



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510053164.1

[43] 公开日 2005年10月12日

[11] 公开号 CN 1680249A

[22] 申请日 2005.3.4

[21] 申请号 200510053164.1

[30] 优先权

[32] 2004.3.6 [33] DE [31] 102004011081.6

[71] 申请人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公司

地址 联邦德国 马尔

[72] 发明人 K·-D·维泽 W·比施肯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 李连涛

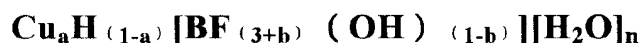
权利要求书2页 说明书28页 附图1页

[54] 发明名称 叔羧酸的制备

[57] 摘要

在管式反应器中进行催化多相反应的方法，其中至少三种反应剂存在于三个不同的相中，其中该方法在至少一个管式反应器中进行，以及催化剂存在于连续相中，至少一种反应剂存在于该连续相中，至少两种反应剂分散于该连续相中和管式反应器的负载系数B大于或等于0.2。尤其，该多相反应是至少一种烯烃至羧酸的氢羧基化。

1. 一种催化多相反应方法，其中使用至少三种反应剂，其特征在于，该方法在至少一个管式反应器中进行，其中催化剂存在于连续相中，至少一种反应剂存在于该连续相中，至少两种反应剂分散于该连续相中，且管式反应器的负载系数B大于或等于0.2。
2. 权利要求1的方法，其特征在于，分散于连续相中的所述至少两种反应剂以两个不同的分散相存在于该连续相中。
3. 权利要求1或2的方法，其特征在于，负载系数大于或等于0.9。
4. 权利要求3的方法，其特征在于，负载系数大于或等于1.0。
5. 权利要求1-4的任一项的方法，其特征在于，连续相与分散相的质量比大于2。
6. 权利要求1-5的任一项的方法，其特征在于，连续相驱动管式反应器上游的喷嘴。
7. 权利要求1-6的任一项的方法，其特征在于，至少一种反应剂通过由连续相引入到管式反应器内的能量来分散。
8. 权利要求1-7的任一项的方法，其特征在于，至少一种烯烃在所述多相反应中被氢羧基化为羧酸。
9. 权利要求8的方法，其特征在于，在氢羧基化中使用的反应剂至少包括水、一氧化碳和至少一种具有4-25个碳原子的烯烃，其中作为连续相中的反应剂存在，一氧化碳和所述至少一种烯烃分散于该连续相中。
10. 权利要求9的方法，其特征在于，一氧化碳和至少一种烯烃作为分散于连续相中的气相存在。
11. 权利要求9的方法，其特征在于，一氧化碳和至少一种烯烃存在于两个不同的分散相中。
12. 权利要求8-11的至少一项的方法，其特征在于，在氢羧基化中的催化剂相包括下式的复合物：



其中

$$a=0.05-0.15$$

$b=0.00-0.50$, 和

$c=0.50-1.00$ 。

13. 权利要求 8-12 的至少一项的方法, 其特征在于, 羧基化在 $10-150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

5 14. 权利要求 9-13 的至少一项的方法, 其特征在于, 该方法在 2:1 到 5:1 的一氧化碳与烯烃的摩尔比下进行。

15. 权利要求 9-14 的至少一项的方法, 其特征在于, 该方法在 10:1 到 1000:1 的催化剂相与烯烃相的质量比下进行。

10 16. 权利要求 9-15 的至少一项的方法, 其特征在于, 该方法在 50:1 到 1000:1 的催化剂相与一氧化碳相的质量比下进行。

17. 权利要求 9-16 的至少一项的方法, 其特征在于, 所用烯烃是 C_8 烯烃。

18. 按权利要求 8-17 的至少一项的方法制备的羧酸用于制备润滑剂、干燥剂、过氧化酯或不饱和酯, 尤其乙烯基酯的用途。

15

叔羧酸的制备

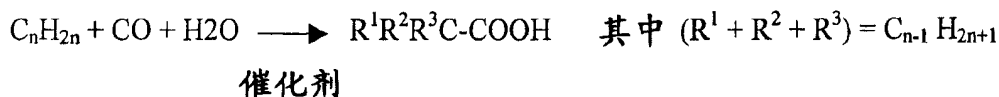
技术领域

- 5 本发明涉及进行其中有至少三种反应剂参与反应的多相反应的方法，尤其涉及通过烯烃的氢羧基化制备羧酸的方法。

背景技术

- 叔羧酸用于制备干燥剂，过氧化物和润滑剂。叔羧酸应用的另一
10 领域是制备不饱和酯类比如乙烯基酯，由此制备共低聚物或共聚物。

- 自从1960年以来，使用强酸作为催化剂的烯烃用一氧化碳的直接
羧基化以获取羧酸的方法（Koch反应，New Synthesis with Carbon
Monoxide, J. Falbe (Ed.), Springer, Berlin, 1980, p.372）已经为
大家所了解。后来发现，该反应另外能够通过银或铜阳离子来催化（Y.
15 Souma, H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 1717）。不管起始
烯烃如何，当起始烯烃具有足够大量的碳原子时（在下面指定的化学
式中的n大于3），这些反应主要形成了叔羧酸：



- 20 在工业上，这些反应一般在搅拌反应器中在40-70℃和70-100巴的
CO压力下使用BF₃/H₂O或BF₃/H₃PO₄/H₂O催化剂进行。具有Cu离
子的催化剂的使用使得反应甚至可以在环境温度和标准压力下进行。

- 在所有已知方法中的缺点是，由于在各相之间的低质量传递，时
空收率是低的，以及所使用的烯烃的一部分被低聚和低聚物被部分转
25 化为高级羧酸。

因此，本发明的目的是提供不具有所述缺点中至少一个的方法。

- 从工业的观点来看，用于制备羧酸的上述方法是多相反应。多相
反应是指用包括两种或多种不混溶或仅部分混溶的流体相进行的反
应。例如，这涉及在气相和液体相（gl）之间的反应，在不混溶或具有
30 混溶性区的两个液相之间的反应（ll）和其中包括两个液相、不混溶或

仅部分混溶相以及气相的反应 (gll)。

除了使用溶于有机相的催化剂的液体烯烃的加氢甲酰化以外，工业上重要的气-液反应 (gl) 的实例是乙炔与羧酸的反应或用均匀溶解的催化剂进行的氢化或用空气或氧进行的氧化。

- 5 所述反应的共同点是质量传递的问题，因为反应剂存在于不同的相。多相反应与一系列其它问题相关，这些使它们的工业实施比简单均相反应情况明显更加困难。在以下提到了一些典型的问题：

10 在所有情况下，物质必须彼此非常密切地接触，以便最大程度减少质量传递的问题：必须产生非常大的质量传递表面 a_s 。另一方面，在反应结束时必须能使各相容易分离：过度混合这里可以导致问题。两个液相的存在可以导致乳液形成，在气-液工艺中导致发泡。在本文中提到的 3 相方法中，所有问题甚至可以同时发生。

15 除了高质量传递表面 a_s 以外，在所有多相反应中均应该获得尽可能高的质量传递系数 k_1 。总之，所谓 KLA 值，即在质量传递方程式中的 k_1 和 a_s 的乘积应该被最大化：

$$j = k_1 * a_s * (C^* - C)$$

其中

- 20 j [mol/s]是反应组分通过相界面的摩尔流速，
 k_1 [m/s]是质量传递系数，
 a_s [m²]是在反应器中的相界面，
 C^* [mol/m³]是在第二相中的反应剂的最高溶解度，和
 C [mol/m³]是进而与反应速率关联的反应剂的实际浓度。

25 在多相反应中的另一问题是在放热反应中的除热。如果反应速率成功地通过改进质量传递来增加，当然则更多的热必须被去除，这能够导致不希望有的温度升高，直至反应失控。

30 多相反应的这些问题可以在技术上例如通过使用搅拌釜反应器来解决。然而，搅拌釜的使用总是导致回混，这降低了反应剂的有效浓度，从而导致时空收率的降低。该缺点必须通过昂贵的反应空间的基建投资来补偿。

在三相体系中 Koch 反应 (烯烃与 CO 和水反应形成羧酸) 的情况

下，工艺控制是尤其困难的，因为反应剂存在于三个独立的相中。烯烃和合成气均不得被输送到含水催化剂相中，以便与催化剂在那里接触。最后，不得从水相中回收。因为输送操作常常比实际反应慢，所以这种反应通过质量传递的速率来决定，因此这被称为输送限制反应。

从以上评论可以看出，存在着对于避免上述缺点和另外能够在工业上以简单方式实现的进行多相反应的方法的需求。

发明内容

本发明的目的因此也是开发一种进行多相反应的方法，它尤其适合于通过烯烃的氢羧基化（Koch反应）制备（叔）羧酸。

在工业上，该新型方法应该满足以下多相方法的一个或尽可能所有的要求：

- 在所涉及各相之间产生高而稳定的质量传递
- 实施简单，尽可能可采用常规的工业装置
- 简单安全的除热
- 高操作安全性
- 简单和安全的规模扩大。

对于所要进行的叔羧酸的制备，特殊的附加要求包括下列的一个或多个：

- 高选择性，尤其避免高沸点副产物
- 没有或仅有微量的催化剂卸载
- 高时空收率，小反应器，
- 高产品纯度

进行其中两种反应剂存在于不同相的多相反应的方法对于某些反应是已知的。例如，DE 199 25 385 描述了乙炔与羧酸的反应以获得乙烯基酯的方法，DE 199 25384 和 DE 199 57 528 描述了烯烃加氢甲酰化以获得醛类的方法，DE 199 57 522 描述了通过醛的醇醛缩合制备不饱和醛的方法，而 DE 101 06 186 描述了通过醛与酮的醇醛缩合制备不饱和酮的方法。

所有这些方法的共同点是，反应在管式反应器中连续进行，其中具有反应剂分散于其中的连续催化剂相，并且保持了最低负载系数 B。

现已令人惊奇地发现，在保持最低负载系数 B 的同时在管式反应器中进行多相反应的方法也适合于进行其中至少三种反应剂存在于不同的相的多相反应。尤其，令人惊奇地发现，在保持最低负载系数时烯烃能够与水和一氧化碳在管式反应器中反应，以高时空收率和/或高选择性形成羧酸。这是尤其令人惊奇的，因为在该反应中，一种反应剂，即水被均匀溶解在催化剂相中，而起始烯烃存在于液体有机相中，一氧化碳存在于气相中。

本发明因此提供了在管式反应器中进行多相反应的方法，其中至少三种反应剂存在于三个不同的相中，该方法的特征在于，该方法在至少一个管式反应器中进行，其中催化剂存在于连续相中，至少一种反应剂存在于该连续相中，以及至少两种反应剂分散于该连续相中，且管式反应器的负载系数 B 大于或等于 0.2。尤其，本发明提供了通过至少一种烯烃与水和一氧化碳在催化剂的存在下在具有 ≥ 0.2 的负载系数 B 的管式反应器中的多相反应来催化制备羧酸的方法。

根据本发明的方法的优点在于，能以高时空收率制备羧酸。高时空收率使得可以使用相对小的反应器，这导致明显更经济的工艺方式。同样有利的是相对高的选择性，尤其是避免了高沸点副产物。低副产物形成使得可以制备具有高产物纯度的羧酸。

以下描述在管式反应器中进行其中至少三种反应剂存在于三个不同的相中的多相反应的根据本发明的方法，但本发明不限于这些实施方案。

其中至少三种反应剂存在于三种不同的相的本发明的催化多相反应工艺的特征在于，该工艺在至少一个管式反应器中进行，其中所述催化剂存在于连续相中，至少一种反应剂存在于该连续相中，以及至少两种反应剂分散于该连续相中，优选分散于两个不同的分散相中，且管式反应器的负载系数 B 大于或等于 0.2。尤其，本发明涉及通过至少一种烯烃与水和一氧化碳在催化剂的存在下在管式反应器中进行的多相反应来催化制备羧酸的方法，其中所述催化剂存在于其中分散有起始烯烃和一氧化碳的连续相中，且反应器的负载系数大于或等于 0.2。

在根据本发明的方法中使用的管式反应器可以含有填料或内构件。在本发明中的填料例如是：腊希圈，鞍形填料，鲍尔环，泰勒填

料 (Tellerette), 金属丝网环, 金属丝网织物。内构件的实例是滤板, 折流板, 塔盘, 多孔片材或其它混合装置。然而, 在本发明中, 还可以作为内构件考虑的是平行连接的许多窄管, 因此形成了多管反应器。尤其优选的是结构化混合器填料或除沫器填料。

- 5 在根据本发明的方法中, 特别重要的是管式反应器的最小横截面载荷的遵守或超过。在向上操作的反应器 (流向从底部到顶部) 的情况下, 应该超过溢流点。反应器因此在通常运行泡罩塔的位置以上操作。在向下操作的情况下 (从顶部到底部的流向), 调节横截面负荷, 以使得反应器完全溢流。操作因此在还能够被称为喷淋床的位置以上
- 10 进行。

为了精确地定义所要保持的反应器的最低载荷, 管式反应器的负载系数 B 用下式作为无量纲压降计算:

$$B = PD/PS$$

- 15 式中 $PD[\text{Pa/m}]$ 是在操作条件下在反应器中的长度型压降, $PS[\text{Pa/m}]$ 是具有长度型压力的大小的算术参数, 它被定义为在反应器中的所有组分的质量流速 $[\text{kg/s}]$ 与在操作条件下的所有组分的体积流速 $V[\text{m}^3/\text{s}]$ 的比率, 再乘以 $g=9.81\text{m/s}^2$, 即 $PS = (M/V) * g$ 。

- 20 举例说明, PS 是在立管中的多相混合物的静态压力/米, 如果所有相在相同速率下流动。 PS 是由进给反应器的质量流速获得和独立于反应器的流向、所有相的流速或反应器的溢流状态而规定的单纯算术参数。

- 25 压降 $PD[\text{Pa/m}]$ 用作算术参数以便确定工艺条件, 且能够通过单相或多相流的普通方法来计算。用于计算在管、内构件或填料等中的压降 PD 的普通方法例如可参阅 VDI-Wärmeatlas, 第 7 补充版, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1994, La1-Lgb7 部分, 以及参考著作 Heinz Brauer, Grundlagen der Einphasen-und Mehrphasenströmungen, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main, 1971, (增补版, Brauer 等人)。

- 30 在单相流通过空管的情况下的压降 PD 用下式来给出:

$$PD=Cw*\rho/2*w^2/D$$

其中

ρ [kg/m³]为在操作条件下的流动介质的密度,

w [m/s]为流速(体积流速/横截面积),

5 D [m]为管直径, 和

Cw [-]为所流经的管道的阻力系数。

在流经填料、床或内构件的情况下, 流速 w 用有效流速 (w/ψ) 代替, 以及管直径 D 用填料或内构件的液力通道直径 d_H 来代替, 使得:

$$10 \quad PD=Cw*\rho/2*(w/\psi)^2*l/d_H$$

其中

d_H [m]是液力通道直径,

ψ [-]是空管分数,

Cw [-]是流经的填充装置的阻力系数。

15 填料特有数据 d_H 和 ψ 常常是填料的输送技术规格的一部分。对于系列填料, 数据在上述的 VDI-Wärmeatlas 中给出。

空管分数 ψ 还可以通过例如测定加入填料之前和之后的反应器的容量来实验测定。如果未知, 液力通道直径进而可以由填料或内构件的比表面积(通常已知或可实验测定)通过以下简单关系式计算出:

$$20 \quad d_H=4\psi/F.$$

管、内构件和填料的阻力系数一般被描述为雷诺数 Re 的函数, 它提供了关于在选定条件下的流动状态的信息。在填料、内构件等的情况下, 几乎总是能够适用以下关系式:

$$25 \quad Cw=K_1/Re^n+K_2/Re^m$$

其中通常 $n=1$, $m=0$ (S. Ergun 的方法, Chem. Engng. Progr. 48(1948), 89), 或 $n=1$, $m=0.1$ (Brauer 等人的方法)。 K_1 、 K_2 是由输送数据或文献所公开的填料特有常数(实例可见于 VDI-Wärmeatlas 和 Brauer

等人)。然而，它们还可以通过在不同流速下用液体操作具有填料的管式反应器和由已知数据和测量的压降根据 Re 测定 C_w 来实验测定。

最后，无量纲的雷诺数 Re 定义为：

对于空管， $Re = w * (\rho/\eta) * D$ ，或

5 对于具有内构件或填料的管， $Re = (w/\psi) * (\rho/\eta) * d_H$ 。 η [Pa*s] 在各种情况下表示粘度，且 ρ [kg/m³] 表示流动介质的密度。

在双相流（这里一氧化碳/催化剂溶液的气-液）的情况下的压降超出比例地增加。通常，根据 Lockhart-Marinelli (Brauer 等人)，双相流 P_{lg} 的压降以该两个相之一的压降为基础，例如以纯流动液相 P_l 的压降为基础，以及当相 P_l 和 P_g 被认为单独流动时，以该两个压降的比率为基础。

为了计算双相流中的压降，常常使用根据 $\phi^2 = P_{lg}/P_l$ 和 $X^2 = P_l/P_g$ 的无量纲压力。其它关系式 $\phi^2 = \text{函数}(X^2)$ 已经调查研究了许多次。实例见于以下参考文献中：

15 Y. Sato, T.Hirose, F. Takahashi, M. Toda: “Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Down Flow” ; J. Chem. Chem. Eng. Of Japan, Vol 6 (Nr.2) , 1973, 147-152;

20 D. Sweeney: “A Correlation for Pressure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds” ; AIChE-Journal, Vol. 13, 7/1967, 663-669;

V.W. Weekman , J.E.Myers : “Fluid-Flow Characteristics of Concurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds”; AIChE-Journal, Vol 10 (Nr.6) , 111/1964, 951-957;

25 R.P. Larkins, R.P. White, D.W.Jeffrey: “Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds”; AIChE-Journal, Vol 7(Nr.2), 6/1961, 231-239, 或

30 N. Midoux, M.Favier, J.-C. Charpentier: “Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Down-Flow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Liquids”; J. Chem. Eng. Of Japan, Vol 9 (Nr.5) , 1976, 350-356。

常常，使用对于许多气-液体系统测试的由 Midoux 提出的关系式。

例如，在非发泡体系的情况下：

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

5 以 Lockart-Martinelli 命名的该关系式在许多著作中用图说明；它的详细论述见于许多工艺技术教科书和出版物中，以及也是在 Brauer 等人的著作中。

然后使用下式由实验测定或如以上所述所估计的纯流动液相 P_1 的压降计算双相流 P_{gl} 的压降：

$$10 \quad P_{gl} = \phi^2 * P_1$$

在三相流的情况下，如在通过烯烃的氢羧基化制备叔羧酸的特殊情况下那样，压降的计算变得甚至更复杂。除了一氧化碳相和液体催化剂相以外，有机液相的存在必须被考虑进去。该问题能够通过测定另一无量纲压力 $\phi^2_{org} = P_{gll}/P_{lg}$ 来顾及，从而使得压降能够如下测定：

$$15 \quad P_{gll} = \phi^2 * \phi^2_{org} * P_1$$

一般，用反应器长度 $L[m]$

$$PD = P_{gl}/L \text{ 或 } PD = P_{gll}/L$$

20 多相流的压降因此能够通过化学工艺技术的常用方法来计算。相同的情况适用于以上定义的无量纲压降 B ，即多相反反应器的负载系数。

无量纲负载系数 B 的大小构成了根据本发明的方法的必要的基础条件，且应该大于或等于 0.2，优选大于或等于 0.8，更优选大于或等于 1 和最优选大于 3。

25 通过在反应器中的增加的压力差可看出较高的反应器横截面负荷 ($B \gg 1$) 在任何时候都是可能的，甚至是理想的，只要升高的时空收率证明以同样规模增高的能量消耗是合理的。上限因此仅由实际考虑，比如能量消耗或在反应结束时分离各相的难度来给出。从工艺的观点来看，不具有基础上限，因为各相的混合随表观流速的增加而增

强。然而，乳液形成和因此在反应器外部的相分离的复杂化的危险也随表观流速的增加而增加。另外，能量消耗随表观流速的增加（适当地由催化剂溶液的循环料流来产生）而增加。因此，因为技术和经济上的原因，优选不使负载系数任意地增高。负载系数因此优选低于 5
100，优选低于 50 和最优选低于 30。

因此，显而易见，除了各相的体积流和由此获得的表观流速 $w=V/(\pi D^2/4)$ 以外，反应器的装置尺寸（长度 L ，直径 D ）以及尤其所使用的填料的数据（液力直径 d_H ，空管分数 ψ ）起一定作用。这些参数的正确选择能使该方法没有困难地适应明显不同的要求；唯一要确保
10 的是，要求 $B \geq 0.2$ ，优选 $B \geq 0.8$ ，优选 $B \geq 1$ ，更优选 ≥ 3 或 ≥ 10 和最优选 ≥ 20 。

在缓慢反应的情况下，例如可以选择填料的低液力直径或它们的大比表面积，以使得即使在小的流速下也获得 B 的所需条件。这样，可以在具有工业上可行的尺寸的反应器的长度上获得充分的停留时
15 间。在非常快速的反应的情况下，推荐颠倒的工序。

进行根据本发明的方法的另一标准是包括催化剂的液相 M_1 的质量流速与分散相 M_2 的质量流速的比率，它优选大于 1。在氢羧基化的情况下，催化剂相 M_1 的质量流速优选显著高于分散相，即有机烯烃相 M_{2a} 和含一氧化碳的气相 M_{2b} 的质量流速。在根据本发明的方法中，连续相（ M_1 ）与分散相（ M_2 ）的质量比 M_1/M_2 优选大于 2，更优选
20 $M_1/M_2 > 10$ 。具有 $M_1/M_2 > 100$ 的流量比是完全可能的，并且常常甚至是有利的。分散于连续相中的该至少两种反应剂可以作为分散于连续相的一个相（气相 $M_{2a} + M_{2b} = M_{2(g)}$ ）存在。当这些反应剂在反应条件下均处于气态时，总是存在根据本发明的该方法变型。同样可行的是，
25 分散于连续相的该至少两种反应剂存在于两个不同的分散相 M_{2a} 和 M_{2b} 中，它们各自分散于连续相中。当在反应条件下反应剂之一作为气体存在和反应剂之一作为液相或处于液相中时，根据本发明的该方法变型总是存在。

在条件 $M_1/M_2 > 2$ 下，催化剂相是连续相，而分散相分布在微细的气泡或微细液滴中。在根据本发明的方法中，可能的是，至少一种反
30 应剂通过由连续相引入到管式反应器中的能量来分散。这导致了至少一种反应剂分布在连续催化剂相的气泡或液滴中。

气泡尺寸和液滴尺寸均能够通过常用工程方法来估计。适合于该目的的是使用无量纲参数比如：

$$d_s/d_H = k * Re_{gl(gll)}^m * We_{gl(gll)}^n$$

5 其中

d_s 是液滴或气泡的 Sauter 直径 (Brauer 等人)

d_H 是液力填料直径,

$Re_{gl(gll)}$ 是多相流的雷诺数 = $We_{gl(gll)} * (\rho_l/\eta_l) * (d_H/\psi)$,

$We_{gl(gll)}$ 是多相流的韦伯数 = $We_{gl(gll)}^2 * (\rho_l/\sigma_{gl}) * (d_H/\psi^2)$,

10 k, m, n 是经验常数 (已知或通过实验测定),

w 是表观流速 [m/s] = $V / (\pi D^2/4)$,

V 是在操作条件下的体积流速 [m^3/s],

ρ 是在操作条件下的密度 [kg/m^3],

η 是在操作条件下的粘度 [$Pa*s$], 和

15 γ 是在操作条件下的界面张力 [N/m],

以及下标 l (液相), g (气相), gl (气/液双相流) 和 gll (气/液/液三相流)。

在结构填料比如 Sulzer-SMV 或窄管作为内构件的情况下, 看起来可信的是, 计算的气泡或液滴直径 d_s 大于通道直径是没有意义的。然而, 这不适用于可渗透的堆料和填料, 例如金属丝网环或金属丝网织物 (称为除沫器填料或液滴分离器)。在根据本发明的方法中, 可以使用至少等于或低于液力通道直径的计算液滴直径:

$$d_s/d_H \leq 1, \text{ 优选 } < 0.9.$$

25 最后可以根据下式由计算出的液滴直径计算质量传递表面积:

$$A_S = 6\phi_l/d_s [m^2/m^3].$$

可以用十分相似的方式计算气泡的质量传递表面积:

30
$$A_S = 6\phi_g/d_s [m^2/m^3].$$

对于分散气相的相分数 ϕ_g （在氢羰基化的情况下，含一氧化碳的气体 and 有机相被分散），可以将 $\phi_g \sim w_g/\Sigma w_i$ 插入到以上等式中。在这种情况下， Σw_i 是所有三个相的总和。

十分相似地，对于液相的相分数 ϕ_l ，可以将 $\phi_l \sim w_l/\Sigma w_i$ 插入到以上等式中。

流经反应器的各相的停留时间 τ 能够近似地用 $\tau \sim B^* \psi/w_{gl}$ 来计算。在根据本发明的方法中的停留时间 τ 一般远远低于1小时，可以是在数分钟的范围或甚至更低。然而，在该非同寻常的方法中（反应器中的高催化剂通过量，在反应混合物中的相对非常低的反应剂分数，进而导致了非常短的停留时间），在许多的多相反应中获得了令人惊奇的高时空收率。或者，在相同的时空收率下，可以在比常用温度明显更低的温度下操作，因为反应速率的增加（它例如能够最大程度减少后续反应和因此改进选择性）使得该方法经济上更合算。

根据本发明的方法可以非常灵活地适用于明显不同的要求。对于特定方法，具有根据本发明的方法的以下可能的实施方案：

反应器可以从顶部到底部或从底部到顶部操作，或以其它方向操作。

当该应用需要非常长的混合区或静止区时，例如，为了排放料流，可以选择一组具有内构件或填料的串联排列的管式反应器。

一串管式反应器或者填充管段和空管段的交替配置是可能的，当需要特别低的压降时，被推荐使用。

而且，可以设想管式反应器的平行配置或多管反应器的使用，在该情况下，这些管能够具有内构件的作用。此外，当气体消耗很高，使得不利的气体与液体的相比率导致反应器上游的两个相的结合时，用于根据本发明的方法的反应器可以提供沿反应器长度分布的多个气体进料口。

根据本发明的方法的特殊条件提供了该方法的其他实施方案。例如，可以另外使用催化剂相或连续相的高的必要循环来运行（驱动）作为液体喷射气体压缩机的设置在实际管式反应器的上游的喷嘴。这可以用来彻底地预混该两个相和压缩气相，使操作在反应器中可在较高的前压力下进行。最后，相反地，当使用抽吸作用代替气体压缩时，甚至可以在预混各相的同时循环气体。与包含催化剂的连续相一起引

入到管式反应器的能量因此可以用来分散反应剂相或至少一种反应剂。

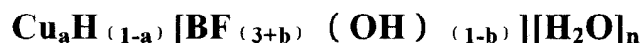
在根据本发明的方法中，在强放热反应的情况下的除热也不是关键的。催化剂循环的高通过量起热载体的作用，使得即使在反应器绝热操作的情况下，也仅出现小的温差和获得了在反应器内的均匀温度分布，没有温度峰。所产生的热可以方便地通过根据需要布置在外部催化剂循环中的常规换热器来去除，或者用于能量产生。为了更好地除热，在某些情形下可能有利的是进一步增加催化剂循环，使其高于（即在较高的 B 值下）根据实验结果所必需的值，因为催化剂循环能够用来设定在反应器中的小的温度梯度。

与现有技术相比，根据本发明的方法提供了相当多的优点，包括：

- 能够在相对低的温度下获得高时空收率。
- 副产物的形成是极低的；1-2 重量%或甚至更少的值是可能的。
- 催化剂被保护，钝化是极少的和因此能够无需连续排料。

在根据本发明的方法的一个特定实施方案中，至少一种烯烃在多相反应中被氢羧基化，形成羧酸。在根据本发明的方法的该实施方案中，所使用的反应剂至少包括水、一氧化碳和至少一种烯烃，水作为反应剂存在于连续相中，一氧化碳和该至少一种烯烃分散于连续相中。一氧化碳和至少一种烯烃可以作为分散于连续相中的气相存在。同样可行的是，一氧化碳和至少一种烯烃存在于两个不同的分散相，即气相和液相中。

对于其中羧酸（优选叔羧酸）通过烯烃的氢羧基化制备的根据本发明的方法的特别优选的实施方案，该催化剂相优选包含 BF_3 、 HF 、 H_2O 和至少一种金属离子，优选 Cu 离子的复杂混合物。如果催化剂相包含复杂混合物（该混合物仅含有铜作为金属），则该复杂混合物（该复合物）优选具有以下规定的组成：



其中

30 $a=0.05-0.15$

$b=0-0.5$ ，和

$c=0.5-1$ 。

该催化剂混合物可以通过以适当的化学计量比混合而由市售化学品，比如氧化硼，三氟化硼，四氟硼酸，三氟化硼二水合物、氟化氢，铜或铜化合物和任选的水制备。

- 5 另外，其中铜被一种或多种过渡金属，尤其银部分或者完全代替的类似复合液可以用作催化剂液体。催化剂相的百分率水含量 A 如下所示由规定的催化剂公式计算：

$$A = 18 \cdot 100 \cdot [(1-a) + n] / \text{总摩尔质量}$$

- 10 用于氢羧基化的反应剂可以是一种或者多种烯属化合物（烯烃）。优选使用具有 4-25 个碳原子，优选具有 4-16 个碳原子的一种烯烃或多种烯烃的混合物。双键的位置可以是在端部或内部。该混合物可以由相同、类似 (± 2) 或者明显不同 ($> \pm 2$) 的碳原子数的烯烃组成。可以作为反应剂存在的烯烃的实例包括：1-或 2-戊烯，2-甲基丁烯，1-，2-
15 或 3-己烯，1-庚烯，具有内部双键的线性庚烯，线性庚烯的混合物，2-或 3-甲基-1-己烯，1-辛烯，具有内部双键的线性辛烯，线性辛烯的混合物，2-，3-甲基庚烯，1-壬烯，具有内部双键的线性壬烯，线性壬烯的混合物，2-，3-或 4-甲基-1-辛烯，1-，2-，3-，4-或 5-癸烯，1-乙基-1-辛烯，1-十二碳烯，具有内部双键的线性十二碳烯，线性十二碳烯
20 的混合物，1-十四碳烯，具有内部双键的线性十四碳烯，线性十四碳烯的混合物，1-十六碳烯，具有内部双键的线性十六碳烯，线性十六碳烯的混合物。适合的反应剂还包括在丙烯的二聚中获得的异构己烯混合物（聚二丙烯），在丁烯的二聚中获得的异构辛烯混合物（聚二丁烯），在丙烯的三聚中获得的异构壬烯混合物（聚三丙烯），在丙烯的四聚
25 或丁烯类的三聚中获得的异构十二碳烯混合物（聚四丙烯或聚三丁烯），在丁烯类的四聚中获得的十六碳烯混合物（聚四丁烯）以及通过具有不同碳数（优选 2-4）的烯烃的共低聚制备的，任选在蒸馏分离为具有相同或不同 (± 2) 碳数的级分之后的烯烃混合物。另外，可以使用通过费-托合成获得的烯烃或烯烃混合物。此外，可以使用通过烯烃复分解或通过其他工业方法制备的烯烃。优选的反应剂是异构辛烯，壬烯，十二碳烯或十六碳烯混合物，尤其通过低级烯烃比如正丁
30

烯类或丙烯的低聚获得的那些。所使用的烯烃更优选是 C₈ 烯烃，尤其 C₈ 烯烃的异构体混合物。其它非常适合的反应剂是主要由异构 C₅ 烯烃组成的混合物。

5 另外，在第二个碳原子（从两个链端起计算）之一上具有甲基分支和具有 1 的异构指数的烯烃，以及包含大量的这种烯烃的混合物是有价值的起始原料，因为由它们的氢羧基化获得了在 2-位上具有两个烷基的叔羧酸。

所使用的烯烃可以（在常规条件下）是气体，固体或者液体。当使用气体烯烃时，根据本发明的方法最初是双相反应，在反应过程中形成了液体产物相。在所有其它情况下，在反应开始时已经存在三相体系。固体烯烃作为溶液使用。所用溶剂是惰性的、几乎不溶于或完全不溶于催化剂相的液体。尤其优选沸点明显不同于所要制备的产物的溶剂，因为这使蒸馏分离和再循环变得容易。液体烯烃也可以优选作为溶液使用。所用烯烃的浓度和在溶液中使用的所有烯烃的总和可以
10 15 是 5 质量%到 99 质量%以上。

在根据本发明的方法中使用的第二反应剂是一氧化碳。可以使用纯一氧化碳或含一氧化碳的气体混合物，该混合物的其它气体成分在反应条件下是惰性的。适合的气体混合物例如是合成气或者一氧化碳和氢的其它混合物。在一氧化碳混合物中的其它惰性气体例如可以是
20 氮，甲烷，乙烷或丙烷。在这些混合物中的一氧化碳含量一般不是关键参数。然而，使用具有低于 10 重量%的一氧化碳含量的气体是不适当的，因为这样时空收率将降低，且产物和反应剂将会随排气而损失。合成气的使用常常提供了成本优点，这就是为什么特别优选使用合成气的原因。为了获得特别高的选择性，可以有利地使用纯一氧化碳或者具有 85-99 质量%，优选 95-99 质量%的一氧化碳的气体混合物。
25

根据本发明的方法优选以使得反应器进口的一氧化碳与烯烃（或所有烯烃的总和）的摩尔比大于 1 的这种方式进行。随着一氧化碳与烯烃的比率的增高，副反应，例如该一种或多种起始烯烃的低聚被抑制。优选使用 2:1 到 5:1 的摩尔比。

30 所使用的第三反应剂是水。它含于所用混合物中的催化剂相中。

特定停留时间，各相的质量比和负载系数能够在宽范围内选择。这些可调参数取决于管式反应器的数目，以及可能存在的任何内构件

的有无和尺寸。

在烯烃的氢羧基化中，例如在 C_8 烯烃的氢羧基化中，在反应器进口处的催化剂相与烯烃相（烯烃和可能存在的任何溶剂）的质量比可以确定在 10/1 到 1000/1 的范围内，优选在 100/1 到 700/1 的范围内，
5 最优选在 150/1 到 500/1 的范围内。

在氢羧基化，例如 C_8 烯烃的氢羧基化中，催化剂相和含一氧化碳的进气（进气和可能存在的任何惰性气体）的质量比例如可以是 50:1 到 1000:1，优选 80:1 到 700:1。

各反应剂可以预热（例如具有在反应温度范围内的温度）或以冷
10 态进给。由于催化剂相与分散反应剂相的高相比，预热还可以通过工艺热量来进行。

根据本发明的用于氢羧基化烯烃的方法优选在 10-150℃ 的温度范围内，优选在 20-60℃ 的范围内进行。优选进行根据本发明的方法的总压力是 0.1-30MPa，优选 0.1-5MPa，最优选 0.5-2MPa。

在管式反应器中的流动可以从顶部到底部的同向流，或与之相反。为了安全起见，优选从上面加料。管式反应器优选以使得存在于
15 管式反应器中的一个或多个相完全或部分再循环的这种方式操作。

离开反应器的混合物例如可以在气-液分离容器中脱气。气-液分离可以在与反应器出口相同的压力下进行。当所除去的气体的至少一部分
20 分（减压气体）被再循环到反应器中时，这是特别有利的。另外，减压还可以在较低的压力（低至 0.1MPa）下进行。

排气再循环到反应器中一般只有在它大部分由一氧化碳组成时才可行。例如，当使用纯一氧化碳作为反应剂气体时，情况就是如此。例如当合成气用作反应剂气体时，排气主要由氢组成。这例如可以用
25 作加热气体或加工成纯氢。当不将排气再循环到管式反应器中时，在进给后处理或废弃之前优选将它冷却，以及将所形成的冷凝物循环回工艺或进给整个反应器产物或反应器产物的液体成分的后处理。任选地，挥发性羧酸可以用水从排气流中洗出。在这种情况下获得的溶液例如可以用作粗产物的洗液。

当所除去的气体完全或部分再循环时，这可以用已知方式，例如
30 通过安装在反应器上游的混合喷嘴在催化剂循环料流中，或通过循环气体压缩机来实现。

脱气液体混合物优选在液-液分离容器内分离成催化剂相和产物相。该分离可以在各种设计的沉降器和离心机中进行。因为成本的原因，优先选择沉降器。任选地，气体脱除和两个液相的分离可以在同一装置中进行。

5 所去除的催化剂溶液完全或部分，优选完全再循环到管式反应器中。该催化剂溶液用在反应中作为反应剂消耗的水的量来补充。用于补充的水可以是新鲜水或在根据本发明的方法中产生的料流的后处理中获得的水。

10 所去除的产物料流（粗羧酸）还可以含有少量的催化剂。为了保持催化剂损失较少和获得尽可能不含催化剂的产物，可以有利地用水萃取产物料流。这可以适当地在工业常用装置中以反向流进行。萃取可以在 0-200℃ 的温度下进行。在大多数情况下，可以适当地在 15-95℃ 的温度范围内在大气压下进行萃取。

15 在粗产物的洗涤中获得的含水萃取物可以引入（泵入）到从分离容器再循环到反应器的催化剂相中。在此，注意应使进给催化剂相的水与在氢羧基化中消耗的水一样多。当萃取物含有比平衡水含量所需的量更多的水时，原则上存在多种可行办法。第一种可行办法包括排出一部分的萃取物。然而，这可以导致催化剂损失。第二种优选的可行办法包括在再循环之前，例如通过蒸馏或通过膜分离除去一部分水。当萃取物含有太少的水时，另外将新鲜水进给催化剂溶液。

20 洗涤过的粗产物可以通过已知方法，例如通过蒸馏后处理成主要为叔羧酸的羧酸。

25 在反应中形成的反应热可以通过各种换热器去除。在这种情况下，换热器不必是在反应室的附近，而是可以在反应器外部的任何地方。各热流取决于特定的反应热以及所需的反应器和后处理装置的温度。所使用的换热器的类型和尺寸以及安装位置取决于这些参数。换热器尤其可以部署在各相，尤其连续相的再循环中。

30 根据本发明制备的羧酸例如可以用来制备干燥剂、过氧化酯或润滑剂。另外，它们可以用来制备不饱和酯，例如可用作共聚单体的乙烯基酯。

附图说明

图 1 示出了能够实施根据本发明的方法的装置的方框图，但意图不是将根据本发明的方法局限于这里举例说明的实施方案。

具体实施方式

5 在氢羰基化反应器 1 的顶部，一起进给催化剂相 8 与烯烃 2，含一氧化碳的气体 3 和水 4。作为反应混合物从反应器 1 获得的混合物 5 在沉降器 6 中被分离为残留气体 7，催化剂相 8 和产物相 9。任选在排放小部分和用新鲜催化剂替换之后，借助循环泵将该催化剂相再循环到反应器 1 中。残留气体 7 在冷凝器 10 中冷却，通过没有示出的管道将
10 所得任何冷凝物通入容器 6。所去除的产物相用水 13 在容器 12 中洗涤。洗涤水 15 可以部分用新鲜水 4 替代。洗涤的产物相可以通过已知方法后处理。

以下的实施例用来详细地举例说明本发明，但不限制可以从权利要求得出的它的应用领域。

15 实验设备：

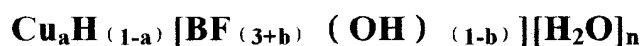
实验在其配置基本上对应于方框图（图 1）的连续实验室装置中进行。

在反应器（泡罩塔和流管）（1）中，使催化剂相（8），烯烃（2）（用正庚烷或环己烷稀释）和合成气（3）反应。该三相混合物从反应器
20 进入相分离器（6）（其内安装有溢流堰的容器）。重液体催化剂相（8）沉降，并用离心泵送回到反应器（1）。较轻的有机相（9）从溢流堰上方进入相分离器的第二个室，并在控制液面的同时排出。含于合成气中并且不参与反应的氢以及未转化的合成气在（6）中脱气，再进给在图 1 中未示出的排气洗涤器 G。在那里，挥发性羧酸和催化剂
25 成分用水洗涤出来。所得洗涤水（13）用来在萃取器（12）中洗涤粗产物（9），以便脱除催化剂，再将所得萃取物泵送到催化剂相中。

所用起始烯烃是用 OXENO Olefinchemie GmbH 的 OCTOL 方法通过正丁烯或丁烯馏分的低聚制备的辛烯混合物。在实验 1-28 中，所用辛烯混合物（聚二丁烯）具有下列组成：13%正辛烯，62%3-甲基庚
30 烯类，24% 3,4-二甲基己烯类，1%其它 C₈ 烯烃。

所使用的 CO 源是具有 50-55 体积%的 CO（其余是氢）的工业合成气或纯一氧化碳。

所使用的催化剂是满足下列化学式的 BF_3 、 HF 、 H_2O 和 Cu^+ 的复合物:



5 其中

$a=0.05-0.15$

$b=0-0.5$, 和

$c=0.5-1$.

在反应中消耗的水用软化水替代。

10

实施例 1 (对比实施例)

所使用的反应器是泡罩塔。催化剂相在塔的下部泵入。同样在塔的底部用单独的多孔玻璃进给聚二丁烯和合成气。反应器的顶部延伸为残留气体的脱气器; 液体成分进入相分离器(沉降器)。

15

反应器的尺寸:

长度(直至溢流口的液柱) 4400mm

内径 209mm

液柱体积 约 150L

在实验过程中, 催化剂组成在以下界限内变动:

20

$a=0.09-0.10\text{mol/mol}$ (Cu^+ , 以硼为基准计)

$b=0.1-0.2\text{mol/mol}$ (即以硼为基准计的氟=3.1-3.2mol/mol)

$n=0.8-0.9\text{mol/mol}$

压力(反应器的下游) 1.5MPa 计示压力

温度(反应器的下游) 30-35°C

25

用以下数据获得了最佳的结果:

催化剂循环 2.0t/h (大约 1.2m/h, 20°C)

合成气 $10\text{m}^3/\text{h}$, 在标准条件下(0°C, 0.1013MPa)

烯烃进料 35kg/h

30

转化率在 50-60mol% 的范围内变动, 选择性在 78-81% 的范围内变动。除了痕量的长链和短链酸、 C_8 醇和 C_8 醇与所形成的羧酸的酯以外, 产物料流的剩余部分主要由聚二丁烯组成。所得羧酸的 99% 以上具有

叔分支。

壬酸的总时空收率是 $0.14-0.15t/(m^3 \cdot h)$ (基于泡罩塔的液体填充部件)。

5 当使用没有填料的泡罩塔时的计算负载系数 B 是在 $4 \cdot 10^{-6}$ 到 $5 \cdot 10^{-6}$ 的范围内。

实施例 2-11

在根据上述原理的缩小规模实验室装置中, 实验在同向流填料塔中进行。所用反应器是具有 1000mm 长度的 DN 50 管 (内径 53mm), 它在 950mm 的长度中装有金属丝网环 (Vereinigte Fullkorper
10 Fabriken, VFF; 4x4 mm, 具有支柱, 计算液力直径 $d_H=1.913mm$, 自由体积 91.5%)。所用反应器体积是填料层的空管体积, 是 2.10L。催化剂、合成气和有机反应剂相 (在环己烷中的烯烃, 各 50 质量%) 直接在反应器的上游合并, 不用另外的混合装置。在反应器中的流动是从顶部到底部。

15 合成气以控制量计量加入, 反应剂混合物通过泵引入 (由储器的体积减少来测定量), 催化剂循环通过离心泵调节。给出的催化剂浓度是在实验开始、期间和之后的分析的平均值。转化率和选择性通过在稳定操作 3 小时期间收集的粗产物的气相色谱法分析来测定。

20 反应器的横截面负荷在 3 种不同的催化剂相/反应剂相比率下变动。

以下的结果显示在恒定的反应器的横截面负荷下, 尽管停留时间降低, 但转化率和选择性仅有轻微的改变。因此, 在相同的相比率下, 时空收率以几乎线性方式随横截面负荷而增加。在实验 5 中, 在 95.2mol% 的选择性和 94.3% 的烯烃转化率下获得了 $0.272t/m^3/h$ 的时空
25 收率。在实验 9 中, 获得了 $0.441t/(m^3 \cdot h)$ 的时空收率, 为比在实施例 1 中用泡罩塔高大约 3 倍的值。

表 1: 实施例 2-11 的实验数据

实验	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
压力 (MPa)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
温度 (°C)	31	31	32	33	34	32	35	34	32	31
催化剂 (kg/h)	44	98	146	195	49	98	146	195	49	98
催化剂 (l/h)	27	61	91	121	30	61	91	122	30	61
水/硼 (mol/mol)	1.73	1.74	1.8	1.7	1.78	1.78	1.87	1.77	1.78	1.99
氟/硼 (mol/mol)	3.1	2.92	3.19	2.91	3.16	3.16	3.24	2.88	3.16	3.31
Cu+/硼 (mol/mol)	0.01	0.01	0.009	0.01	0.01	0.01	0.011	0.009	0.01	0.012
合成气 (kg/h)	0.068	0.138	0.208	0.272	0.141	0.277	0.415	0.545	0.277	0.554
合成气 (l/h)	7	14	21	28	14	28	42	56	28	56
CO 百分率 (vol%)	51	52	52	51	53	52	52	51	52	52
反应剂 (kg/h)	0.22	0.45	0.71	0.90	0.47	0.82	1.38	1.73	0.89	1.76
反应剂 (l/h)	0.3	0.62	0.98	1.25	0.65	1.14	1.91	2.40	1.24	2.43
烯烃百分率 (质量%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
停留时间 (s)	218	100	67	50	168	84	56	42	127	64
催化剂与合成气 的质量比	644	704	704	716	346	352	352	358	176	176
催化剂与反应剂 的质量比	399.6	436.7	412	433.2	208.1	237.9	212.6	224.8	109.2	111
合成气与反应剂 的质量比	0.62	0.62	0.59	0.60	0.60	0.68	0.60	0.63	0.62	0.63
转化率 (%)	99.6	88.5	93.7	94.3	82.6	89.0	90.2	83.9	77.3	42.7
选择性 (%)	95.7	94.7	95.2	95.2	89.4	87.9	92.5	90.1	81.4	79.1
RZA (t/m ³ *h)	0.068	0.126	0.213	0.272	0.116	0.216	0.386	0.441	0.189	0.200
负载系数 B	0.043	0.097	0.148	0.201	0.060	0.124	0.186	0.260	0.089	0.187

实施例 12-16

为了能够试验在可用装置中的较高横截面负荷，反应器通过插入特氟隆衬里来缩减尺寸。这样，反应器具有仅仅 30mm 的内径；填料层再次是 950mm。所用填料再次是如实施例 2-11 的 $4 \times 4\text{mm}$ 金属丝网环。

虽然这些实验显示了催化剂组成对选择性和转化率的一定影响，但能够明显看出，时空收率已经进一步增高。在实验 16 中，与在泡罩塔（实施例 1）中的对比实验相比，获得了 $1.375 (\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 的几乎十倍的增高。

10

表 2: 实施例 12-16 的实验数据

实验	12	13	14	15	16
压力 (MPa)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
温度 (℃)	31	35	37	42	43
催化剂 (kg/h)	137	187	172	171	171
催化剂 (l/h)	85	117	108	107	107
水/硼 (mol/mol)	1.96	2.08	2.05	1.92	1.81
氟/硼 (mol/mol)	3	3.18	3.20	3.24	3.34
Cu+/硼 (mol/mol)	0.008	0.015	0.018	0.018	0.018
合成气 (kg/h)	0.199	0.265	0.485	0.485	0.485
合成气 (NI/h)	200	270	500	500	500
CO 百分率 (体积%)	52	52	52	52	52
反应剂 (kg/h)	0.64	0.861	1.52	1.46	1.49
反应剂 (l/h)	0.881	1.191	2.121	2.053	2.096
烯烃百分率 (质量%)	50	50	50	50	50
停留时间 (s)	23	17	15	15	15
催化剂与合成气的质量比	687	705	355	352	352
催化剂与反应剂的质量比	428.7	436.4	226.3	233.1	228.5
合成气与反应剂的质量比	0.62	0.62	0.64	0.66	0.65
转化率 (%)	74.5	84.7	81.0	94.7	97.6
选择性 (%)	88.0	88.1	86.3	92.9	89.8
RZA (t/m ³ *h)	0.439	0.671	1.118	1.353	1.375
负载系数 B	0.522	0.740	0.855	0.812	0.806

实施例 17-24

将更小的反应器安装到在实施例 2 中所用的实验装置中：内径 11mm，长度 900mm（填料区）。

5 实验结果证明，尽管停留时间极短，但仍然获得了高转化率；时空收率升高到差不多 $17\text{t}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。与在泡罩塔中的反应（实施例 1）相比，这增加了超过 10 的二次方。

表 3: 实施例 17-24 的实验数据

实验	17	18	19	20	21	22	23	24
压力 (MPa)	0.8	0.8	0.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
温度 (°C)	31	34	32	30	30	31	34	40
催化剂 (kg/h)	73	146	219	146	146	239	81	229
催化剂 (l/h)	45	91	137	91	91	149	51	144
水/硼 (mol/mol)	1.88	2.13	2.09	2.01	1.91	1.75	1.92	1.95
氟/硼 (mol/mol)	3.44	3.64	3.66	3.45	3.37	3.1	3.53	3.50
Cu+/硼 (mol/mol)	0.02	0.019	0.02	0.02	0.017	0.015	0.017	0.006
合成气 (kg/h)	0.187	0.375	0.562	0.208	0.208	0.340	0.340	0.692
合成气 (NI/h)	19	37	56	21	21	35	35	72
CO 百分率 (体积%)	100	100	100	52	52	51	51	52
反应剂 (kg/h)	0.34	0.67	0.97	0.69	0.66	1.05	1.05	2.14
反应剂 (l/h)	0.466	0.935	1.349	0.951	0.911	1.459	1.459	3.000
烯烃百分率 (质量%)	50	50	50	50	50	50	50	50
停留时间 (s)	5	3	2	3	3	2	4	1
催化剂与合成气的 质量比	390	390	390	704	704	702	239	331
催化剂与反应剂的 质量比	434.4	434.4	450.7	425.1	444.0	453.3	155.3	213.7
合成气与反应剂的 质量比	1.11	1.11	1.16	0.60	0.63	0.65	0.65	0.65
转化率 (%)	95.3	96.6	96.8	94.9	95.4	98.3	95.1	97.2
选择性 (%)	86.9	93.0	89.9	89.8	88.9	91.1	85.4	93.3
RZA (t/m ³ *h)	2.30	4.989	6.987	4.836	4.608	7.784	7.011	16.040
负载系数 B	2.657	7.438	14.603	6.041	6.039	13.518	4.013	16.851

实施例 25-28

在本系列实验中，用纯一氧化碳 (>99%) 进行操作，并调查 CO 压力的影响。另外，在反应器内安装压力计，测量反应器中的压差。另外，安装温度测量传感器，以便测量反应器内的温度升高。反应器具有 1000mm 的长度（填料区），16.0mm 的内径，并用 Armaflex 管完全隔绝以防辐射热损失，使得实现近似绝热操作。

测量结果证明，在高时空收率 ($10-11t/(m^3 \cdot h)$) 下，用纯一氧化碳和增加的压力，能够改进选择性。在实验 28 中，获得了基本上完全的转化和几乎 97% 的选择性。2.8℃ 的在反应器内的温度升高仍然是足够低的，从而不存在除热问题。0.07MPa 的压差也不是技术问题。

表 4: 实施例 25-28 的实验数据

实验	25	26	27	28
压力 (MPa)	0.5	1.0	1.5	2.0
温度 (℃)	40	42	43	44
催化剂 (kg/h)	241	244	244	244
催化剂 (l/h)	151	153	153	153
水/硼 (mol/mol)	1.48	1.56	1.57	1.55
氟/硼 (mol/mol)	3.23	3.26	3.31	3.44
Cu+/硼 (mol/mol)	0.007	0.007	0.007	0.007
合成气 (kg/h)	0.999	0.999	0.999	0.999
合成气 (NI/h)	153	153	153	153
CO 百分率 (体积%)	100	100	100	100
反应剂 (kg/h)	2.93	2.93	2.93	2.93
反应剂 (l/h)	4.095	4.105	4.110	4.115
烯烃百分率 (质量%)	50	50	50	50
停留时间 (s)	2	3	3	4
催化剂与合成气的质量比	241	244	244	244
催化剂与反应剂的质量比	164.3	166.5	166.5	166.5
合成气与反应剂的质量比	0.68	0.68	0.68	0.68
转化率 (%)	99.6	99.6	99.6	99.6
选择性 (%)	92.2	95.3	96.2	96.8
RZA (t/m ³ *h)	9.432	9.749	9.832	9.903
负载系数 B	12.595	8.833	7.420	6.677

实施例 29-30

在实施例 2-28 中使用的装置用来进行使用另一反应尺寸和其它填料的根据本发明的方法。

所用反应器是具有长度 2000mm 的 DN 40 管（内径 44.3mm），从顶部到底部流动。该管用 Sulzer SMV8 混合器装填到 1920mm 的长度。按填料长度计的空管体积是 2.96L。

所用反应剂是基本上内部支化的烯烃的烯烃混合物，根据气相色谱法分析，具有下列组成：

	2,4-二甲基己烯	2.54 体积%
10	3,3-二甲基己烯	1.02 体积%
	2,3-二甲基己烯	1.60 体积%
	3,4-二甲基己烯	63.54 体积%
	3-甲基庚烯	29.13 体积%
	其它辛烯类	2.14 体积%

15 在实验的开始将烯烃混合物与正庚烷混合，首先加入到容器内。在相分离之后，用反应所需的水洗涤，以除去其中的催化剂；将洗涤水返回到反应器。洗涤过的粗产物进入蒸馏塔，其中溶剂和未转化的烯烃在塔顶被去除。溶剂和残留烯烃被再循环到原料混合物的储存容器。消耗的烯烃通过在液面控制下进料给储存容器来替代。

20 该装置连续操作，仅仅偶尔必需替换由于冷凝不充分造成的在蒸馏中损失的少量溶剂。可以以 93-96% 的选择性制备具有 99.8% 的纯度的叔壬酸的混合物。

表 5: 实施例 29 和 30 的实验数据

实验	29	30
压力 (MPa)	1.5	1.5
温度 (°C)	22	27
催化剂 (kg/h)	5.999	5.999
催化剂 (l/h)	3.643	3.659
水/硼 (mol/mol)	1.49	1.53
氟/硼 (mol/mol)	3.36	3.33
Cu+/硼 (mol/mol)	0.0127	0.0136
合成气 (kg/h)	10.313	9.669
合成气 (NI/h)	1001	934
CO 百分率 (体积%)	52.3	53.6
反应剂 (kg/h)	49.04	43.92
反应剂 (l/h)	67.16	60.49
烯烃百分率 (质量%)	40	55
停留时间 (s)	2	2
催化剂与合成气的质量比	582	620
催化剂与反应剂的质量比	305.8	248.4
合成气与反应剂的质量比	0.53	0.40
转化率 (%)	99.2	97.5
选择性 (%)	94.3	96.9
RZA (t/m ³ *h)	8.747	10.766
负载系数 B	3.606	3.511

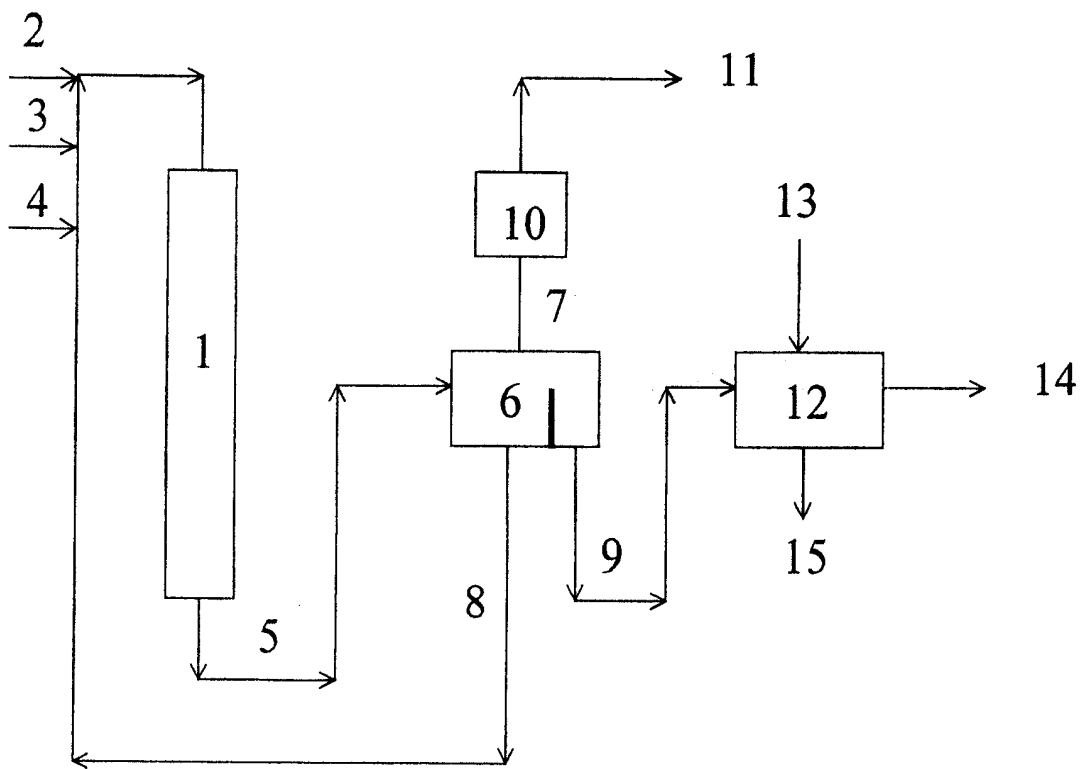


图 1