

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 45/50

B01J 10/00 B01J 19/24

B01J 19/26



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99809679.2

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165506C

[22] 申请日 1999.8.13 [21] 申请号 99809679.2

[30] 优先权

[32] 1998.8.14 [33] DE [31] 19836807.0

[86] 国际申请 PCT/EP1999/005967 1999.8.13

[87] 国际公布 WO2000/009467 德 2000.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.14

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 P·泽纳 A·尤隆斯卡

R·帕西洛

审查员 宗 绮

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

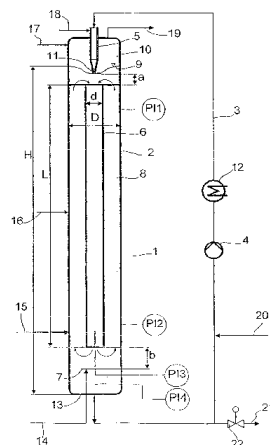
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称 醛和/或醇或胺的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过烯烃在液相中与一氧化碳和氢气反应制备醛和/或醇或胺的方法，其中使这些气体的一部分以气泡形式分散于反应液中而另一部分溶解于反应液中，在存在或不存在伯或仲胺的情况下、在均匀地溶解于反应液中的有含磷、砷、锑或氮配体的羰基钴、羰基铑、羰基钯或羰基钉配合物存在下、在升温和 1 至 100 巴的压力下进行反应，其中所述反应在垂直布置的包含反应器体(2)和至少一个循环管线(3)的管式反应器(1)中进行，一部分反应液通过循环管线(3)连续地供给安装在反应器体上部的至少一个喷嘴(5)，该喷嘴与在反应器内部的上下敞开并由平行壁界定的导向元件(6)以及位于所述导向元件(6)的下开口之下的挡板(7)配合，通过此喷嘴(5)在此导向元件(6)中产生包含分散气泡的向下液流，并在该液流离开导向元件(6)之后使之转向成为在导向元件(6)壁和反应器

体(2)壁之间的空间(8)内向上流动的物流，在导向元件(6)的上端被与导向元件(6)配合的喷嘴(5)的射流吸入导向元件(6)内。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种通过烯烃在液相中与一氧化碳和氢气反应制备醛和/或醇或胺的方法，其中使这些气体的一部分以气泡形式分散于反应液中而另一部分溶解于反应液中，在存在或不存在伯或仲胺的情况下、在均匀地溶解于反应液中的有含磷、砷、锑或氮配体的羰基钴、羰基铑、羰基钯或羰基钉配合物存在下、在升温和 1 至 100 巴的压力下进行反应，其中所述反应在垂直布置的包含反应器体和至少一个循环管线的管式反应器中进行，一部分反应液通过循环管线连续地供给安装在反应器体上部的至少一个喷嘴，该喷嘴与在反应器内部的上下敞开并由平行壁界定的导向元件以及位于所述导向元件的下开口之下的挡板配合，通过此喷嘴在此导向元件中产生包含分散气泡的向下液流，并在该液流离开导向元件之后使之转向成为在导向元件壁和反应器体壁之间的空间内向上流动的物流，在导向元件的上端被与导向元件配合的喷嘴的射流吸入导向元件内。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述加氢甲酰化在反应器[1]中进行，所述反应器[1]包括反应器体[2]和至少一个循环管线[3]以及用于反应物和反应出料的进料和卸料装置，一部分反应液经过至少一个循环管线[3]从反应器体[2]中连续排出，并供给存在于反应器体[2]上部的至少一个喷嘴[5]，从而产生至少一股射流，该射流在安装在反应器内的至少一个导向元件[6]中产生向下的物流，在遇到与相关的一个或多个导向元件[6]配合的挡板形式的至少一个折流装置[7]之后，使之转向成为在反应器体[2]和相关导向元件[6]之间的空间[8]中向上流动的物流，其中至少一个导向元件[6]在反应器体[2]中这样安装以致：

a) 在反应器[1]的操作过程中，所述导向元件的上端低于反应器体[2]中存在的反应液的液位[9]，在相对于此导向元件[6]的横截面的近似同心位置存在至少一个与此导向元件[6]相配合的喷嘴[5]，

b) 所述导向元件的下端位于反应器底[13]之上或与所述导向元件相配合的至少一个折流装置[7]之上一定距离处，该一个或多个导向元件[6]

的尺寸是这样的以致：导向元件[6]的内横截面积或导向元件[6]的内横截面积之和与反应器体[2]的总内横截面积之比为 0.03 至 0.6, 与喷嘴[5]配合的至少一个导向元件[6]的长度 L 与所述导向元件内径 d 之比为 3 至 40, 至少一个喷嘴[5]以这样的方式安排在反应器体[2]的顶部空间[10]内, 以致在反应器操作状态下, 所述喷嘴的嘴尖[11]在液位[8]的区域内或之下但距与此喷嘴[5]配合的导向元件[6]的上端有一定距离。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所用反应器[1]是在其反应器体[2]内安装单一导向元件[6]的。

4. 权利要求 1 至 3 之任一的方法, 其中所用反应器[1]是包含至少一个循环管线[3]和换热装置[12]的。

5. 权利要求 1 至 4 之任一的方法, 其中所述反应液从反应器体[2]的下部排出, 通过至少一个循环管线[3]供给喷嘴[5]。

6. 权利要求 1 至 5 之任一的方法, 其中所用反应器[1]是其中在距导向元件[6]下端距离 b 处装有至少一个挡板形式的折流装置[7]用于使来自至少一个导向元件[6]的流体射流转向且在所述挡板之下存在镇定空间用于排出液流至所述循环管线的, 所述距离 b 为反应器内径的 0.15 至 1.2 倍。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述距离 b 为反应器内径的 0.3 至 0.6 倍。

8. 权利要求 1 至 7 之任一的方法, 其中所用反应器[1]是其喷嘴[5]设计为双物料喷嘴的。

9. 权利要求 1 至 8 之任一的方法, 其中在氢化条件下, 在均匀地溶解于反应液中的包含羰基钴化合物和含磷配体的配合物作为催化剂存在下, 在 160-200℃和 50-100 巴下, 使烯烃经加氢甲酰化作用得到相应的醛或醇或醇/醛混合物。

10. 权利要求 1 至 8 之任一的方法, 其中在有含磷、砷或锑配体的羰基铑或羰基钌配合物作为催化剂存在下, 在 60-130℃和 1-50 巴下, 使烯烃加氢甲酰化得到相应的醛。

11. 权利要求 1 至 8 之任一的方法, 其中在胺化条件下, 在均匀地

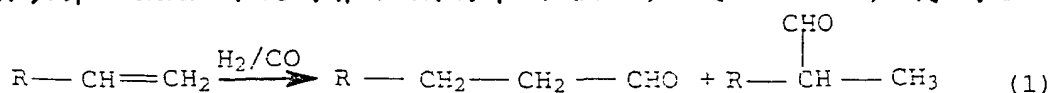
溶解于反应介质中并有含磷、砷或锑配体的羰基铈、羰基钼或羰基钨配合物作为催化剂存在下，在 C_{1-12} 伯胺或 C_{2-24} 仲胺存在下，使烯烃在 60-150℃ 和 1-50 巴下加氢甲酰化得到相应的伯、仲或叔胺。

醛和/或醇或胺的制备方法

本发明涉及一种醛和/或醇或胺（如果需要的话）的制备方法，利用射流环管反应器(Duesen-Umlauf-Reaktor)在升温 and 超计大气压下，在存在或不存在氨或伯或仲胺的情况下，在均匀地溶于反应介质并含有至少一种选自钴、铈或钕的元素，存在或不存在含磷、砷、锑或氮配体的催化剂存在下，使烯烃与一氧化碳和氢气反应。

全世界每年通过烯烃的加氢甲酰化生产约 7 百万吨各种产品。这些产品是醛、醇或胺。醛主要用可均匀地溶于反应介质的羰基钴化合物或羰基铈或羰基钕配合物通过烯烃的加氢甲酰化生产，通常用含磷、砷、锑或氮配体改善羰基铈配合物的反应性和选择性。

加氢甲酰化意指烯烃与 H_2/CO 混合物（一般称为合成气）在选自元素周期表第 VIII 副族的催化剂存在下按反应式 (1) 反应得到醛：



此外，在氢化条件下加氢甲酰化（其中用加氢甲酰化催化剂在加氢甲酰化反应器中使加氢甲酰化步骤中生成的醛就地氢化得到相应的醇）和在胺化条件下加氢甲酰化也可归入加氢甲酰化反应领域。虽然也可使用多相的加氢甲酰化催化剂，但在加氢甲酰化反应的工业应用中已确立使用可均匀地溶于加氢甲酰化介质的这些元素的配合物。通常使用羰基钴、羰基铈、羰基钕或羰基钕化合物，就其反应性和化学选择性而言优选这些化合物与含磷、砷、锑或氮配体配合。

加氢甲酰化通常在升温下进行，优选温度范围可能随所用加氢甲酰化催化剂的类型而改变。取决于所用加氢甲酰化催化剂和工业上优选采用的压力范围，一般分为三类加氢甲酰化，即一般在 140-200℃ 和 100-600 巴下进行的高压加氢甲酰化、一般在 120-180℃ 和 30-100 巴下进行的中压加氢甲酰化、和一般使用 60-130℃ 的温度和 1-30 巴的

压力的低压加氢甲酰化。

一般地，不同的加氢甲酰化方法优选使用不同的催化剂，即：在所用反应条件下在高压法中优选使用未用其它有机配体改性的、在加氢甲酰化条件下由易得前体化合物形成的羰基化合物或烃基化合物（优选钴或铑的）；在中压加氢甲酰化中优选使用用含磷配体，尤其膦配体改性的羰基钴配合物；在低压加氢甲酰化中优选使用有优选含磷配体特别是膦或亚磷酸酯配体的羰基铑配合物。

不同加氢甲酰化方法中所用催化剂不仅加氢甲酰化活性不同，而且其化学选择性也不同，即在反应式（1）所示异构加氢甲酰化产物中优先生成特定加氢甲酰化产物的性质和除所述加氢甲酰化活性之外还有其它催化活性的性质，取决于要被加氢甲酰化的烯烃和所要加氢甲酰化产品，这些催化活性可能是希望或不希望的。

因此，许多已知加氢甲酰化催化剂还有氢化活性，取决于所用反应条件，该氢化活性不是微不足道的，即对 C-C 双键和羰基的 C-O 双键均有活性。虽然 C-O 双键的副反应通常是不希望的，因为它导致形成低价值的烷属烃，但使加氢甲酰化过程中生成醛的羰基氢化得到相应的醇可能是所希望的，因为省去了可能需要的其它氢化阶段。例如在胺化条件下烯烃的加氢甲酰化中也希望加氢甲酰化催化剂的氢化活性，使由所得醛和反应介质中存在的伯或仲胺生成的亚胺或烯胺就地氢化成所要的胺。

某些加氢甲酰化催化剂的另一种副催化活性是双键的异构化，例如使有内部双键的烯烃的双键异构化成 α -烯烃或相反。

例如，用含磷配体改性的羰基钴配合物不仅有加氢甲酰化活性，而且作为氢化催化剂也很有效，因此根据用于加氢甲酰化的合成气中 CO/H₂ 之比，用这种钴催化剂的烯烃加氢甲酰化中生成的醛全部或部分地氢化成相应的醇，而生成醇或醛/醇混合物，这取决于所用反应条件（参见 B. Cornils, J. Falbe, 使用一氧化碳的新合成（New Syntheses with Carbon Monoxide），Springer Verlag, Berlin[1980] p1-181）。

在某些情况下可通过在反应介质中建立特定加氢甲酰化条件以要求的方式影响加氢甲酰化催化剂的这些副活性程度。但通常与针对各原料烯烃和所要加氢甲酰化产品优化的工艺参数有很少的偏离就可能导致生成相当大量的不希望副产物，因而在加氢甲酰化反应器中全部反应液体积内建立实质上相同的工艺参数对于所述工艺的成本效益相当重要。因其特殊工艺的工程情况，对于中压和低压加氢甲酰化过程尤其如此，改善之是本发明的目的。

在例如 α -烯烃的加氢甲酰化中可能生成直链醛即正醛或支化醛即异醛，取决于与一氧化碳的加成反应中所涉及的烯属双键的碳原子（参见反应式1）。例如，丙烯的加氢甲酰化中生成正丁醛和异丁醛。对特定烯烃的加氢甲酰化中所得各正-和异-产品的商业需求不同。因而试图生产与各异构体的需求相对应的特定正/异比的异构醛。通过在加氢甲酰化反应器中确立特定的反应参数可在某种程度上影响此正/异比。

一般地，在利用配体改性的均相催化剂的烯烃加氢甲酰化中，确定溶于液体反应介质的氢气和一氧化碳的最佳浓度、特别是溶解一氧化碳的浓度（以下也缩写为 $[CO]$ ）尤为重要。特别是在用膦配体改性的羰基铑配合物使烯烃低压加氢甲酰化中，溶解一氧化碳浓度与最佳 $[CO]$ 的微小偏离也将导致加氢甲酰化结果变坏。已对用羰基铑-三苯基膦（TPP）配合物的加氢甲酰化详细地研究了不同反应参数对烯烃低压加氢甲酰化结果的影响，因而下面以这些加氢甲酰化催化剂作为例子代表用于或可用于低压加氢甲酰化的其它配体改性的催化剂对其进行解释。

反应液中一氧化碳浓度与三苯基膦浓度之比 $[CO]/[TPP]$ 对使用Rh/TPP 催化剂的加氢甲酰化中所生产醛产品的正/异比有决定性影响。因此，Cavalieri d'Oro 等（La Chimica e l' Industria 62, (1980) 572）的研究表明 $[CO]/[TPP]$ 比与正/异比之间有双曲线关系，要得到高正/异比必须在双曲线的升弧区工作。如果 $[CO]/[TPP]$ 比减小，则对形成正醛的选择性提高，这在许多情况下是特别希望的。可通过降低加氢甲酰化反应器的气相中一氧化碳的分压 P_{CO} 和/或增加 TPP 浓度减

小此 $[\text{CO}]/[\text{TPP}]$ 比。但必须记住： CO 分压降低从而反应液中溶解 CO 的浓度也降低时，作为副反应被有氢化活性的 Rh-TPP 催化剂催化的烷属烃的生成增加，如果 TPP 浓度太高，则减缓反应速率。

此外，烷属烃的生成、生成醛的高沸点缩合物（即高沸物）的生成、以及 Rh-TPP 催化剂的使用时间还受反应温度影响。因而，对于工业规模（生产能力大于100 000吨/年的大体积反应器不罕见）的最佳加氢甲酰化方法，在反应中存在的反应液体积内不形成反应温度和溶解 CO 浓度梯度至关重要，即可在全部液体体积内建立对生产要求的正/异比最佳的相同操作条件。DE-A-2810644、EP-A-254 180、US-A-4 277 627、EP-A-188 246、EP-A-423 769和WO 95/08525中也明确地指出了这些事实。

虽然在使用膦配体改性的羰基铑配合物的低压加氢甲酰化中 $[\text{CO}]/[\text{TPP}]$ 比对加氢甲酰化结果特别重要，在使用膦配体改性的羰基钴配合物的中压加氢甲酰化中，对于溶解一氧化碳与氢气之比也如此，但亚磷酸酯配体改性的羰基铑配合物（其同样用于低压加氢甲酰化）可能对加氢甲酰化中超过最佳温度范围敏感。

为保持加氢甲酰化设备的投资和操作成本尽可能低，但也考虑安全性，试图在特定温度和压力下使气体体积分数 e_g 最小， e_g 由等式（1）定义：

液体中的气体体积

$$e_g = \frac{\text{两相体系中气体和液体的总体积}}{\text{两相体系中气体和液体的总体积}}$$

两相体系中气体和液体的总体积

从而使时空产率（ STY ）最大。 STY 应理解为意指单位时间单位体积转化的烯烃量，基于反应器的总体积。显而易见反应液中总体积分数 e_g 越高， STY 越低，因为加氢甲酰化反应在液相中发生，反应液中过量的气体体积无益地占用有价值的反应空间。由于在加氢甲酰化过程的工业操作中，反应液的化学组成因加氢甲酰化产物和副产物（如不同化学组成的高沸物）的生成而改变，各操作点的反应混合物对反应气体的分散气泡的吸收能力是未知的，在极端情况下加氢甲酰化反应

器可能因反应液中总体积分数过高而溢流，在工程方面可通过设计具有比生产能力所需体积更大体积的加氢甲酰化反应器避免此溢流。相反，作为因气体混合不均匀使反应液体积内形成 $[CO]$ 梯度的结果，反应液中溶解一氧化碳量减少导致反应器中局部转化率较低，从而同样导致 STY 降低和烷属烃的生成量增加。

为防止反应液中形成浓度梯度和温度不均性，需要使反应液彻底混合，为此试图实现所述液体的理想混合。为此，EP-A-188 246、EP-A-423 769 和 W095/08525 建议使用搅拌器或充气搅拌器或利用通入反应液中的反应气流彻底混合反应液。用气体分布器分布反应气，其尺寸、数量和位置取决于反应器的尺寸。借助反应器内的内部换热器或外部换热器除去反应热。

EP-A-188 246、EP-A-423 和 W095/08525 中提出的反应器的共同缺点在于反应液中气体体积分数实际上只能通过增加或减少通过反应液的气流改变。原则上可通过改变搅拌速度控制 e_c 但不很有效。

鉴于以上信息，不言而喻要实现生产能力为例如 100 000 吨/年的大体积加氢甲酰化反应器中反应液的最佳混合，必须使用设计非常复杂因而很贵的搅拌器构造。为此，工业上通常用多个较小的搅拌釜代替单一大反应器。此选择方案同样导致投资成本高。用搅拌器使加氢甲酰化液彻底混合的另一缺点在于搅拌器轴必须穿过加压反应器的壁，此通道必须配有轴承和密封，它们受到相当大的载荷，短时间内磨损。类似地，搅拌桨或转子受到很高的机械应力。要更换这些磨损部件，必须关闭反应器。

由于加氢甲酰化反应是高度放热的，如前面所述，其对液体反应介质中的浓度梯度和温度不均性很敏感，必须确保反应液彻底混合，否则有反应器在其稳定范围之外操作的危险，例如因局部过热导致产率和选择性较低。

搅拌速度增加或降低导致反应液的混合改变时，搅拌速度增加或降低对反应液的气体体积分数 e_c 仅有较小的影响。因此，改变搅拌速度不是调节反应液中气体体积分数 e_c 的适合措施。

作为搅拌式反应器的替代，工业上使用鼓泡塔进行加氢甲酰化反应。其中反应气体在鼓泡塔底部引入，通过气体分布器确保反应气分散于反应液中以增加传质表面积。由于其密度低，细气泡在反应液中上升，而使反应液彻底混合。上升期间，一部分气体从气泡中扩散通过气/液界面进入反应液中，在其中以溶解形式参与加氢甲酰化反应。如果鼓泡塔以相应确定的反应气进料在较低的气体体积分数 e_0 下操作，则在鼓泡塔液柱长度范围内形成 $[CO]$ 浓度梯度和温度不均性，从而有所述产率和选择性方面的缺点。反应液的理想混合需要气体体积分数高，但这使得大部分可用反应空间无益地被气泡占用，导致 STY 降低。

为解决上述问题，EP-A-254 180 提出使一部分反应气在鼓泡塔型反应器的不同高度经不同的进口进入反应液。此措施的结果使 $[CO]$ 梯度降低，通常由 10% 降至 2%。

DE-A-2810644 涉及用溢流式反应器（即其全部体积充满反应液的反应器）进行加氢甲酰化反应，其中液态和气态反应物进入反应器底部，在反应器中存在的管式导向元件内部通入反应器上部，所述管式导向元件的下端和上端分别位于与反应器底和反应器盖有一定距离处。在那里使向上的反应液流倒转从而在所述导向元件的壁与反应器壁之间的空隙内向下流动，遇到反应器底或适合的挡板时，再转向成为在所述导向元件内部向上流动的物流。在反应器下部的卸料点连续地排出一部分反应混合物以分离产品，使该卸料点处于这样的位置以致实际上仅从向下流动的物流中排出反应液。向上和向下流动的反应空间的体积大致相同。该方法利于在用未用配体改性的羰基钴作为催化剂的高压烯烃加氢甲酰化中实行，因为这些羰基钴的正/异选择性实际上不受反应液中溶解 CO 浓度影响。所述使用羰基钴的高压加氢甲酰化中所用压力（远远高于 100 巴）很高以致进入反应器的所有一氧化碳实际上以溶液形式存在于反应液中，结果反应液中 CO 浓度没有降低。只不过为给出大概的想法，在此提及在 20 巴和 $100^\circ C$ 下（即在使用有膦配体的铑催化剂的低压加氢甲酰化的典型条件下） $[CO]$ 为约

200g CO/m³反应液，而在 280 巴和 100℃ 下 [CO] 为 1000g CO/m³ 反应液数量级。此外，用羰基钴催化的高压加氢甲酰化中反应速率比用羰基铑-配体配合物催化的低压加氢甲酰化低几倍。因此，使用 DE-A-2810644 中所述反应器设计的目的也是要通过延长反应器中被反应液经过的路程来增加反应液的停留时间，以获得更高的烯烃转化率。DE-A-2810644 中未论述避免形成梯度。外表上看，由于 DE-A-2810644 的装置实质上是中间倒置的管式反应器，在低压或中压加氢甲酰化中所用反应压力下操作时，相当于中间倒置的鼓泡塔，在低压或中压加氢甲酰化法中使用此反应器设计面临与如上所述使用鼓泡塔中出现的同样问题。

在本发明人的初期工作期间，发现加氢甲酰化反应的速率在宽参数范围内被动力学控制，即在常用加氢甲酰化条件下从气相至液相的传质速率对加氢甲酰化反应速率没有限制作用。因此，STY 随气体体积分数 e_g 降低而增加。但气体体积分数 e_g 不能根据需要任意降低，因为在某一时候将超过极限，此时从气相至液相的传质速率将对加氢甲酰化反应速率有限制作用。加氢甲酰化反应速率的动力学控制与受传质影响控制之间的边界是不固定的。以复杂的方式与向反应液机械引入动力的方法、气体与反应液之间的特定相边界（以 m²/m³ 表示）、和反应体系的物理性质相关。迄今尚不可能精确预算。

在工业反应器的操作过程中，操作者面临着进退两难的局面，一方面用于防止形成梯度的反应液中高气体体积分数 e_g 导致反应器体积的利用不是最佳因而 STY 不是最佳，另一方面气体体积分数 e_g 太低时，有形成梯度的危险而对产率、选择性和正/异比有不利影响，使用搅拌式反应器，只是经济性不能令人满意的对策。这同样适用于在反应液的体积范围内形成的温度梯度。

本发明的目的是提供一种低压或中压烯烃加氢甲酰化方法，可在获得最佳 STY 所需反应液的气体体积分数 e_g 下且在以所需的正/异比为基础为获得最佳产率和选择性所需的气体分布和反应液的彻底混合下以控制方式进行加氢甲酰化，而没有现有技术加氢甲酰化方法的上述

经济缺陷。

我们已发现此目的通过以下方法实现：一种通过烯烃在液相中与一氧化碳和氢气反应制备醛和/或醇或更优选，可能的话胺的方法，其中使这些气体的一部分以气泡形式分散于反应液中而另一部分溶解于反应液中，在存在或不存在伯或仲胺的情况下、在均匀地溶解于反应液中的有含磷、砷、锑或氮配体的羰基钴、羰基铑、羰基钯或羰基钌配合物存在下、在升温和 1 至 100 巴的压力下进行反应，其中所述反应在垂直布置的包含反应器体和至少一个循环管线的管式反应器中进行，一部分反应液通过循环管线连续地供给安装在反应器体上部的至少一个喷嘴，该喷嘴与一在反应器内部的上下敞开并由平行壁界定的导向元件以及位于所述导向元件的下开口之下的挡板配合，通过此喷嘴在此导向元件中产生包含分散气泡的向下液流，并在该液流离开导向元件之后使之转向成为在导向元件壁和反应器体壁之间的空间内向上流动的物流，并在导向元件的上端被与导向元件配合的喷嘴的射流吸入导向元件内。

根据本发明的一优选实施方案，在氢化条件下，在均匀地溶解于反应液中的包含羰基钴化合物和含磷配体的配合物作为催化剂存在下，在 160-200℃ 和 50-100 巴下，使烯烃经加氢甲酰化作用得到相应的醛或醇或醇/醛混合物。

根据本发明的另一优选实施方案，在有含磷、砷或锑配体的羰基铑或羰基钌配合物作为催化剂存在下，在 60-130℃ 和 1-50 巴下，使烯烃加氢甲酰化得到相应的醛。

根据本发明的另一优选实施方案，在胺化条件下，在均匀地溶解于反应介质中并有含磷、砷或锑配体的羰基铑、羰基钯或羰基钌配合物作为催化剂存在下，在 C_{1-12} 伯胺或 C_{2-24} 仲胺存在下，使烯烃在 60-150℃ 和 1-50 巴下加氢甲酰化得到相应的伯、仲或叔胺。

根据一优选实施方案，所述反应按图 1 所示在反应器 1 中进行，该反应器 1 包括反应器体 2 和至少一个循环管线 3 以及用于反应物和反应出料的进料和卸料装置，其中一部分反应液经过至少一个循环管线

3 从反应器体 2 优选从挡板 7 以下的镇定空间 (Beruhigungsraum) 中连续排出, 并且通过存在于反应器体 2 上部的至少一个喷嘴 5 产生射流, 该射流在安装在反应器内的至少一个导向元件 6 中产生向下的物流, 在遇到与相关的一个或多个导向元件 6 配合的挡板 7 形式的至少一个折流装置之后, 使之转向成为在反应器体 2 和相关导向元件 6 之间的空间 8 中向上流动的物流, 其中至少一个导向元件 6 在反应器体 2 中这样安装以致:

a) 在反应器 1 的操作过程中, 所述导向元件的上端低于反应器体 2 中存在的反应液的液位 9, 在相对于此导向元件 6 的横截面的近似同心位置存在至少一个与此导向元件 6 相配合的喷嘴 5,

b) 所述导向元件的下端位于反应器底 13 之上或与所述导向元件相配合的挡板 7 形式的至少一个折流装置之上一定距离处,

该一个或多个导向元件 6 的尺寸是这样的以致: 导向元件 6 的内横截面积或导向元件 6 的内横截面积之和与反应器体 2 的总内横截面积之比为 0.03 至 0.6, 与喷嘴 5 配合的至少一个导向元件 6 的长度 L 与所述导向元件内径 d 之比为 3 至 40, 并且至少一个喷嘴 5 以这样的方式安排在反应器体 2 的顶部空间 10 内, 以致在反应器操作状态下, 喷嘴尖 11 在液位 9 的区域内或之下但距与此喷嘴 5 配合的导向元件 6 的上端有一定距离 a 。

下面通过实例结合图 1 更详细地描述该新方法的进行方式和用于此的反应器。

可用于该新方法的反应器 1 一般包括耐压的反应器体 2 和至少一个循环管线 3。反应器体 2 的截面形状原则上对所述新方法的可行性不关键, 可以是三角形、四边形、正方形、矩形、菱形、梯形、五边形、六边形、多边形、椭圆形或圆形, 优选圆形。根据本发明, 在操作期间从反应器体 2 中通过循环管线 3 连续地排出一部分反应液, 反应器体 2 在启动之前已充有反应液, 优选高达液位 9 的高度, 所述部分反应液供给安装在反应器上部的至少一个喷嘴 5, 为此宜使用组装在循环管线 3 中的泵 4。如需要, 循环管线 3 中还可安装一或多个换热器

12 用于加热和/或冷却反应液。所述反应液的排出原则上可在反应器体 2 的任何高度进行，但优选从反应器体 2 下端流动很小的区域排出反应液。取决于反应液中悬浮的气泡含量，最好选择能泵送气/液混合物的泵 4，例如侧流道泵（Seitenkanalpumpe）。

排出的反应液中分散气泡的含量一般与排出位置有关，一般在流动强的反应器区域内明显高于反应器下端流动很小的区域，即挡板以下的区域，在此区域其实质上可忽略。

喷嘴 5 安装在反应器体上部，优选在充满反应气的顶部空间 10 内，以致在操作状态下，其喷嘴尖在液位区域内或之下但在与喷嘴 5 配合的导向元件 6 之上。喷嘴 5 原则上可以是适用于产生液体射流的任何合适喷嘴设计；在所述新方法的特别优选实施方案中，喷嘴 5 为双物料喷嘴形式，使反应气体被喷嘴中产生的液体射流吸入、与所述射流混合而以细小气泡形式与其一起分散于反应液中。

喷嘴 5 与导向元件 6 配合，导向元件 6 上下端敞开，具有与反应器体相同的截面形状，但也可与之不同。优选地，导向元件 6 有与反应器体 2 相同的截面形状，宜为圆形，在所述新方法的最简单实施方案中，优选用常规固定装置将导向元件 6 安装在反应器体内部中间位置。导向元件 6 的形状相当于敞口管，因而下文中也称为插入管。

导向元件 6 相对于喷嘴 5 宜这样布置在反应器体内，以使喷嘴尖 11 相对于导向元件 6 的内横截面积位于中心即近似同心位置，优选在精确同心位置。插入管 6 的上端宜在反应液的液位 9 之下，与喷嘴尖 11 有一定距离。该距离可随喷嘴 5 产生的液体射流所引入的能量而改变，一般为反应器内径的 0.1 至 0.8 倍、优选 0.2 至 0.4 倍。插入管 6 下端一般位于反应器底 13 之上距离 b 处，或者在优选使用折流装置 7（例如可设计为挡板）的情况下，位于与此折流装置 7 相隔距离 b 处。距离 b 的大小可在宽范围内改变，只要大至足以使液流无阻碍地离开插入管 6。一般地，距离 b 为反应器内径的 0.15 至 1.2 倍、优选 0.3 至 0.6 倍。

折流装置 7 宜安装在距反应器底 13 一定距离处，此距离原则上可

任意选择。折流装置 7 与反应器底 13 之间的空间同样充满反应液，并与折流装置 7 之上的反应液密切接触，例如通过折流装置 7 与反应器体 2 的壁之间的通道或通过折流装置 7 中的通道。如果根据所述新方法的优选实施方案，一部分反应液通过循环管线 3 从反应器体 2 下部流动很小的区域中排出，则宜经位于折流装置 7 和反应器底 13 之间的空间内的卸料点排出。通过折流装置 7 和反应器底 13 之间空间内的管线 14 给反应器体 2 供应液态和/或气态反应物时，用折流挡板给这些物流导向以使通过循环管线 3 排出的液流与通过管线 14 新供入的反应物之间不直接混合可能是有利的。

插入管 6 的尺寸是这样的以使其内横截面积与反应器体 2 的总内横截面积(由其内径 D 计算)之比一般为 0.03 至 0.6、优选 0.06 至 0.4、特别优选 0.1 至 0.36。使用多个插入管 6 时，其内横截面积这样设计以使这些插入管 6 的内横截面积之和与反应器体 2 的总内横截面积之比在上述范围内。插入管 6 的长度 L 与其内径 d 之比一般为 3 至 40、优选 4 至 20、特别优选 6 至 12。

气态反应物(即合成气和任何气态烯烃及与这些气态反应物混合和包含在其中的惰性气体(如果需要的话))以及液态反应物(即烯烃(可能为液化形式)和催化剂溶液及用于加氢甲酰化反应的溶剂(如果需要的话))原则上可在反应器 1 的任何要求点供入反应器 1。优选地，气态反应物在挡板 7 之下通入(物流 14)。

但气态进料流也可通入例如顶部空间 10 和在沿反应器的不同点通入，如物流 15 和 16 所示。当气态进料流为汽提气时这特别有意义。

也可通过双物料喷嘴通入气流，特别是当其为参与反应的气体时。这对于液体进料流也同样适用。优选点是物流 20 或通过双物料喷嘴进料(物流 18)。

液相从反应器中排出，优选以来自循环管线 3 的部分物流(物流 21)形式排出。但其它点也可。气相优选从反应器的顶部空间 10 经物流 11 排出。其它点例如在挡板 7 之下也可。

具体地，在用于本发明的反应器的操作步骤中，例如为启动，使之

充满液体直至液位触及喷嘴 5。通过喷嘴 5 以高速引入的外部循环物流在反应器中产生循环流动。在插入管 6 中向下流动，在插入管与反应器外壁之间的间隙 8 内向上流动。在挡板 7 处发生转向。环隙内的流速通过压力测量点 P/2 和 P/3 测定。无气体分散在反应器内时，在压力测量点 P/1 和 P/2 确定最大压差。

如果液体通过阀 22 从反应器中排出，则料位 H 保持恒定。排出液体的体积仅被气体代替。气体从顶部空间经喷嘴吸入而被夹带向下流动。气体在插入管中以此方式向下移动，再在间隙中上升。喷嘴 5 从顶部空间吸入气体直至液位触及喷嘴口。从而该反应器能在内部循环气体。挡板 7 抑制气泡夹带至外部泵送循环中。

相反，气体可被重新引入反应器的液体从循环流中完全替换出。这

样可调节气体含量。例如可利用通过压力测量点 P/1 和 P/2 获得的外部空间 8 中的气体含量来调节。

出现两相循环流的先决条件是插入管中的流速高于分散气相的上升速度。

内部循环液流流量比驱动射流的体积流量大几倍。同样，在内部移动的循环气体的流量可为从外面供入的气体流量的几倍。从而极大地降低了液相中的浓度和温度梯度。因而该反应器可在全部体积内在最利于获得最大选择性的条件下操作。

虽然本发明所用反应器的原理是已知的（乌尔曼化工百科全书（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry）Vol. B4(1992), p298），但用于加氢甲酰化的所有技术方案迄今采用不同方向，即使用搅拌釜和鼓泡塔反应器。显然，对使用本文所述类型的射流环管反应器有偏见。事实上，担心在反应器较大的情况下通过喷射引入的气体不足。但相反也担心气体含量过高而不能控制。特别是由于所述不希望的效果与气/液混合物的物料性质（合一性）很相关，对此类反应器持保留态度尤甚。

克服此偏见，本发明用该反应器提供了许多对于加氢甲酰化特别重要的优点，如：

- 可调节和控制气体含量
- 空时产率高
- 内部循环流量高因而梯度平缓
- 无外部气体循环（循环气体压缩机）
- 消除气体含量和进料气流的联系
- 液体和气体之间高的传质速率
- 可引入的能量水平高
- 简单地通过外部循环冷却
- CO 转化率高

加氢甲酰化和在胺化条件下加氢甲酰化的反应条件是公知的。具体地，可参见 B. Cornils, J. Falbe, New Syntheses with Carbon

Monoxide, Springer Verlag, Berlin[1980] p1-181. 通常, 如 M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpainter, J. Mol. Catal. A, 104(1995) 17-85 中所述进行根据本发明的加氢甲酰化和在胺化条件下的加氢甲酰化。

适用的起始原料为任意的可加氢甲酰化的烯烃, 特别是 2 至 20 个碳原子的脂族烯烃, 优选 2 至 20 个碳原子的 α -烯烃或 4 至 20 个碳原子直链内烯烃。

实施例

A) 试验安排

以下实施例的试验使用图 2 所示和下面解释的连续中试设备。为清楚起见图 2 中未包括说明所述新方法不需要的不言而喻的设备细节。

该设备可用机械搅拌式高压釜(R)作为反应器或用本发明所用反应器(G)操作。该高压釜的作用与理想混合的搅拌釜式反应器相似。

烯烃和 CO/H₂ 混合物分别通过管线 1 和 2 供入要使用的催化剂+高沸物循环物流中, 并且在管线 3 中任选地或者经管线 5 通入本发明要使用的气体循环反应器(G)或搅拌釜式反应器(R)。

来自反应器的加氢甲酰化出料通过管线 6/9 或 8/9 在去压和在加压分离器(A)中使液相与过量的合成气分离之后, 经管线 10 至蒸馏阶段(由闪蒸段(F)和 Sambay 蒸发器(D)组成)。蒸馏分离的塔底产品经管线 15 循环回加氢甲酰化阶段。废气经管线 11 排出, 未转化的烯烃经管线 12 排出, 所得醛经管线 14 排出。实践证明此线路是有利的, 当然不排除利用本发明要使用的反应器的其它加氢甲酰化方法。

实施例 1

在总体积为 4.35 l 的本发明使用的气体循环反应器(G)中进行连续试验., 气体循环反应器占 3.6 l, 循环为 0.75 l。由于循环量大, 循环必须计入有效反应器体积内。已在闪蒸器(F)中分离出过量的烯烃并利用转膜蒸发器(D)分离出反应产品之后, 含催化剂的塔底产品经管线 15 循环回反应器。反应器中铑浓度为约 120ppm。配体/铑之比为 120:1(mol/mol)。在反应条件下形成的高沸物作为溶剂。所用 CO/H₂

之摩尔比为 1: 1。压力 (20 巴) 和温度 (105℃) 保持恒定。

利用泵通过管线 7 经直径为 1.8mm 的喷嘴使 145kg/h 循环至反应器 (G)。使反应器内气体分数为 10%，相当于气体体积为 0.345 l，并使之保持恒定。通过改变新鲜气体中 CO/H₂ 之比，获得要求的对直链异构体的选择性。

载荷为 450g/h 丙烯 (99.3% 强，其余为丙烷)。该设备启动后，得到 84% 的丙烯转化率和 95% 的醛选择性，正醛的分数为 87%。基于总体积的 STY 为 140.5g/h。

实施例 2

另一连续试验在气体循环反应器 (G) 进行，在闪蒸器 (F) 中除去过量的烯烃，利用 Sambay 蒸发器 (D) 分离反应产品，含催化剂的塔底产品循环回反应器。反应器中铈浓度为约 120ppm。配体/铈之比为 120: 1 (mol/mol)。在反应条件下形成的高沸物作为溶剂。所用 CO/H₂ 之摩尔比为 1: 1。压力 (20 巴) 和温度 (105℃) 保持恒定。

利用泵通过管线 7 使 145kg/h 循环至反应器。使反应器内气体分数为 2% 并保持恒定。气体因而仅约为 0.071。因而基于总体积的气体含量比实施例 1 中小约 6%。通过改变新鲜气体中 CO/H₂ 之比，获得要求的对直链异构体的选择性。

载荷为 450g/h 丙烯 (99.3%，其余为丙烷)。该设备启动后，在测量精度内测得与实施例 1 中相同的丙烯转化率和相同的醛选择性 (为 95%)。尽管气体含量较低，但 CO 分压未改变，再次得到 87% 的正醛分数。

实施例 3 (对比例)

在 2.5 l 有内部冷却的往复式搅拌釜 (有效液体体积 1.7 l) 中进行连续试验。在闪蒸段分离出过量的烯烃并利用 Sambay 蒸发器分离出反应产品之后，含催化剂的塔底产品循环回反应器。反应器中铈浓度为约 100ppm。配体/铈之比为 120: 1 (mol/mol)。在反应条件下形成的高沸物作为溶剂。所用 CO/H₂ 之摩尔比为 1: 1。压力 (20 巴) 和温度 (105℃) 保持恒定。

载荷为 250g/h 丙烯（99.3%，其余为丙烷）。该设备启动后，得到 80%的丙烯转化率和 92%的醛选择性，正醛的分数为 88%。由于气体含量高且不能控制，STY 仅为 125g（1h）。

图 1

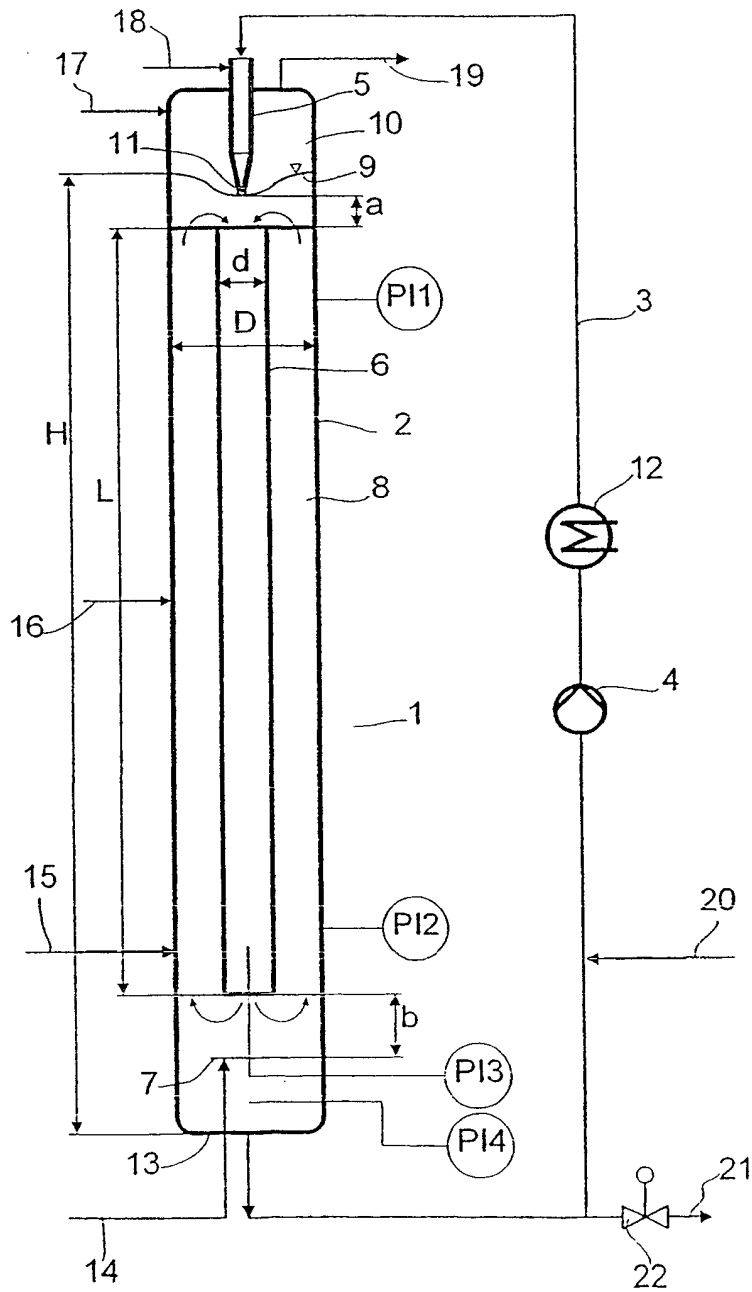


图 2

