

發明專利說明書 200536824

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94103699

※申請日期：94 年 02 月 04 日

※IPC 分類：C07C 6/04

一、發明名稱：

(中) 具 8 至 12 個碳原子之烯烴的製法

(英) Process for preparing olefins having from 8 to 12 carbon atoms

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾森諾烯屬烴化學有限公司

(英) OXENO OLEFINCHEMIE GMBH

代表人：(中) 1. 多斯特 2. 歐布萊契

(英) 1. DROSTE, 2. OLBRICHT,

地 址：(中) 德國馬爾保羅包曼街一號

(英) Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 克勞斯 迪瑟 維澤

(英) WIESE, KLAUS-DIETHER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 艾佛瑞德 凱茲克

(英) KAIZIK, ALFRED

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 戴翠西 馬斯區梅爾

(英) MASCHMEYER, DIETRICH

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 威爾佛萊德 柏希肯

(英) BUSCHKEN, WILFRIED

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 歐夫 夏勒
(英) SCHULLER, ULF
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

- 、 ◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：
- 【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】
1. 德國 ; 2004/02/14 ; 102004007289.2 ☒ 有主張優先權
2. 德國 ; 2004/07/08 ; 102004033410.2 ☒ 有主張優先權

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 歐夫 夏勒
(英) SCHULLER, ULF
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

- 、 ◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】
1. 德國 ; 2004/02/14 ; 102004007289.2 ☒ 有主張優先權
2. 德國 ; 2004/07/08 ; 102004033410.2 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉助於四階段合成法從一或多個具 4 至 6 個碳原子之烯烴(類)製備具有 8 至 12 個碳原子之烯烴或烯烴混合物之方法。

【先前技術】

在化學工業中具 8 至 12 個碳原子之烯烴係一急欲尋求的起始物質。舉例之，彼等可經加氫甲醯化而產生具有一個以上碳原子之醛，其可依次地用於重要之工業產品。醛之用途實例之一係使之氫化為醇，再與羧酸反應以生成酯類。因此，舉例之，藉助於苯二甲酸酐使 C_9 -醇類進行酯化而產生之苯二甲酸二異壬酯是一在塑料加工工業中相當想要尋求之增塑劑。另一可用之工業上重要程序係使醛類氧化為相對應之羧酸，其尤為特別地可轉化為油溶性金屬鹽。舉例之，彼等可用做為表面塗膜之乾燥促進劑(乾燥劑)或 PVC 之安定劑。再者，醇類，特別是 C_{13} -醇可充當為界面活性劑之前驅物。

工業用途之另一實例係在充當為觸媒之強酸存在下令烯烴與一氧化碳及水反應以產生具有一個以上碳原子的羧酸，此在文獻中乃描述為 KOCH 反應。由於其支鏈特性，此一方法可獲得三級支鏈羧酸，其依次地非常適於製備前述之金屬鹽。三級羧酸的特別重要用途係與乙炔反應以生成乙烯酯，其係充當為聚合物之內增塑作用的共聚用單體

(2)

。舉例之，三級羧酸乙烯酯與醋酸乙酯之共聚物係為合乎環境要求之水分散性油漆及清漆的基底，且可為建築物上之能量保存式防熱塗抹。

在上述之 C_8-C_{12} -烯烴中，以用於製備增塑劑醇類之用途係最重要的。

具 8 至 12 個碳原子之烯烴可藉由使乙烯、丙烯或彼等之混合物進行寡聚作用而獲得。所得之最初產物係一具有不同數目碳原子之烯烴混合物。所需要之烯烴可從這些混合物中分離而得。具有較低或較高數目之碳原子的多餘烯烴則僅能藉由多步驟合成法將之轉化為目標烯烴。但以此路徑製備具 8 至 12 個碳原子之烯烴時，乙烯及/或丙烯的高價位是一缺失。

具 8 至 12 個碳原子之烯烴可藉使具有 4 至 6 個碳原子之烯烴或烯烴混合物進行二聚作用而獲得。使 C_4 -烯烴生成異構之辛烯物混合物的二聚作用具有顯著的工業重要性。

對具有 4 至 6 個碳原子之烯烴的工業上二聚作用而言，基本上有三個方法，係以所用之觸媒系統而有所不同。舉例之，在工業上使用承載於載體上之沸石或磷酸的酸觸媒寡聚作用(方法 A)乃熟知相當長的時間。此舉基本上可獲得多支鏈烯烴之異構物混合物(國際公告申請案 WO92/13818 案號)。另一同樣已施行遍及全世界的方法係利用可溶性 Ni 錯合物的寡聚作用，其乃知悉為 DIMERSOL 法(方法 B)(B. Cornils、W.A. Hermann 之

(3)

Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds, 第 231-236 頁, Verlag Chemie 1996 年)。最後必須提的是在固定床鎳觸媒上之寡聚作用, 亦即 OXENO Olefinchemie GmbH 公司之方法)。此方法在文獻中係解說為 OCTOL 法(方法 C)(Hydrocarbon Process, Int. Ed. (1986 年)65 期(2. Sect. 1), 第 31-33 頁; J. Schulze 之 C₄-Hydrocarbons and Derivates, Springer Verlag, Berlin 1989 年, 第 69-70 頁)。

縱使是使用純烯烴或是其中各個烯烴只在雙鍵位置及構型上不同的烯烴混合物做為起始物質時, 二聚作用並無法產生純物質, 取而代之地係有許多結構性異構物之混合物, 彼等依次係由實質上都是雙鍵但具有不同特性之異構物所組成, 且許多雙鍵異構物還額外地展現順式/反式之同分異構性。這些組成及構造之異構物可視製造方法而定, 並以各種特性存在。

舉例說明之, 若二丁烯類係從提餘液 II (沒有丁二烯及異丁烯之 C₄-烴餾份), 或提餘液 III(全部或部份除去 1-丁烯後之提餘液 II)中製備, 如此可獲得基本上無分支、具有些微分支及雙分支基礎結構之烯烴混合物。下列資料可純粹地充當為一個指南, 因為視方法條件而定, 可獲得不同特性的各個結構基。

分支程度係以異構指數(iso index)來測量。其乃定義為支鏈數目每分子。據此, 直鏈辛烯(正-辛烯)之異構指數為 0, 甲基庚烯具有 1 之異構指數, 而二甲基己烯則具有

(4)

2 之異構指數。在計算混合物的異構指數時，化合物中各個基之質量分率需納入考慮。

表 1：視所用之方法而定並以提餘液 III 為起始之二聚混合物(二丁烯類)的組成份

	方法 A 沸石催化法	方法 B Dimersol 法	方法 C Octol 法
正 - 辛 烯	~ 0 %	~ 6 %	~ 13 %
3 - 甲 基 庚 烯	~ 5 %	~ 59 %	~ 62 %
3,4 - 二 甲 基 己 烯	~ 70 %	~ 34 %	~ 24 %
其 他 C ₈ - 烯 烴	~ 25 %	~ 1 %	~ 1 %
異 構 指 數	> 1.9	≡ 12.9	≡ 1.12

若使用仍含有異丁烯之其他 C₄-餾份，即提餘液 I 以替代提餘液 II 或提餘液 III 時，所生成之產物也會涵蓋許多另外的，甚而更高分支之結構物，也就是三甲基戊烯，如 2,2,4-三甲基戊烯、2,2,3-三甲基戊烯、2,3,4-三甲基戊烯、2,3,3-三甲基戊烯及所獲得之其他類似物。此類具有異構指數大於 2 之二烯也熟知為“共二丁烯”(“codibutylene”)。

舉例之，從二丁烯類製備之下游產物的使用特性通常係視組成物，尤其是所用烯烴的分支程度而定。從下列之實例中可看出，此乃可採取相當極端的形式。

(5)

使用二丁烯類之重要範疇係在於製備 C₉-醇，其可依次地與羧酸進行酯化。因此，二丁烯可被轉化為異壬醇混合物，彼等可藉助於苯二甲酸酐而酯化以便獲得可用做為塑料之增塑劑的苯二甲酸異壬酯。

苯二甲酸酯中異壬基鏈之分支程度乃緊密地與所用之烯烴的分支程度相連結，如此在測量苯二甲酸酯之特性時所用之烯烴混合物的結構將是一重要因素。

表 2：工業用苯二甲酸異壬酯之典型動力黏度的比較，其中

Co-HD：傳統鈷高壓法，200-300 bar，140-180℃

Rh-HD：銠高壓法，150-300 bar，120-130℃，未改質銠觸媒或經三苯基膦化氧改質之銠觸媒

原料	寡聚法	加氫甲醯化法	苯二甲酸異壬酯之黏度(20℃)
提餘液 I	A	Co-HD	≅ 165 mPas
提餘液 II 或 III	A	Co-HD	116-120 mPas
提餘液 II 或 III	B 或 C	Co-HD	70-85 mPas
提餘液 II 或 III	B 或 C	Rh-HD	90-100 mPas

具有低黏度，特別是小於 85 mPa*s 之苯二甲酸(異)壬酯係市場上所需要的增塑劑。具此類黏度之苯二甲酸壬酯則僅能從由含有小於 5 質量百分比異丁烯(以 C₄-烯烴餾份

(6)

計)之 C_4 餾份所製得的壬醇中製備，並且其通常係藉由方法 B 或 C 之二聚作用而獲得。

直鏈或支鏈烯烴係並存於工業用 C_4 - C_6 -烴混合物中，特別是來自烯烴裂解器之 C_4 或 C_5 餾份。支鏈烯烴之除去其成本昂貴，且通常只能在衍生物形成後才可行。因此，舉例之，異丁烯係在與甲醇反應後才以 MTBE 從 C_4 餾份中分離出。

由於可能的地下水污染，日益受批評的觀點係採用三級酯類，特別是 MTBE，做為四衝程燃料的辛烷值改良劑；舉例之，在美國加州，將很快地禁止添加 MTBE 至四衝程燃料中。而且不被排除的是，在其他洲對三級酯類的使用也會受限制。

爲了擴大相當適於製備增塑劑醇類或表面活性劑醇類之 C_8 - C_{12} -烯烴的原料基礎，也爲了減少對未來行銷不確定性之共同產品的量，本發明之目標係開發一能利用存在於工業混合物之支鏈 C_4 - C_6 -烯烴的方法，及/或一能實質地避免高沸點副產物(即具有 12 個以上碳原子之化合物)生成的方法，及/或一可簡單操作之方法。

【發明內容】

目前令人驚訝地，頃發現到藉由一簡單之多步驟合成法可使一或多個直鏈及/或支鏈烯烴轉化爲一或多個具有相當於起始混合物中兩個相同或不同烯烴之碳原子數目總合的烯烴，該方法包括下列反應步驟：

(7)

- a) 使起始之烯烴或烯烴類加氫甲醯化，
- b) 使步驟 a)所生成之醛/醛類氫化以獲得相對應之醇(類)，
- c) 從步驟 b)所生成之醇(類)中消去水以獲得相對應之 1-烯烴(類)，以及
- d) 使步驟 c)所生成之 1-烯烴/1-烯烴類進行複分解作用以消去乙烯並形成一或多個具有相當於互相反應的兩個相同或不同烯烴之碳原子數總和再減 2 個碳數目的烯烴(類)。

【實施方式】

據此，本發明係提供一種藉助於四階段合成法而從一或多個具有 4 至 6 個碳原子之烯烴(類)中製備一或多個具 8 至 12 個碳原子之烯烴(類)的方法，該方法包括：

- a) 在第一個反應步驟中使起始之烯烴或烯烴混合物加氫甲醯化，
- b) 使第一個反應步驟所得之醛(類)氫化以生成相對應之醇(類)，
- c) 藉由從第二個反應步驟所得之醇(類)中消去水以製備一或多個 1-烯烴(類)，以及
- d) 藉使第三個反應步驟所得之 1-烯烴(類)進行消去乙烯之複分解作用以獲得一或多個烯烴(類)。

同樣地，本發明係提供一種含有至少一個具 8 至 12 個碳原子之烯烴且係由本發明方法製備之混合物，同時也

(8)

係提供該混合物之用於製備醇類及/或醛類，特別是用於製備增塑劑醇類，尤其是用於製備異壬醇的用途。

本發明方法之優點係具有 4 至 6 個碳原子之直鏈及支鏈烯烴或彼等之混合物二者皆可用來製備具 8 至 12 個碳原子之烯烴。依本發明方法所製得之目標烯烴可在經末端加氫甲醯化，且在使該類醛氫化後即可得到具 9 至 13 個碳原子之一級醇，其尤為特別地可用來製備增塑劑及/或表面活性劑。因此，在與習知方法比較時，支鏈烯烴或含有支鏈烯烴之混合物也都可用於本發明方法中以製備具有內雙鍵之 C_8 - C_{12} -烯烴，並且也可擴大用於不花費過高地製備具 9 至 13 個碳原子之相對應醇類的原料基礎。這些醇類可充當為增塑劑醇類，也就是說可用來製備具有低黏度之苯二甲酸酯。

因此，本發明方法係不需要從烯烴混合物(如 MTBE)中分離支鏈烯烴(即異丁烯)。依此方式，就可避免本方法之經濟效益會受制於特定的共同產物。在從 C_4 -烯烴中製備 C_8 -烯烴之情況中，共同產品的製備將可如下文所說明般完全避免。

相較於包括烯烴寡聚步驟(二聚或三聚步驟)之方法，其會導致具有較高碳原子數之副產物，如三聚物或寡聚物，本發明之方法，即從具有 4 至 6 個碳原子之烯烴中製備具 8 至 12 個碳原子之烯烴的另一優點係不會生成不想要之副產物。

除此之外，本發明方法在製備可加工為增塑劑醇之

(9)

C₈-烯烴時，視可用之原料而定可單獨使用 1-丁烯、異丁烯或 2-丁烯或含有一或多個這些化合物之混合物做為原料。因此，本發明方法可擴大原料基礎及彈性。

本發明係利用本身已熟知之程序來進行加氫甲醯化、氫化、水消去及複分解作用。串聯根據本發明的各個反應步驟而獲得一可藉從具有 4 至 6 個碳原子之烯烴中製備具 8 至 12 個碳原子之烯烴的方法將可達成上述優點。

本發明之方法及依此製得之產物將以下列實施例說明，但本發明係不受限於這些解說性具體實施例。若下文提到化合物之範圍、通式或種類時，其不僅意圖涵蓋該等明確提及之化合物的各別範圍或族群，同時也包含那些經採取各別值(範圍)或化合物而獲得之化合物的所有部份範圍及副族群。為了更加明瞭本發明之方法，方法步驟 a)至 d)將附加地解說根據本發明來處理一含 C₄-烯烴之烴股流的說明，但本發明並不受此限制。

本發明之藉助於四階段合成法而從至少一個具有 4 至 6 個碳原子之烯烴中製備至少一個具 8 至 12 個碳原子之烯烴的方法包括：

a) 在第一個方法步驟中使該至少一個起始烯烴加氫甲醯化，

b) 在第二個方法步驟中使第一個步驟 a) 所得之該至少一個醛氫化以生成相對應之醇，

c) 藉由從第二個方法步驟 b)所得之該至少一個醇中消去水以製備至少一個 1-烯烴，以及

(10)

d) 藉使第三個方法步驟 c) 中所得之該至少一個 1-烯烴（類）進行消去乙烯之複分解作用以獲得至少一個烯烴。

本發明方法可利用只有一個烯烴或者烯烴之混合物來進行。特定言之，可使用具有 4 至 6 個碳原子之烯烴混合物，據此就可獲得具 8 至 12 個碳原子之烯烴。若本發明內文提到“一個烯烴”，此不僅意圖表示為具有相同實驗式且可選擇地具有一個相同結構之烯屬不飽和化合物的單一個分子，同時也是一個族群，即一個股流。若本發明內文係提到烯烴類，此乃表示具有不同碳原子數及/或不同結構之烯屬不飽和化合物的各族群/各股流。

特定而言，本發明之方法係利用包含具 4 至 6 個碳原子之單烯烴類的烴混合物來進行，然而，此類烴混合物較佳地係實質上不含多不飽和烴，如二烯類或乙炔衍生物。本發明之方法可利用包含具有三個不同碳原子數之烯烴的烴混合物、包含具有兩個不同碳原子數之烯烴的混合物、或包含具有相同碳原子數之烯烴的混合物來操作。

可用於本發明方法之烯烴類本身或含烯烴之烴混合物可源自於各種來源。舉例之，具有 6 個碳原子之烯烴係存在於石油加工處理所得之低沸點餾份中。具有 5 個碳原子之烯烴來源則是取自烯烴裂解器中之 C₅ 餾份。

在本發明之方法中較佳的是使用具有 4 個碳原子之烴類。特別而言，可行的是使用具有異丁烯含量大於 3 重量百分比，而以大於 10 重量百分比較佳，大於 20 重量百分

(11)

比更佳的工業用 C_4 餾份。 C_4 烯烴最重要來源係取自蒸汽裂解器之 C_4 餾份。丁二烯可藉由萃取或萃取性蒸餾或藉使正-丁烯混合物選擇性氫化產生含異丁烯、1-丁烯及兩個2-丁烯之烴混合物(提餘液 I 或氫化 C_4 餾份)而從中除去。

另一 C_4 -烯烴之原料係取自 FCC 工廠之 C_4 餾份，其可如上述般處理。同樣地，藉由費-托合成法(Fischer-Tropsch synthesis)製備之 C_4 -烯烴在藉使存在其中之丁二烯經選擇性氫化為正-丁烯後也是一合適的起始物質。再者，藉使 C_4 -烴類脫氫或藉助於複分解反應而得之烯烴混合物或者其他工業用烯烴股流也是合適的起始物質。

由於離析的經常性高成本，所以存在於工業用混合物中之做為起始混合物的烯烴通常是沒有離析的，而取而代之地該類混合物卻是直接用在方法步驟 a)中。

方法步驟 a)

在反應混合物中之所有烯烴的加氫甲醯化作用可以一個步驟進行。此舉需要一個能使具有不同位置之雙鍵及/或不同支鏈數之烯烴加氫甲醯化的觸媒。然而，適於此目的之觸媒在產物(醛、醇、甲酸酯)生成上通常只能獲得很低的選擇率(此乃起因於末端加氫甲醯化作用)，及/或對工業方法而言展現了太低的反應速率。

若最終產物(具 8 至 12 個碳原子之烯烴)主要係用做為增塑劑醇類及表面活性劑醇類之前驅物時，較有利的是進行加氫甲醯化反應，如此即可獲得經由末端加氫甲醯化作

(12)

用所生成之高比例的產物，因為只有該末端加氫甲醯化產物具有和相對應之起始烯烴相同的分支程度，而內部加氫甲醯化會使所生成之產物的分支程度增加 1。

在加氫甲醯化反應中該等存在於工業用混合物之烯烴具有相當不同的反應性。一般而言，具末端雙鍵之烯烴比具內雙鍵之烯烴更有反應性，而且直鏈烯烴比支鏈烯烴更具反應性。在一特定之 C₄-烯烴中，1-丁烯比異丁烯烴更具反應性，而異丁烯烴比兩個 2-丁烯更具反應性。可利用此不同的反應性以獲得高比例之經由末端加氫甲醯化作用所生成的產物，也就是說，1-丁烯大體上應轉化為戊醛而非 2-甲基丁醛，且異丁烯應轉化為 3-甲基丁醛而非 2,2-二甲基丙醛，以及若可行的話該兩個 2-丁烯應轉化為更大比例之戊醛和很少的 2-甲基-丁醛。

由於尚未有任何觸媒可以令人滿意的速率同時地使 1-丁烯以及異丁烯和兩個 2-丁烯轉化為以末端加氫甲醯化作用所生成之產物，所以此加氫甲醯化反應較佳地係以至少兩階段進行。

在第一個階段中，加氫甲醯化反應係在只是 α -烯烴 (1-丁烯、異丁烯)而非 2-丁烯會轉化成相對應之醛的條件下利用適當之觸媒而進行。在此階段，需選擇好條件以使 1-丁烯能非常有選擇性地轉化為戊醛，且異丁烯可非常有選擇性地轉化為 3-甲基丁醛。舉例之，所用之觸媒係含有銻及做為配位子之三有機磷化合物 (特別是膦) 的化合物。此反應可在均相 (類似於歐洲專利 EP 0 562 451 案號之

(13)

UCC 方法)或非勻相(類似於德國專利 DE 026 27 354 案號、歐洲專利 EP 0 562 451 案號之 Rhone-Poulenc-Ruhrchemie 方法)中進行。鑒於觸媒離析的更容易性，所以方法步驟 a)的第一個階段較佳地係以第二個方法操作。反應溫度較佳地係從 70 至 150°C，而以 100 至 130°C 更佳。程序壓力較佳地係 2 至 20MPa，而以 3 至 6MPa 更佳。

可選擇地，1-烯烴之加氫甲醯化作用可在多相系統中進行，其中起始物質、產物及合成氣體係以高表面速度分散於連續性觸媒相中。舉例之，此類方法係揭示於德國專利 DE 199 25 384 A1 案號及 DE 199 57528 A1 案號中，彼等將併入本文供參考。

1-烯烴之加氫甲醯化作用可以一或兩個階段進行。在兩階段式加氫甲醯化反應中，1-丁烯主要係在第一個反應器中反應，而異丁烯則大體上在第二個反應器內反應。在該兩個反應器內可使用相同或不同之觸媒。當使用相同觸媒時，將觸媒結合起來處理係可行的。

如剛才所說明，在方法步驟 a)之第一個階段中 1-丁烯及部份異丁烯經加氫甲醯化後，2-丁烯烴及可能之異丁烯和至多的微量 1-丁烯將遺留在起始烴混合物內。利用不同的觸媒系統此混合物可經加氫甲醯化，或者在加氫甲醯化之前彼等可分離成一個含有異丁烯而另一個含有兩個 2-丁烯之餾份。最好是使該混合物分餾，再各別地使含異丁烯之餾份及含 2-丁烯之餾份加氫甲醯化。

主要含有 2-丁烯做為烯烴類之餾份可選擇地經寡聚作

(14)

用以生成佔優勢的 C_8 -烯烴。此舉可藉助於含鎳觸媒而進行，舉例之，若係在 OCTOL 法(可參考上文)中較佳地是固定床觸媒。

異丁烯或含異丁烯之餾份可以高選擇率進行加氫甲醯化而生成 3-甲基丁醛。供此目的之適當觸媒是含單配位基或多配位基亞磷酸鹽配位子的銻錯合物。舉例之，此單配位基亞磷酸鹽配位子有三芳基亞磷酸鹽，其中芳基在相對於亞磷酸鹽之氧的鄰位上具有大體積團並可在間位或對位上被取代，例如三(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸鹽。舉例之，利用含有銻及雙亞磷酸鹽之觸媒系統進行異丁烯之加氫甲醯化反應係揭示於美國專利第 4,668,651 案號、第 4,769,498 案號及國際公告申請案 WO 85/03702 案號，彼等之揭示內容將併入本文供參考。

已分離之異丁烯餾份可選擇地部份再循環至前述之加氫甲醯化階段。若飽和烴可從異丁烯中析出，其將可全部地再循環。

2-丁烯或含 2-丁烯之餾份的加氫甲醯化作用可藉助於各種觸媒來進行，且通常係生成 2-甲基丁醛與戊醛之混合物。在大部份的情況中，以 2-甲基丁醛為主要產物。使用未改質銻觸媒充當為 2-丁烯之加氫甲醯化時的觸媒係揭示於歐洲專利 EP 0 646 563 案號，而使用未改質銻者係揭示於歐洲專利 EP 0 562 451 案號。再者，2-丁烯之加氫甲醯化可利用該用於異丁烯之加氫甲醯化的相同觸媒系統，亦即銻與單配位基三芳基亞磷酸鹽之錯合物。當使用含銻與

(15)

大體積芳族雙亞磷酸鹽之觸媒(即如歐洲專利 EP 0 213 639 案號所揭示)時,可獲得高選擇率之戊醛。然而,對工業方法而言反應速率就太低了。

如上所示,存在於起使物質之烯烴可分別地或連合地經加氫甲醯化。當最終產物之線性度並不重要時,較有利的是連合地使烯烴加氫甲醯化。另一方面,若需要最終產物具有非常少的分支時,加氫甲醯化就必須以至少兩階段來進行。在 C₄-烯烴混合物之情況中,兩階段之情形乃表示 1-丁烯及可能之異丁烯將在第一個反應器內反應,而其餘之烯烴則在下游之反應器內反應。

觸媒可藉由已知之方法而從加氫甲醯化混合物中分離。舉例之,在銻觸媒係存在於均相反應混合物的方法中,觸媒可藉由蒸餾而離析。在反應係非勻相(兩個液相)的情況下,觸媒可藉由相分離而析出(Ed. B. Cornils, W.A. Hermann 之 *Applied Homogeneous Catalysis with Organic Compounds*, 第 1 卷,第 80 頁, VCH-Verlag, 1996 年)。

待除去觸媒後,該加氫甲醯化混合物可直接用於方法步驟 b)或是藉由蒸餾或其他分離方法而分離成二或多個餾份。特定言之,較有利的是處理該加氫甲醯化混合物以便獲得一或多個基本上由醛類組成之餾份。

方法步驟 b)

除去觸媒後之加氫甲醯化混合物或藉由分離方法如蒸餾而從該混合物中離析之醛類或含醛餾份係在本發明方法

(16)

的第二個方法步驟 b) 進行氫化。在此，該加氫甲醯化混合物可分別地或連合地氫化。此氫化作用可將該醛類轉化為相對應之飽和醇類。舉例之，有正-戊醇、2-甲基丁醇及3-甲基丁醇。

關於氫化作用，舉例之，可使用鎳、銅、銅/鎳、銅/鉻、銅/鉻/鎳、鋅/鉻、鎳/鉬觸媒。這些觸媒可為未受承載或是氫化-活化物質或可將彼等之前驅物塗布於載體如二氧化矽或氧化鋁上。在每一例子中，用於使該加氫甲醯化混合物氫化之較佳觸媒包含承載於載體(較佳地為氧化鋁或二氧化矽)上之 0.3 至 15 質量百分比的銅及鎳，及 0.05 至 3.5 質量百分比之鉻做為活化劑，及較有利地 0.01 至 1.6 質量百分比，較佳地 0.02 至 1.2 質量百分比之鹼性組份。所指示之量係以尚未還原之觸媒計。鹼性組份是可選用的。該等觸媒較有利地係使用可提供很少抗流動性之形態，亦即細粒、丸粒或定形物體如錠片、圓柱體、壓出物或環狀物。彼等較有利地係於使用前活化，也就是說在氫氣股流中加熱。

氫化作用，較佳地為液相氫化，通常係在總壓力 0.5 至 50 MPa，特別是 1.5 至 10 MPa 下進行。而氣相之氫化作用也可在低壓下進行，在此例子中就可存在著相對大體積的氣體。若是使用多個氫化反應器，則各別反應器之總壓力在所提及之壓力限度下可相同或不同。液相或氣相之氫化作用的反應溫度通常係從 120 至 220℃，特別地為 140 至 180℃。舉例之，此類氫化作用係揭示於德國專利

(17)

申請案 DE 198 42 369 案號及 DE 198 42 370 案號，彼等將併入本文供參考。

在本發明之方法中，氫化較佳係在水存在下進行。所需之水係存在於送入反應器的進料中。然而，也可行的是在一合適的點將水送入氫化裝置內。在氣相氫化的情況下，水較有利的是以水蒸汽方式導入。舉例之，如德國專利 DE 100 62 448 案號所揭示般，一較佳之氫化方法係藉由添加水的液相氫化反應。特別佳地，氫化反應係在水含量為 0.05 至 10 質量百分比下進行，而以 0.5 至 5 質量百分比較佳，1 至 2.5 質量百分比更佳。水含量是由氫化反應之出口量決定。

從氫化中所得之混合物可直接地用於方法步驟 c)或是藉由蒸餾或其他分離方法而分離成二或多個餾份。特定言之，較有利的是處理該氫化混合物以便獲得一或多個基本上由具有相同之碳原子數目之醇類組成的餾份。

當存在於 C₄-烴餾份中之部份直鏈烯烴經內部加氫甲醯化時，較有利的是藉由氫化分離出其中所生成之 2-甲基丁醇。

方法步驟 c)

在第三個方法步驟 c)中，相對應之 1-烯烴係藉由從步驟 b)之氫化後所得的醇混合物或含醇餾份中消去水而製備。在本發明方法中，此脫水作用係在懸浮之觸媒或位於固定床內之微粒子觸媒上並於氣相或混合式液/氣相中連續

(18)

地或逐批次地進行。爲了使反應產物可輕易地從反應混合物中離析，消去水作用較佳地係在 200 至 500℃ 溫度範圍內在固體觸媒上及氣相或混合式液/氣相中進行。較佳地係在固定床觸媒上進行連續性脫水反應。至於觸媒，可使用鹼土金屬、鋁、銦、鎂、矽、鈦、釷、鏷、鈦、鋇、鈦及稀土元素之氧化物。也可使用混合式氧化物及上述氧化物的組合物。在某些觸媒之情況中，可經由添加鹼金屬氧化物來調整特定之酸度。

舉例之，專門學科之科學文獻揭示了下列合適之觸媒：

$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; Al_2O_3 (J. Mol. Catal. A. Chem. (1997 年)，121 期(2-3)，第 157-159 頁)；

ZrO_2 ; 硫酸化 ZrO_2 (J. Mol. Catal. A. Chem (1997 年)，118 期(1)，第 88-89 頁)；

Al_2O_3 ; Co_2O_3 ; ThO_2 ; In_2O_3 (J. Catal. (1988 年)，110 期(2)，第 416-418 頁)；

$\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ (J. Phys. Chem. (1980 年)，84 期(1)，第 55-56 頁)；

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$; ThO_2 (J. Catal. (1981 年)，68 期(2)，第 383-387 頁)；

ThO_2 (J. Org. Chem. (1967 年)，32 期(11)，第 3386-3389 頁)；

La_2O_3 (Z. Phys. Chem. (1985 年)，144 期，第 157-163 頁)；

(19)

Ga_2O_3 (J. Org. Chem. (1977 年), 44 期 (13), 第 2142-2145 頁);

ThO_2 ; Al_2O_3 (J. Org. Chem. (1972 年), 37 期 (8), 第 1240-1244 頁);

較佳地選擇好觸媒及反應條件，如此副產物如醚類之形成以及所生成之 1-烯烴異構化為具內雙鍵之烯烴就可大量地避免。基於此一理由，較佳地係使用鹼性或強鹼性觸媒以便從本發明方法之方法步驟 c) 中藉由消去水作用而從一級醇類中製備 1-烯烴。所用之觸媒可包含做為主組份之氧化鋁 (Al_2O_3) 及 / 或氧化鋯 (ZrO_2) 並連同鹼金屬氧化物及 / 或鹼土金屬氧化物。可存在於該觸媒中的另外組份包括其量在 0.01 至 3 質量百分比，較佳地為 0.5 至 5 質量百分比之二氧化鈦、二氧化矽、及 / 或氧化鈦。

觸媒中之鹼性金屬氧化物 (將氫氧化物計算成氧化物) 的比例較佳地係 0.01 至 10 質量百分比，而以 0.1 至 5 質量百分比更佳，0.1 至 3 質量百分比又更佳。較佳之鹼金屬氧化物為氧化鈉及 / 或氧化鉀。至於鹼土金屬氧化物，最好是使用氧化鎂、氧化鋇及 / 或氧化鋇。步驟 c) 所用之觸媒更佳地係經氧化鋇 (BaO) 改質之 γ -氧化鋁，其形式上是由氧化鋇及氧化鋁所組成。

較為人喜歡的是使用具有 BET 表面積在 80 至 350 平方公尺 / 公克，而較佳地為 120 至 250 平方公尺 / 公克 (根據 DIN 66131 藉由 N_2 吸附作用來測量) 之 γ -氧化鋁。彼等觸

(20)

媒係由已知方法製造。舉例之，常用之方法係以適當鹽溶液來沉澱、浸漬或噴灑 Al_2O_3 ，隨後再煅燒。

同樣有利的是使用如德國專利 DE 103 59 628 案號所揭示之觸媒，彼含有 80 至 99 質量份二氧化鋯、0.5 至 10 質量份氧化釷及 0.1 至 3 質量份的鹼土金屬氧化物或鹼金屬氧化物。

該類觸媒較佳地係以球狀物、錠片、圓柱體、壓出物或環狀物方式使用。

在連續性消去水作用中，可使用不同的方法變數。舉例之，方法步驟 c) 可以絕熱方式、多變方式或實質地等溫方式，亦即溫差典型地係小於 10°C 進行。此方法步驟也可以一或多個階段操作。在後者情況中所有反應器(較佳地為管狀反應器)可依絕熱方式或實質地等溫方式操作。同樣也可行的是以絕熱方式運作一或多個反應器並以實質地等溫方式操作其他反應器。消去水作用較佳地係以單一通路進行。然而，也可以產物再循環方式進行。在單一通路操作中，觸媒上之 WHSV 係從 0.01 至 30 公斤，較佳地是 0.1 至 10 公斤醇每公斤觸媒每小時。在方法步驟 c) 的消去水作用中，觸媒床溫度較佳地為 200 至 450°C ，而以 250 至 350°C 更佳。此消去水作用(脫水作用)可在減壓下、超大氣壓或大氣壓下進行。

方法步驟 c) 之進料可以純態或稀釋形態導入脫水反應器內。至於稀釋劑，則可使用氣體或氣體混合物，如氮氣、氫、一氧化碳、二氧化碳、合成氣體、甲烷或水蒸汽，

(21)

或是在反應條件下呈惰性且可輕易從反應出口分離的有機溶劑。

爲了達到非常高之選擇率的 1-烯烴，頃發現較有利的是，只使部份導入之醇反應。較佳地係操作方法步驟 c) 以使在單一通路中之轉化率爲 30 至 90%。

方法步驟 c) 所得之產物係一含有至少一個 1-烯烴之混合物。此反應混合物較佳地係分離爲含有所生成之 1-烯烴(類)的餾份、一級醇(類)及可能之副產物，如醚類或羰基化合物如醛類。舉例之，分離可藉由蒸餾來進行。分離後所得之烯烴餾份可選擇地經處理以獲得純的 1-烯烴。含有未反應之醇的含醇餾份較佳地是再循環至脫水作用中。舉例之，在 1-羥基鏈烷(1-戊醇)之脫水反應中生成做爲副產物之醛(如正-戊醛)可氫化成相對應之醇後再使用，因此就不會構成物質之損失。此氫化反應可在分開之氫化裝置中進行，但較有利的是將以副產物獲得之醛送入在脫水反應之前的氫化反應(步驟 b)中。由於可將醛類從該脫水反應所得之混合物中分離，隨後再氫化並將所得之醇再循環至脫水反應中，所以在如本發明之脫水反應中便可獲得相當高選擇率的烯烴。

該含有至少一個 1-烯烴之餾份可選擇地進行分餾。各別之餾份可於合成法的下一個步驟中分開使用。對一或多個在合成法的下個步驟中不會用到但取而代之地將以另一方式使用之餾份而言，此舉也可行的。同時，也可行的是製備一含有二或多個餾份之混合物，並於下個方法步驟

(22)

d)中使用。依此方式，可獲得具有非常不同異構指數之烯烴混合物，如方法步驟 d)之各產物。

舉例之，若本發明方法中方法步驟 a)所用的起使物質係一烴股流，特別是包含或由異丁烯及直鏈丁烯所組成之 C₄-烴混合物，亦即提餘液 I 或來自裂解器之選擇性氫化 C₄ 餾份，則在加氫甲醯化、氫化及消去水(方法步驟 a)至 c))後將獲得一含有 1-烯烴(1-戊烯)、3-甲基-1-丁烯及可能之 2-甲基-1-丁烯的 C₅-烯烴混合物。1-戊烯在大氣壓下具有 30°C 沸點，2-甲基-1-丁烯具有 31.2°C 沸點而 3-甲基-1-丁烯具有 20.1°C 沸點。由於顯著不同的沸點，3-甲基-1-丁烯在方法步驟 c)後即可藉由蒸餾而輕易地從其他兩個存在於該製得之含有具 5 個碳原子烯烴之 1-烯烴餾份內的異構物中分離出來。3-甲基-1-丁烯係一有著許多工業用途之烯烴。舉例之，其可用於聚丙烯之改質。

除去部份或所有之 3-甲基-1-丁烯後可減低殘留之異構物混合物的分支程度。如此，在合成法之下一個步驟中所生成之目標產物(C₈-烯烴)就具有較低的分支程度(異構指數)。當此目標產物係用做為增塑劑醇的前驅物時，此乃特別有利。

當使用 1-丁烯、異丁烯及/或 2-丁烯時，從方法步驟 a)至 c)所獲得之產物係顯示於表 3 中。

(23)

表 3：方法步驟 a)至 c)之產物

C ₄ 組份	醛 (方法步驟 a) 之產物)	醇 (方法步驟 b) 之產物)	烯烴 (方法步驟 c) 之產物)
1-丁烯	戊醛 + 2-甲基丁醛	戊醇 + 2-甲基丁醇	1-戊烯 + 2-甲基-1-丁烯
2-丁烯	2-甲基丁醛 + 戊醛	2-甲基丁醇 + 戊醇	2-甲基-1-丁烯 + 1-戊烯
異丁烯	3-甲基丁醛 (+ 2,2-二甲基 丙醛)	3-甲基丁醇 (+ 2,2-二甲基 丙醇)	3-甲基-1-丁烯

方法步驟 d)

從方法步驟 c)中所得之產物可全部或部份地傳送至方法步驟 d)。方法步驟 c)所得之烯烴(類) 較佳地係在實質上起始物質沒有任何異構化的條件下於方法步驟 d)中進行複分解作用，及/或因為雙鍵之位移而使產物產生。在此步驟中乙烯將備消去而一或多個具有中央雙鍵之烯烴(類)便可生成。所生成之烯烴的碳原子數目係該兩個互相反應之 1-烯烴的碳原子總和再減去兩個碳原子數。若是使用具有相同碳原子數 n 之 1-烯烴的混合物，則產物烯烴將具有 $2n-2$ 個碳原子。舉例之，若是使用含有具 n 及 m 個碳原子之烯烴的混合物，則所生成之產物將具有 $2n-2$ 、 $2m-2$ 及 $n+m-2$ 個碳原子。忽略結構上異構物不計，存在於產物

(24)

混合物中之烯烴的最大數目係由各種直鏈組合的總和而定。舉例之，一含 C_5 -烯烴，即 1-戊烯及 3-甲基-1-丁烯之 1-烯烴混合物可轉化為下列之 C_8 -烯烴：

4-辛烯(順式及反式)、2-甲基-3-庚烯(順式及反式)及 2,5-二甲基-3-己烯(順式及反式)。

為了獲得唯一之直鏈 C_8 -烯烴，進料股流除了 1-戊烯外必需不含有所有之烯烴。舉例之，此一排除可藉由蒸餾進行。若唯一之直鏈 C_8 -烯烴係方法步驟 d)之目標，則起始混合物必須只含有具 5 個碳原子且其雙鍵在末端之烯烴。為了防止內部烯烴藉由異構化而從末端烯烴中生成，複分解作用較佳地係在異構化可極力地避免之條件下進行。由於 2-甲基-1-丁烯本身通常不會進行複分解反應，但在複分解條件下會先異構化而形成 2-甲基-2-丁烯，並進一步形成 3-甲基-1-丁烯，所以在方法步驟 d)中使用唯一含有 2-甲基-1-丁烯之烴混合物會導致所形成之 2-甲基-2-丁烯與本身及與 2-甲基-1-丁烯或 3-甲基-1-丁烯進行交叉複分解和同質複分解而生成許多不同化合物，尤其是 3-甲基-2-丁烯及異丁烯。為了避免此一情形，較佳地是只將具有 1-戊烯對 2-甲基-1-丁烯之比大於或等於 1:1(而以 1.1:1 至 100 000:1 為較佳，1000:1 至 10 000:1 更佳)之股流送入方法步驟 d)中。萬一從方法步驟 c)所得之產物股流不符合這些條件，可經由添加 1-戊烯或藉由除去至少部份之 2-甲基-1-丁烯(亦即經由蒸餾)來調整 1-戊烯對 2-甲基-1-丁烯之比。

(25)

複分解作用可在固體觸媒上並於均相液相或非均相中連續地或逐批次地進行。本發明方法之複分解作用較佳地係在排列於固定床之微粒子觸媒上操作。舉例之，此反應可在含有鎢、鉬或銻之氧化物的已知之受承載觸媒上進行。爲了避免烯烴顯著地異構化及相關之副產物生成，較佳地本發明之方法可使用銻觸媒。

至於觸媒，舉例之，可使用文獻中已熟知之受承載銻觸媒，即在 α - Al_2O_3 或混合型載體如 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 Re_2O_7 。在這些觸媒中銻之比例係 1 至 20 質量百分比，而以 5 至 15 質量百分比爲較佳。這些觸媒可進一步包含鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物以調整酸度。舉例之，此類觸媒之製造及用途的實施例係揭示於德國專利 DE 014 42 597 案號、歐洲專利 EP 0 268 525 案號、EP 0 282 313 案號、EP 0 438 134 案號、EP 0 444 264 案號、EP 0 710 638 案號、EP 0 710 639 案號(以 Re_2O_7 爲基礎)、或德國專利 DE 017 67 082 案號、歐洲專利 EP 0 319 065 案號及 EP 0 245 653 案號(以 MoO_3 爲基礎)，彼等之內容將併入本文供參考。

方法步驟 d)較佳地係在 20 至 200°C 之溫度下操作，若使用以 Re_2O_7 爲基礎之觸媒時較佳地係在 20 至 120°C 之溫度下，而以 50 至 100°C 之溫度下更佳。1-烯烴之複分解作用可在液相、氣相或混合之液/氣相中進行。在流動管內反應的情況中，反應時間較佳地係 5 至 40 分鐘，而以 10 至 25 分鐘更佳。再者，也可在反應性蒸餾塔中進行方

(26)

法步驟 d)之複分解作用。

方法步驟 d)之轉化率較佳地係 25 至 80%，而以 35 至 60%更佳。從方法步驟 b)中所得之反應混合物較佳地係藉由蒸餾來處理。未反應之 1-烯烴(類)則可再循環至方法步驟 d)。對方法步驟 d)所得之反應混合物的副股流而言，也有利益的是直接再循環至反應器內或方法步驟中，而另一副股流則可藉由蒸餾來處理。所生成之乙烯可利用於已知的合成上，或者在單機工廠之情況中，則可選擇地轉化為能依次地被利用做為起始物質之 C₄-烯烴。

本發明之特定較佳具體實施例係一可從含有做為烯烴之異丁烯及直鏈丁烯的 C₄-烴混合物中製備異構之辛烯的方法。在此例子中，起始烴混合物中之烯烴係藉由加氫甲醯化而轉化為相對應之 C₅-烯烴，其在氫化及消去水作用後可獲得異構之 1-戊烯混合物。使這些混合物進行複分解以消去乙烯，即可獲得目標物烯烴，特別是 4-辛烯或辛烯混合物。

因此，本發明之方法尤為特別地是可使異丁烯用於製備增塑劑醇類上。在習知之增塑劑醇的製備或彼等之起始物質，即 C₈-烯烴中，異丁烯通常係先從含 C₄-烯烴之股流中分離出，因為在異丁烯存在下二聚作用會導致高度分支的 C₈-烯烴。特定而言，2 個異丁烯分子之二聚作用及隨後之加氫甲醯化和氫化反應將產生具有異構指數為 3 之 3,5,5-三甲基己醇。依此製得之增塑劑有很高的黏度，此乃是彼等目前已不再使用的原因。在本發明之方法中，異

(27)

丁烯可藉由加氫甲醯化而輕易地被轉化為 3-甲基丁醛且實質上沒有任何副產物生成。氫化及末端脫水作用即可獲得 3-甲基-1-丁烯。在複分解作用中，兩個分子之 3-甲基-1-丁烯將轉化為 2,5-二甲基-3-己烯及乙烯。使 2,5-二甲基-3-己烯加氫甲醯化，隨後再氫化即可獲得主產物之 3,6-二甲基庚醇。而內部產物，即 2-異丙基-4-甲基-戊醇，通常只少量生成。由於可獲致具有異構指數接近 2 之醇混合物，所以本發明方法之優點即可清晰看出。當轉化為如二-C₉ 苯二甲酸酯之增塑劑時，便可得到其使用特性(如黏度)都在慣用市場產品之範圍內的增塑劑。

異構指數或黏度可藉由使該在複分解中所生成之乙烯二聚化形成 1-丁烯並使之充當為原料再循環到方法步驟 a) 中而進一步增進。根據已綜合性討論之反應流程，屆時便可生成直鏈辛烯(異構指數為 0)，而部份異丁烯將摻入甲基庚烯(異構指數為 1)中。

為了完整性之故，目前將討論節省原料的另一可能性。來自裂解器之原料 C₄ 餾份視其起源而定，會自然地含有各種量之飽和丁烷類，即正-丁烷和異丁烷。待完整的反應順序後，這些物質會呈惰性，且相較於習知之步驟其已不再含有任何顯著量的反應性組份，並可獲得粗糙丁烷。最後，將如任一工業方法般會生成某些量之不能利用的副產物。此在前文中並未討論到，但將為熟諳此藝者所知悉。舉例之，雖然加氫甲醯化可以高選擇率進行，但就像後來之脫水反應般，總會生成少量之高沸溶物。雖然脫水

(28)

反應係大量地在末端進行，例如高至 95% 之選擇率，但殘留物卻是內部烯烴。在複分解作用中，彼等接著將產生具有除了 2 與 8 個碳原子外的產物，也就是丙烯、丁烯、戊烯及己烯。若有相當大量之 2-甲基-1-丁烯存在時，副產物之量就更增多了，因為 2-甲基-1-丁烯比 3-甲基-1-丁烯及 1-戊烯更容易異構化而生成內部烯烴，其將在複分解反應中導致副產物。

由於實際之反應順序中的第一個步驟係加氫甲醯化，所以需要合成氣體，即莫耳比約為 1:1 之一氧化碳與氫氣的混合物。此通常可藉由使烴類部份氧化而製備，舉例之，可藉使重質取暖用油進行部份氧化。由於會生成只含有 C、H 及可能之 O 的副產物，亦即來自加氫甲醯化作用之高沸溶物，所以此舉可全數地由方法順序中之副產物來代替。所有惰性烴類、丁烷、異丁烷及任何殘留之未反應烯烴，也就是在順序之最後所遺留之粗糙丁烷，也都可用來產生合成氣體。由於乙烯係在複分解步驟中最後才從合成氣體中生成，因此所有副產物最終將完全轉化為有價值的產品。在大規模製造中有相當量之惰性丁烷及異丁烷也可依此方式經由合成氣體達到增值的鏈鎖，而無需昂貴的程序如使丁烷脫水生成丁烯。最後，若藉由二聚作用而將乙烯用於製造 1-丁烯時，就可使來自裂解器之全部 C₄ 餾份完全轉化為單一產品且沒有副產物或廢物料，如此便可達成原料的完全利用。

本發明方法可使製備含有至少一個具 8 至 12 個碳原

(29)

子之烯烴的混合物變得可行。舉例之，本發明方法可藉利用一具有異丁烯含量大於 3 重量百分比(以大於 10 重量百分比比較佳)之 C₄ 餾份充當為起始物質以製備異辛烯。所生成之目標物烯烴或混合物可用做為製造許多另外之物質，特別是醛類、醇類及/或羧酸的起始物質，尤其是用來製造增塑劑醇類。舉例之，根據本發明所製得之 C₈-烯烴混合物(異辛烯)可藉由加氫甲醯化及隨後之氫化反應而轉化為辛醇混合物(異辛醇)，其可適用於增塑劑之製備。

下列實施例係解說本發明，但不會限制在發明說明及申請專利範圍所定義之範圍。

實施例 1：提餘液 I 之加氫甲醯化

加氫甲醯化反應係在如圖 1 之示意圖所示的實驗裝置中進行。反應管 6 具有 3 公釐長度及 17.3 公釐直徑(體積 = 705 毫升)，且內含取自 Sulzer 公司之具有 2 公釐水力直徑之靜力混合元件。藉助於泵 1 使觸媒水溶液 2 循環。將提餘液 I 3 與合成氣體 4 混合送入此觸媒溶液中。依此方式所得之多相混合物 5 則經由混合噴嘴 11 而泵入管狀反應器 6 內。所得之混合物 7，其係由產物、未反應起始物質及觸媒所組成，係在容器 8 中脫氣。經由管線 9 從該容器中離開之氣體混合物並沒有再循環至反應器中(管線 10 關閉，但視情況是可行的)。存在於氣體股流 12 之 C₄-烴類係在溫度範圍為 -50 至 -78°C 14 的冷卻器 13 中冷凝。於容器 8 內脫氣後所得之液體股流 15 將送入相分離容器

(30)

16。在此，該觸媒水溶液 2 會離析出並再返回循環流程中。反應熱可經由外部熱交換器(17，19 及 20)而精緻地除去。有機相 18 含有已加氫甲醯化之產物。

所用之觸媒溶液含有下列組份：

290.3 公克	三鈉鹽形態之 TPPTS (三苯基膦三磺酸鹽)
(0.511 莫耳)	
403 公克	乙二醇
318 公克	水
1.88 公克	醋酸鉍 (0.0085 莫耳)

依此在觸媒相中之鉍濃度係 800 ppm 質量份，而鉍/磷之莫耳比是 1/60。

至於合成氣體，可使用具有 50 體積百分比氫氣及 50 體積百分比一氧化碳的混合物。

所用之提餘液 I 具有下列組份：

異丁烷	3.10 質量百分比
正-丁烷	7.90 質量百分比
反式-2-丁烯	8.80 質量百分比
1-丁烯	28.10 質量百分比
異丁烯	45.54 質量百分比
順式-2-丁烯	6.48 質量百分比
雜項	0.08 質量百分比

400 公斤觸媒溶液、600 標準公升/小時之合成氣體及

(31)

3 公斤提餘液 I 是在 115℃ 及 50 巴壓力下通入管狀反應器中。分離出所供應之觸媒相，並涵蓋氣體冷凝液，即可得到 3340 公克具有下列組成份之產物相(以質量百分比表示)。

異丁烷	2.78
正-丁烷	7.10
反式-丁烯	7.90
1-丁烯	8.41
異丁烯	38.86
順式-丁烯	5.82
2-甲基丁醛	1.17
3-甲基丁醛	3.04
正-戊醛	24.10
2-甲基丁醇	0.06
甲基丙基二噁茂烷	0.07
1-戊醇	0.27
2-正-丁基-1,3-二噁茂烷	0.31
雜項	約 0.1
乙二醇	< 0.01

在單一通路中此乃相當於 66.66% 的 1-丁烯轉化率。對末端加氫甲醯化產物(正-戊醛、正-戊醇、2-正-丁基-1,3-二噁茂烷)之選擇率是 95.4%。異丁烯則轉化至 5% 的

(32)

程度，而經由末端加氫甲醯化反應所生成之 3-甲基丁醇的生成選擇率是大於 99%。2-丁烯之反應則沒有偵測。

由於缺乏合適之壓力蒸餾裝置，所以無法進行反應混合物之分餾。在工業製造中該合成氣可行地是與部份 C₄-烯一起分離出，並再循環到管狀反應器內。剩餘之混合物將分離成粗糙醛混合物、異丁烷 (bp=-11.4℃)、含異丁烯 (bp=-6.9℃) 及 1-丁烯 (bp=-6.3℃) 之餾份以及含順式-2-丁烯 (bp=3.7℃)、反式-2-丁烯 (bp=0.9℃) 和正-丁烷 (bp=-0.5℃) 之餾份。

含有未反應 1-烯烴 (1-正-丁烯、異丁烯) 之餾份可再循環至管狀反應器內，如此管狀反應器內之 1-烯烴欲完全轉化就變得可行。含有 2-丁烯之餾份可用在第二個加氫甲醯化步驟中 (參考實施例 2)。二噁茂烷可經由蒸餾而從粗糙之醛中析出，再使之導入管狀反應器內。在觸媒水溶液存在下，母體醛類會有平衡狀態。藉由蒸餾來分離此類混合物係屬於先前技藝。

此一實施例顯示出該兩個 α -烯烴 (異丁烯及 1-丁烯) 係以超過 95% 選擇率轉化為藉由末端加氫甲醯化作用所形成之產物，且不會使存在於該混合物內之 2-丁烯反應，而且當未反應之 α -烯烴再循環時就可使完全轉化變得可行了。

實施例 2：2-丁烯之加氫甲醯化

為了從 2-丁烯中製得一具有高比例之正-戊醛的加氫

(33)

甲醯化混合物，亦即爲了製造經由末端加氫甲醯化反應所生成之產物，需使用一可在加氫甲醯化條件下使直鏈丁烯之雙鍵位移的觸媒，因爲正-戊醛只能從與 2-丁烯呈平衡狀態的 1-丁烯中製得。

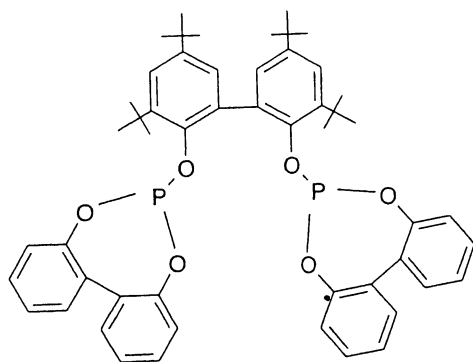
當使用快速-異構化之加氫甲醯化觸媒時，不管是否選擇 1-丁烯、反式-2-丁烯、順式-2-丁烯或任何直鏈丁烯混合物做爲起始物質，在雙鍵異構物之間的平衡總是會建立起來。

基於此一原因，在實施例 2 中就不使用從實施例 1 之反應產物混合物中分離出的 2-丁烯/正-丁烯混合物，取而代之是使用具有下列組成份的工業上可用之股流(即表示爲粗丁烷)。

正-丁烷	62 質量百分比
反式-2-丁烯	24 質量百分比
順式-2-丁烯	11 質量百分比
1-丁烯	3 質量百分比

在取自 Parr 公司之裝備有壓力維持裝置、流量計、螺旋槳攪拌器及 HPLC 泵的 100 毫升壓熱器中進行加氫甲醯化實驗。在氫氣氛下將具有 0.0231 公克 Rh 壬酸鹽含量之 Rh 壬酸鹽甲苯溶液及 0.2285 公克配位子 A(以美國專利第 4,885,401 案號，UCC 公司爲基礎之方法製得)的甲苯溶液導入此壓熱器內。然後將甲苯之量補足至 42 公克。

(34)



配位子 A

隨後藉助於合成氣體 ($\text{CO} : \text{H}_2$ 1 : 1) 將該銻 / 配位子混合物帶至 5-10 巴之壓力 (預定壓力 : 25 巴)，同時並攪拌加熱至 120°C 。待所需之反應溫度到達後，經由 HPLC 泵將 30 毫升 (18.8 公克) 具有上文所示之組成份的粗丁烷計量加入，並將壓力調整到 25 巴之預定壓力。在實驗運轉期間，於一固定時間之間隔取出試樣。在定壓下 (取自 Bronkhorst (NL 公司) 之壓力調整器) 進行反應達 5.5 小時。待實驗時間過去後，使該壓熱器冷卻至室溫，排氣並以氬氣沖洗。在每一情況中將 0.2 毫升試樣與 0.8 毫升正-戊烷混合並經由氣相色層分析法來分析。

實施例 編號	Rh 含量比 [ppm]	配位子 /Rh 之 莫耳比	時間 [小時]	溫度 [°C]	壓力 [巴]	轉化率 [%]	a) 對戊醛類之 選擇率 [%] b) 對正-戊醛之 選擇率 [%]
2a	100	5/1	3.5	120	25	85.8	a) 100 b) 82
2b	100	5/1	5.5	120	25	95.3	a) 100 b) 82

實施例 2 顯現出正-戊醛可從只含有小比例 1-丁烯之起始物質中以高的正-選擇率及高轉化率生成。

此二個實施例 1 及 2 證明了 C₄-烯烴混合物可充分地轉化為藉由末端加氫甲醯化（若適用時，及隨後之反應）所生成的產物。

一般而言，藉由加氫甲醯化作用所製得之醛類或加氫甲醯化混合物的氫化反應係屬於先前技藝。所以，實施例 1 及 2 所獲得之加氫甲醯化混合物並不進行氫化並處理以獲得相對應之醇，但為了簡便，取而代之地係在脫水實驗（實施例 4-5）中使用工業上可用之戊醇類（取自 Celanese 公司）。

實施例 3：脫水觸媒之製造

關於脫水觸媒製造時之載體物質，可使用取自 Axens

(36)

公司之具有 Na_2O 含量小於 300ppm 質量份的酸性 γ -氧化鋁。此具有 BET 表面積 225 平方公尺/公克及微孔體積 0.68 毫升/公克之氧化鋁是為壓出物形態(其是為長 4-6 公釐且直徑 1.25 公釐的圓柱體)。至於可使此氧化鋁經鹼性改質為帶有氧化鋇(BaO)之鋇前驅物，則可使用硝酸鋇 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。

在塗布鋇鹽之前，先在 90°C 之對流乾燥烤箱中使氧化鋁乾燥 5 小時。隨後在室溫下藉由旋轉滾筒(塗覆滾筒)中之噴灑噴嘴將 200 公克之已乾燥壓出物浸漬於一含有 130 毫升水及 5.19 公克硝酸鋇的溶液內。

浸漬後，先在 110°C 之對流乾燥烤箱中使該已裝滿鋇鹽之壓出物乾燥 5 小時。隨後在流化床反應器內以 450°C 之空氣股流進行煅燒達 10 小時，以使鋇鹽轉化為氧化鋇或鋇-鋁-氧之化合物。完成後之觸媒含有 1.5 質量百分比之鋇化合物，以氧化鋇來計算。

實施例 4：從 1-戊醇中製備 1-戊烯

在一電熱式固定床流動反應器中使 1-戊醇在實施例 3 所製得之觸媒上反應。進入反應器之前，先於一上游之蒸發器中在 220°C 下使此液體起始物質蒸發。在反應溫度 350°C 下使 24 公克/小時之氣相 1-戊醇通過 15.1 公克之觸媒，此乃相當於 1.59h^{-1} 之 WHSV。於冷凝器內使氣態產物冷卻，並收集在玻璃接受器中。在不含水之基礎上產物具有經氣相色層分析法所測之下列組成份：

(37)

1-戊烯	93.1 質量百分比
反式-2-戊烯	1.9 質量百分比
順式-2-戊烯	4.1 質量百分比
1-戊醇	0.1 質量百分比
其他組份	0.8 質量百分比

實施例 5：從 3-甲基-1-丁醇中製備 3-甲基-1-丁烯

在一電熱式固定床流動反應器中使 3-甲基-1-丁醇在實施例 3 所製得之觸媒上反應。進入反應器之前，先於一上游之蒸發器中在 220℃ 下使液體起始物質蒸發。在反應溫度 340℃ 下使 24 公克/小時之氣相 3-甲基-1-丁醇通過 15.1 公克之觸媒，此乃相當於 1.59h^{-1} 之 WHSV。於冷凝器內使氣態產物冷卻，並收集在玻璃接受器中。在不含水之基礎上產物具有由氣相色層分析法所測之下列組成份：

3-甲基-1-丁烯	91.1 質量百分比
順式-2-甲基-2-戊烯	4.5 質量百分比
反式-2-甲基-2-戊烯	2.5 質量百分比
3-甲基-1-丁醇	1.3 質量百分比
其他組份	0.6 質量百分比

實施例 6：銻/氧化鋁複分解觸媒之製備

使 20 公克之 γ -氧化鋁丸粒、1.39 公克七氧化銻 (Re_2O_7) (取自 Merck 公司)、270 毫升 1,4-二噁烷及 30 毫

(38)

升水之混合物回流達 16 小時。藉由旋轉蒸發器在高至 80 °C 之溫度及降至 20 毫巴的減壓下使此混合物蒸發至乾燥。將剩餘之固體物放入複分解反應器中並在 120 °C 下之氮氣股流 (5 公升 / 小時) 中預乾燥 1 小時。隨後在氮氣股流中將溫度增高至 550 °C。待此溫度到達後，通過反應器之氣體將改換成一由 20% 氧及 80% 氮所組成之氣體混合物，同時需保持相同的氣體通過量。在 550 °C 下 16 小時之後，於氮氣股流 (5 公升 / 小時) 中將觸媒冷卻至室溫。所得之觸媒含有 6.5 質量百分比的氧化銻。

複分解實驗 (實施例 7 至 9)

爲了使所用之物質 (或物質流量) 能經由蒸發器 (在 110 °C 油浴中的圓底瓶) 而量化進入複分解反應器的頂部，起始物質 (戊烯類) 係藉由具有壓縮力的泵 (其是來自於冷卻至 -15 °C 且維持均衡之儲存器) 傳送。此反應器包括一長度爲 500 公釐且直徑在 24 公釐之管子。藉由夾套加熱使該反應器維持恆溫。在 -15 °C 下從離開此反應器之混合物中使液體產物冷凝下來，稱重並以氣相色層分析法來分析。

實施例 7：1-戊烯之複分解作用

在 100 °C 溫度下使 1-戊烯以 95 公克 / 小時之速率通過 21.4 公克之氧化銻 / 氧化鋁觸媒 (實施例 6)。該 1-戊烯之轉化率是 35%，對 4-辛烯之選擇率則爲 98.7%。

(39)

實施例 8：3-甲基-1-丁烯之複分解作用

在 100℃ 溫度下使 3-甲基-1-丁烯以 95 公克/小時之速率通過 21.4 公克之氧化銻/氧化鋁觸媒(實施例 6)。該 3-甲基-1-丁烯之轉化率是 35%，對 2,5-二甲基-3-己烯之選擇率則為超過 99%。

實施例 9：1-戊烯與 3-甲基-1-丁烯之混合物的複分解作用

在 100℃ 溫度下將 1-戊烯與 3-甲基-1-丁烯之等莫耳混合物以 95 公克/小時之速率通過 21.4 公克之氧化銻/氧化鋁觸媒(實施例 6)。此兩個起始烯烴之轉化率是 35%，且 C₈-烯烴之產量為 99%。該 C₈-烯烴餾份含有 25%之 4-辛烯、25%之 2,5-二甲基-3-己烯及 50%的 2-甲基-3-庚烯。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示可用於如本發明之加氫甲醯化作用的實驗裝置。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 泵 |
| 2 | 觸媒水溶液 |
| 3 | 提餘液 I |
| 4 | 合成氣 |
| 5 | 多相混合物 |

(40)

- 6 管 狀 反 應 器
- 7 所 得 之 混 合 物
- 8 容 器
- 9 管 線
- 10 管 線
- 11 混 合 噴 嘴
- 12 氣 體 股 流
- 13 冷 卻 器
- 14 溫 度 範 圍 為 -50 至 -78°C
- 15 液 體 股 流
- 16 相 分 離 容 器
- 17 外 部 熱 交 換 器
- 18 有 機 相
- 19 外 部 熱 交 換 器
- 20 外 部 熱 交 換 器

五、中文發明摘要

發明之名稱：具 8 至 12 個碳原子之烯烴的製法

本發明係關於藉助於四階段合成法從一或多個具有 4 至 6 個碳原子之烯烴(類)製備具 8 至 12 個碳原子之烯烴或烯烴混合物之方法。該四階段合成法包括下列步驟：加氫甲醯化以形成醛、氫化生成醇、消去水以形成 1-烯烴、及複分解作用。舉例之，該製得之 C_8-C_{12} -烯烴可用於製造增塑劑醇類，特別是異壬醇。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Process for preparing olefins having from 8 to 12 carbon atoms

The present invention relates to the preparation of olefins or olefin mixtures having from 8 to 12 carbon atoms from one or more olefin(s) having from 4 to 6 carbon atoms by means of a four-stage synthesis. The four-stage synthesis comprises the steps of hydroformylation to form the aldehyde, hydrogenation to form the alcohol, elimination of water to form the 1-olefin and metathesis. The C_8-C_{12} -olefins obtained can be used, for example, for preparing plasticizer alcohols, in particular isononanol.

(1)

十、申請專利範圍

1.一種藉助於四階段合成法而從至少一個具有 4 至 6 個碳原子之烯烴製備至少一個具 8 至 12 個碳原子之烯烴的方法，彼包括

a) 在第一個方法步驟中使至少一個起始烯烴加氫甲醯化，

b) 使第一個步驟 a)中所得之該至少一個醛氫化以生成相對應之醇，

c) 藉由從第二個方法步驟 b)所得之該至少一個醇中消去水以製備至少一個 1-烯烴，以及

d) 藉使第三個方法步驟 c)中所得之該至少一個 1-烯烴(類)進行消去乙烯之複分解作用以獲得至少一個烯烴。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中係使用一具有 4 至 6 個碳原子之烯烴混合物，並且可製得一具 8 至 12 個碳原子之烯烴混合物。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中係使用鎳、銅、銅/鎳、銅/鉻、銅/鉻/鎳、鋅/鉻、鎳/鉬觸媒做為第二個方法步驟 b)之觸媒。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第三個方法步驟 c)之消去水作用係連續地在一形式上由氧化鋁及氧化鋇所形成的固體觸媒上進行。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在第四個方法步驟 d)中係使用一包含承載在 α - Al_2O_3 或選自 SiO_2 / Al_2O_3 、 B_2O_3 / SiO_2 / Al_2O_3 或 Fe_2O_3 / Al_2O_3 之混合型載體

(2)

上之 Re_2O_7 的銻觸媒。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中係使用一包含或由異丁烯及直鏈丁烯所組成之烴股流做為第一個步驟 a) 之起始物質。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中係使用一選自提餘液 I 之 C_4 餾份、取自裂解器之選擇性氫化 C_4 餾份、取自 FCC 工廠之 C_4 餾份或藉由費-托合成法製備之 C_4 -烯烴做為起始物質。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中係使用具有異丁烯含量大於 3 重量百分比之 C_4 餾份做為起始物質。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 3-甲基-1-丁烯係從在第三個方法步驟 c) 後製得之該含有具 5 個碳原子之烯烴的 1-烯烴餾份中分離出來。

10.一種含有至少一個具 8 至 12 個碳原子之烯烴並且係藉由如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法所製備的混合物。

11.一種異辛烯，其係藉由如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法並且係利用具有異丁烯含量大於 3 重量百分比之 C_4 餾份做為起始物質所製備。

12.一種如申請專利範圍第 10 項之混合物之用於製備醇類及/或醛類的用途。

13.一種如申請專利範圍第 11 項之異辛烯用於製備醇類及/或醛類的用途。

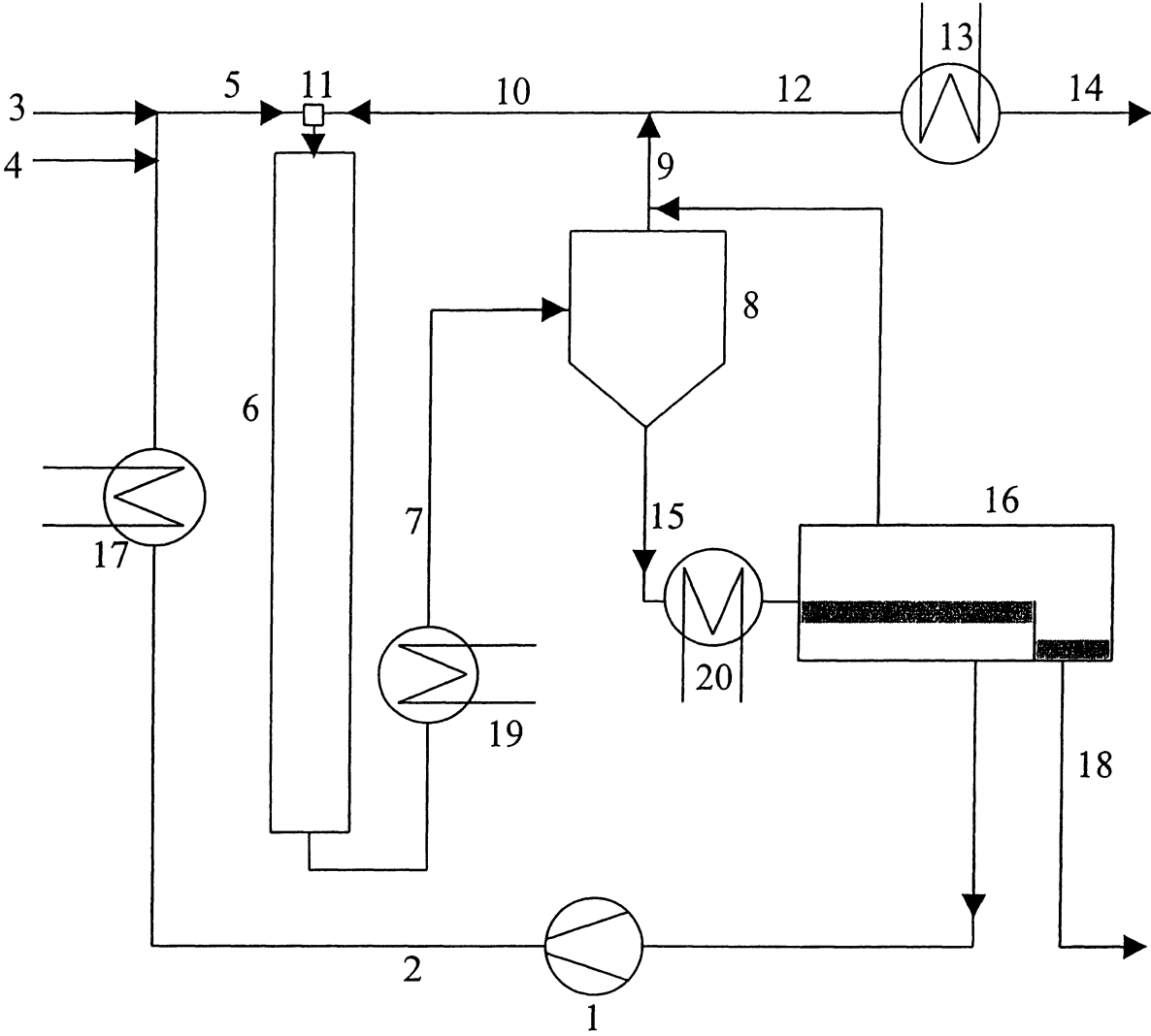
14.如申請專利範圍第 12 或 13 項之用途，其係用於

(3)

製備增塑劑醇類。

15.如申請專利範圍第 12 或 13 項之用途，其係用於
製備異壬醇。

圖 1



七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|----------------------|------------|
| 1: 泵 | 2: 觸媒水溶液 |
| 3: 提餘液 I | 4: 合成氣 |
| 5: 多相混合物 | 6: 管狀反應器 |
| 7: 所得之混合物 | 8: 容器 |
| 9: 管線 | 10: 管線 |
| 11: 混合噴嘴 | 12: 氣體股流 |
| 13: 冷卻器 | |
| 14: 溫度範圍為 -50 至 -78℃ | |
| 15: 液體股流 | 16: 相分離容器 |
| 17: 外部熱交換器 | 18: 有機相 |
| 19: 外部熱交換器 | 20: 外部熱交換器 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：