

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
歐洲 1999 年 11 月 23 日 99 203927.1 ☒無主張優先權

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

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種由也含有高沸氫甲醯化化合物的氫甲醯化混合物中分離銻／亞磷酸酯配位子錯合物和自由亞磷酸酯配位子之方法，其包括將該混合物與聚合物型薄膜接觸。

氫甲醯化意指一乙烯型不飽和有機化合物與氫和一氧化碳在氫甲醯化觸媒存在中之反應，其中得到醛化合物。

具有高於醛產物的沸點之化合物於本說明書中經指稱為高沸氫甲醯化化合物。其例子為醛縮合副產物，例如醛的二體物，三體物及四體物。

氫甲醯化方法中的一項問題為彼等高沸化合物在循環觸媒流中的過度蓄積。循環觸媒流為在氫甲醯化醛產物回收後產生的物流。因此需要將高沸化合物利用清洗 (purge) 從循環觸媒流中分離出。高沸化合物清洗液的存在經發現會有問題，因為彼等清洗為觸媒，亦即，銻的潛在損失源。銻金屬係極為昂貴者且明顯的損耗可能會容易地造成商業工廠的操作變成不經濟。所以，對於商業有用的方法而言，有需要從彼等高沸氫甲醯化反應清洗液流中回收包括銻／亞磷酸酯配位子錯合物和自由亞磷酸酯配位子之觸媒系統。

一種從也含有高沸氫甲醯化化合物的混合物分離銻和亞磷酸酯配位子的方法載於 WO - A - 9 6 3 4 6 8 7 中。於此公開的實施例 3 中，係使用得自 Membrane Products Kiryat Weizmann 的聚二甲基矽氧烷複合物薄膜從含有銻，雙牙亞磷酸酯配位子，丁醛和 10 重量 % 的丁醛三體物的

五、發明說明 (2)

混合物中分離出銻和雙牙亞磷酸酯配位子。WO - A - 9 6 3 4 6 8 7 並沒有例示出從高沸氫甲醯化清洗液分離銻和亞磷酸酯配位子。

經發現，在使用WO - A - 9 0 3 4 6 8 7中所述薄膜分離方法從高沸氫甲醯化清洗液分離銻和亞磷酸酯配位子時，通過薄膜的通量相當地小，因而阻礙其成為具商業吸引力的方法。

所予薄膜的效率係決定於兩種參數：其選擇率及通過薄膜的流速。後者，常表為通量 (flux) 或穿透速率，係經定義為每單位面積和時間流過薄膜的體積。薄膜針對混合物的選擇率通常以滯留率 R 表示。所予薄膜的截止值 (cut - off) 係經定義的有至少 9 0 % 被薄膜排斥的分子量。具有 x 克 / 莫耳截止值的薄膜意指具有大於 x 的分子量之所有化合物有 9 0 % 或更多者會被排斥。

本發明的目的為提出一種薄膜分離方法以從也含有高沸氫甲醯化化合物的氫甲醯化混合物中以改良的通量分離出銻 / 亞磷酸酯配位子錯合物和自由亞磷酸酯配位子。

該目的可經由下述而達到，其中係將該混合物用至少一種稀釋劑化合物予以稀釋，該稀釋劑化合物具有一溶解度參數使得其相對於聚合物型薄膜所具溶解度參數的絕對差值介於 0 與 $400 \sqrt{\text{kJ} / \text{m}^3}$ 之間且亞磷酸酯配位子與該稀釋劑化合物的莫耳體積比例為 ≥ 1.5 ，其中該接觸程度為使該混合物中的高沸化合物含量 ≤ 50 重量 % (相對於混合物總量) 及分子量在 $x \pm 200$ 之間的化合物之含量為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (3)

≤ 20 重量 % (相對於混合物總量) , 其中 x 為該薄膜的截止值 (克 / 莫耳) 。

經發現使用本發明方法可以使薄膜分離程序的通量增加到超過對稀釋倍數的比例。本發明方法的優點在於可以使用較小體積的薄膜程序設備區。從經濟 / 投資觀點來看, 較小的程序設備係合意者。

用溶劑稀釋給到薄膜的混合物係技藝中已知的用來洗除低分子量化合物所用技術。此種技術稱為透濾 (diafiltration) 。用一份溶劑稀釋一份進料可推測到需要雙倍量的薄膜面積來穿透雙倍量的進料。令人訝異地發現, 於本發明方法中將進料用至少一種上述稀釋劑化合物稀釋一倍數 x 可以有利地導致通量以大於 x 的倍數之增加因而導致所需薄膜面積的相對減少。

用於本發明方法中的稀釋劑化合物可為任何化合物其溶解度參數使得相對於聚合物型薄膜所具溶解度參數的絕對差值介於 0 至 $400 \sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 之間。該稀釋劑化合物所具溶解度參數與該聚合物型薄膜所具溶解度參數之間的絕對差值較佳者係介於 0 與 $300 \sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 之間且更佳者介於 0 與 $200 \sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 之間。亞磷酸酯配位子與該稀釋劑化合物的莫耳體積比較佳者為 ≥ 3 , 更佳者 ≥ 5 。

稀釋劑化合物, 醛化合物和高沸化合物等所具溶解度參數可以根據 L. Constantinou 和 R. Gani 開發而在 AIChE J. 40(10), p. 1697-1710(1994) "New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds" 中所述的基貢

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (4)

獻法 (group Contribution method) 及由 L. Constantinou, R. Gani 和 J. P. O'Connell 所開發在 Fluid Phase Equilibria, 103(1), p. 11-22(1995), "Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298K through a new group Contribution Method"中所述者。

聚合物薄膜的溶解度參數可得自文獻來源。各種聚合物薄膜的範例溶解度參數皆載於 W O - A - 9 6 3 4 6 8 7 之中。

亞磷酸酯配位子和稀釋劑化合物的莫耳體積可根據上述 Fluid Phase Equilibria, 103(1), p.11-22(1995)中所述的基貢獻法來計算。

本發明方法中所用的聚合物薄膜較佳地係經承載在多孔型撐體上。彼等撐體在本發明方法實際合意分離係由所用的特殊聚合物薄膜所提供時有助於提供機械強度。多孔型撐體材料的例子在 W O - A - 9 0 3 4 6 8 7 中有提及，其併於本文作為參考。支撐在多孔型撐體上的聚合物型薄膜於本說明書中係稱之為複合薄膜。

自由配位子意指沒有與錯合物觸媒所含銻原子錯合（連接或結合）之亞磷酸酯配位子。

於本發明方法中，給到薄膜的混合物中所含高沸化合物的濃度可不超過 5 0 重量%。較佳者該高沸化合物的濃度為 $\leq 3 0$ 重量%，更佳者 $\leq 2 5$ 重量%。

高沸化合物，乙烯型不飽和有機起始化合物，醛化合物，稀釋劑化合物，銻／亞磷酸酯配位子錯合物，其降解

五、發明說明 (5)

產物和自由亞磷酸酯配位子的總量為 1 0 0 重量 %。

要處理的液體中銻錯合物的濃度不具關鍵性。於氫甲醯化高沸化合物洗液中，其濃度通常係高於 2 5 p p m 銻而低於 3 0 0 0 p p m 銻。較佳者，銻濃度係高於 1 0 0 p p m 而低於 1 2 0 0 p p m。更佳者，銻濃度等於或高於 2 0 0 p p m 而等於或低於 8 0 0 p p m。

含有氫甲醯化觸媒和高沸化合物的高沸氫甲醯化混合物通常也包括 2 5 - 8 0 重量 % 的醛產物和 0 . 5 - 5 重量 % 配位子降解產物。

於本發明方法中，有實質部份的高沸化合物，稀釋劑化合物及 - 若含有時 - 氫甲醯化反應產物會通過薄膜同時保留住 - 實質部份的銻 / 亞磷酸酯配位子錯合物觸媒和自由亞磷酸酯配位子。隨後將以穿透物形式通過薄膜的高沸化合物，稀釋劑化合物及 - 若含有時 - 氫甲醯化反應產物即經移除供下游處理所用。銻 / 亞磷酸酯配位子錯合物觸媒和自由亞磷酸酯配位子則以保留物形式保留下來並循環回到氫甲醯化反應器。

穿透物中的稀釋劑化合物和氫甲醯化反應產物 - 若含有時 - 係於習用技術的一或多個分離步驟中分離。有利者該分離係用真空蒸餾實施的。

本發明方法中所用的薄膜係經選擇使得在將混合物與薄膜的一側於其施壓大於薄膜相反側上的壓力下接觸時，其壓力差大於系統的滲透壓，且穿透物具有減低的銻 / 亞磷酸酯配位子錯合物含量。適當的薄膜包括在有機介質中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (6)

具安定性之薄膜，例如在如 W O - A - 9 6 3 4 6 8 7 中所述的聚合物型複合物薄膜，其併於本文作為參考。較佳的聚合物型複合物薄膜為聚二甲基矽氧烷薄膜例如在 U S - A - 5 2 6 5 7 3 4 中所述者，其併於本文作為參考。

本發明薄膜分離方法所用進料流的壓力通常在 0 . 1 與 4 M P a 之間，較佳者介於 2 與 4 M P a 之間。本發明方法係使用毫微型 - 或微型 - 過濾來實施的。穿透液的壓力通常為 0 . 1 與 1 M P a 之間，較佳者 0 . 1 與 0 . 4 M P a 之間。

本發明聚合物薄膜分離方法所用溫度依所用聚合物的類別而定且受聚合物薄膜的溫度穩定性所限制。該溫度通常在 1 0 與 5 0 ° C 之間且較佳者在 2 5 與 4 0 ° C 之間。

高沸化合物清洗液通常係連續地或間斷地從氫甲醯化系統中取出。該清洗液可直接從反應器取出，或，例如，從觸媒循環流中的某點取出。

本發明方法可分一或多個階段批式地或連續地實施。

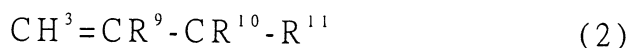
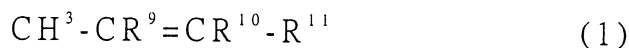
於一步驟方法中，係在壓力下將進料溶液加到薄膜。於最簡單的情況中，係將穿透物抽掉並在達到合意濃度時立即從分離裝置取出濃溶液。此程序也可以連續地實施以增加分離效率。進料溶液即沿薄膜流動，經濃縮並以穿透物形式連續地抽出。

多階段分離係將諸分離階段併行地及 / 或串接地實施。串接組態中於每一階段中分離濃縮物並將穿透溶液通到下一分離階段，係特別有利於增加銻 / 亞磷酸酯配位子錯

五、發明說明 (7)

合物與自由亞磷酸酯的回收率者。

高沸化合物清洗液較佳者係從氫甲醯化系統中取出，該系統係用以將如式 (1) 或 (2) 的含一或多個官能基取代苯之不飽烯氫甲醯化而製備線型 (或末端型) 醛：



其中 R^9 和 R^{10} 為烴基或較佳者氫且 R^{11} 為一氰基或烴基，不論是否有一或多個含雜原子，例如氧、硫、氮或磷之官能基者。較佳者為使用有 4 至 20 個碳原子的式 (1) 及 / 或 (2) 之不飽和烯烴，其中 R^9 和 R^{10} 皆為氫者。

有 4 至 20 個碳原子的式 (1) 和 (2) 中 R^9 和 R^{10} 皆為氫之不飽和烯烴的例子為 2 - 戊烯腈，3 - 戊烯腈，4 - 戊烯腈，4 - 戊烯酸，3 - 戊烯酸，及 4 - 戊烯酸和 3 - 戊烯酸的 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - 烷基酯。所得醛氫甲醯化產物，特別者 5 - 甲醯基 - 戊酸甲酯，為製備 ϵ - 己內醯胺或己二酸的中間產物，彼等轉而分別為製備耐綸 - 6 和耐綸 - 6，6 所用的原料。3 - 戊烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - 烷基酯和 4 - 戊烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - 烷基酯的例子為 3 - 戊烯酸和 4 - 戊烯酸的甲酯，乙酯，丙酯，異丙酯，第三丁酯，戊酯和環己酯。較佳者為使用 3 - 戊烯酸甲酯，及 / 或 4 - 戊烯酸甲酯或用 4 - 戊烯酸乙酯及 / 或 3 - 戊烯酸乙酯，因彼等化合物可順利取得之故。3 - 戊烯腈，3 - 戊烯酸和戊烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基酯可呈混合物形式存在於反應混合物中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (8)

，其中也包括 2 - 和 4 - 戊烯腈，2 - 和 4 - 戊烯酸及 2 - 和 4 - 戊烯酸的 C₁ - C₆ 烷基酯。

本發明方法可由下列較佳實施例予以更詳細地說明。顯然地下面所述狀況也可按諳於此技者所清楚的方式應用於上述起始混合物。

一較佳實施例為當要按本發明方法處理的氫甲醯化混合物係衍生自下述製備 5 - 甲醯基戊酸烷基酯所用氫甲醯化程序者之時：其中係用 3 - 戊烯酸烷酯及／或 4 - 戊烯酸烷酯與一氧化碳和氫使用銻／雙牙亞磷酸酯配位子錯合物觸媒進行反應，如 WO - A - 9 7 3 3 8 5 4 中所述者，其併於本文作為參考。

於本發明比較佳實例中適當的稀釋劑化合物之例子為 5 - 甲醯基戊酸烷酯化合物和其異構物，4 - 戊烯酸烷酯和其異構物及戊酸烷酯，以及含有至少兩種彼等化合物的混合物。較佳的稀釋劑化合物為戊酸烷酯化合物，戊烯酸烷酯化合物，較佳者 3 - 戊烯酸烷酯，或含有戊酸烷酯和一或更多種戊烯酸烷酯化合物的混合物。經發現於比較佳實施例中，用戊酸烷酯，戊烯酸烷酯或用含有戊酸烷酯和一或多種戊烯酸烷酯化合物的混合物來稀釋高沸化合物清洗液係特別有利者因為如此可以導致所需薄膜面積的進一步減低之故。使用戊酸烷酯及／或戊烯酸烷酯的另一優點為薄膜分離方法所得含有銻／亞磷酸酯配位子錯合物，自由亞磷酸酯配位子和稀釋劑化合物的保留物可以不必其他處理而循環到氫甲醯化反應器中。這是因為戊烯酸烷基酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

爲要氫甲醯化的起始物而戊酸烷酯是在 3 - 戊烯酸烷基酯及 / 或 4 - 戊烯酸烷基酯的氫甲醯化所形成的副產物之故。

戊酸烷酯爲可經由例如將對應的戊烯酸化合物予以氫化所形成的化合物。例如，戊酸甲酯係在將 3 - 戊烯酸甲酯及 / 或 4 - 戊烯酸甲酯予以氫甲醯化成爲 5 - 甲醯基戊酸甲酯時形成的副產物。

本發明方法可有利地用於經由在氫甲醯化觸媒存在中將 3 - 及 / 或 4 - 戊烯酸烷酯予以氫甲醯化而連續製備 5 - 甲醯基戊酸烷酯之程序中。首先在習用分離單元例如使用真空蒸餾中從銻 / 亞磷酸酯配位子錯合物觸媒分離出 5 - 甲醯基戊酸烷酯，導致一含有 5 - 甲醯基戊酸烷酯的餾份及一含有觸媒系統和高沸化合物的部份。隨後將一部份該含有觸媒系統和高沸化合物的有機混合物清洗並根據本發明方法從高沸化合物分離出銻 / 亞磷酸酯配位子錯合物和自由亞磷酸酯配位子且隨後循環回到反應器。

於本發明比較佳實例中，最大部份的該高沸化合物具有介於 200 與 1000 之間的分子量 M_w 。高沸化合物的典型分布的所有高沸化合物的 70 % 具有低於 600 的分子量，25 % 具有 600 與 1000 之間的分子量且 5 % 具有高於 1000 之分子量。

於氫甲醯化反應混合物和高沸化合物清洗液中多牙亞磷酸酯配位子對銻的莫耳比通常爲 0.5 至 100 且較佳者爲 1 至 10 而最佳者爲低於 1.2 (莫耳配位子 / 莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (19)

金屬)。較佳者該比例係高於 1 . 0 5 。經發現在此範圍內，於氫甲醯化過程中的配位子安定性最爲佳且根據本發明在高沸化合物洗液中的配位子損失最爲小。

本發明也有關一種製備 5 - 甲醯基戊酸烷基酯之方法，其中係實施下列諸步驟：

(a) 在含有銻和多牙有機亞磷酸酯觸媒的觸媒系統之存在中將 3 - 及 / 或 4 - 戊烯酸烷基酯予以氫甲醯化，由是該氫甲醯化反應混合物含有 1 - 1 0 ，較佳者 1 . 0 5 - 1 . 2 莫耳多牙亞磷酸酯配位子每莫耳銻，

(b) 從步驟 (a) 所得反應混合物分離出觸媒系統，得到一含有線型和分枝醛化合物，未轉化起始化合物和其雙鍵異構物的部份及一含有觸媒系統和高沸化合物的部份，

(c) 將該含有觸媒系統和高沸化合物的部份之一部份清洗而將其餘部份循環到步驟 (a) ，

(d) 用本發明方法從清洗液分離出觸媒系統，

(e) 將步驟 (d) 中所得觸媒系統再用於步驟 (a) 中，

(f) 將步驟 (b) 中所得該含有線型和分枝醛化合物，未轉化起始化合物和其雙鍵異構物的部份以二或更多分離步驟分離成一含有該線型醛的部份，一含有該分枝醛化合物的部份，一含有該未轉化起始化合物和其雙鍵異構物的部份及一含有至少戊酸烷基酯化合物的部份，

(g) 將步驟 (f) 中所得該含有未轉化起始化合物

五、發明說明 (11)

和其雙鍵異構物的部份循環到步驟 (a) ,

(h) 將至少一部份該含有至少戊酸烷酯化合物的部份給到步驟 (a) 。

上文所述有關氫甲醯化起始化合物，條件和觸媒系統的較佳者也應用於此。步驟 (a) 較佳者係依例如 U S - A - 5 5 2 7 9 5 0 , E P - A - 7 1 2 8 2 8 或 W O - A - 9 5 1 8 0 8 9 中所述實施。步驟 (b) 可以使用諸於此技者所知的任何分離技術來實施。適當分離技術的例子為 (真空) 蒸餾，結晶，使用適當萃取劑萃取及薄膜分離例如 W O - A - 9 6 3 4 6 8 7 中所述者。

本發明一可行方法概示地表於圖 1 之中。下文要以非限制性方式解說圖 1 以示範說明 5 - 甲醯基戊酸甲酯之製備。

於圖 1 中，3 - 戊烯酸甲酯及 / 或 4 - 戊烯酸甲酯係由物流 (1) 給到反應器 (A) 中。於反應器 A 內含有觸媒系統。將 C O 和 H₂ 的混合物經由物流 (2) 給到反應器 (A)。包括有 5 - 甲醯基戊酸甲酯，3 - 甲醯基戊酸甲酯，4 - 甲醯基戊酸甲酯，2 - 甲醯基戊酸甲酯，低沸副產物 (例如戊酸甲酯，2 - 戊烯酸甲酯和 4 - 戊烯酸甲酯)，高沸化合物，任何未轉化的 3 - 戊烯酸甲酯，觸媒系統，一氧化碳和氫的反應器 (4) 放流液係經由物流 (3) 給到閃蒸器 (B)。於閃蒸器 (B) 中，壓力經減低到例如大氣壓。一氧化碳和氫係經由物流 (4) 從反應混合物分離出並循環到反應器 (A)。所得液體混合物則經由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

物流 (5) 給到離子交換器 (C) 中，其為含有鹼性胺基的聚苯乙烯基質之填充床。放流液係經由所得液流 (6) 給到分離步驟 (D)。於分離步驟 (D) 中，從液體混合物 (物流 7 b) 分離出觸媒系統和高沸化合物及某些 5 - 甲醯基戊酸甲酯。一部份物流 (7 b) 經洗滌 (物流 (8)) 而其餘部份則循環回到反應器 (A)。洗滌流 (8) 係在併行裝有或串接有一或多個聚合物型薄膜的薄膜分離單元 (E) 中根據本發明方法處理。該洗滌液係在該薄膜分離單元 (E) 中的某處用至少一種上述稀釋劑化合物予以稀釋。於薄膜分離單元 (E) 中，經稀釋的高沸化合物洗液係經分成一濃縮物流 (8 a) 和一穿透物流 (8 b)。含有觸媒系統和自由亞磷酸酯配位子的濃縮物係經循環回到反應器 (A)。含有 5 - 甲醯基戊酸甲酯，戊酸甲酯和高沸化合物的穿透物流 (8 b) 係經給到一分離步驟 (F)，較佳者一真空蒸餾單元中。於使用戊酸甲酯作為稀釋劑化合物的情況中，係將液體混合物於分離步驟 (F) 中分成戊酸甲酯 (物流 9 a) 和 5 - 甲醯基戊酸甲酯與高沸化合物 (物流 9 b)。含有戊酸甲酯的混合物 (物流 9 a) 視情況取至少一部份給到分離步驟 (E) 中。物流 (9 b) 係經給到分離步驟 (G)，於其中將 5 - 甲醯基戊酸甲酯 (物流 10 a) 與高沸化合物 (物流 1 b) 分開。離開分離單元 (D) 的物流 (7 a) 含有大部份的揮發性化合物，例如 2 - 戊烯酸甲酯，4 - 戊烯酸甲酯，戊酸甲酯，大部份未轉化 3 - 戊烯酸甲酯和大部份醛產物。物

五、發明說明 (13)

流 (7 a) 係經給到分離步驟 H , 較佳者真空蒸餾單元。於分離步驟 H 中 , 5 - 甲醯基戊酸甲酯和其分枝異構物係經由物流 (1 1 b) 排放出。物流 (1 1 b) 係經給到分離步驟 J , 較佳者真空蒸餾單元中。於分離步驟 J 中 , 分枝型甲醯基戊酸甲酯係經由物流 (1 2 a) 排放出而 5 - 甲醯基戊酸甲酯係經由物流 (1 2 b) 排放出。物流 (1 1 a) 係經給到分離步驟 (I) , 較佳者一蒸餾單元。於分離步驟 (I) 中 , 戊酸甲酯 , 4 - 戊烯酸甲酯和順 - 2 - 戊烯酸甲酯係經由物流 (1 3 a) 排放出。物流 (1 3 a) 有至少部份係給到分離步驟 (E) 。視情況地 , 用氫化觸媒處理物流 (1 3 a) 混合物以將戊烯酸甲酯化合物氫化成戊酸甲酯。反式 - 2 - 戊烯酸甲酯和 3 - 戊烯酸甲酯則經由物流 (1 3 b) 循環到反應器 (A) 。

本發明也有關一種從也含有醛氫甲醯反應產物 , 乙烯型不飽和起始化合物與視情況的高沸氫甲醯化化合物的氫甲醯化反應混合物中分離銻 / 亞磷酸酯配位子錯合物和自由亞磷酸酯配位子之方法 , 其中係將該氫甲醯化反應混合物與無機薄膜接觸。適當的無機薄膜為例如用氧化鋁 , 氧化矽或氧化鋯形成的陶瓷薄膜。使用無機薄膜是有利者 , 因彼等展現出相對於聚合物型薄膜的優良耐熱性之故。因此無機薄膜分離方法可在更高溫度下操作導致改良的通過薄膜之通量。

本發明要用下面的實施例予以解說 , 不過 , 彼等實施例絕對無意用來限制本發明的範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

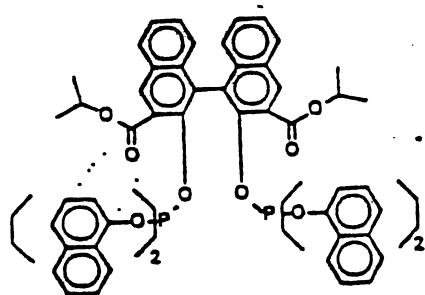
線

五、發明說明 (14)

比較實驗 A

本實驗證明當混合物中的高沸化合物濃度約為 5 1 重量 % 時可得到低通量。

於根據圖 1 的連續移序中，將氫甲醯化受質 3 - 戊烯酸甲酯與 CO 和 H₂ 反應形成甲醯基戊酸甲酯的混合物。此係將 3 - 戊烯酸甲酯與包括 Rh，式 (3) 雙牙亞磷酸酯配位子 (M_w = 1 0 9 0) 的觸媒



(莫耳比例：配位子 / 鉑 = 1 . 0 5 - 1 . 2 莫耳 / 莫耳) 及 CO 和 H₂ 的混合物 (9 5 °C , CO : H₂ = 1 : 1 莫耳 / 莫耳 , P = 0 . 5 M P a , 滯留時間二於三串接的混合良好之反應器中總共 6 小時，接觸而完成的。在以真空蒸發將產物從反應混合物部份分離出之後，將含有不揮發性觸媒的物流連續地回流到反應器段。

於此程序中，對高沸化合物的選擇率為 0 . 2 - 1 . 5 % 。於此實驗中，使所形成的高沸化合物蓄積在循環觸媒流中直到彼等的濃度為約 5 1 重量 % 為止 (混合物的其餘部份包括觸媒系統，其降解產物，反應產物及氫甲醯化受質) 。循環觸媒系統典型地含有 3 6 . p p m

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

R h (在用稀釋劑化合物稀釋之前) 。在循環觸媒系統中的高沸化合物濃度達到 5 1 重量 % 時，要從循環觸媒物流清洗出合意量的物質並通過薄膜 M P F - 5 0 (一種得自 Membrane Products Kiryat Weizmann，具有溶解度參數 $4.71 \sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 和 7 0 0 克 / 莫耳的截止值之聚二甲基矽氧烷複合物薄膜)，該薄膜係裝在圖 2 所示，線內 (in-line) 與離線 (off-line) 薄膜分離單元之中。其保留物側的壓力為 0 . 3 M P a，而在穿透物側的壓力為約 0 . 1 M P a。操作溫度為 2 7 °C。起始透膜通量共有 0 . 7 4 公斤 (平方米 / 時) 且隨著實驗的進行降到更低值。

實施例 1

重複實驗 A 不同處在於將清洗混合物與薄膜接觸之前用多種量的戊酸甲酯稀釋該高沸化合物氫甲醯化清洗混合物。戊酸甲酯的溶解度參數為 $5.73 \sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 。薄膜與戊酸甲酯之間的溶解度參數差值為 $1.02 \sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 。戊酸甲酯的莫耳體積為 $0.121 \text{ m}^3 / \text{kmol}$ 而式 (3) 亞磷酸酯配位子的莫耳體積為 $0.932 \text{ m}^3 / \text{kmol}$ 。亞磷酸酯配位子與戊酸甲酯的莫耳體積比為 7 . 7。

表 1 顯示出用戊酸甲酯稀釋高沸化合物氫甲醯化清洗混合物所導致的通量改良，其遠大於稀釋倍數。高沸化合物的分佈如下：

7 0 % 分子量 < 6 3 0 的高沸化合物，

2 5 % 分子量介於 6 3 0 與 9 7 0 之間的高沸化合物

五、發明說明 (19)

， 及

5 % 分子量大於 9 7 0 者。

表 1：經由用戊酸甲酯的通量改良

稀 釋 後 高 沸 化 合 物 濃 度 [重 量 %]	通 量 [公 斤 / 平 方 米 / 時]	通 量 改 良 倍 數 (1)	稀 釋 倍 數 (2)
22.4	9.2	12.5	2.2
24.2	6.0	8.1	2.1
25.5	8.1	10.9	2.0
27.4	6.6	8.9	1.8
29.3	5.0	6.8	1.7
29.4	4.7	6.4	1.7
30.4	5.4	7.3	1.6

(1) 通量改良倍數 = 稀釋後的通量 / 稀釋前通量

(2) 稀釋倍數 = 稀釋前混合物中的高沸化合物濃度 / 稀釋後混合物中的高沸化合物濃度

實施例 2

此實施例證明本發明分離方法可進行得到良好觸媒回收率及在非常廣的濃縮倍數 (2) 範圍內有充分的高沸化合物移除率。

重複實驗 A，不同處在於在高沸化合物氫甲醯化清洗混合物與薄膜接觸之前用戊酸甲酯稀釋該清洗混合物使得該混合物含有 2 5 重量 % 的高沸化合物。於三種濃縮倍數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

(2) 分別從薄膜的保留物 (濃縮物) 側與穿透物側採取樣品。表 2 列出 R h 的保留率。

表 2 : [R h] 特留率 v s . 濃縮倍數

濃縮物中的 [Rh][ppm]	穿透物中的 [Rh][ppm]	Rh 持留率 [%](1)	濃縮倍數 (2)
171	13	92.4	1.03
829	55	93.4	4.79
1255	95	92.4	13.0

(1) R h 持留率 (1 - [R h] 穿透物 / [R h] 濃縮物) * 1 0 0 %

(2) 濃縮倍數 = C f = 含高沸化合物的混合物之起始質量 / 濃縮物質質量

顯然地，其保留率高於 9 0 % 且在非常廣的濃縮倍數範圍內保持固定。此實施例也顯示出經由使用多階段薄膜分離方法，可以得到很高的 R h 回收率 (> 9 9 %) 。

高沸化合物，觸媒錯合物與自由配位子的保留率取決於莫耳重量。這些實施例中所用薄膜的截止值為 7 0 0 克 / 莫耳。此意謂著分子量 < < 7 0 0 克 / 莫耳的 5 - 甲醯基戊酸甲酯二體物和三體物之類高沸化合物容易穿透過該薄膜，而非常重的高沸化合物及觸媒錯合物和自由配位子 (莫耳重 > > 7 0 0 克 / 莫耳) 會蓄積在濃縮物中。此係下面表 3 所闡示出者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (18)

表 3：多種濃縮倍數下的濃度比例相對於莫耳重量之關係

平均 M_w [克/莫耳]	$C_f=1.03$ $C(\text{濃縮物})/$ $C(\text{穿透物})$	$C_f=4.79$ $C(\text{濃縮物})/$ $C(\text{穿透物})$	$C_f=13.0$ $C(\text{濃縮物})/$ $C(\text{穿透物})$
1296	5.00	10.50	14.67
1092	3.75	3.86	4.18
802	5.00	4.96	5.05
587	2.71	3.08	2.50
479	2.08	1.75	1.55
369	1.53	1.53	1.61
369	1.05	1.16	1.15
143	0.90	0.92	1.00
101	0.80	0.90	0.85

從表 3 非常清楚地知道具有低莫耳重量 ($<<700$ 克/莫耳) 的物種皆可以有效地通過薄膜。其亦顯示出高分子量物種例如觸媒錯合物和配位子 ($>>700$ 克/莫耳) 都可被薄膜良好地保留住。因此，該方法可以非常有效地將觸媒與莫耳重量 $<<700$ 克/莫耳的高沸化合物分離開。

圖式簡單說明

圖 1 為本發明一可行方法之示意圖；

圖 2 為一薄膜分離單元。

元件對照表

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 a, 7 b, 8, 9 a,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (19)

9 b , 1 0 a , 1 0 b , 1 1 a , 1 1 b , 1 2 a ,

1 2 b , 1 3 a : 物 流

8 a : 濃 縮 物 物 流

8 b : 穿 透 物 物 流

A : 反 應 器

B : 閃 蒸 器

C : 離 子 交 換 器

D , F , G , H , I , J : 分 離 步 驟

E : 薄 膜 分 離 單 元

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

袋

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 由氫甲醯化混合物中分離銻／亞磷酸酯配位子錯合物與自由亞磷酸酯配位子之方法)

一種從也含有高沸氫甲醯化化合物的氫甲醯化混合物中分離銻／亞磷酸酯配位子錯合物和自由亞磷酸酯配位子之方法包括將該混合物與聚合物型薄膜接觸，其中該混合物係用至少一種稀釋劑化合物予以稀釋，該稀釋劑具有一溶解度參數使得其相對於該聚合物型薄膜所具溶解度參數的絕對差值在 0 與 $400\sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 之間且亞磷酸酯配位子與該稀釋劑化合物的莫耳體積比為 ≥ 1.5 ，到達使該混合物中的高沸化合物之量 ≤ 50 重量% (相對於混合物總量) 且具有 $x \pm 200$ 之間的分子量之化合物的含量為 ≤ 20 重量% (相對於混合物總量)，此處 x 為薄膜的截止值 (克/莫耳)。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS TO SEPARATE A RHODIUM/PHOSPHITE LIGAND COMPLEX AND
FREE PHOSPHITE LIGAND COMPLEX FROM A HYDROFORMYLATION
MIXTURE

Process to separate a rhodium/phosphite ligand complex and free phosphite ligand from a hydroformylation mixture also containing high boiling hydroformylation compounds by contacting said mixture with a polymeric membrane, wherein said mixture is diluted with at least one diluent compound having a solubility parameter such that the absolute difference in relation to the solubility parameter of the polymeric membrane lies between 0 and $400\sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ and the ratio of the molar volume of the phosphite ligand and said diluent compound is ≥ 1.5 , to such an extent that the amount of high boiling compounds in said mixture is ≤ 50 wt.% (relative to the total amount of the mixture) and the amount of compounds with a molecular weight of between $x \pm 200$ is ≤ 20 wt.% (relative to the total amount of the mixture) whereby x is the cut-off of the membrane (g/mole).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

泉

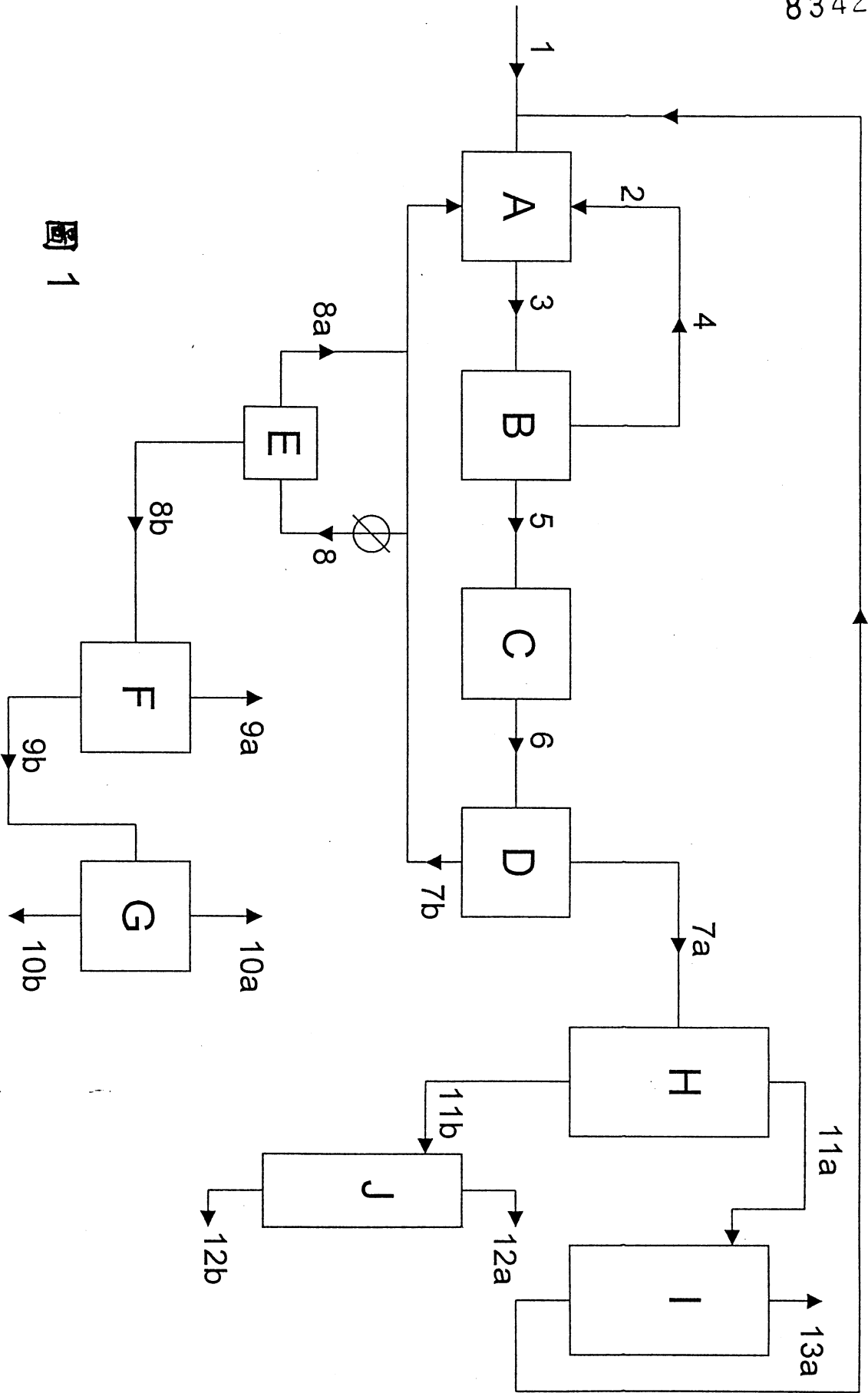
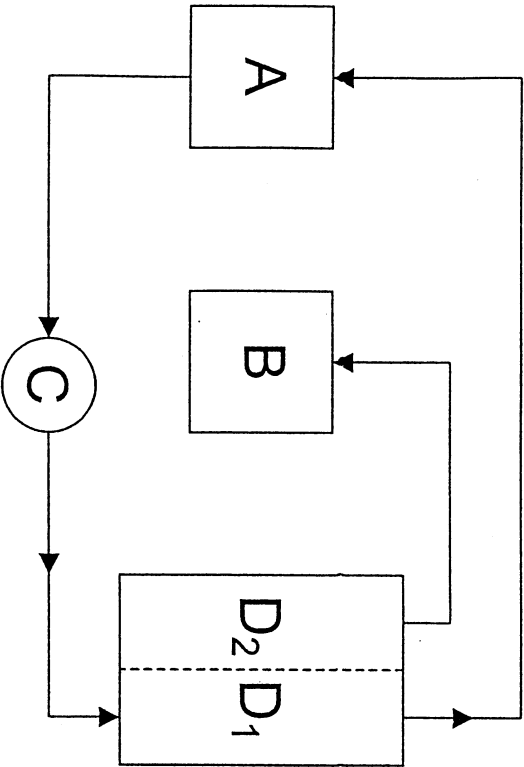


圖 1



A = 濃縮物容器
b = 穿透物容器
C = 泵
D₁ = 薄膜模組濃縮物側
D₂ = 薄膜模組穿透物側

圖 2



申請日期	89 年 10 月 30 日
案 號	89122838
類 別	B01J 3/40, C07C 45/18, B01D 61/02, C07C 67/347

A4
C4

527217

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	由氫甲醯化混合物中分離銨／亞磷酸酯配位子錯合物與自由亞磷酸酯配位子之方法
	英 文	Process to separate a rhodium/phosphite ligand complex and free phosphite ligand complex from a hydroformylation mixture
二、發明 創作人	姓 名	(1) 歐克·吉林 Gelling, Onko Jan (2) 博曼·彼得 Borman, Peter Cornelis (3) 休柏特斯·史密斯 Smits, Hubertus Adrianus
	國 籍	(1) 荷蘭 (2) 荷蘭 (3) 荷蘭
	住、居所	(1) 荷蘭屋蒙德奧德蘭十九號 Odalaan 19, 6129 HV Urmond, The Netherlands (2) 荷蘭格林肯貝街 30 號 Kompelstraat 30, 6163 LE Geleen the Netherlands (3) 荷蘭馬斯垂克傑科路五十二號 Jekerweg 52, 6212 GC Maastricht, The Netherlands
	代 表 人 姓 名	(1) 彼德·布立浦 Breepoel, Peter
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) D S M 股份有限公司 DSM N.V.
	國 籍	(1) 荷蘭
	住、居所 (事務所)	(1) 荷蘭堤席稜六四一一·黑特歐佛倫一號 Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, the Netherlands
	代 表 人 姓 名	(1) 彼德·布立浦 Breepoel, Peter

裝

訂

線

91.9.27 修正
年 月 日 補正

申請日期	89 年 10 月 30 日
案 號	89122838
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 文爾力·考威柏格 Cauwenberg, Veerle (5) 法蘭卡斯·佛葛森 Vergossen, Franciscus Hendrik Paul
	國 籍	(4) 比利時 (5) 荷蘭 (4) 比利時魯汶派藍柏格街一七九號 Pellenbergstraat 179, 3010 Leuven, Belgium
	住、居所	(5) 荷蘭艾奇特六一〇四 A R · 哈佛特街二十四號 Haverterstraat 24, 6104 AR Echt, the Netherlands
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

公告本

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

附件 1a:

第 89122838 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 9 月 27 日修正

1 . 一種從也含高沸氫甲醯化化合物的氫甲醯化混合物中分離銻／亞磷酸酯配位子錯合物與自由亞磷酸酯配位子之方法，其包括將該混合物與一聚合物薄膜接觸，其中該混合物係以至少一種稀釋劑化合物稀釋，該稀釋劑化合物具有一溶解度參數使得其相對於該聚合物薄膜所具溶解度參數之絕對差值係在 0 與 $400\sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 之間且該亞磷酸酯配位子與該稀釋劑化合物的莫耳體積比例為 ≥ 1.5 ，到達使該混合物中的高沸化合物之含量 ≤ 50 重量%（相對於該混合物的總量）且分子量介於 $x \pm 200$ 之間之化合物的含量為 ≤ 20 重量%（相對於該混合物的總量）（此處 x 為薄膜的截止值（克／莫耳））的程度。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該高沸化合物的濃度為 ≤ 30 重量%。

3 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該高沸化合物的濃度為 ≤ 25 重量%。

4 . 如申請專利範圍第 1 - 3 項中任一項之方法，其中該稀釋劑化合物的溶解度參數與該薄膜的溶解度參數之間的絕對差值介於 0 與 $200\sqrt{\text{kJ}/\text{m}^3}$ 之間。

5 . 如申請專利範圍第 1 - 3 項中任一項之方法，其

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

中該亞磷酸酯配位子與該稀釋劑化合物的莫耳體積比為 ≥ 5 。

6. 如申請專利範圍第1-3項中任一項之方法，其中該氫甲醯化混合物係衍生自經由將3-戊烯酸烷酯及／或4-戊烯酸烷酯與一氧化碳和氫使用銻／雙牙亞磷酸酯配位子錯合物觸媒進行反應以製備5-甲醯基戊酸烷酯之氫甲醯化程序。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該稀釋劑化合物為戊酸烷酯或含戊酸烷酯和一或多種戊烯酸烷酯化合物的混合物。

8. 一種製備5-甲醯基戊酸烷酯之方法，其中實施下列諸步驟：

(a) 在含有銻和多牙有機亞磷酸酯觸媒的觸媒系統之存在下將3-及／或4-戊烯酸烷酯予以氫甲醯化，由是該氫甲醯化反應混合物含有1.05-1.2莫耳多牙亞磷酸酯配位子每莫耳銻，

(b) 從步驟(a)所得反應混合物分離出觸媒系統，得到一含有線型和分枝型醛化合物，未轉化起始化合物和其雙鍵異構物的部份及一含有觸媒系統和高沸化合物的部份，

(c) 將該含有觸媒系統和高沸化合物的部份之一部份清洗而將剩餘部份循環回到步驟(a)，

(d) 用如申請專利範圍第1-7項中任一項所述方法從清洗液分離出觸媒系統，

六、申請專利範圍

(e) 將步驟 (d) 中所得觸媒系統再用於步驟 (a) 中，

(f) 將步驟 (b) 中所得該含有線型和分枝型醛化合物，未轉化起始化合物和其雙鍵異構物的部份以二或更多分離步驟分離成一含有該線型醛的部份，一含有該分枝型醛化合物的部份，一含有未轉化起始化合物和其雙鍵異構物的部份，及一含有至少戊酸烷酯化合物的部份，

(g) 將步驟 (f) 中所得該含有未轉化起始化合物和其雙鍵異構物的部份循環回到步驟 (a)，

(h) 將至少一部份該含有至少戊酸烷酯化合物的部份給到步驟 (d)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線