較大，因此，最適化端賴於原料之反應性及其他反應條件；利用前導的試驗，即可容易地找到最適化條件，若以銻為活性觸媒，則在觸媒相中之銻含量通常為 20 至 2000 ppm，較佳為 100 至 1000 ppm。金屬對配合體之莫耳

五、發明說明 (8)

比可調整以便獲得最適化之各別反應。金屬 / 配合體比為 1/5 至 1/200，尤指 1/10 至 1/60。

觸媒溶液 pH 值之最適化可使各別烯烴獲得最佳的氫甲醯化選擇率。pH 為 2 至 8，較佳為 3.0 至 5.5，在操作時，可添加氫氧化鈉溶液或硫酸以調整 pH 值。

用於本發明製程之原料乃 C₂₋₂₅，較佳為 C₃₋₁₂ 烯烴化合物。此等烯烴化合物可在末端或中間含一或多支碳-碳雙鍵，較佳為烯烴之碳-碳雙鍵，較佳為烯烴之碳-碳雙鍵在末端。可採用單一烯烴，亦可採用烯烴混合物，混合物可包含具有相同碳原子數之烯烴異構物或碳原子數不同之其他烯烴，或混合物同時包含烯烴異構物及具不同碳原子數之烯烴。此外，烯烴或多烯烴混合物中可含有在反應條件下呈惰性之物質，如脂族烴。烯烴和任何惰性物質較佳為形成分散相。

依本發明之製程中，可採用得自廣泛來源之烯烴，例如可採用得自製解，脫氫或“費-托合成法”(Fischer-Tropsch synthesis)之烯烴。同樣地亦可採用烯烴經二聚化，寡聚化，共二聚化，共寡聚化或複分解所得之烯烴或烯烴混合物為原料。

所用烯烴正常條件下，可呈氣態，液態或固態。固態烯烴可配成溶液，所用溶劑為不溶或略溶於觸媒相之惰性液態，特佳為沸點高於所製產物沸點的溶劑，如此可容易利用蒸餾回收再使用。

在本發明製程中較佳為採用 α -烯烴化合物。合適的

五、發明說明(9)

α -烯烴有1-烯，烯酸烷酯，烷酸烯酯，烯烷醚及烯醇，如丙烯，丁烯，戊烯，丁二烯，戊二烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯。1-十一碳烯，1-十二碳烯，1-十六碳烯，2-乙基-1-己烯，1,4-己二烯，1,7-十八碳二烯，3-環己基-1-丁烯，苯乙烯，4-乙烯環己烯，醋酸丙烯酯，甲酸乙烯酯，醋酸乙烯酯，丙烯乙烯酯，丙烯甲基醚，乙烯甲醚，乙烯乙醚，丙烯醇，3-苯基-1-丙烯，己-1-烯基-4-醇，辛-1-烯基-4-醇，醋酸3-丁烯酯，丙酸丙烯酯，丁酸丙烯酯，7-辛烯酸正丙酯，7-辛烯酸，5-己烯醯胺，1-甲氧基-2,7-辛二烯及3-甲氧基-1,7-辛二烯。特別合適的烯烴為丙烯，1-丁烯或主要含有1-丁烯，2-丁烯及異丁烯及/或1-戊烯之工業化烯烴混合物。

烯烴經氫甲醯化之產物乃多一個碳原子之醛及可能在本發明製程中又氫化而得之對應醇。然而依本發明方法所得之醛亦可再氫化而形成對應之飽和醇，其可做為溶劑及用於製造清潔劑或助塑劑。

用於本發明製程之氫甲醯化劑乃氫和一氧化碳之混合物(合成氣)，或氫，一氧化碳及在反應條件下呈惰性之物質的混合物。較佳為利用含50%體積之 H_2 及50%體積之 CO 的合成氣。

若採用液態烯烴或呈溶液形態之固態烯烴，則較有用的是採用過量的氫甲醯化劑，使得轉化儘可能的完全。如此可降低回收成本。反之若採用氣態烯烴，則較有用

五、發明說明(¹⁰)

的採用不足的氫甲醯化劑，因為過剩的氣態烯烴可自液態產物相分離，而送回製程中。

烯烴對氫及烯烴對一氧化碳之莫耳比均可大於、小於或等於1。

若採用氣態烯烴，則本發明製程起初為兩相反應，但反應時會形成液態產物相，而產生三相系統。若利用液態烯烴，則一開始就至少有三相系統存在。

用於本發明之管形反應器可含填料或內配件。為本發明之目的，填料例如是：臘希格環(Raschig rings)，馬鞍形填料，巴爾環，出納小件，線網圈或平織線網。內配件例如是過濾板，擋板，塔板，多孔板或其他混合裝置。但為本發明之目的，內配件亦可包含許多狹的平行管而形成多管反應器，特佳為採用結構混合機填料或除霧填料。

在本發明之製程中，亦極端重要的是須固守或超過管形反應器之最低截面出量或負載因素B，在反應器之向上流動操作中(流動方向乃由下向上)，必須超過溢流點，於是反應器在該點以上操作(泡罩塔通常亦如此操作)。在向下流動操作中(流動方向由上向下)，須調整截面出量，使得反應器完全溢流，於是製程在該點以上操作(淋床亦可能如此)。

為更精確地決定反應器之所需最小負載，利用下式計算裝載因數B，其為無單位之壓力降落：

$$B = PD / PS$$

五、發明說明 (11)

式中 PD (巴斯卡 / 米) 乃在操作條件下反應器單位長度之壓力降落，而 PS (巴斯卡 / 米) 乃單位為壓力 / 單位長度之數學參數，其定義是反應器中所有成分之質量流 M (仟克 / 秒) 除以在反應條件下所有成分之體積流 V (米³ / 秒)，乘 g (9.81 米 / 秒²)，亦即

$$PS = (M/V) g$$

具體而言，若所有的相之流速均相同，則 PS 乃在垂直管中多相混合物每米之靜壓。PS 純粹是衍生自飼入反應器之質量流的一種數學參數，其和反應器中流動方向，所有相的流速或反應器之溢流態無關。

壓力降落 PD (巴斯卡 / 米) 可做為數學參數以決定製程條件，可由單相或多相流已知方法計算之。計算管子，內配件或填料床之壓力降落 PD 的概略方法可參閱例如 1994 年杜塞道夫市 VDI-Verlag 書局 7 版之 VDI-Wärmeatlas, La1 至 Lgb7 部分，以及 1971 年梅因河畔阿魯及法蘭克福市，Sauerländer 書局出版之 Heinz Brauer 氏的 "單相及多相流的基本理論"。

通過空管之單相流的壓力降落 PD 之公式如下：

$$PD / C_w \rho / 2 w^2 / D$$

式中 ρ [仟克 / 米³] 乃在操作條件下流動介質之密度

w [米 / 秒] 乃流動速率 (流動體積 / 橫截面積)

D [米] 乃管徑

$C_w [-]$ 乃內通流動介質之管子的阻力係數

在流經填料、床或內配件之場合下，速率 w 係以有效

五、發明說明 (12)

速率 (w/Ψ) 取代，而管徑 D 係以填料或內配件之水渠直徑 d_H 取代，故

$$PD/Cw\rho/2(w/\Psi)^2=1/d_H$$

式中 d_H [米] 乃水渠直徑

Ψ [-] 乃空管率

Cw [-] 乃質量流通過裝有填料之裝置的阻力係數

填料相關之數據 d_H 及 Ψ 往往是填料輸送規格之一部分。各種填料之數據記載於前述 VDI-Wärmeatlas 中。

空管率 Ψ 亦可實驗決定之，例如測定反應器在裝填料前後之容量得之。“水渠直徑”(hydraulic channel diameter) 若不知則可由填料或內配件與表面積 F [米²/米³] 之比 (通常為已知或實驗可測定之)，利用簡單的關係式得之：

$$d_H = 4\Psi / F$$

管子，內配件及填料之阻力係數通常乃雷諾數 Re 之函數， Re 則為所選條件下流動狀態之一項資訊。在填料，內配件等之場合下，下列關係式幾乎均適用：

$$Cw = K_1 / Re^n + K_2 / Re^m$$

其中常用的指數 $n=1$ ， $m=0$ (S. Ergun 氏之方法“化學工程進展”，48期，89頁，1948年)，或 $n=1$ ， $m=0.1$ (Brauer 等氏之方法)。 K_1 ， K_2 乃充填相關之常數，由提供之數據可知或查文獻得知 (例如 VDI-Wärmeatlas 及 Brauer 等氏之文獻)。但其亦可使液體依各種速度通過含填料之管形反應器而實驗測定之， Cw 乃 Re (由已知數據得之) 及

五、發明說明 (13)

所測壓力降落之函數。

最後，無單位之雷諾數 Re 的定義如下：空管時 $Re = w / (\rho / \eta) D$ ，而管子內裝有內配件或填料時 $Re = (w / \Psi) (\rho / \eta) d_H$ 。在此兩場台下， η [巴斯卡·秒] 乃粘度， ρ [仟克 / 米³] 乃流動介質之密度。

在兩相流 (在此乃合成氣 / 觸媒溶液之氣液相) 之場台下，壓力降落超出比例地上升。通常，利用 "羅克哈特 - 馬帝尼力法" (Lockhart-Martinelli method (在 Brauer 等氏之文獻中))，兩相流之壓力降落 P_{lg} 和兩相中之一相的壓力降落有關 (例如是統液相流之壓力降落 P_l)，亦和各別相之壓力降落 (如 P_l 及 P_g) 之比有關。

為計算兩相流之壓力降落，往往採用無單位之壓力： $\phi^2 = P_{lg} / P_l$ 及 $X^2 = P_l / P_g$ 。往往亦檢測另一關係式 $\phi^2 = f(X^2)$ 。在下列文獻中可發現許多例子：

- Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda 等氏： "在充填床反應器中氣 - 液一起向下流之壓力降落及液體之留滯"，日本化工期刊，6 卷 (2 號)，1973 年，147-152 頁；
- D. Sweeney 氏： "在充填床中兩相同流之壓力降落關係"，AlChE 期刊，13 卷，7 月 / 1967 年，663-669 頁；
- V. W. Weekman, J. E. Myers 等氏： "在充填床中氣 - 液同流之流體流動特性"，AlChE 期刊，10 卷 (6 號) 11 月 / 1964 年，951-957 頁；
- R. P. Larkins, R. P. White, D. W. Jeffrey 等氏：

五、發明說明 (¹⁴)

"在充填床中之兩相同流"，AIChE期刊，7卷2號6月 / 1961年，231-239頁，或

• N. Midoux, M. Favier, J.-C. Charpentier等氏：

"在含有發泡及未發泡液之氣液向下流充填床中的流動型態，壓力降落及流體留滯"，日本化工期刊，9卷，5號，1976年，350-356頁。

Midoux氏所提出之公式(在許多氣-液系統中已確認)往往可來計算。例如：

$$\Phi^2 = 1 + 1/X + 1.14X^{0.54}$$

此所謂的羅克哈特-馬帝尼力公式在許多研究工作中均以圖形畫出；或在許多程序工程之教科書或專業書籍(如Brauer等氏文獻)均有做詳細的討論。

兩相流之壓(力)降(落) P_{g1} 乃得自實測的壓力降落，或是利用下式，由純粹之液相流之壓降 P_1 計算之：

$$P_{g1} = \phi^2 P_1.$$

在烯烴經氫甲醯化而製醛之場合中，壓降之計算更為複雜。除合成氣相及液態觸媒相外，尚須考慮有機液相之存在。此問題之解決乃利用另一無單位之壓力 $\phi_{org}^2 = P_{g11}/P_{1g}$ ，故壓降之公式為

$$P_{g11} = \phi^2 \phi_{org}^2 P_1$$

一般而言，其為反應器長度 L [米]之函數

$$PD = P_{g1} / L \text{ 或 } PD = P_{g11} / L$$

於是多相流之壓降可化工常用方法計算之。同樣亦適用於前述之無單位壓降 B ，亦即多相反應器之負載因素。

五、發明說明 (¹⁵)

無單位的裝載因數 B 之大小乃本發明製程必要之基本條件； B 必須大於或等於 0.8 ，較佳為大於或等於 0.9 ，尤佳為大於或等於 1 。若 B 大於或等於 0.8 ，則反應之操作是由上向下開始溢流。須提出的是若符合此等條件，即使反應器是由底部向上操作，或依其他方向操作，亦均可獲致本發明製程之優點。

只要提高空間-時間產率可補償較高的能源消耗時，則可在任何時間用較高的反應器截面裝載因數 ($B \gg 1$)，由整個反應之壓差增大可知之。因此上限不但受制於例如能量消耗之實際考量，亦受制於反應完成後，“相”分離之困難。

由此可知，除了各別相之體積流，或由其所衍生自之空管速度 $w = V(\pi D^2 / 4)$ 外，反應器之物理尺寸（長度 L ，直徑 D ），及特別是所用填料之數據（水渠直徑 d_H ，空管率 Ψ ）均扮演重要的角色。藉助於此等參數，可毫無困難地使製程符合廣泛的要求，惟一要緊的是必須遵守 $B \geq 0.8$ ，較佳為 $B \geq 0.9$ 及特佳為 $B \geq 1$ 。

在緩慢反應之場合下，例如必須選用較小的填料水渠直徑，使得即使在流速很小的情況下，亦可達到 B 之要求。如此可使流體在巧妙尺寸設計之工業化反應器之整個長度上獲致足夠的滯留時間。在很快速的反應中，較佳採用相反的方式進行。

執行本發明方法之另一要求是液態含觸媒相之質量流 M_1 對分散相 M_2 之比。在本氫甲醃化之場合中，觸媒相

五、發明說明 (16)

之質量流 M_1 明顯地大於分散相 (亦即有機烯烴相 M_2 及合成氣相 M_{2b}) 之質量流。在本發明製程中，連續相 (M_1) 對分散相 (M_2) 之質量比 (M_1 / M_2) 可大於 2，較佳為 M_1 / M_2 大於 >10 。流動比 $M_1 / M_2 > 100$ 頗有可能且往往是更佳。在 $M_1 / M_2 > 2$ 之條件下，觸媒相為連續相，而分散相則分散成小泡或細滴，在本發明之製程中，可使用連續相 (觸媒) 帶入管形反應器之能量使至少一種原料 (烯烴) 分散，亦即使至少一種原料分散於連續觸媒相中形成小泡或細滴。

利用普通的工程方法亦可建立之，合適的方法乃採用無單位之關係式，如

$$d_s/d_H = k Re_{g(g_1)}^m We_{g_1(g_{ll})}^n$$

式中 d_s : 乃利用 "燒特法" (Sauter method), 參見 Brauer 等氏文獻) 所得細滴或小泡之直徑。

d_H : 乃填料之水渠直徑

$Re_{g_1(g_{ll})}$: 乃多相流之雷諾數 [$w_{g_1(g_{ll})} (\rho_l/\eta_l)(d_H/\Psi)$]

$We_{g_1(g_{ll})}$: 乃多相流之韋伯數 [$w_{g_1(g_{ll})}^2 (\rho_l/\sigma_{g_1}) / (d_H/\Psi)^2$]

w : 乃空管速度 [米/秒] = $V(\pi D^2 / 4)$

V : 乃在操作條件下之體積流 [米³/秒]

ρ : 乃在操作條件下之密度 [仟克/米³]

η : 乃在操作條件下之粘度 [巴·秒] 及

γ : 乃在操作條件下之界面張力 [牛頓/米]

而指數 l (液相), g (氣相), gl (氣/液兩相流) 及 gll (氣

五、發明說明 (17)

(液 / 液 三相流)。

在例如蘇哲 SMV 或狹管之結構填料做為內配件時，計算而得之小泡或細滴直徑 d_s 大於溝徑似乎是不合理的。但此項並不適用於可滲透之填料及例如網環或平織線網之充填元件（已知為除霧填料或細滴沈澱劑）。依本發明之製程，可採用計算之細滴直徑，其至少等於或小於水力滴徑：

$$d_s / d_H \leq 1, \text{ 較佳為 } < 0.9$$

最後，計算之細滴直徑可使質量輸送按照下式計算：

$$A_s = 6\phi_g d_s [m^2/m^3].$$

分散相（在氫甲醯化之場合，其為合成氣及 / 或有機相）之相率 ϕ_g 可由諸相之空管速度此得之：

$$\phi_g \sim w_g / w_{g1}.$$

諸相流經反應器之滯留時間 τ 可約略地以下式算出：

$$\tau \sim L \Psi / w_{1g}$$

依本發明製程之滯留時間 τ 通常小於 1 小時，可以是以分鐘計，或更短。但無論如何，此種完全非比尋常之操作（反應器之高觸媒產率，在反應組成物中相當低的原料比例，結果是很短的滯留時間）可出乎意表地獲得高空間-時間產率，或是在相同的空間-時間產率下，可在顯著比往常較低之溫度操作，因為升高反應速率，可例如使副作用最小化，於是改善選擇率，而變成更經濟。

本發明之製程可柔順地符合廣泛的要求。就特殊的

五、發明說明(¹⁸)

要求而言，下列本發明之製程體系是可行的：

若需求很長的混合區或安靜區，例如為了減少質量流，則可採用具有內配件或填料之階式排列管形反應器。

若要求特別低的壓降，則較佳為採用階式排列之管形成應器或是其他方式排列的充填及空管管段。

此外，可採用平行排列之管形成應器或是多管反應器，如此管子可充當內配件。此外，若氣體消耗高到反應器上流兩相中氣對液之“相”比不利，則可沿著反應器的長度做多處的氣體引入口。

本發明方法之特殊條件可形成另一製程體系。於是所要求之觸媒相或連續相的高度循環可利用在實際的管形反應器之上游裝液態噴氣壓縮機及噴嘴。如此可將兩相充分預混合，及壓縮氣相以便可在反應器較高的計可壓力操作，採用氣態烯烴就有此種可能性。最後，若不壓縮氣體，而是利用抽氣，可氣體循環同時做諸相之混合變成可能。利用含觸媒之連續相引入反應器之能量可用來分散原料相或至少一種原料。

在例如烯烴之氫甲醯化的強放熱反應場合之熱量移除依本發明之方法並不嚴格要求。觸媒的高度循環可做為熱輸送介質，故即使在反應器絕熱操作之場合下，亦只會發生小的溫差，而且反應器內溫度分佈均勻，並無尖峰溫度出現。利用位於觸媒外部循環之任何普通熱交換器即可方便地移除所產生之熱量或回收

五、發明說明(19)

熱能。為改善熱量之去除，有時可比技術上所要求的做更高循環速率地做觸媒的循環（亦即較大的B值），因為觸媒循環可使整個反應器之溫度梯度較小。

和以往的技術比較起來，本發明之方法提供下列顯著的優點：

- 在相當的低溫可達高空間-時間產率
- 極少形成副產物，只有1-2重量%或更少
- 本製程對觸媒溫和，很少會鈍化；不必連續排掉。

利用本發明方法由烯烴進行氫甲醯化而得醛之場合尚有下列優點：

- 由於較高的反應速率，本製程亦可經濟地應用於大於C₆之高級烯烴之氫甲醯化。
- 在氣態烯烴之場合下，利用噴嘴之簡單循環可使部分轉化後之原料部分循環使用。

依本發明之製程，觸媒相為連續相；在反應器入口處，觸媒相對分散相（亦即烯烴相）之質量比為5000/1至4/1，較佳為2000/1至50/1。觸媒相對氫甲醯化劑（通常為合成氣）之質量比為4/1至10,000/1，較佳為200/1至4000/1。

反應物在引入前可在反應溫度範圍內預熱，或是冷冷的飼入。由於觸媒相之高相比，亦可利用製程熱量做預熱。

本發明之烯烴氫甲醯化法較佳為在20至250℃，特佳為在90至150℃之溫度範圍進行。全壓力為10巴至300

五、發明說明(²⁰)

巴，較佳為 20 巴至 150 巴。

諸相可由管形成應器之管頂至管底同向流下，反之亦可，為安全之理由，較佳為由管頂飼入。

反應熱可利用各種熱交換器去除，熱交換器不一定須裝在反應區附近，必要時，可設在反應器外面。個別的熱流端賴於反應之比熱，反應器及回收裝置所欲之溫度。

移除之反應熱可很簡單地應用，例如用於製程本身，加熱蒸餾裝置或產生水蒸氣。

若採用氣態烯烴，或在不完全之轉化的場合，離開反應器之混合物可在氣-液分離容器脫氣，氣-液分離操作可在和反應出口之相同壓力進行，若有至少一部分的排放氣又循環送回反應器，則此法特別有利；否則脫氣是在較低之壓力(降至 1 巴)進行。

分離出來的氣流可完全或部分送回反應器。

此項循環可依已知方式完成，例如利用位於反應器觸媒循環上流之噴嘴或混合噴嘴，或利用循環氣壓縮機。考慮能量時，較佳為利用位於反應器觸媒循環上游之噴嘴或混合噴嘴。

其餘的氣體或必要時全部的氣體經冷卻或未經冷卻地通入廢氣使用系統，在冷卻器中氣體冷凝液可經由管線送至氣-液分離容器。

脫氣之液體混合物可在液-液分離槽中分離出觸媒相及產物相，此操作可在各種構型的沈積槽或離心分離

五、發明說明(²¹)

器中進行，為成本之理由，較佳為採用沈積槽。

雖然在分離裝置之滯留時間並無嚴格要求，較佳為保持短時間，其有下列好處：分離裝置小，其資本成本就小。若滯留時間短，則實質上在分離容器中不會產生副反應。為使“相”分離迅速發生，兩相之密度差必須足夠大，而其粘度必須小，所有的三項參數均為溫度之函數，且可用先前的實驗很容易地測定之。

此外，觸媒溶液之密度及粘度可藉由溶劑和觸媒濃度之選擇而變化之，要改變產物相之密度及粘度之其他可能之方法是添加溶劑。

“相”分離可在廣溫度範圍內進行。在此，分離溫度亦可高於反應器出口之反應產物之溫度，但由於節省能源之理由，較有利的是採用比氣體分離器中液體溫度更高之溫度。最低的可行之溫度可視為兩液相之一的傾點(pour point)，但為能縮短分離時間，如前述並不選用太低的溫度。

產物流可例如利用蒸餾而分離之。

已分離出來之觸媒溶液，必要時，除去小部分後，再補充新鮮的觸媒溶液並送回反應器中。

茲以非限制範圍之下列實施例說明本發明，本發明之範圍則列於申請專利範圍中。

丙烯之氫甲醯化

實例 1(對照例，批式反應)

在 120°C 攪拌中之壓熱釜內加入 290.3 克 TPPTS 配合體

五、發明說明 (22)

(三苯麟三磷酸酯)之鈉鹽，31.8克丙烯及部分之291克溶劑(含20重量%乙二醇及80重量%水)，並引入50巴合成氣。加入0.531克醋酸銻溶於其餘溶劑之溶液以引發醛化反應。完全轉化(利用合成氣吸收曲線偵測之)後，自反應混合物中取出液態試樣。

實例	1
物質	重量%
丙烯	0.64
異丁醛	5.90
正丁醛	75.76
正丁醇	1.69
異丙基-1,3-二噁茂烷	0.74
正丙基-1,3-二噁茂烷	7.33
高沸化合物	7.94

所有的連續氫甲醯化實驗(即使原料不是丙烯亦然)均按照第1圖所示之實驗裝置進行。除非例中另有註明，否則反應器均為長3米，直徑17.3毫米(體積705毫升)，並裝有蘇哲公司之靜態混合元件，其水渠直徑為2毫米。利用泵1使觸媒水液循環。使烯烴(丙烯)3及合成氣4混入觸媒溶液中。使如此所得之多相混合物經混合噴嘴11泵入裝有靜態混合元件之管形成應器6，在此點，

五、發明說明(²³)

諸相的密切混合(其為混合元件固定後雷諾數之函數)特別重要,使包含產物,未反應原料及觸媒之所得混合物7在容器8中脫氣,大部分的氣體9[包含烯烴(丙烯),合成氣及累積的惰氣]藉助於混合噴嘴11經由氣體回流管線10送回反應器,使一小部分的氣流9經管線12排放,利用適當的冷卻劑13及超臨界丙烯之循環,使排放流14變成累積之惰性物質及少量未反應合成氣。

如此安排之結果,烯烴(丙烯)之轉化實質上不受惰性物質排出之影響。

使在容器8脫氣所得液流15送至"相"分離容器16,在此,分離出水液觸媒相,送回循環線路中,利用外部熱交換器17巧妙地移除反應熱。

實例2至5(對照例,不用溶劑混合物之連續法)

此等實例乃採用連續裝置之對照實驗,用來說明和純的水性溶劑比較起來本發明在"空間-時間產率"(STY)之優勢,在此等例中,氣體循環用之管路10關閉,以水做為觸媒溶劑,使400仟克/小時之觸媒流經在120℃之705毫升反應器,反應壓力為50巴。銻濃度為800ppm(對溶劑相而言),配合體乃採用鈉鹽形式之TSTPP,亦即NaTSTPP;P/Rh比為60。實例3之反應條件同實例2,只是反應溫度為130℃。實例4之反應條件同實例2,但反應壓力為70巴。實例5之反應條件同實例2,但通過反應器之觸媒流量為300仟克/小時。原料及產物之莫耳流量均列於表中,單位為莫耳/小時。

五、發明說明 (²⁴)

實例	2	3	4	5
STY [噸 / 米 ³ 小時]	0.98	1.39	1.23	0.71
原料				
CO	22.79	16.99	28.24	12.73
H ₂	21.28	15.87	26.38	11.89
N ₂	0.12	0.09	0.15	0.07
丙烯	51.49	35.57	31.13	33.45
丙烷	0.17	0.12	0.10	0.11
產物				
CO	2.15	2.09	2.08	2.11
H ₂	0.89	0.93	0.98	0.97
丙烯	3.35	6.73	3.04	4.00
異丁醛	0.24	0.51	0.53	0.20
正丁醛	5.46	11.03	9.82	4.66
異丁醇	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
正丁醇	0.07	0.07	0.07	0.07
2-乙基己醛	0.09	0.03	0.08	0.02
2-乙基己烯醛	0.26	0.19	0.18	0.09
廢氣				
CO	9.50	3.06	13.23	6.81
H ₂	8.45	1.46	9.97	3.59

五、發明說明 (25)

實例	2	3	4	5
N ₂	0.29	0.10	0.09	0.16
丙烯	37.37	13.56	17.72	36.93
丙烷	0.17	0.10	0.17	0.09
異丁醛	0.08	0.08	0.03	0.01
正丁醛	4.59	3.13	2.72	2.56

實例 6 至 11 (本發明方法)

此等實例乃依本發明在連續裝置中採用溶劑混合物，如水/乙二醇，由所測之數據可知空間-時間產率增加，在此，和攪拌系統比較起來並未形成顯著量的二噁茂烷。實例 6 乃依實例 5 之反應條件，但採用之溶劑乃水和乙二醇 (20 重量%) 之混合液。實例 7 中乙二醇濃度增為 40 重量%。實例 8 之反應條件同實例 7，但觸媒通過反應器之流量為 400 仟克/小時，且反應溫度為 130℃。實例 9 之反應條件同實例 8，但反應溫度為 120℃，且反應壓力為 70 巴。實例 10 之反應條件同實例 9，但反應溫度為 90℃。此項實驗說明即使在低溫亦能高空間-時間產率地在多相系統中使丙烯氫甲醯化。實例 11 之反應條件同實例 10，但反應壓力為 50 巴，而銻濃度為 200 ppm (對溶劑而言)。此項實驗說明即使採用低的銻濃度，亦可高空間-時間產率地在多相系統中使丙烯進行氫甲醯化。原料及產物之莫量流 (莫耳/小時) 均列於表中。

五、發明說明(26)

實例	6	7	8	9	10	11
STY[噸/米 ³ 小時]	1.3	1.7	3.8	2.3	0.3	0.5
原料						
CO	23.31	23.28	53.28	45.72	22.96	23.23
H ₂	21.40	21.57	49.16	42.38	21.70	21.33
N ₂	0.12	0.11	0.25	0.20	0.12	0.09
丙烯	49.88	35.20	59.35	42.89	38.04	35.59
丙烷	0.12	0.08	0.12	0.09	0.08	0.07
產物						
CO	2.25	8.55	2.05	2.50	0.61	0.29
H ₂	0.83	1.51	0.41	1.02	0.16	0.10
丙烯	4.37	5.38	6.33	4.14	0.51	0.18
異丁醛	0.55	1.20	3.47	2.13	0.06	0.03
正丁醛	9.34	17.25	36.99	21.60	0.96	0.52
異丁醇	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00
正丁醇	0.06	0.15	0.48	0.23	0.01	0.00
異丙基 二噁茂烷	<0.01	0.02	0.04	0.03	<0.01	<0.01
正丙基 二噁茂烷	0.05	0.21	0.46	0.37	0.13	0.12
2-乙基己醛	0.20	0.21	0.46	0.39	0.08	0.05
2-乙基己烯醛	0.41	0.50	0.60	0.58	0.10	0.17

五、發明說明 (²⁷)

實例	6	7	8	9	10	11
廢氣						
CO	9.09	3.15	5.79	16.42	18.42	18.37
H ₂	5.05	1.20	1.85	11.61	14.90	14.29
N ₂	0.22	0.09	0.33	0.25	0.13	0.12
丙烯	30.09	6.31	9.21	13.04	35.28	34.04
丙烷	0.18	0.06	0.17	0.20	0.10	0.10
異丁醛	0.09	0.04	0.01	0.26	0.13	0.20
正丁醛	3.43	0.36	1.35	1.87	1.61	2.95

1-丁烯之選擇性氫甲醜化

本發明方法之另一應用是使殘液 I 混合物中之 1-丁烯做選擇性氫甲醜化，此混合物包含 C₄-烯烴及 C₄-石蠟，其中含 26-29 重量% 1-丁烯，所選用的觸媒溶劑為水和乙二醇 (50:50 重量%) 之混合液。

實例 12 (對照例，批式製程)

本實例說明採用攪拌壓熱釜之對照實驗，可看出就產物品質而言，本發明之製程優於普通的攪拌反應器。在 105℃ 之攪拌壓熱釜中加入 29.81 克 NaTSTPP，86.2 克 1-丁烯，13.5 克異丁烯及 67.7 克溶劑 (含 30 重量% 乙二醇及 70 重量% 水) 並注入 30 巴合成氣。加入 2.09 克含 3.7% 銻之醋酸銻溶液 (溶劑中含 30 重量% 乙二醇及 70 重量% 水)。待完全轉化後 (以合成氣吸收曲線偵測之)，自反應混合物取出液態試樣。在下列表中，做為內標準之異丁烷不列入計算。

五、發明說明(28)

實例	12
物質	重量%比例
1-丁烯	6.1
2-甲基丁醛	1.19
戊醛	77.4
異丙基-1,3-二噁茂烷	0.13
正丙基-1,3-二噁茂烷	11.9
其餘	3.28

實例 13 至 26 之 1-丁烯的連續氫甲醢化和丙烯之氫甲醢化方法相同，只是氣體回流管線 10 關閉。

實例 13

本例乃依本發明在所述之連續裝置中採用溶劑混合液(含 50 重量%水及 50 重量%乙二醇)，和攪拌之系統比較起來，由所測之數據明顯可看出二噁茂烷之形成顯著地減少，觸媒通過 115℃ 之 3 米長反應器之流量為 400 仟克/小時。此外，飼入 600 標準升/小時之合成氣及 3 仟克/小時之廢液 1，反應壓力為 50 巴，所得數據列於下表中：

五、發明說明(²⁹)

實例	13
1-丁烯 (佔進料重量之%)	27.00
C(1-丁烯)	64.68%
STY [$\text{t}/\text{m}^3/\text{h}$] (噸/米 ³ /小時)	0.74
產物	
異丁烷	1.39
正丁烷	5.77
環丁烷	0.04
反丁烯	5.93
1-丁烯	5.07
異丁烯	21.77
順丁烯	4.14
新戊烷	0.04
1,3-丁二烯	0.00
2-甲基丁醛	1.88
3-甲基丁醛	5.28
正戊醛	42.58
2-甲基丁醇	0.12
甲基丙基二噁茂烷	0.09
1-戊醛	0.41
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.25
乙二醇	0.03

五、發明說明(30)

實例 14

本實例採用實例 13 之反應條件，但通入反應器之觸媒流量為 200 仟克 / 小時。

實例	14
1-丁烯 (佔進料之重量%)	27.30
C(1-丁烯)	59.46%
STY (噸 / 米 ³ / 小時)	0.69
產物	
異丁烷	3.10
正丁烷	9.71
環丁烷	0.06
反丁烯	8.55
1-丁烯	9.50
異丁烯	35.98
順丁烯	5.60
新戊烷	0.06
1,3-丁二烯	0.00
2-甲基丁醛	1.03
3-甲基丁醛	2.25
正戊醛	22.07
2-甲基丁醇	<0.01
甲基丙基二噁茂烷	<0.01
1-戊醇	0.22
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.23
乙二醇	<0.01

五、發明說明 (31)

實例 15

本實例採用實例 13 之反應條件，但通入反應器之觸媒流量為 100 仟克 / 小時，反應溫度為 85℃。

實例	15
1-丁烯 (佔進料之重量%)	28.90
C(1-丁烯)	17.09%
STY (噸 / 米 ³ / 小時)	0.21
產物	
異丁烷	1.98
正丁烷	10.50
環丁烷	0.07
反丁烯	9.89
1-丁烯	22.17
異丁烯	37.42
順丁烯	6.19
新戊烷	0.09
1,3-丁二烯	0.11
2-甲基丁醛	0.29
3-甲基丁醛	0.48
正戊醛	9.61
2-甲基丁醇	0.03
甲基丙基二噁茂烷	0.03
1-戊醇	0.23
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.19
乙二醇	<0.01

五、發明說明(32)

實例 16

本實例採用實例 13 之反應條件，但通入反應器之觸媒流量為 250 仟克 / 小時，而反應溫度為 85℃。

實例	16
1-丁烯 (佔進料之重量%)	28.90
C(1-丁烯)	20.98%
STY (噸 / 米 ³ / 小時)	0.26
產物	
異丁烷	1.88
正丁烷	8.53
環丁烷	0.06
反丁烯	8.88
1-丁烯	17.07
異丁烯	28.61
順丁烯	5.48
新戊烷	0.09
1,3-丁二烯	0.00
2-甲基丁醛	0.77
3-甲基丁醛	0.68
正戊醛	27.55
2-甲基丁醇	0.05
甲基丙基二噁茂烷	0.01
1-戊醇	0.11
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.04
乙二醇	<0.01

五、發明說明(33)

實例 17

本實例按照實例 13 之反應條件，但反應溫度為 90℃。

實例	17
1-丁烯(佔進料之重量%)	28.90
C(1-丁烯)	27.11%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.33
產物	
異丁烷	2.19
正丁烷	8.97
環丁烷	0.06
反丁烯	8.94
1-丁烯	17.11
異丁烯	32.67
順丁烯	5.53
新戊烷	0.07
1,3-丁二烯	0.00
2-甲基丁醛	0.76
3-甲基丁醛	0.57
正戊醛	22.99
2-甲基丁醇	0.05
甲基丙基二噁茂烷	0.00
1-戊醇	0.07
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.03
乙二醇	<0.01

五、發明說明()

34

實例 18

本實例按照實例 13 之反應條件，但反應溫度為 70°C。

實例	18
1-丁烯 (佔進料之重量%)	27.00
C(1-丁烯)	9.39%
STY(噸 / 米 ³ / 小時)	0.11
產物	
異丁烷	2.51
正丁烷	10.96
環丁烷	0.06
反丁烯	9.80
1-丁烯	23.13
異丁烯	39.01
順丁烯	6.38
新戊烷	0.06
1,3-丁二烯	0.17
2-甲基丁醛	0.24
3-甲基丁醛	0.63
正戊醛	4.79
2-甲基丁醇	0.02
甲基丙基二噁茂烷	0.08
1-丙醇	0.3
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.31
乙二醇	<0.01

- 36 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (³⁵)

實例 19

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應溫度為 80℃。

實例	19
1-丁烯 (佔進料之重量%)	27.00
C(1-丁烯)	19.71%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.23
產物	
異丁烷	2.01
正丁烷	10.91
環丁烷	0.08
反丁烯	11.71
1-丁烯	18.23
異丁烯	28.57
順丁烯	8.01
新戊烷	0.12
1,3-丁二烯	0.15
2-甲基丁醛	0.67
3-甲基丁醛	0.41
正戊醛	17.79
2-甲基丙基二噁茂烷	0.04
甲基丙基二噁茂烷	0.04
1-戊醇	0.25
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.02
乙二醇	<0.01

五、發明說明 (36)

實例 20

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應溫度為 85°C。

實例	20
1-丁烯 (佔進料之重量%)	27.00
C(1-丁烯)	24.23%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.28
產物	
異丁烷	1.68
正丁烷	9.18
環丁烷	0.06
反丁烯	9.01
1-丁烯	16.27
異丁烯	31.89
順丁烯	6.34
新戊烷	0.07
1,3-丁二烯	0.09
2-甲基丁醛	0.78
3-甲基丁醛	0.47
正戊醛	19.07
2-甲基丙基二噁茂烷	0.06
甲基丙基二噁茂烷	0
1-戊醇	0.15
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.03
乙二醇	<0.01

五、發明說明 (37)

實例 21

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應溫度為 95°C。

實例	21
1-丁烯 (佔進料之重量%)	27.00
C(1-丁烯)	32.66%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.38
產物	
異丁烷	1.90
正丁烷	9.81
環丁烷	0.07
反丁烯	10.01
1-丁烯	14.99
異丁烯	31.62
順丁烯	7.04
新戊烷	0.08
1,3-丁二烯	0.07
2-甲基丁醛	0.82
3-甲基丁醛	0.75
正戊醛	22.39
2-甲基丙基二噁茂烷	0.05
甲基丙基二噁茂烷	0.01
1-戊醇	0.09
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.02
乙二醇	<0.01

五、發明說明 (38)

實例 22

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應溫度為 105℃。

實例	22
1-丁烯 (佔進料之重量%)	27.00
C(1-丁烯)	44.34%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.51
產物	
異丁烷	2.09
正丁烷	9.47
環丁烷	0.06
反丁烯	8.97
1-丁烯	12.56
異丁烯	34.63
順丁烯	6.24
新戊烷	0.06
1,3-丁二烯	0.05
2-甲基丁醛	0.85
3-甲基丁醛	1.08
正戊醛	21.35
2-甲基丙基二噁茂烷	0.05
甲基丙基二噁茂烷	0.00
1-戊醇	0.12
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.04
乙二醇	<0.01

五、發明說明(39)

實例 23

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應溫度為 115°C。

實例	23
1-丁烯 (佔進料之重量%)	28.10
C(1-丁烯)	66.66%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.80
產物	
異丁烷	1.71
正丁烷	7.77
環丁烷	0.05
反丁烯	7.37
1-丁烯	6.19
異丁烯	26.46
順丁烯	4.87
新戊烷	0.03
1,3-丁二烯	0.00
2-甲基丁醛	1.8
3-甲基丁醛	4.65
正戊醛	36.17
2-甲基丙基二噁茂烷	0.09
甲基丙基二噁茂烷	0.1
1-戊醇	0.41
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.47
乙二醇	<0.01

五、發明說明(40)

實例 24

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應壓力為 33 巴。

實例	24
1-丁烯 (佔進料之重量%)	28.30
C(1-丁烯)	52.86%
STY (噸 / 米 ³ / 小時)	0.64
產物	
異丁烷	2.63
正丁烷	10.63
環丁烷	0.06
反丁烯	10.22
1-丁烯	12.20
異丁烯	35.78
順丁烯	7.45
新戊烷	0.03
1,3-丁二烯	0.01
2-甲基丁醛	0.48
3-甲基丁醛	1.3
正戊醛	17.64
2-甲基丙基二噁茂烷	0.04
甲基丙基二噁茂烷	<0.01
1-戊醇	0.14
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.15
乙二醇	<0.01

五、發明說明(⁴¹)

實例 25

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應壓力為 44 巴。

實例	25
1-丁烯 (佔進料之重量%)	28.30
C(1-丁烯)	58.59%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.71
產物	
異丁烷	1.67
正丁烷	8.02
環丁烷	0.05
反丁烯	8.37
1-丁烯	7.90
異丁烯	24.87
順丁烯	6.20
新戊烷	0.04
1,3-丁二烯	0.01
2-甲基丁醛	1.29
3-甲基丁醛	5.18
正戊醛	30.29
2-甲基丙基二噁茂烷	0.04
甲基丙基二噁茂烷	0.47
1-戊醇	0.79
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	1.48
乙二醇	<0.01

五、發明說明(⁴²)

實例 26

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應器長度為 1 公尺。

實例	26
1-丁烯(佔進料之重量%)	27.60
C(1-丁烯)	62.22%
STY(噸/米 ³ /小時)	0.73
產物	
異丁烷	2.11
正丁烷	8.16
環丁烷	0.06
反丁烯	8.50
1-丁烯	7.14
異丁烯	25.78
順丁烯	5.50
新戊烷	0.05
1,3-丁二烯	0.01
2-甲基丁醛	1.64
3-甲基丁醛	4.57
正戊醛	33.65
2-甲基丙基二噁茂烷	0.07
甲基丙基二噁茂烷	0.09
1-戊醇	0.41
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.34
乙二醇	<0.01

五、發明說明 (43)

實例 27

本實例採用實例 13 之反應條件，但反應器長度為 2 公尺（具有相同之內部零件及直徑）。

實例	27
1-丁烯 (佔進料之重量%)	27.60
C(1-丁烯)	62.53%
STY(噸 / 米 ³ / 小時)	0.73
產物	
異丁烷	1.38
正丁烷	6.41
環丁烷	0.04
反丁烯	7.16
1-丁烯	6.02
異丁烯	22.28
順丁烯	5.35
新戊烷	0.05
1,3-丁二烯	0.01
2-甲基丁醛	1.34
3-甲基丁醛	3.36
正戊醛	36.93
2-甲基丙基二噁茂烷	0.04
甲基丙基二噁茂烷	<0.03
1-戊醇	0.61
2-正丁基-1,3-二噁茂烷	0.43
乙二醇	<0.01

五、發明說明 (⁴⁴)

1-癸烯之氫甲醯化

在實例 28 及 29 中，使 400 仟克 / 小時之觸媒溶液通過實驗室用的反應器，反應溫度為 125°C，而反應壓力為 70 巴，銻濃度佔觸媒相之 800 ppm。配合體採用鈉鹽形成之 TSTPP。

實例 28 (對照例，不用溶劑混合物之連續製程)

以水做為觸媒溶劑，pH 為 4.5，在觸媒中磷 / 銻之比為 5，原料及產物之莫耳流量列於表中 (單位為莫耳 / 小時)。

實例	28
STY (噸 / 米 ³ / 小時)	0.05
B	13.96
原料	
一氧化碳	11.38
氫氣	10.52
氮氣	0.05
1-癸烯	7.12
產物	
1-癸烯	6.67
十一醛	0.34
2-甲基癸醛	0.11
廢物	
一氧化碳	10.36
氫氣	9.89
氮氣	0.05

五、發明說明(⁴⁵)實例 29 (依照本發明)

本實例乃依照本發明方法，採用含 50 重量 % 水及 50 重量 % 乙二醇之溶劑混合物使 1-癸烯進行氫甲醯化以便說明其空間-時間比優於只用水為溶劑之對照例。

觸媒之溶劑為水 / 乙二醇 (1:1) 之混合液，pH 為 7.3，觸媒中磷 / 鎳比為 60。原料及產物之莫耳流量均列於表中 (單位為莫耳 / 小時)。

實例	29
STY (噸 / 米 ³ / 小時)	0.08
B	12.94
原料	
一氧化碳	13.86
氫氣	12.86
氮氣	0.06
1-癸烯	7.33
產物	
1-癸烯	6.65
十一醛	0.61
2-甲基癸醛	0.04
廢物	
一氧化碳	12.92
氫氣	12.27
氮氣	0.07

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

烯烴類之氫甲醢化方法

本發明乃有關在管形反應器，利用多相反應使一或多種烯烴進行氫甲醢化而得醃之方法，其中

- a) 觸媒存在於連續相中，
- b) 連續相含有溶劑混合物，
- c) 使至少一種烯烴存在於分散相及，
- d) 管形反應器之裝載因數等於或大於0.8。

本發明更有關以醃製造醇或在醃醇縮合反應中之應用。

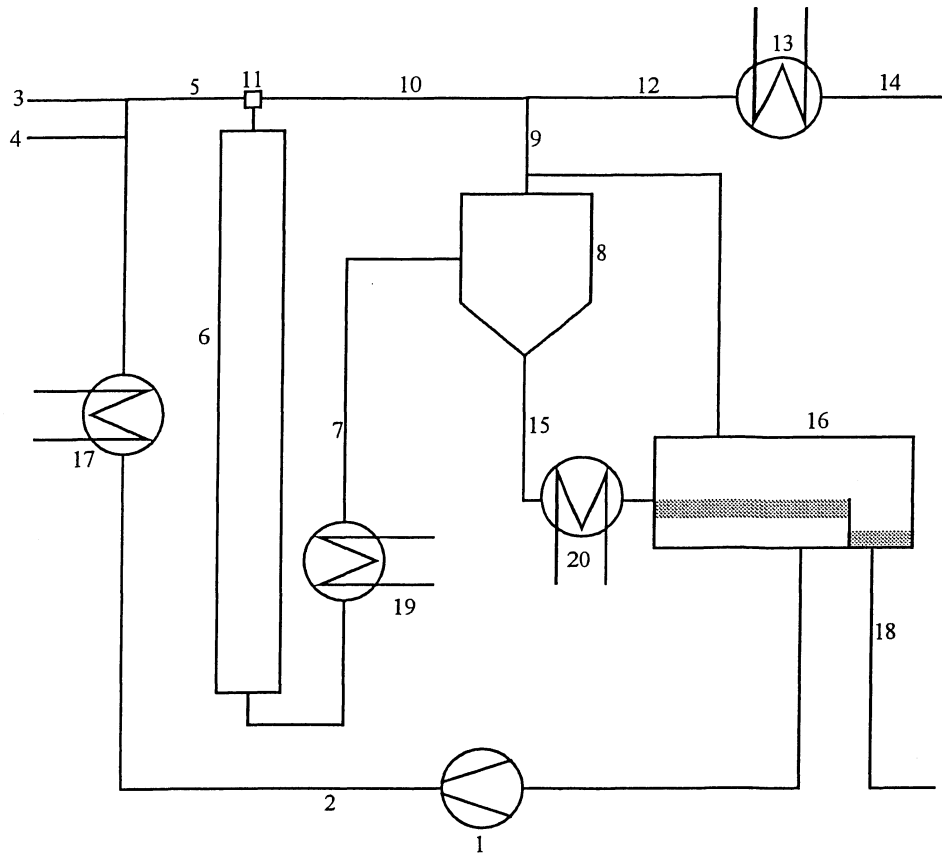
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESS FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS)

The invention relates to a process for preparing aldehydes by hydroformylation of one or more olefins by means of a multiphase reaction in a tube reactor, wherein

- a) the catalyst is present in the continuous phase,
- b) the continuous phase contains a solvent mixture,
- c) at least one olefin is present in the disperse phase and
- d) the loading factor of the tube reactor is equal to or greater than 0.8.

The invention further relates to use of the aldehydes for preparing alcohols or in aldol condensations.



第1圖

五、發明說明（46）

圖式簡單說明

第 1 圖為依據本發明進行連續性氫甲醯化實驗之流程圖。

參考符號說明

- 1.....泵
- 2.....觸媒水液
- 3.....烯烴
- 4.....合成氣
- 5.....觸媒溶液
- 6.....管形反應器
- 7.....所得混合物
- 8.....容器
- 9.....氣體
- 10.....氣體回流管線
- 11.....混合噴嘴
- 12.....管線
- 13.....冷卻劑
- 14.....排放流
- 15.....液流
- 16.....相分離容器
- 17.....熱交換器

92.7.24 修正
年 月 日
補充

六、申請專利範圍

第 89125322 號「烯烴類之氫甲醯化方法」申請案

(92 年 7 月 24 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種氫甲醯化之方法，於管狀反應器中利用多相反應使一或多種 C_{2-10} 之烯烴，在溫度範圍 $20\sim 250^{\circ}C$ 及壓力範圍 $10\sim 300\text{bars}$ 之條件下進行氫甲醯化反應，其特徵為：

- a) 觸媒存在於連續相，
- b) 連續相中含溶劑混合物，
- c) 有至少一種烯烴存在於分散相，及
- d) 管狀反應器之裝載因數等於或大於 0.8；

其中，該觸媒為含有元素週期表過渡 VIII 族之金屬；溶劑混合物為具有介電常數 50 至 78 者；裝載因數係定義為由一種壓降之無因次， $B=PD/PS$ ，計算而得，此處之 PD「Pa/m」為壓降除以操作下之反應器長度，而 PS「Pa/m」為每米具有壓降單位因次之數學參數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中溶劑混合物包含水及具至少兩氧原子之水相溶性有機溶劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒含有銻。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用觸媒為水溶性銻化物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中裝載因數 B 大

六、申請專利範圍

於或等於 0.9。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中裝載因數 B 大於或等於 1.0。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中連續相對分散相之質量比大於 2。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中連續相驅動管狀反應器上游之噴嘴。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中利用連續相在管狀反應器中引入能量使至少一種原料分散。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其所製得之醛可製備醇。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其所製得之醛可用於醛醇之縮合反應。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其所製得之醛可用以製備羧酸。