



(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 I518065 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：100140688

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07C45/50 (2006.01)

C07C45/80 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/12 美國

61/412,983

(71)申請人：陶氏科技投資有限公司 (美國) DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC (US)
美國

巴斯夫股份公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：米勒 格倫 A MILLER, GLENN A. (US)；布雷莫 麥可 A BRAMMER, MICHAEL A. (US)；坎貝爾 小唐納德 L CAMPBELL, JR., DONALD L. (US)；艾森席米德 湯瑪斯 C EISENSCHMID, THOMAS C. (US)；洛德 愛德華 A LORD, EDWARD ADRIAN (GB)；魯道夫 珍斯 RUDOLPH, JENS (DE)；瑞和 漢斯 魯迪格 REEH, HANS-RUDIGER (DE)；賽倫 漢斯 岡特 THELEN, HANS-GUNTER (DE)；瓦特 麥西米里安 WALTER, MAXIMILIAN (DE)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

EP 0357997A1

US 5741945

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 39 頁

(54)名稱

藉由添加水減少於氫甲醯基化方法中之積垢

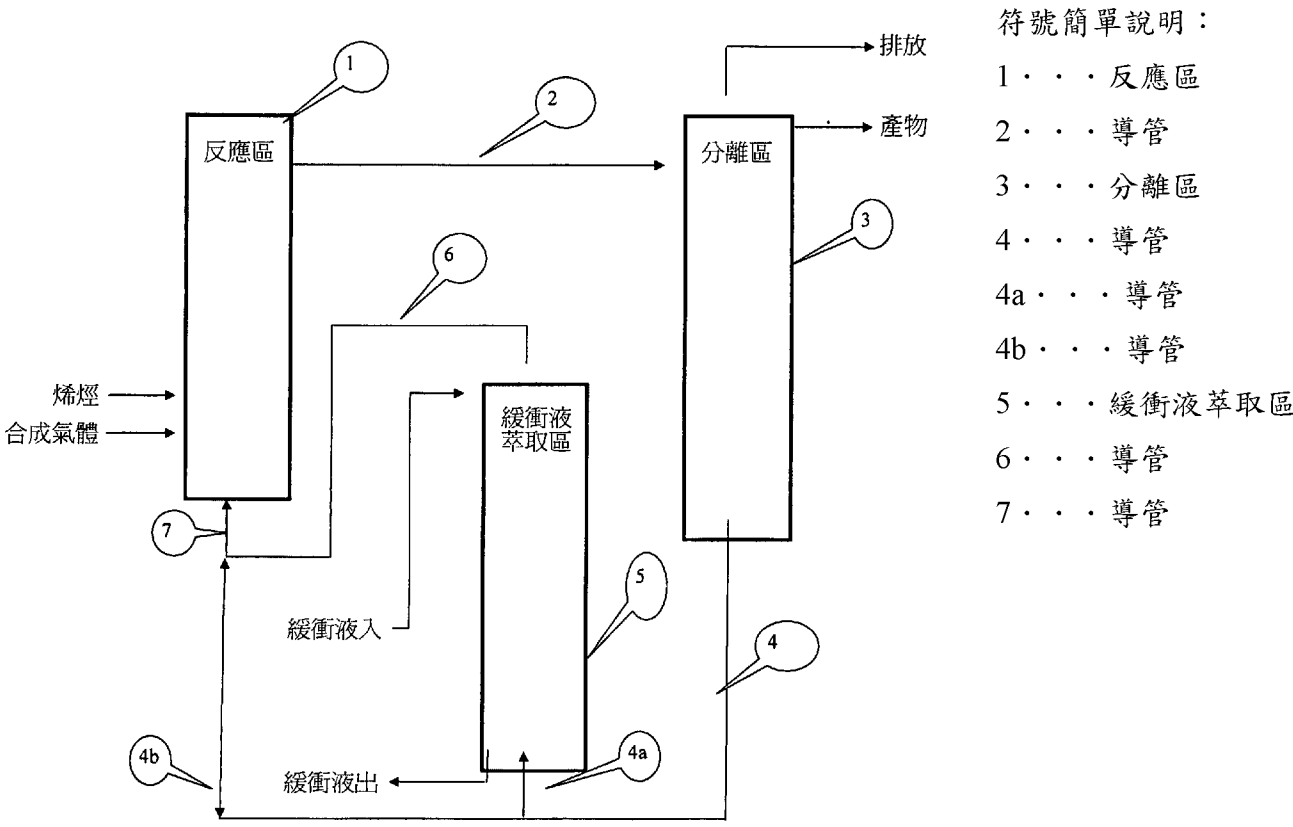
MITIGATION OF FOULING IN HYDROFORMYLATION PROCESSES BY WATER ADDITION

(57)摘要

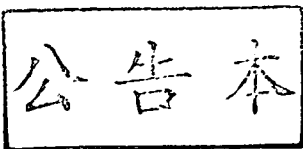
用於從一有機氫甲醯基化反應流體(“HRF”)移除金屬鹽之萃取方法，該方法係先於將該 HRF 返回一氫甲醯基化方法之一反應區之前，該萃取方法包含將該 HRF 與一水性緩衝溶液接觸之步驟，該方法係藉由將該 HRF 與存在於該水性緩衝溶液中之水以外的水接觸而改良，意即藉由添加水。

The extraction process for removing metal salts from an organic hydroformylation reaction fluid (“HRF”) prior to returning the HRF to a reaction zone of a hydroformylation process, the extraction process comprising the step of contacting the HRF with an aqueous buffer solution, is improved by contacting the HRF with water in addition to that present in the aqueous buffer solution, i.e., with added water.

指定代表圖：



第 1 圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100140688

※申請日： 100.11.8

※IPC 分類： C07C45/50 (2006.01)
C07C45/80 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

藉由添加水減少於氫甲醯基化方法中之積垢

MITIGATION OF FOULING IN HYDROFORMYLATION PROCESSES
BY WATER ADDITION

二、中文發明摘要：

用於從一有機氫甲醯基化反應流體(“HRF”)移除金屬鹽之萃取方法，該方法係先於將該HRF返回一氫甲醯基化方法之一反應區之前，該萃取方法包含將該HRF與一水性緩衝溶液接觸之步驟，該方法係藉由將該HRF與存在於該水性緩衝溶液中之水以外的水接觸而改良，意即藉由添加水。

三、英文發明摘要：

The extraction process for removing metal salts from an organic hydroformylation reaction fluid (“HRF”) prior to returning the HRF to a reaction zone of a hydroformylation process, the extraction process comprising the step of contacting the HRF with an aqueous buffer solution, is improved by contacting the HRF with water in addition to that present in the aqueous buffer solution, i.e., with added water.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1…反應區

2…導管

3…分離區

4…導管

4a…導管

4b…導管

5…緩衝液萃取區

6…導管

7…導管

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

此發明係關於氫甲醯基化方法。在一觀點中，本發明係關於在氫甲醯基化方法中積垢之減少，而在另一觀點中，本發明係關於藉由水之添加於此種方法中減少積垢。

【先前技術】

發明背景

在烯烴之銻/雙亞磷酸酯催化的該氫甲醯基化中，該雙亞磷酸酯配位體緩慢且無情地分解為一些副產物。這些副產物有些係為酸性的，且可能藉由將該反應溶液與一水性緩衝液(例如磷酸鈉)接觸而被移除。由此產生的金屬鹽類在水中係明顯可溶的，且可以從該有機相中有效地移除。此萃取方法係於WO 97/20794中描述的。

繼與該水性緩衝液接觸之後，該有機相係返回該反應器系統。雖然該兩相係為不互溶的，逐步夾帶一些水性緩衝液進入該反應器可能會發生。攪亂情況亦可能造成水性緩衝液偶發、不慎攜帶至該反應製程中。其結果係為在該反應系統中形成酸性金屬鹽類。

雖然該酸性金屬鹽類在水中係為可溶的，他們在該有機基質中係為微溶的。令人驚訝的是，當該有機基質之水量係為0.1重量百分比或更大時，它們亦可能膨脹及/或變為黏性的。此凝膠狀、黏性的物質可以附著以冷卻表面，例如，熱交換器、控制閥、分配器……等等，且所以降低其

運作效率。

【發明內容】

發明概要

在一實施例中，本發明係為用於從一有機氫甲醯基化反應流體(“HRF”)中移除金屬鹽之一萃取方法，該者係先於將該HRF返回該氫甲醯基化製程之一反應區之前。該HRF包含一有機磷配位體與一金屬-有機磷配位體複合體，且該萃取方法包含在該氫甲醯基化製程之一萃取區之內將該HRF與一水性緩衝溶液接觸之該步驟。該反應區係位於該萃取區上游，且該萃取方法係藉由將HRF與該萃取區外部、除了存在於該水性緩衝溶液中之外的水接觸而改良。該水性緩衝溶液係使用以穩定該有機磷配位體對抗水解降解，且穩定該金屬-有機磷配位體對抗降解或去活化，以移除或降低源自該HRF之降解產物。

在一實施例中，先於該氫甲醯基化製程之萃取區之前，該添加之水係與該HRF接觸，例如，在該反應區或一分離區中，該二者係都位於該萃取區之上游。在一實施例中，該氫甲醯基化方法進一步包含熱交換器，且該添加水係在該熱交換器上游與該HRF接觸。在一實施例中，該添加水係非緩衝性的，且在一實施例中該添加水係為緩衝性的，但在不大於該水性緩衝溶液十百分比之一濃度下。

圖式簡單說明

第1圖係為本發明之方法之一示意例示，該者顯示該反應區、緩衝液萃取區與分離區相對於彼此之一位置，及在

該方法中用於添加水之各種位置。

第2圖係為第1圖之該方法之一實施例的示意例示，在該者中，一鹽萃取區係安置在一容器其與安置該緩衝液萃取區之容器分隔且分開者，該鹽萃取區位於該緩衝液萃取區下游及該反應區上游。

第3圖係為第2圖之該方法之一實施例的示意例示，在該者中，該鹽萃取區與緩衝液萃取區係安置在一單一容器中，且在其中該鹽萃取區係於該緩衝液萃取區下游。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

定義

所有參照至元素週期表與該表內各族者係參照至CRC出版社在第71版之“CRC Handbook of Chemistry and Physics”(1990-1991)，第1-10頁所發表之該表。除非相反陳述、從內文暗示、或在該技藝中慣常地，所有“份”與“百分比”係以重量為基準，且所有測試方法係如此揭露內容之提申日期所通用的。為了達成美國專利實行之目的，任何引用的專利、專利申請案或出版之內容係以其整體併入以做為參考(或其等相等之美國版係併入以做為參考)，尤其是關於定義之揭露內容(程度上與任何在此揭露內容中特意提供之定義不符合者)與該技藝中之一般知識。

在此揭露內容中之該等數字範圍係為近似的，且從而可能包括在該範圍外部之值，除非另有說明。數字範圍包括從該較低值與該較高值在一個單位增量之所有值且包括

該較低值與該較高值，其限制條件為在任何較低值與較高值之間至少有兩個單位的分隔。作為一例子，假若一組成物、物理或其他性質，諸如，舉例而言，分子量……等等，係從100至1,000，那麼所有的個別值，諸如100、101、102……等等，及子範圍，諸如100至144、155至170、197至200……等等，係為特意列舉的。對於範圍其含有小於一或含有大於一之分數(例如，1.1、1.5……等等)者，0.0001、0.001、0.01或0.1視為一單位係為適當的。對於範圍其含有小於十之單一位數者(例如，1至5)，0.1典型地係視為一單位。這些係僅僅明確意欲為例子，且介於該最低值與該最高值之間所列舉之所有數值的可能組合在此揭露內容中係被視為特意陳述的。在此揭露內容之內，數值範圍係提供於，除了其他事項外，添加至該氫甲醯基化反應團及/或產物之水的數量。

『氫甲醯基化』包括，但不限於所有允許的不對稱與非不對稱氫甲醯基化方法其涉及將一或多個取代或未取代的烯烴化合物，或一反應混合物其包含一或多個取代或未取代的烯烴化合物，轉換為一或多個取代或未取代醛類者，或轉換為一反應混合物其包含一或多個取代或未取代醛類者。

『氫甲醯基化反應流體』或『HRF』包括，但不限於一反應混合物其含有下列任一者或多者之一數量：(a)一金屬-有機磷配位體複合體催化劑，(b)游離有機磷配位體，(c)一或多個在該反應中形成之磷酸性化合物(該者可能為同

型或異型，且這些化合物包括那些黏附於製程設備表面者)，(d)在該反應中形成之醛類產物，(e)未反應的反應物，及(f)一有機助溶劑其用於該金屬-有機磷配位體複合體催化劑與該游離有機磷配位體，在其中該配位體係為一可水解的磷配位體者。該反應產物流體含括，但不限於：(a)在一反應區中之反應介質，(b)至一分離區路上之該反應介質流，(c)在該分離區中之該反應介質，(d)介於該分離區與該反應區之間的該循環流(e)從該反應區或分離區抽出、用於以一水性緩衝液處理之該反應介質，(f)抽出的反應介質其以水性緩衝溶液處理者，(g)返回該反應區或分離區之已處理的反應介質，(h)在一外部冷卻器中之反應介質，及(i)配位體分解產物或其等之鹽類其在該HRF中形成並於該製程設備表面沈澱或沈積者。

『可水解之磷配位體』係為配位體其含有至少一三價磷原子且其具有至少一個P-X鍵者，其中X係為氧、氮、氯化物、氟化物或溴化物。例子包括但不限於亞磷酸酯、雙亞磷酸酯、膦酸酯、雙膦酸酯、氧磷(phosphinite)、亞磷胺(phosphoramidites)、雙亞磷胺、氟亞磷酸酯、螯合結構其包括不同的P-X部分、及混合結構之螯合結構者，諸如膦基-亞磷酸酯、膦基-亞磷胺及之類。

『複合體』意指一配位化合物其藉由能夠獨立存在之一或多個電子豐富的分子或原子與一或多個電子貧乏的分子或原子之聯合作用形成者，其中該電子貧乏的分子或原子每一者亦能夠獨立存在。

『上游』意指一方法之一區域或步驟係位於一參考區之前或在一參考步驟之前執行，例如，該氫甲醯基化方法之反應區係位於該分離區之前或上游，其中該分離區係位於該萃取區之前或上游。

『下游』意指一方法之一區域或步驟係位於一參考區之後或在一參考步驟之後執行，例如，該氫甲醯基化方法之萃取區係位於該分離區之後或下游，其中該分離區係位於該反應區之後或下游。

氫甲醯基化方法

此發明之氫甲醯基化方法可能為不對稱或非不對稱的，較佳之方法係為非不對稱的，且可能在任何連續或半連續方式中進行，並可能涉及任何所欲之催化劑液體及/或氣體循環操作。從而其應為明白的是，用於從一烯烴不飽和化合物製造此種醛類之特別的氫甲醯基化方法，以及該氫甲醯基化方法之反應條件與原料係非此發明的重要特徵。

例示性之金屬-有機磷配位體複合體催化氫甲醯基化方法其可能經歷此種水解分解者包括如在，舉例而言，USP 4,148,830；4,593,127；4,769,498；4,717,775；4,774,361；4,885,401；5,264,616；5,288,918；5,360,938；5,364,950；5,491,266與7,196,230中所描述之那些方法。同樣地，其他P-X含有物種其可能會進行類似的水解分解者包括有機膦酸酯、亞膦胺、膦酸酯，及諸如於USP 7,009,068、WO 2008/071508、USP 5,710,344、WO

2005/042458 、 USP 7145042 、 USP 6,440,891 、 USP 7,586,010 、 US 公開專利申請案第 2009/0171121 號與第 2009/0299099 號、及 USP 6,265,620 中所描述之類者。這些物種將生成各式各樣的酸性及/或極性降解產物，該等酸性及/或極性降解產物可以藉由使用於 USP 5,744,649 及 5,741,944 所教示之該萃取技術萃取。於是，此發明之該氫甲醯基化製程技術可能對應於任何知悉的製程技術。較佳方法係為那些涉及催化劑液體循環之氫甲醯基化方法。

一般的，此種催化劑液體循環氫甲醯基化方法涉及了醛類的生產，其係藉由在一金屬-有機磷配位體複合體催化劑存在下，在一液體介質中將一烯烴不飽和化合物與一氧化碳及氫反應，其中該液體介質亦含有用於該催化劑與配位體之一有機溶劑。較佳地，游離有機磷配位體係亦存在於該液體氫甲醯基化反應介質中。就『游離有機磷配位體』而言，其意指有機磷配位體其係非與該複合體催化劑之金屬，例如金屬原子，複合(聯結或鍵結)者。該循環程序一般地涉及從該氫甲醯基化反應器(意即反應區)抽出一部分的液體反應介質其含有該催化劑與醛類產物者，該抽出不是連續性就是間歇性的，並回收由此之醛類產物，該回收係藉由使用諸如於 USP 5,430,194, 中所揭露之一複合膜，藉由使用於 USP 5,932,772 及 5,952,530 所揭露之相分離，或藉由更常規且較佳之方法適當地在正常、降低或升高壓力之下，於一分隔的蒸餾區中，在一或多個階段中蒸餾(意即汽化分離)，該非揮發性金屬催化劑含有殘基係循環至該反應

區，舉例而言，如在USP 5,288,918中所揭露者般。該揮發性物質之冷凝，及其等之分離與進一步回收，例如，藉由進一步蒸餾，可以在任何常規的方式中進行，假若有需要的話，該粗醛類產物可以繼續用於進一步純化與異構體分離，且任何回收的反應物，例如，烯烴起始物質與合成氣體，可以在任何所欲之方式中循環至該氫甲醯基化區(反應器)。此種膜分離之回收性金屬催化劑含有殘基，或此種汽化分離的回收性非揮發性金屬催化劑含有殘基可以在任何所欲之常規方式中循環至該氫甲醯基化區(反應器)。

在一較佳實施例中，該氫甲醯基化反應產物流體包括衍自於任何相應的氫甲醯基化製程的任何流體，該者含有至少一些數量之四種不同的主要原料或成分，意即該醛類產物、一金屬-有機磷配位體複合體催化劑、游離有機磷配位體及用於該催化劑與游離配位體之一有機助溶劑，該等原料相應於由氫甲醯基化方法所採用及/或所製造的那些，從該等者，該氫甲醯基化反應混合物起始物質可能衍生的。於此採用之該氫甲醯基化反應混合物組成物可以且正常地將含有少量的額外原料，諸如那些在該氫甲醯基化方法中已蓄意採用或是那些在該方法期間於原位形成者。此種亦可以存在的原料之例子包括未反應的烯烴起始物質、一氧化碳與氫氣；及原位形成類型之產物，諸如飽和烴及/或相應於該烯烴起始物質之未反應的異構烯烴；及/或配位體分解產物及其等之加成物；及高沸點液體醛類縮合副產物；以及其他惰性的共溶劑類型物質或烴類添加

劑，假若採用的話。

由此發明所包括之此種氫甲醯基化反應中所採用的例示性金屬-有機磷配位體複合體催化劑以及其等之製備方法在該項技藝中係廣為知悉的，且包括那些於上文提及之該等專利中所揭露者。一般地此種催化劑可以如此等參考資料中所描述般在原位預形成或形成，且本質上由金屬與有機磷配位體結合的複合體所組成。一氧化碳亦可能存在且與在該活性物種中之金屬複合。該活性物種亦可能含有直接鍵結至該金屬之氫。

在該氫甲醯基化方法中有用的催化劑包括一金屬-有機磷配位體複合體催化劑，該者可以為光學活性的或非光學活性的。構成該金屬-有機磷配位體複合體之可允許的金屬包括選自於銠(Rh)、鈷(Co)、銥(Ir)、鈳(Ru)、鐵(Fe)、鎳(Ni)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銱(Os)及錒(Re)之第7、8、9與10族金屬，該等較佳金屬係為銠、鈷、銥、鈳，更佳地係為銠、鈷與鈳，尤其是銠。源自於第7、8、9與10族之金屬混合物亦可以在本發明中使用。構成該金屬-有機磷配位體複合體與游離有機磷配位體之可允許的有機亞磷酸酯配位體包括該單-、二-、三-及更高的聚有機磷酸酯、聚有機亞磷胺、聚有機氧磷、聚有機磷酸酯、聚有機氟亞磷酸酯，及之類。假若所欲的話，此等配位體之混合物亦可能在該金屬-有機磷配位體複合體催化劑及/或游離配位體中採用，且此種混合物可能相同或不同的。此發明係非以任何方式受限於該等可允許的有機磷配位體或其等之混合物。此發明之成功

實行不取決且不墊基於該金屬-有機磷配位體複合體物種的確切結構，該者可以在其之單核、雙核及/或更高核性形式中存在。事實上，該確切結構係非知悉的。在其最簡單的形式中，該等催化物種當使用時可能本質上由該金屬與該有機磷配位體及一氧化碳及/或氫在複合體結合中所組成。

在此發明之該實行中所採用之該等有機磷配位體可能擁有至少一P-X鍵與一或多個磷予體原子，每一者具有一可用或未共用電子對，該等者每一者能夠與該金屬獨立地或可能協調地形成一配位共價鍵(例如，透過螯合)。一氧化碳(該者嚴格地亦可以歸類為一配位體)亦可以存在且與該金屬複合。該複合體催化劑之最終組成亦可能含有一額外的配位體，例如，氫氣或陰離子其滿足該金屬配位位置或核電荷者。例示性的額外配位體包括，舉例而言，鹵素(氯、溴、碘)、烷基、芳基、取代芳基、鹽基、 CF_3 、 C_2F_5 、 CN 、 $(\text{R})_2\text{PO}$ 與 $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}$ (其中每一個R係為相同或不同的，且係為一取代或未取代的烴基，例如，烷基或芳基)、醋酸、乙醯丙酮酸鹽、 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、二烯烴與三烯烴、四氫呋喃、及之類。該等複合體物種較佳地係沒有任何額外有機配位體或陰離子其可能毒害該催化劑或在催化劑性能具有一過度的不利影響者。在該金屬-有機磷配位體複合體催化的氫甲鹽基化反應中，較佳地該等活性催化劑係沒有直接鍵結

至該金屬之硫，儘管這種可能不是絕對必要的。

在該技藝中，此種金屬上可用配位位置數目係廣為知悉的。從而該等催化物種可能包含一個複合體催化劑混合物，在其單體、二聚體或更高核性之形式中，係為較佳者其特徵為每一分子之金屬，例如銨，係與至少一有機磷-含有分子複合的。比如，考慮到由該氫甲醯基化反應所採用之一氧化碳與氫氣的話，在氫甲醯基化反應中採用之較佳催化劑之催化物種除了該有機磷配位體之外可能與一氧化碳及氫氣複合的。此發明之方法亦可能採用具有多金屬中心之氫甲醯基化複合體催化劑。

可能作為此發明之該氫甲醯基化方法與反應產物流體之該金屬-有機磷配位體複合體催化劑之配位體及/或游離配位體的該有機磷化合物可能為該非掌性(光學非活性)或掌性(光學活性)類型者，且在該技藝中係廣為知悉的。非掌性有機亞磷酸酯係為較佳的。

可能作為此發明之該金屬-有機磷配位體複合體催化劑之該配位體及/或亦可能存在於該反應產物流體中之該氫甲醯基化方法之游離配位體的該等有機磷化合物之中係為單有機亞磷酸酯、二有機亞磷酸酯、三有機亞磷酸酯及有機聚亞磷酸酯化合物或其等之混合物與組合。在此發明中採用之此種有機亞磷酸酯配位體及/或用於製備其等之方法在該項技藝中係廣為知悉的，且代表性配位體等係於，除了其他參考文獻之外，USP 5,741,944中描述的。同樣地，其他含有P-X之物種，諸如有機膦酸酯、亞膦胺、氟

膦酸酯、及之類，係於上文列舉之該等專利中如描述般輕易製備的。

如上所述，在此發明中所採用之該金屬-有機磷配位體複合體催化劑可能藉由該技藝中所知悉之方法而形成。該金屬-有機磷配位體複合體催化劑可能為同型或異型形式。例如，預形成的銦氫化-羰基-有機磷配位體(hydrido-carbonyl-organophosphorous ligand)催化劑可能製備並引入至氫甲醯基化方法中之該反應混合物。更佳地，該銦-有機磷配位體複合體催化劑可以衍自於一銦催化劑前驅體，該者可以引入至該反應介質用於該活性催化劑之原位形成。舉例而言，銦催化劑前驅體，諸如二羰基乙醯丙酮銦、 Rh_2O_3 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 及之類可能隨著該有機磷配位體引入至該反應混合物用於該活性催化劑之原位形成。在此發明之一較佳實施例中，二羰基乙醯丙酮銦係採用為一銦前驅物並在一溶劑存在下與該有機磷配位體反應以形成一催化的銦-有機磷配位體複合體前驅物，該者係與該過剩的(游離)有機磷配位體一起引入至該反應器中用於該活性催化劑之原位形成。在任何情況下，為了達成此發明之目的，一氧化碳、氫氣與有機磷化合物全部係為配位體其能夠與該金屬複合者，且一活性金屬-有機磷配位體催化劑係於在該氫甲醯基化反應中所使用之該等條件下存在於該反應混合物中。

除了該金屬-有機磷配位體複合體催化劑之外，游離有機磷配位體(意即配位體其係非與該金屬複合者)亦可能存

在於該氫甲醯基化反應介質中。該游離有機磷配位體可能相應於上文討論可於此採用之該等上文界定有機磷配位體任一者。較佳地，該游離有機磷配位體係相同於該金屬-有機磷配位體複合體催化劑所採用之該有機磷配位體。然而，此種配位體在任何給定方法中係不需要相同的。此發明之該氫甲醯基化方法可能涉及在該氫甲醯基化反應介質中每莫耳之金屬從0.1莫耳或更少至100莫耳或更高的游離有機磷配位體。較佳地，此發明之該氫甲醯基化方法係於從1至50莫耳之有機磷配位體存在下實行，且更佳地對有機聚磷化合物每莫耳之金屬從1.1至4莫耳之有機聚磷配位體存在於該反應介質中；該有機磷配位體之數量係為存在的鍵結(複合)至該金屬之有機亞磷酸酯配位體數量與存在的該游離(非複合的)有機磷配位體數量兩者之總和。由於係為較佳的是藉由氫甲醯基化非掌性烯烴以產生非光學活性醛類，更佳的該等有機磷配位體係為非掌性類型有機磷配位體。當然，假若有需要的話，構成物或額外的有機磷配位體可以在任何適當的方式中於任何時候供應至該氫甲醯基化方法的反應介質中，例如以維持在該反應介質中游離配位體業已決定之水平。

該氫甲醯基化催化劑在反應期間及/或在產物分離期間可能在異型形式。此等催化劑在氫甲醯基化烯烴以產生高沸點或熱敏感醛類係特別有利的，藉由此該催化劑可能於低溫下藉由過濾或傾瀉與產物分離開來。舉例而言，該銨催化劑可能連接至一撐體，藉由此該催化劑在該氫甲醯

基化與分離階段兩者期間保持其之固體形式，或者其在高溫下係可溶於一液體反應介質中，且然後冷卻沈澱。

可能在此發明之該氫甲醯基化方法中採用之取代或未取代的烯烴性不飽和起始物質反應物包括光學活性(前掌性與掌性)及非光學活性(非掌性)之烯烴性不飽和化合物兩者，該者含有從2至40個碳原子，較佳地3至20。此種烯烴性不飽和化合物可以為末端或內部不飽和的，且為直鏈、支鏈或環狀結構，以及諸如從丙烯、丁烯、異丁烯……等等之寡聚作用所獲得的烯烴混合物(諸如所謂的二聚、三聚或四聚丙烯，及之類，舉例而言，如於USP 4,518,809及4,528,403中所揭露)。再者，此種烯烴化合物可能進一步含有一或多個乙烯性不飽和基團，且假若有需要的話，當然二或多個不同的烯烴性不飽和化合物之混合物可能採用作為該起始的氫甲醯基化物質。舉例而言，含有四或更多碳原子之商用阿法烯烴可能含有少量相應的內烯烴及/或其等相應的飽和烴，且此種商用烯烴先於被氫甲醯基化之前不一定需要從其等被純化。可以在該氫甲醯基化反應中採用的例示性烯烴性起始物質混合物包括，舉例而言，混合丁烯，例如，萃餘物(Raffinate) I、II及III，該等者一般地包含諸如1-丁烯、順/反-2-丁烯與異丁烯之C4混合物，及諸如丁烷與異丁烷之烷烴類。進一步的，此種烯烴性不飽和化合物與由此衍生的相應醛類產物亦可能含有一或多基團或取代基團其不會過度不利地影響該氫甲醯基化方法或此發明之方法，諸如，舉例而言，於USP 3,527,809、4,769,498

中所描述者，及之類。

例示性阿法及內烯烴包括，舉例而言，乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、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-丁烯、2-甲基丙烯(異丁烯)、2-甲基丁烯、2-戊烯、2-己烯、3-己烷、2-庚烯、2-辛烯、環己烯、丙烯二聚體、丙烯三聚體、丙烯四聚體、丁二烯、間戊二烯、異戊二烯、2-乙基-1-己烯、苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-異丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、阿法-甲基苯乙烯、4-叔丁基-阿法-甲基苯乙烯、1,3-二異丙烯基苯、3-苯基-1-丙烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、3-環己基-1-丁烯，及之類，以及1,3-二烯、丁二烯、烷基烷酸酯(alkyl alkenoates)，例如，戊烯酸甲酯(methyl pentenoate)、烯基烷酸酯(alkenyl alkanoates)、烯基烷基醚、烯醇，例如，戊烯醇，烯醛，例如，戊烯醛，及之類，諸如烯丙醇、丁酸烯丙酯、己基-1-烯-4-醇(hex-1-en-4-ol)、醋酸乙烯、醋酸烯丙酯、3-丁烯醋酸酯(3-butenyl acetate)、丙酸乙烯酯、丙酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲酯、乙烯基乙基醚、乙烯基甲基醚、烯丙基乙基醚、辛烯酸正丙酯(n-propyl-7-octenoate)、3-丁烯腈、5-己烯醯胺、丁香酚、異丁香酚、黃樟油精(safrole)、異黃樟油精、茴香腦(anethol)、4-烯丙大茴香醚(4-allylanisole)、茚(indene)、檸檬油精(limonene)、貝他-松油精(beta-pinene)、二環戊二烯、環辛二烯、樟腦精(camphene)、沈香醇(linalool)、四氫苯甲

醛、氰基環己烯(cyanocyclohexene)，及之類。

由此發明所涵蓋之該氫甲醯基化方法之反應條件可能包括迄今任何適合類型的氫甲醯基化條件其採用於製造光學活性及/或非光學活性醛類者。例如，該氫甲醯基化方法之氫氣、一氧化碳與烯烴起始化合物之總氣體壓力可能範圍從1至10,000 psia (磅每平方英吋絕對壓力)。然而，在一般情況下，其係較佳的是該方法可以在氫氣、一氧化碳與烯烴起始化合物總氣體壓力小於2000 psia下操作，且更佳地小於500 psia。該最低的總壓力係藉由所必須的反應物數量而主要限制的，以獲得所欲的反應速率。更具體地，此發明之該氫甲醯基化方法的一氧化碳分壓氫較佳的係從1至1000 psia，且更佳地從3至800 psia，而該氫分壓較佳地係5至500 psia，且更佳地從10至300 psia。一般來說氣體氫比一氧化碳之 $H_2:CO$ 莫耳比率可能範圍從1:10至100:1或更高，更佳地，氫比一氧化碳之莫耳比率係為從1:10至10:1。進一步的，該氫甲醯基化方法可能於 $-25^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$ 之一反應溫度下執行。一般的， $50^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 之氫甲醯基化反應溫度對所有類型之烯烴性起始物質係為較佳的。當然，非光學活性醛類產物係為所欲的，非掌性類型的烯烴起始物質與有機磷配位體係為採用的，但當光學活性醛類產物係為所欲時，前掌性或掌性類型的烯烴起始物質與有機磷配位體係為採用的。當然，該所採用之氫甲醯基化反應條件將由該所欲之醛類產物類型所主宰。

此發明所含糊之該等氫甲醯基化方法亦於用於金屬-

有機磷配位體複合體催化劑與游離有機磷配位體之一有機溶劑存在下執行。該溶劑亦可能含有水。取決於該所採用之特別的催化劑與反應物，適合的有機溶劑包括，舉例而言，醇類、烷烴、烯烴、炔烴、醚類、醛類、高沸點的醛類縮合副產物、酮、酯、醯胺、叔胺、芳香族，及之類。任何適合的溶劑其不過分嚴重干擾該預定的氫甲醯基化反應者可以被採用，且此種溶劑可能包括那些迄今揭露、在知悉的金屬催化氫甲醯基化反應中普遍採用者。假若所欲的話，一或多種不同溶劑之混合物可能採用的。在一般情況下，關於非掌性(非光學活性)醛類之製造，係為較佳的是採用相應於該等意欲生產之醛類產物的醛類化合物，及/或高沸點的醛類液體縮合副產物做為該主要有機溶劑，因為其在該技藝中係為普遍的。此種醛類縮合副產物，假若所欲的話，亦可以預形成且相應地使用。在醛類製造中可採用的例示性較佳溶劑包括酮類(例如丙酮、甲基乙基酮)、酯類(例如乙酸乙酯、鄰苯二甲酸-2-乙基己基酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、單異丁酯)、烴(例如甲苯)、硝烴(例如硝基苯)、及醚類(例如四氫呋喃(THF)與環丁砜)。適合的溶劑係於USP 5,312,996中揭露的。該所採用之溶劑數量係非重要的，且只需要足夠溶解該被處理之氫甲醯基化反應混合物之催化劑與游離配位體之數量。在一般情況下，溶劑的數量可能範圍從5重量百分比至高達99重量百分比或更多，以該氫甲醯基化反應混合物起始物質之總重量為基準。

此發明之該氫甲醯基化方法可能在批量或連續模式中

施行，但其典型地係於一連續模式下執行。一般情況下，該連續的氫甲醯基化方法在該技藝中係廣為知悉的，且可能涉及：(a)在一液體同型反應混合物中以氫及一氧化碳來氫甲醯基化該(等)烯烴性起始物質，該液體同型反應混合物包含一溶劑、該金屬-有機磷配位體複合體催化劑與游離有機磷配位體；(b)維持反應溫度與壓力條件偏愛於該(等)烯烴性起始物質之氫甲醯基化；(c)當這些反應物用完時，供應該(等)烯烴性起始物質、一氧化碳與氫氣之構成數量至該反應介質；(d)在任何所欲之方式中回收該所欲之醛類氫甲醯基化產物(等)，及(e)將該催化劑返回至該反應區。該連續製程可以在一單向(single pass)模式中施行，意即其中包含未反應的烯烴性起始物質(等)與汽化醛類產物之一蒸汽混合物係從該液體反應混合物移除的，從該者，該醛類產物係回收的，且構成物烯烴性起始物質(等)、一氧化碳與氫氣係供應至該液體反應介質用於下一次單向通過而不回收該(等)未反應的烯烴性起始物質。或者，該方法可能會有意地回收未反應的烯烴返回到反應區。此種類型的回收程序在該技藝中係廣為知悉的，且可能涉及該有機磷複合體催化劑液分別從該所欲之醛類反應產物(等)液體回收，諸如，舉例而言，於USP 4,148,830所揭露者，或一氣體回收程序諸如，舉例而言，於USP 4,247,486中所揭露者，假若有需要的話，以及一液體與氣體回收程序兩者之組合。此發明之最佳的氫甲醯基化方法包含一連續的液體催化劑回收製程。適合的液體催化劑回收程序係為揭露的，舉例而言，

於USP 4,668,651；4,774,361；5,102,505及5,110,990中。

在此發明之一實施例中，該等醛類產物混合物可能從該粗反應混合物之其他成分分離開來，在該粗反應混合物中，該醛類混合物係藉由任何適合的方法製造的。適合的分離方法包括，舉例而言，溶劑萃取、結晶、蒸餾、蒸發、擦拭薄膜蒸發(wiped film evaporation)、降膜蒸發、相分離、過濾，及之類。當該等醛類產物係透過使用如WO 88/08835中所描述之捕獲劑(trapping agents)而形成時，其等可能從該粗反應混合物移除的。用於從該粗反應混合物之其他成分中分離醛類混合物之一方法係為藉由膜分離。此種膜分離可以如USP 5,430,194中所陳述般實現。一較佳的方法係為於降低、正常或升高壓力下汽化。

水解分解與銨催化劑去活化係預防或減輕的，其係藉由在一萃取區中以一水性緩衝溶液處理至少一部份衍自於該氫甲醯基化方法的反應產物流體液，該反應產物流體亦含有在該氫甲醯基化方法期間形成之磷酸化合物，該者係足以中和並移除源自該反應產物流體之磷酸化合物至少一些數量。

繼與該水性緩衝液接觸，該有機相係返回至該反應器系統。雖然該兩相係為不互溶的，逐步夾帶一些水性緩衝液至該反應器內可能會發生的。一些緩衝液、配位體分解產物、及/或其等之鹽類可能溶於該有機相中。攪亂情形亦可能會造成偶發、不慎攜帶水性緩衝液進入該反應製程。其結果係為在該反應系統中酸性金屬鹽類的形成，該者係

源自該反應緩衝液與酸性配位體分解產物之反應。這些酸性金屬鹽類典型地係為該相應共軛酸之鈉鹽或鉀鹽(非銻鹽)，例如，磷酸鈉。這些鹽類可能變為不可溶，不是歸因於在該基質中水含量之減少、較低的基質極性其歸因於增加的烯烴或醛類產物含量，就是反離子中的變化(例如，磷酸鹽與膦酸酯之交換)。該物理(例如晶體或非晶體)形式亦可能改變，歸因於水合物形成改變了懸浮固體的特性使其較不移動的(大尺寸、凝膠狀……等等)，且具有較大的傾向在該系統中諸如冷卻器與管道積垢低溫斑點。

歸因於逐漸氧化，微量的產物醛類將會形成相應的酸。引入緩衝液或酸性金屬鹽類至該反應器內可能造成這些微量酸形成額外的酸性金屬鹽，該者可能加劇溶解度問題。

類似地，在添加胺類的那些系統中，這些胺類酸性鹽或銨鹽類亦可能沈澱並造成積垢。這些鹽類可能變為不可溶的，不是歸因於在該基質中水含量之降低，就是反離子中的變化(例如，磷酸鹽與膦酸酯之交換)。胺類添加劑之例子包括咪唑、吡唑、吡啶、1,2-二吡啶、1,3,5-三吡啶、苯並咪唑、及諸如2,2,6,6-四甲基哌啶之哌啶。其它極性物種亦可能促進積垢一些可能沒有正式考慮之鹽類。例子包括醛類膦酸，諸如羥丁膦酸(HBPA)、羥戊膦酸(HPPA)、亞磷酸(H_3PO_3)、磷酸(H_3PO_4)、及其等之鹽類。其他例子包括可水解磷配位體片段，諸如吡咯、胺類、鹵化物、酯類與諸如酚與雙酚(例如，源自亞磷酸酯與膦之配位體)之醇類，及物

種其衍自於醛類重餾分水解成重酸者(及其等之鹽類),及之類。

在USP 5,741,944中使用之水性緩衝液一般地係為弱酸或弱鹼之鹽類,但通常為第1族或第2族之金屬(Na、K、Ca……等等)。在一些事例下胺類係使用的,當它們中和該等酸性不純物時,它們生成離子鹽類(銨鹽)。雖然該酸性金屬鹽類及/或銨鹽在水中係為可溶的,他們在該反應器有機基質中係為微溶的。水濃度或該有機基質組成物之微小變化可能造成該等鹽類在溶解度中的變化。舉例而言,當該烯烴進料含有較飽和烷烴或較不反應的內烯烴時(例如,2-丁烯),烴類數量可能會增加,且該有機相之極性可能會減小。改變經由該萃取區之催化劑流(在攪亂、維持期間……等等)可以改變溶解在該催化劑層中水的數量,該者導致在該反應器之有機基質中水濃度的變化。該非極性醛類重餾分之疊加積聚亦可能改變該有機基質與其保持鹽類在溶液中的能力。

一般而言,在該反應區中水的數量係由數個因子決定,包括但不限於進料之含水量、產物分離模式與條件、及在該萃取區反應流體中水的溶解度。直接添加水至HRF可能允許在該HRF中較高的溶解水濃度,該者係高於在USP 5,744,649中所描述者。雖然該649專利教示添加緩衝溶液至該反應區,該者亦將增加水,此亦增加了鹽在該反應流體中的濃度,該者在溶解及移除鹽類上係產生反效果的。溶解度典型地係描述為溶度積,該者係為[陽離子]乘以[陰離

子]之積，在其中該[陽離子]係為金屬濃度，且該[陰離子]係為源自該緩衝液或磷分解不純物(典型地烷基膦酸或亞磷酸)的共軛弱酸陰離子濃度。由於添加緩衝液增加了陽離子濃度，添加緩衝性水降低了所有溶解金屬鹽類，包括污垢，之溶解度。此亦可能造成緩衝液本身沈澱使得積垢問題更嚴重。

當在該反應流體中水濃度係為低的時候(例如，小於0.1 wt%的水)，該酸性金屬鹽類係表現良好，意即它們係為懸浮固體其預期不會積垢者。令人驚訝的是，當水量增加時，該酸性金屬鹽類變為龐大的凝膠與黏性固體，該等者可以附著以冷卻熱交換器之表面並造成積垢。

令人驚訝地，已經發現的是，適度較高量的非緩衝性水將會溶解該等沈積物質並減輕積垢。再者，此種添加水不會明顯地加快配位體水解或負面地衝擊整個系統的性能。現今溶解之該等沈積物質係藉由該萃取器而移除，從而該積垢問題係緩解。沒有被任何理論束縛的，係為假設的是，由於該污垢已被中和，它們不作為強酸且不會參與該可水解磷配位體之主動催化酸催化分解。即使該水量可能高於以前使用者，顯著的可水解磷配位體水解係無觀察到的。此係相反於USP 5,741,944，其中該固體係為強酸，且將其溶解並增加其等在溶液中之濃度係非所欲的。雖然USP 5,744,649添加水至該系統，其係為了酸度控制，該者將不會於本發明中發生(酸度控制已經先於添加水之前發生)。USP 5,744,649亦教示該水必須產生一分別的層，該者

在本發明中係非需要的。

該水之添加可能發生於該反應系統之內、該水性萃取區外部的任何位置。此將包括該等反應器、熱交換器、產物分離區(膜分離器、汽化器……等等)，或進料。雖然水係添加的，該方法本質上係為『非水性』，因為存在於該反應介質中之水係非以一數量其足以造成該特定反應或該介質被視為除了有機相之外含括一顯著分別的水性或水相或層。

當使用諸如於USP 5,741,944中之一逆流萃取器時，在該水性緩衝液萃取區下游加入另一萃取區-該者僅僅含有水-係為本發明之另一例子。在那個實施例中，該上升的有機反應流體通經由一水層且從而任何溶解或夾帶的鹽類先於該有機反應流體返回反應區之前係移除的。此種水萃取區可能為在一逆流萃取器之內的一分別的單元或一分別的區域(一雙區萃取器)，其中該底部區主要係為一緩衝液萃取區(移除酸)，且該上部區係為一鹽洗滌區。

本發明中所添加之水可能含有緩衝液以在儲存期間……等等維持pH，但其不應超過在萃取步驟所使用之該緩衝液濃度之50，較佳地不超過20，且還更佳地不超過10百分比。為了溶解度緣故，其係較佳的是在該添加水中之稀釋緩衝液係非相同於該主緩衝液中的離子(例如，該添加水之緩衝液係為一碳酸鉀鹽，而在該萃取區中所使用之緩衝液係為一磷酸鈉鹽)。引入至該HRF之添加水數量可以變化的，但典型地係為0.1或0.2或0.3或0.4或0.5或以上之百分

比，以該HRF之重量為基準。可以引入至該方法中最大數量的添加水典型地係為實際考量之一函數，諸如成本、返回遞減(diminishing returns)、操作便利性……等等，但典型地與HRF接觸之該添加水之最大數量不超過5或4或3或2或1百分比，以該HRF之重量為基準。

第1圖例示氫甲醯基化方法之一實施例，及各種位置其可以引入該添加水者。該方法包含一反應區1(典型地含在或安置在一或多個連續攪拌槽式反應器或管柱中)，在其中烯烴與合成氣體係於氫甲醯基化條件下接觸並於氫甲醯基化反應流體中產生氫甲醯基化反應產物。該HRF係經由導管轉移，例如經由管道2至分離區3(典型地亦安置在一管柱中)，在該分離區3中，例如醛類之產物係回收的，某些副產物係排出，而未反應的起始物質與催化劑(『再循環HRF』)係經由導管4、4b與7循環回到反應區1。在管道4中之該循環HRF之一些係抽出並通經由導管4a至緩衝液萃取區5，在該區中其係與水性緩衝溶液接觸。緩衝液萃取區5典型地係安置於一管柱中，伴隨著該循環HRF向上通經由該管柱，而該水性緩衝溶液在一逆流方式中向下通經由該管柱。多餘的緩衝液經由該管柱底部通出緩衝液萃取區5，而被緩衝的循環HRF經由該管柱頂部通出該緩衝液萃取區5，經由管道6，進入管道7並回到反應區1。沒有通經由該緩衝液萃取區5之該循環HRF部分未緩衝地通經由導管4B，進入導管7，在該者中其係與源自緩衝液萃取區5之緩衝性循環HRF混合，並回到反應區1中。此發明之該添加水可以在緩衝液

萃取區5外部的任何一點引入至該製程中，意即在反應區1、分離區3、及/或導管2、4、4a、4b、6及/或7任一者。

第2圖例示第1圖之該實施例上之一變化，在其中鹽萃取區8係位於萃取區5上方及下游。在此種變化中，緩衝性循環HRF通過安置緩衝液萃取區5之該管柱頂部進入一鹽萃取區8(在此實施例中安置在一個管柱其與安置緩衝液萃取區5之管柱分隔且分開者)。該緩衝性循環HRF向上通經由安置鹽萃取區8之該管柱，與在一逆流方式中向下通經由該管柱之該添加水接觸。多餘的水係從安置鹽分離區8之該管柱底部移除。如第2圖所顯示，雖然伴隨添加水至鹽分離區8之引入，添加水亦可以於如第1圖中所顯示之該等相同點引入至該製程中，任何進一步添加水的添加以獲得此發明之利益典型地係為不必要。

第3圖例示在第2圖中例示之該實施例上之一變化，意即安置鹽萃取區係位於安置緩衝液萃取區5之相同容器中(例如，管柱)。在此實施例中鹽萃取區仍然位於緩衝液萃取區5上方及下游的，意即該緩衝性再循環HRF通過緩衝液萃取區5進入鹽萃取區8，且雖然該兩區域可以藉由一機械手段物理分隔的，例如，一擋板，典型地它們係非由任何物理手段分隔的。該兩區域之間首要差異在於該添加水，不是僅僅輕微緩衝的就是未緩衝的，係添加至該鹽分離區，而緩衝水(非添加水)係添加至該緩衝液萃取區。該添加水典型地係引入至該管柱頂部，而該緩衝水性流係添加至一點其低於該添加水添加處者，例如，靠近或在該管柱中心。

多餘的添加水與緩衝水溶液兩者皆係從該管柱底部回收。

在該氫甲醯基化反應流體中之水量可以輕易地藉由常規手段而決定，諸如卡耳-費雪或線上光譜法諸如紅外線(IR)或近紅外線(NIR)。在該氫甲醯基化反應流體或萃取器尾端中溶解或夾帶的鹽類量可以藉由離子色層分析法、NMR (^{31}P 或 ^{13}C)、原子吸收(舉例而言，對Na)或其他常規的手段而決定。積垢可能藉由熱交換器低於設計的熱傳遞效率、經由設備之較高的壓力下降(或限制流(restricted flow))，及典型地隨著時間推移更糟糕的類似製程問題而證明。在一些情況下，從該反應流體所採取的樣本可能依靠冷卻展現朦朧、混濁或固體的。在該氫甲醯基化反應流體中之配位體濃度可以藉由常規手段測量，諸如 ^{31}P NMR、GC、GPC、UV-Vis、或HPLC，該者允許計算配位體隨著時間之分解速率。同樣地，重餾分(heavies)形成之速率可以藉由GC分析隨著時間推移所採取的氫甲醯基化反應流體樣本而決定。

本發明藉由下列之例子進一步說明。除非另有說明，所有份及百分比係為重量。

特定實施例

先於使用之前，正戊醛係於降低壓力下新蒸餾的。正戊醛三聚體係藉由真空蒸餾一商業催化劑再循環樣本而獲得的。該餾出物係藉由氣體色層分析法與質譜(GC/MS)被確定為75%正戊醛三聚體與25%正戊醛二聚體之一混合物。正戊醛與正戊醛三聚體兩者之一部分係以水飽和，且然後用新蒸餾的物質摻合，以提供水量變化的溶液。除非另有說

明，所有水濃度係藉由卡耳-費雪滴定法決定。

比較實施例1

羥戊膦酸之二鈉鹽(HPPA-Na₂)之一小部分(15 mg)係於氮氣下裝至一20 ml玻璃小瓶。無水正戊醛(3.52克；0.0961 wt%的水)係添加的且該由此產生的混合物係於室溫下攪拌。在攪拌兩小時之後，該等固體依舊為自由流動、懸浮粒子。

實施例1-3

羥戊膦酸之二鈉鹽(HPPA-Na₂)之一小部分(70 mg)係裝至三個3 oz玻璃壓力容器之每一者中。正戊醛、正戊醛三聚體(2:1重量比)及1-丁烯然後係透過注射器添加的並在室溫下攪拌計兩小時。該等觀測係紀錄於表1中：

表1
實施例1-3觀測

實施例	正戊醛/正戊醛 三聚體	1-丁烯	水	觀測
	(g)	(g)	(%)	
1	8.42	2.41	0.29	龐大的、凝膠狀物質
2	8.94	2.26	0.87	凝膠與黏性固體之混合物
3	8.97	2.22	1.47	玻璃表面上黏性物質

實施例4-6

羥戊膦酸之二鈉鹽(HPPA-Na₂)之一小部分(130-160 mg)係裝至三個3 oz玻璃壓力容器之每一者中。正戊醛、正戊醛三聚體及1-丁烯然後係透過注射器添加的且由此產生之該等混合物(其含有各種水量)係於70℃下劇烈地攪拌計兩小時。樣本然後於溫度下移除，迅速過濾，且該過濾液係以

水草取兩次，以促使藉由離子色層分析法定量HPPA-Na₂溶解度。該等結果係紀錄於表2中。

表2
實施例4-6觀測

實施例	正戊醛 (wt%)	正戊醛三聚體 (wt%)	1-丁烯 (wt%)	水 (wt%)	描述	HPPA-Na ₂ 溶解度 (ppm)
4	52.0	26.0	21.2	0.103	朦朧水溶液	4.8
5	52.1	26.0	21.1	0.380	非常朦朧液體	15.5
6	52.7	26.4	20.8	0.860	固態凝膠	21.3

實施例4-6之溶液係意欲模擬實際氫甲醯基化溶液條件。實施例4-6清楚地顯示，水含量的適度增加在HPPA-Na₂溶解度上具有一巨大衝擊，該衝擊到了HPPA-Na₂濃度可以在其形成之速率上或之上被移除的程度。

實施例7

羥戊膦酸之二鈉鹽(HPPA-Na₂)之一小部分(67 mg)係裝至3 oz玻璃壓力容器中。正戊醛與正戊醛三聚體2:1之一混合物(4.07 g)係添加的，且於室溫下啟動攪拌。丁烯-1 (1.22 g)係透過注射器添加的，且該管子係置於70°C油浴中。額外的水係緩慢地加入以確定在模擬氫甲醯基化反應條件下的溶解度性質。總含水量係以該初始水量為基準(由K-F滴定確定)加上從始至終添加水之增量。該等結果係紀錄於表3。

表3
實施例7觀測

溫度 (°C)	水含量 (%)	添加劑	結果
22	0.86	無	不透明因為黏性、凝膠狀固體在燒瓶上與渾濁液體
22	0.86	1.22 g 1-丁烯	未改變
70	0.86	無	未改變
70	3.19	0.1 mL水	未改變
70	5.54	0.1 mL水	較不渾濁
70	7.72	0.1 mL水	不太混濁；固體不見
70	9.8	0.1 mL水	清澈溶液

由羥戊膦酸二鈉在低量水存在下(<1%)於室溫形成之該凝膠狀物質不會依靠加熱至反應條件而再溶解，從而在萃取溫度下形成或沈澱之鹽類將預期存留在該反應器中並黏著至製程設備表面。實施例7清楚地顯示水的添加溶解了在該製程條件下沈澱的固體。

結合實施例1-3與4-6與實施例7之該等觀測，可以看到一個趨勢其中該混合物之物理外觀與性質係如水含量之一函數而改變。在相對於HRF非常低之水含量下(例如，0.1%)，酸性金屬鹽HPPA- Na_2 係為不太可能造成積垢之懸浮固體。當該水量增加時，一龐大的、凝膠狀物質形成，該者能夠積垢表面。水含量的進一步增加將該凝膠轉變為能夠輕易地沈積並積垢該反應器表面的黏性固體。於還更高量下，該等固體在該有機基質中溶解或變為懸浮的，藉由此它們將被運送到在一連續循環系統中之萃取區，在該處它們將被移除。

從該數據可以看出，在配位體分解速率及/或酸與/或鹽

形成之速率係高於其等之移除率之某些情況下，這些物質之濃度可以高於其等在氫甲醯基化反應流體中的溶解度，而積垢可能導致。在溶解度被超過之該事例中，該等物質可能造成在該系統中之積垢且可能無法在該萃取區中適當地移除。本發明允許藉由增加該氫甲醯基化反應流體之含水量增加這些鹽類的溶解度(不增加常見離子濃度)，或藉由移除(洗滌)掉常見離子從而增加該鹽溶解度兩者任一。該等溶解污垢預期將於該萃取區中移除。

實施例8

萃餘液2係於配備一冷卻環之一氣泡管柱反應器中連續地氫甲醯基化，該者係在與一有機雙亞磷酸酯配位體複合之一銻催化劑、游離配位體、氫、一氧化碳及溶劑(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酯)存在下，以給予正戊醛與2-甲基正丁醛及3-甲基正丁醛(異戊醛)之一混合物。該反應熱係藉助安裝在該冷卻環中之一水冷熱交換器而移除。從該氫甲醯基化反應器排出之氫甲醯基化反應流體係轉移至一分離區用於回收形成的正戊醛。在正戊醛分離之後剩餘之該殘餘的氫甲醯基化反應流體係以磷酸鈉緩衝溶液萃取，且然後返回至如第1圖中所示之該氫甲醯基化反應器。在啟動該機器後兩天於熱交換器上之積垢係偵測的。該工廠計再運作4天。在這4天積垢增加至該反應熱再也無法充分地能移除，從而造成在該氫甲醯基化反應器中與在該氫甲醯基化反應流體中溫度的上升。此種熱移除之喪失迫使機器停工。

在經由清洗該反應器、導管、熱交換器、控制閥、水泵及其他與該氫甲醯基化反應流體接觸過的機器設備之後，該機器係於之前使用之相同製程條件下再次啟動的。在兩天的運作之後，於熱交換器上之積垢又發生。

繼積垢再發生之後，設備係做改變以允許去離子水連續添加至該反應器，直至在該氫甲醯基化反應流體(HRF)中的水含量增加到近似0.15%。在水添加一天之後，於熱交換器上之積垢一顯著的減少及於該熱交換板上該黏性、凝膠狀沈澱之溶解可以被注意到了。該機器之運作可以持續而不會因為積垢造成不充分的熱量轉移而迫使停工。該氫甲醯基化流體之水含量係維持在此一水平且積垢不會再發生。

雖然本發明已透過前面該等較佳實施例之說明而伴隨某些細節之描述，此細節係為了例示之主要目的。熟習該項技藝者可以在不悖離本發明之精神與發明範圍之下做出許多變化及修正。

【圖式簡單說明】

第1圖係為本發明之方法之一示意例示，該者顯示該反應區、緩衝液萃取區與分離區相對於彼此之一位置，及在該方法中用於添加水之各種位置。

第2圖係為第1圖之該方法之一實施例的示意例示，在該者中，一鹽萃取區係安置在一容器其與安置該緩衝液萃取區之容器分隔且分開者，該鹽萃取區位於該緩衝液萃取區下游及該反應區上游。

第3圖係為第2圖之該方法之一實施例的示意例示，在該者中，該鹽萃取區與緩衝液萃取區係安置在一單一容器中，且在其中該鹽萃取區係於該緩衝液萃取區下游。

【主要元件符號說明】

1…反應區

2、4、4a、4b、6、7…導管

3…分離區

5…緩衝液萃取區

8…鹽萃取區

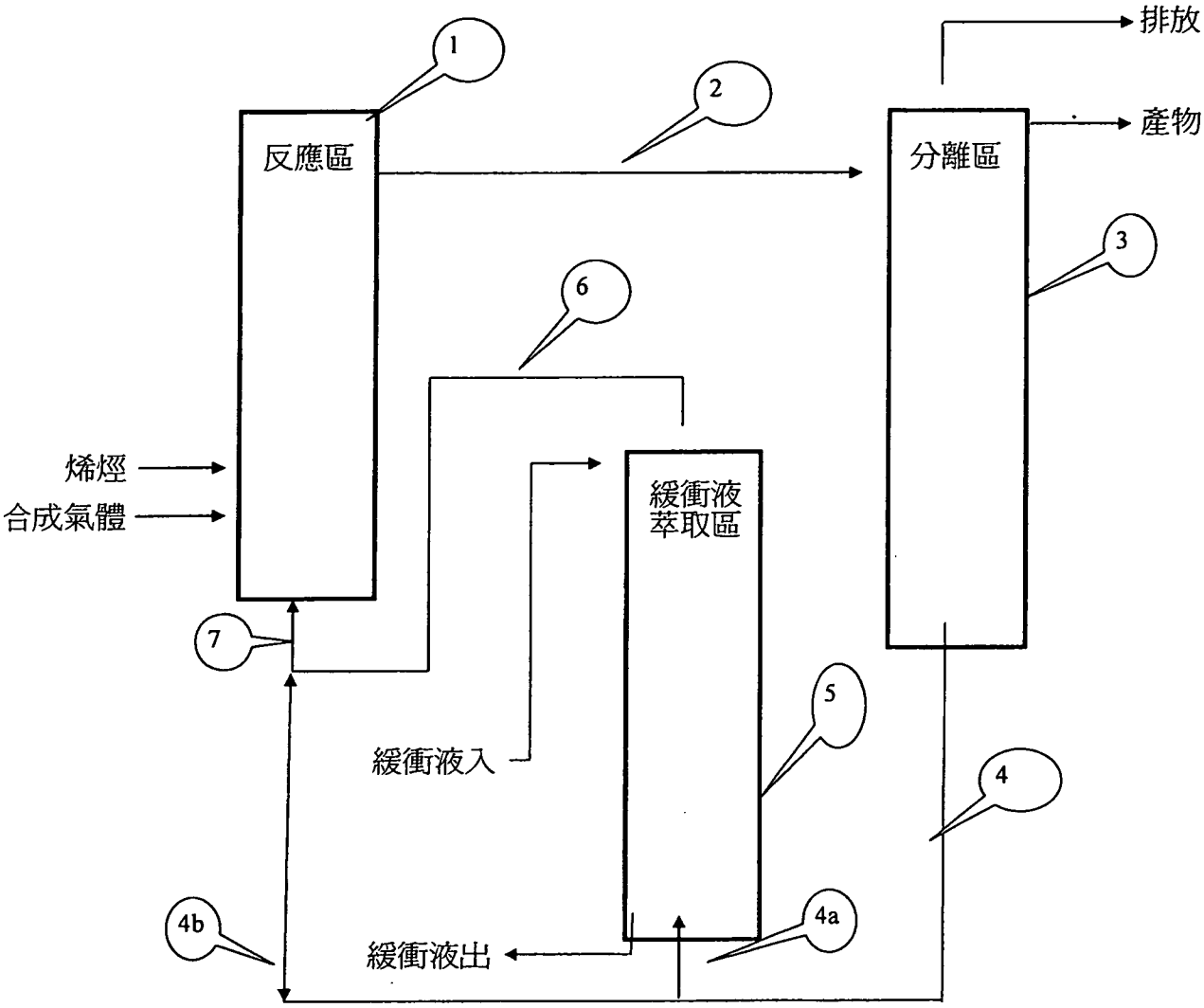
七、申請專利範圍：

1. 一種用於從一有機氫甲醯基化反應流體("HRF")中移除金屬鹽之萃取方法，該方法係先於將HRF返回一氫甲醯基化方法之一反應區之前，該HRF包含一有機磷配位體與一金屬-有機磷配位體複合體，且該萃取方法包含在該氫甲醯基化方法之一緩衝液萃取區之內將該HRF與一水性緩衝液接觸之步驟，該反應區係位於該緩衝液萃取區之上游，改良包含在該緩衝液萃取區外部將該HRF與存在於該水性緩衝溶液中之水以外的水，亦即『添加水』接觸之步驟。
2. 如申請專利範圍第1項之萃取方法，在其中該氫甲醯基化方法進一步包含一產物分離區位於該反應區之下游與該萃取區之上游，且該添加水與該HRF係於該反應區或該分離區之至少一者中接觸彼此。
3. 如申請專利範圍第1項之萃取方法，在其中該添加水係於該萃取區下游且先於該HRF返回該反應區之前與該HRF接觸。
4. 如申請專利範圍第1項之萃取方法，其進一步包含位於該緩衝液萃取區下游之一鹽萃取區，且該HRF係於該鹽萃取區中且先於該HRF返回至該反應區之前與該添加水接觸。
5. 如申請專利範圍第4項之萃取方法，在其中該鹽萃取區與該緩衝液萃取區係位於分隔的容器中。
6. 如申請專利範圍第4項之萃取方法，在其中該鹽萃取區

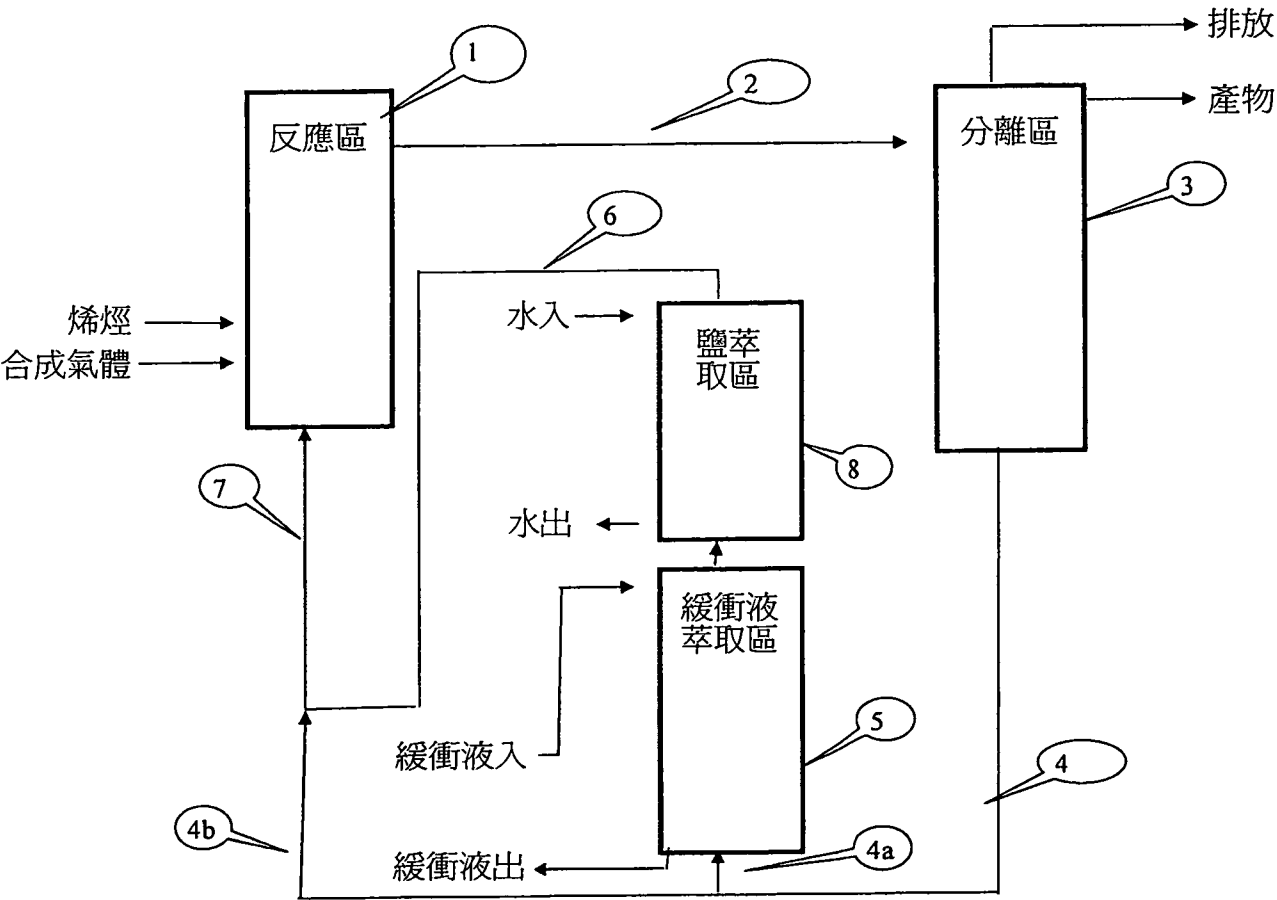
第 100140688 號專利申請案申請專利範圍替換本 104.9.7

與該緩衝液萃取區係位於一單一容器中。

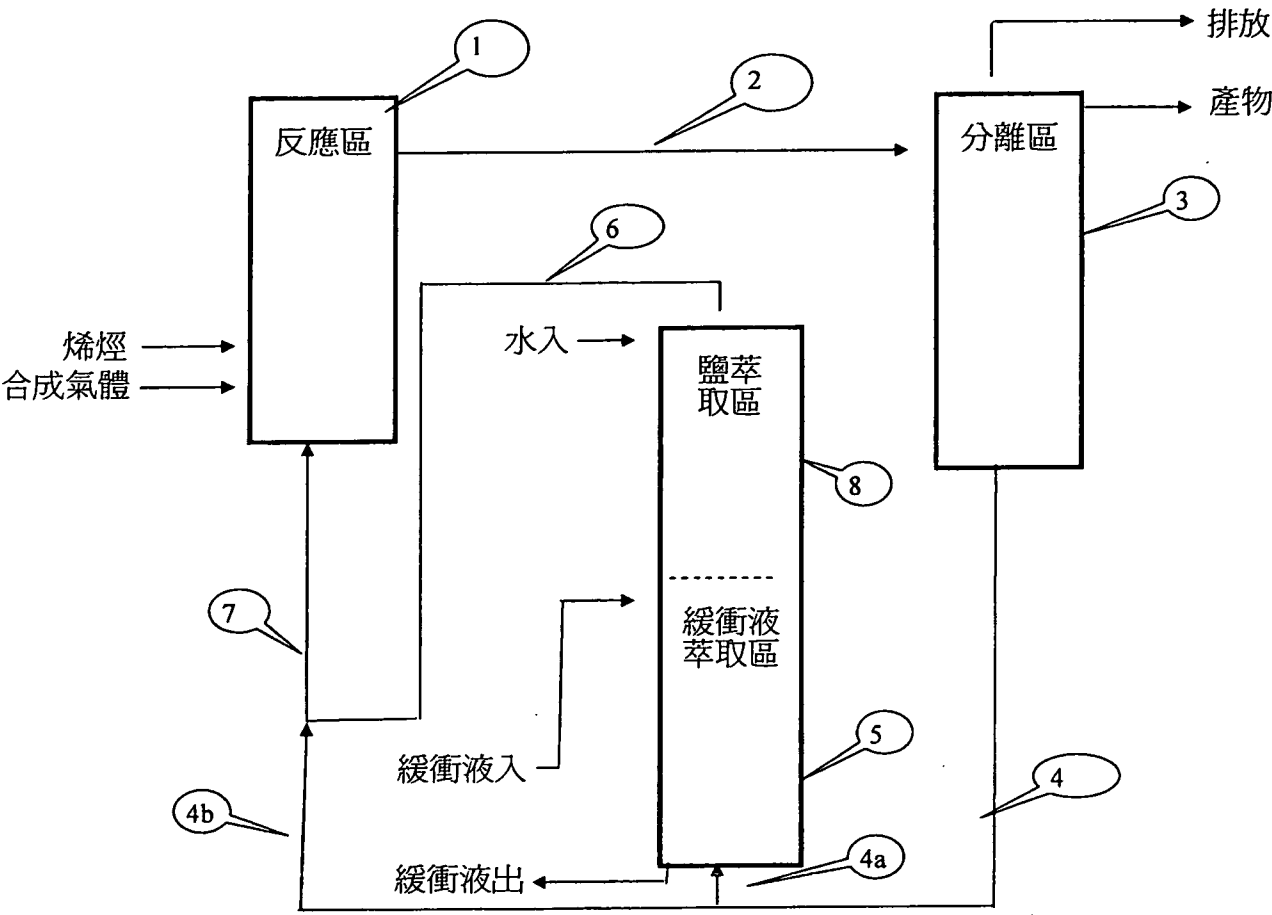
7. 如申請專利範圍第4項之萃取方法，在其中該氫甲醯基化方法進一步包含熱交換器且該添加水係先於該HRF進入該熱交換器之前與該HRF接觸。
8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之萃取方法，在其中該添加水係非緩衝性的。
9. 如申請專利範圍第1-7項中任一項之萃取方法，在其中該添加水係為緩衝性的。
10. 如申請專利範圍第9項之萃取方法，在其中該水性緩衝溶液包含一弱酸之金屬鹽。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖