

公 告 本

申請日期	1999. 6. 22
案 號	88110453
類 別	107C 28/14

A4
C4

527341

(以上各欄由本局填註)

TP13270

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	氫甲醯化混合物之選擇性氫化方法
	英 文	PROCESS FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF HYDRO-FORMYLATION MIXTURES
二、發明人 創作人	姓 名	1. 喬琴史考勒 (Dr. Joachim Schuler) 2. 阿弗列蓋茲 (Dr. Alfred Kaizik) 3. 伯納舒考茲 (Dr. Bernhard Scholz) 4. 威爾弗利德布斯奇肯 (Dr. Wilfried Büschken) 5. 威爾漢卓斯特 (Dr. Wilhelm Droste)
	國 籍	1.-5. 皆屬德國
三、申請人	住、居所	1. 德國 D-45772 瑪耳比特非德街 2 號 2. 德國 D-45772 瑪耳占德福街 30 號 3. 德國 D-45768 瑪耳布魯白街 55 號 4. 德國 D-45721 哈頓羅森肯 10 號 5. 德國 D-45770 瑪耳波曼街 4a
	代 表 人 姓 名	李查姆勒 (Richard Müller) 烏道威爾漢 (Udo Wilhelm)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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
德 1998年9月16日 198 42 370.5

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係關於氫甲醯化混合物之選擇性氫化方法，其中的氫甲醯化混合物係在氫甲醯化所對應之烯烴以製備高級氧化醇時所生成。此氫化反應將選擇性地進行到某種程度，此時醛類和氫甲醯化的部分副產物將被氫化生成所要的醇類，而未反應的起始烯烴將完全留下來。

高級醇類，尤其是具有6到25個碳原子者，已知可藉由將少一個碳原子之烯烴予以催化氫甲醯化(或氧化合成)，並且接著將含有醛和醇的反應混合物予以催化氫化的方式來製備。它們主要係被用來做為製備塑化劑或清潔劑的起始原料。

已知在烯烴的催化氫甲醯化反應中，所形成的反應混合物除了所要的產物(亦即醛類和相對應的醇類)之外，還包括未反應的烯烴、副產物和氫甲醯化反應的二次產物，例如烯烴的氫化反應所生成之飽和烴、水、所要醇類的酯類(例如甲酸酯)、目標產物醛類和醇類的縮醛化合物、烯醇醚類和其它副產物或二次產物，其結果將視所使用的觸媒和反應條件而定。該物質可再分成具有沸點低於醛類之低沸化合物和具有沸點高於醇類之高沸化合物兩種。在反應混合物的氫化反應過程中，由部分副產物(如酯類和縮醛)可形成所需的醇類，這將改善產率。另一方面，也希望能使未反應的烯烴繼續留在氫化反應中，使其能在自氫化混合物中分離出來之後，再迴流送至氫甲醯化反應中。很明顯地，在醛化混合物進行氫化反應之前，可藉由蒸餾醛類和醇類的方式將這些烯烴

五、發明說明(2)

先分離出來。然而，這意味著需要多一道處理步驟，因為在醛類進行氫化反應之後，無論如何都要使氫甲醯化混合物進行蒸餾操作。

在 DE 35 42 595 號中曾敘述以具有 2 到 24 個碳原子的烯烴進行鈷催化之氫甲醯化反應，以製備催化氫化的反應混合物。此氫化反應係以兩階段來進行。在第一階段，氫甲醯化混合物將在溫度為 150-230°C 及氫氣壓力為 10-350 巴的反應條件下，在含有 5-15 重量 % 鎳和 2-20 重量 % 鉬（形式為氧化鉬）之擔體二氧化矽觸媒上進行氫化反應，其轉化率為 80-95%。第二階段則是在溫度為 150-230°C 且氫氣壓力為 10-350 巴的反應條件下，在活性成份係由 55-60 重量 % 鈷、15-20 重量 % 銅、4-10 重量 % 鎂和 2-5 重量 % 鉬（形式為氧化鉬），以及至多 10 重量 % 活化添加劑所組成的觸媒上，完成氫化反應。在這個方法中，出現在混合物中的甲酸酯和縮醛將被轉化成相當的醇類。很顯然的，此方法的目的並不在於以烯烴進行選擇性的氫化反應，因為這些觀點從來都未被提及。此外，此方法的缺點在於氫化反應係分兩階段且在高壓下進行，依照實施例所述，其反應壓力為 250 或 245 巴。

依照美國專利申請書 US-A 5 399 793 號中所述，其係以 C₅-C₁₂ 烯烴之氫甲醯化反應所獲得的去鈷反應混合物，在以 Al₂O₃ 或 Al₂O₃ · SiO₂ 為擔體之 Ni/Mo 觸媒上進行氫化反應。整個方法包括下列的獨立步驟：

(a) 鈷催化的氫甲醯化反應

五、發明說明(>)

(b)反應混合物的去鈷反應

(c)在升溫和升壓的條件下使粗製的反應混合物進行
氫化反應

(d)以蒸餾方式生成含有非常少量醛的醇類

(e)醇類的最終氫化反應。

步驟(c)和/或(e)中的氫化反應可以在使用不含磷之雙金屬Ni/Mo氫化觸媒的情形下進行。這種氫化觸媒與相對應之含磷觸媒相比，其會產生較少的高沸副產物。雖然，在這些實施例中有提及低沸化合物(也就是烯烴和石蠟)的出現，但是對於這些物質在氫化反應前後的質量比率卻沒有提供任何資訊。在任何情況下，皆不利於製備適合用於製備塑化劑之特殊規格的醇類，必須要使用兩個氫化步驟，並且至少要在氫化步驟(b)中使用相當高的壓力1000psig(約70巴)。

此外，已知有方法可將含有一個羰基和烯烴雙鍵的化合物進行氫化催化反應，而形成相對應的醇類，並選擇性地保留烯烴的雙鍵。因此，依照日本專利申請書SHY057-110354號中所揭露，在70-150℃的溫度下，使用氫化鉻觸媒或是由鉻、銅和錫中至少兩種金屬所組成的觸媒，將7-辛烯醛選擇性地氫化成7-辛烯-1-醇。然而，這個方法的缺點在於其使用了溶劑，而必須再次將其分離出來。此外，在70-130℃的溫度範圍內所可達到的空間-時間產率對於產業應用而言太低了。在較高的溫度下雖可加速氫化反應的速率，但由於會進行不必要的

五、發明說明（4）

氫化反應而生成飽和醇類，而使得氫化的選擇率快速降低。在140℃時，氫化生成未飽和醇類的選擇率已下降至低於95%。

除此之外，香茅醛可被氫化生成香茅醇，同時仍保留烯烴雙鍵。基於此，依照Applied Catalysis, 25(1986), 181-189中所述，其係使用鉍觸媒，並可達到高達90%的產率。而依照Iv. Akad. Nauk. Gruz. SSR. Ser. Khim. 16(4) (1990), 287-292中所述，則是使用銅/鉍觸媒，並可達到92%的產率。

另一方面，已知可用含有鹼金屬成份的銅/鉍/鎳觸媒，使2-乙基己烯-2-醛被氫化成2-乙基己醇(EP 0 326 674 A2)。在這個例子中，不只是羰基官能基被氫化，連烯烴雙鍵也被氫化了。

本發明之目的在於：在相當溫和的條件下，特別是低壓下，使C₅到C₂₄烯烴的氫甲醯化反應混合物進行氫化反應，並且可選擇性的使除了醇類和醛類之外的部分醛類和某些特定物質（特別是甲酸酯）儘量轉化成所要的醇類，並且使未反應烯烴被氫化的程度降至最低。

令人驚訝的，可藉由一種反應混合物的選擇性氫化方法而達成上述目的，該反應混合物係C₅到C₂₄烯烴在升溫和升壓的情況下，於固體觸媒上與氫氣進行氫甲醯化反應而得；在此方法中，所使用的觸媒為擔體觸媒，其活性成份包括銅、鎳和鉍。

較好是使用EP 0 326 A2中所提出的擔體觸媒，此種

五、發明說明(5)

擔體觸媒之活性成份係由濃度分別為0.3到15重量%的銅和鎳、0.05到3.5重量%鉻及0.01到1.6重量%的鹼金屬成份所構成，其濃度皆係以擔體觸媒的重量為基準。另一種較佳的擔體觸媒係由上述指定含量之銅、鎳和鉻等成份所構成，但不含鹼金屬成份。

本發明之方法具有數項優點。氫甲醯化混合物中的醛類只需在一個氫化步驟中即可被氫化生成相對應的醇類，其轉化率大於98%，且選擇率亦大於99%。同樣地，酯類(特別是甲酸酯)和縮醛類也可轉化成所要的醇類。令人訝異的是：存在混合物中的起始烯烴仍能維持不變，雖然在類似條件下，相同的觸媒可將2-乙基己烯-2-醛中的烯烴雙鍵大量地予以氫化。相反地，依照本發明之方法，只有低於5%的起始原料烯烴會被氫化成烴類。此氫化反應可在低於25巴的低壓範圍內進行，並且可得到高的空間-時間產率。

用於進行氫甲醯化反應的起始原料為具有5到24個碳原子和一個末端或中間位置C-C雙鍵的單烯烴或其混合物，例如1-戊烯或2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、1-,2-或3-己烯、丙烯的二聚作用中所生成之異構C₆烯烴混合物(二丙烯)、3-甲基-1-己烯、1-辛烯、丁烯的二聚作用中所生成之異構C₈烯烴混合物(二丁烯)、1-壬烯、2-,3-或4-甲基-1-辛烯、丙烯的三聚作用中所生成之異構C₉烯烴混合物(三丙烯)、1-,2-或3-癸烯、2-乙基-1-辛烯、1-十二烯、丙烯的四聚作用或丁烯的三聚作用中

五、發明說明 (b)

所生成之異構 C_{12} 烯烴混合物 (四丙烯或三丁烯)、1-十四烯、1-或2-十六烯、丁烯的四聚作用中所生成之 C_{16} 烯烴混合物 (四丁烯)，和以具有不同碳原子數 (以2到4之間為佳) 之烯烴的共寡聚反應製備而得的烯烴混合物，如果在以蒸餾分離出之後，分成相等或近似碳原子數的部份。被氫化的混合物最好是由 C_8 ， C_9 ， C_{12} 或 C_{16} 烯烴混合物的氫甲醯化反應所生成。

這些烯烴係以傳統的方式被氫甲醯化，接著再依照本發明之方法使起始原料進行氫化反應。因此須使用鉬觸媒，或最好是鈷觸媒，其可含有或不含錯合一穩定添加劑，如有機磷或亞磷酸鹽。溫度和壓力的操作範圍相當廣，其端視所使用的觸媒和烯烴而定。有關烯烴的醯化反應之詳細敘述可參見 J. Falbe, 一氧化碳新合成法 Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 1980, 99 頁，以及 Kirk-Othmer, 化學技術百科全書 Vol 17, 第四版, John Wiley & Sons, 902-919 頁 (1996)。

這些氫甲醯化反應混合物首先將先去除觸媒。如果使用的是鈷觸媒，則可藉由洩壓的方式來達成，將水相觸媒分離出來，以空氣或氧氣將殘留在氫甲醯化混合物中的碳基鈷化合物予以氧化，並且用水或水性酸溶液將所得的鈷化合物洗滌出來。去鈷的方法已為人所熟知，可參考 J. Falbe, loc. cit., Kirk-Othmer, loc. cit., 164, 175, BASF 方法；以及 EP-0 850 905 A1。

如果是鉬化合物做為氫甲醯化觸媒，則可藉由薄膜

五、發明說明(7)

蒸發法將其自氫甲醯化混合物中蒸餾分離出來。

在此種不含氫甲醯化觸媒之氫甲醯化反應混合物中，通常含有3-40重量%(最多5-30重量%)的低沸化合物，主要為烯烴，再加上所對應的飽和烴類及水、30-90重量%的醛類、5-60重量%的醇類，而這些醇類中含有高達10重量%的甲酸酯，以及5到15重量%的高沸化合物。然而，在此須強調的是：本發明之方法也可使用組成不在上述指定範圍內之氫甲醯化混合物來進行。

用來氫化該氫甲醯化混合物的較佳觸媒係以分別含有0.3-15重量%的銅和鎳做為活化劑，以及0.05-3.5重量的鉻和0.01-1.6重量%(又以0.02-1.2重量%為佳)在擔體材料(最好為氧化鋁或二氧化矽)上的鹼金屬成份為佳。有關依下述方法所製備之觸媒用量並未減少。而鹼金屬成份也可選擇性的消失。

該觸媒成份可以均勻的分佈在擔體材料的孔洞中，或者是富集於它的邊緣區域。若是分佈在孔洞中，則須調配一種水溶液，其含有做為觸媒先驅物的金屬鹽成份，並且其體積約為擔體材料之孔洞體積的0.8倍。最好是使用銅鹽、鎳鹽或鉻鹽，其加熱後可轉化成氧化物，如硝酸鹽和醋酸鹽。如果觸媒中含有一種鹼金屬成份，則可將它和鉻以鹼金屬鉻酸鹽或鹼金屬重鉻酸鹽的形式一起使用，特別是鉻酸鈉或重鉻酸鈉。溶液中的金屬鹽濃度將視最終觸媒中之各別成份所需的濃度而定。然後將金屬鹽溶液噴灑在位於塗佈滾筒中之未預熱擔體材料上

五、發明說明 (8)

，使其慢慢滲入其孔洞中。然後將觸媒予以乾燥。

如果希望觸媒的活性成份富集於多孔或多少有些無孔之擔體材料的邊緣區域的話，可以將金屬鹽溶液噴在經預熱的擔體材料上，並且可在噴灑的過程中將擔體材料進一步加熱，而使得水份得以蒸發，並且將觸媒成份固定於擔體材料的表面。

在加入觸媒成份之後，將觸媒予以鍛燒，亦即視所使用的觸媒先驅物而定，將其加熱至 200-400℃，而將觸媒先驅物轉化成氧化狀態。然後在該氫化溫度下，以氫氣將觸媒予以還原。此還原反應可在觸媒製備好之後或是直至送到氫化反應器之後再進行。

所使用觸媒的形態最好是具有較低的流動阻力，亦即為顆粒狀、丸狀或錠、圓柱形、桿狀或環狀。在使用前最好以在氫氣中加熱（例如由 150 加熱至 250℃）的方式予以活化，如果它們在反應器中未被還原。

本發明之氫化反應可連續或逐批方式進行，並且可在氣相或液相中進行。其中以在液相中進行反應為佳，這是因為氣相反應方法需要大量氣體循環空間，因此要消耗較高的能量。除此之外，蒸發愈多碳原子數之醛類所需的能量亦愈高，並且使還原氣體的起始原料量減少，以致於當醛類之碳原子數大於 8 時，其氣相反應方法之操作將不具經濟效益。

液相氫化反應可選擇多種程序參數。其可在單一階段或兩階段中進行絕熱反應或是幾近等溫的進行反應（亦

五、發明說明(9)

即溫度上升 $<10^{\circ}\text{C}$ 。若為兩階段的程序，則可使兩個反應器(以管狀反應器為宜)同時絕熱操作或是幾近等溫操作，或者是一個反應器絕熱操作而另一個反應器幾近等溫操作。此外，可以在直接通入使醛類混合物氫化，或者是以產物循環反應。這些反應器可以為滴流床(滴流)或者較好是具高液體裝載量(脈衝流)之同向流反應器。為能達到高的空間-時間產率，反應器最好是在具有每小時每平方公尺反應器截面 $5-100\text{m}^3$ 的高液體裝載量情況下操作，特別是介於 $15-50\text{m}^3$ 之間。如果反應器係等溫且直接通入操作，則觸媒的空間速度(LHSV)值可介於 0.1 和 10h^{-1} 之間，尤以介於 0.5 和 5h^{-1} 之間為佳。

液相氫化反應通常是在總壓為 5 到 30 巴的範圍內進行的，特別是介於 15 和 25 巴之間。氣相氫化反應也可在較低壓力下進行，但需更大的氣體體積。如為液相或氣相中的氫化反應，反應溫度一般係介於 120 和 220°C 之間，特別是介於 140 和 180°C 之間。

經過氫化反應之後，將以蒸餾的方式來收集反應混合物。其適合於減壓環境下進行，例如絕對壓力介於 $400-900$ 毫巴之間。這些烯烴可再迴流送至氫甲醯化反應中。

以下所述之實施例將對本發明做更進一步的說明，但非限制申請專利範圍中所述之應用範疇。

實施例 1

C_{13} 醛類在液相中的氫化反應

五、發明說明 (10)

將一升的 C_{12} 烯烴混合物 (三丁烯) 的 Rh-催化氫甲醯化反應所得產物 [其已藉由薄膜蒸發器去除觸媒] , 在溫度為 175°C 及總壓為 20 巴的條件下, 於迴流裝置中, 在 100 克的觸媒上與氫氣進行氫化反應。在以氫氣活化之前 (在 200°C 下 8 小時), 此觸媒連同作為擔體材料的氧化鋁中含有 12.1 重量 % 的銅, 3.0 重量 % 的鎳和 2.5 重量 % 的鉻。此觸媒的形態為桿狀的擠出物, 其容積密度為 0.67 公斤 / 升。起始材料和產物的分析結果請參見表 1。

表 1

(物質的量係以重量 % 來表示; 1/LHSV 以公升 觸媒 ·

小時 / 公升 起始原料 表示)

	1/LHSV	烯烴	石蠟	醛類	醇類	酯類	高沸化 合物	水
起始 原料	0	14.8	1.3	76.5	6.4	0	1.0	0
產物	1.75	14.3	1.8	0.5	82.1	0	1.3	0

由表中結果可再次看出, 有 99% 以上的醛類被氫化, 但只有約 3% 以上的烯烴被氫化。

五、發明說明 (11)

實施例 2

C₈ 醛類在液相中的氫化反應

將一升去鈷的 C₈ 烯烴混合物 (二丁烯) 的鈷 - 催化氫甲醯化反應所得產物，在溫度為 170°C 及總壓為 20 巴的條件下，於迴流裝置中，使用 100 克實施例 1 的觸媒與氫氣進行氫化反應，而每小時每平方公尺反應器截面之液體裝載量為 35 m³。起始材料和產物的分析結果請參見表 2。

表 2

(物質的量係以重量%來表示，除了水以外，皆是以無水狀態來計算；1/LHSV 以公升 觸媒 · 小時 / 公升 起始原料 表示)

	1/LHSV	烯烴	石蠟	醛類	醇類	酯類	甲醇	高沸化 合物	水
起始 原料	0	7.6	4.4	47.2	32.1	4.5	0	4.2	2
產物	0.65	7.3	4.7	0.3	82.5	0.1	0.8	4.3	2

由表中結果可再次看出，有 99% 以上的醛類被氫化，但只有約 4% 的烯烴被氫化。

五、發明說明 (12)

實施例 3

C₈ 醛類於液相中的氫化反應

將一升的 C₈ 烯烴混合物 (二丁烯) 的 Rh-催化氫甲醯化反應所得產物 [其已藉由薄膜蒸發器去除觸媒] , 在溫度為 170℃ 及總壓為 20 巴的條件下, 於迴流裝置中, 使用 100 克實施例 1 的觸媒與氫氣進行氫化反應, 而每小時每平方公尺反應器截面之液體裝載量為 35 m³。起始材料和產物的分析結果請參見表 3。

表 3

(物質的量係以重量 % 來表示; 1/LHSV 以公升觸媒 · 小時 / 公升 起始原料 表示)

	1/LHSV	烯烴	石蠟	醛類	醇類	酯類	高沸化合物	水
起始原料	0	5.4	0.6	87.9	4.1	0	2.0	0
產物	0.55	5.2	0.8	0.3	91.6	0	2.1	0

由結果可看出有 99% 以上的醛類被氫化, 但只有約 4% 的烯烴被氫化。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

氫甲醯化混合物之選擇性氫化方法

本發明係關於將 C_5 到 C_{24} 烯烴氫甲醯化反應之反應混合物進行選擇性氫化的方法，其係使用氫氣在升溫和升壓下，於固體觸媒上進行反應，其中該方法係使用一種擔體觸媒，其係由銅、鎳和鉻等活性成份所組成。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF HYDRO-FORMYLATION MIXTURES)

The invention relates to a process for the selective hydrogenation of reaction mixtures from the hydroformylation of C_5 to C_{24} olefins using hydrogen at solid catalysts at elevated temperature and at elevated pressure, in which process use is made of a supported catalyst which, as active components, comprises copper, nickel and chromium.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 88110453 號「氫甲醯化混合物之選擇性氫化方法」專利案

(91年11月5日修正)

六、申請專利範圍：

- 1.一種反應混合物的選擇性氫化方法，此反應混合物係來自 C_5 到 C_{24} 烯烴的氫甲醯化反應，並使用氫氣在升溫和升壓的情況下，於固體觸媒上進行反應，其包括使用一種擔體觸媒，係由銅、鎳和鉻等活性成份所組成。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用的擔體觸媒所包含的活性成份銅和鎳之濃度分別為 0.3 到 15 重量 % 之間，鉻濃度為 0.05 到 3.5 重量 % 之間，以及鹼金屬成份濃度為 0.01 到 1.6 重量 % 之間，以上皆係以擔體觸媒之重量為基準。
- 3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中鹼金屬成份的濃度為 0.2-1.2 重量 % 之間。
- 4.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中擔體觸媒不含鹼金屬成份。
- 5.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中擔體材料為二氧化矽或是氧化鋁。
- 6.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該觸

六、申請專利範圍

- 煤成份係均勻分佈在擔體材料的孔洞中。
7. 如申請專利範圍第1項的方法，其中該觸媒成份係均勻地富集於擔體材料的邊緣區域。
8. 如申請專利範圍第1項的方法，其中在 C_9 ， C_{12} 或 C_{16} 烯烴混合物的氫甲醯化反應中所生成之混合物將被氫化。
9. 如申請專利範圍第1項的方法，其中氫化反應係在液相中連續或逐批進行。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氫化反應係在總壓力介於5到30巴之間時，於液相中進行。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中總壓力介於15到25巴之間。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氫化反應係在120到220°C的溫度範圍內進行。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中溫度範圍係介於140到180°C之間。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氫化反應係在液相中及每小時每平方公尺之空反應器截面之液體裝載量為5-100 m³的條件下進行。

六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中每小時每平方公尺之空反應器截面之液體裝載量為 $15-50\text{ m}^3$ 。
16. 如申請專利範圍第1-15項中任一項之方法，其中氫化混合物係以蒸餾的方式予以分離，並且將烯烴迴流至氫甲醯化反應中。