

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102056884 A

(43) 申请公布日 2011.05.11

(21) 申请号 200980120572.0

A·凯兹克 P·穆拉克 W·贝施肯

(22) 申请日 2009.04.28

F·赫佩尔

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

102008002187.3 2008.06.03 DE

代理人 石克虎 李连涛

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2010.12.03

C07C 45/50(2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/055133 2009.04.28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/146985 DE 2009.12.10

(71) 申请人 赢创奥克森诺有限责任公司

地址 德国马尔

(72) 发明人 H-G·勒肯 D·弗里达格 U·伦茨

H-J·舒尔特-阿尔托夫 K-D·韦泽

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

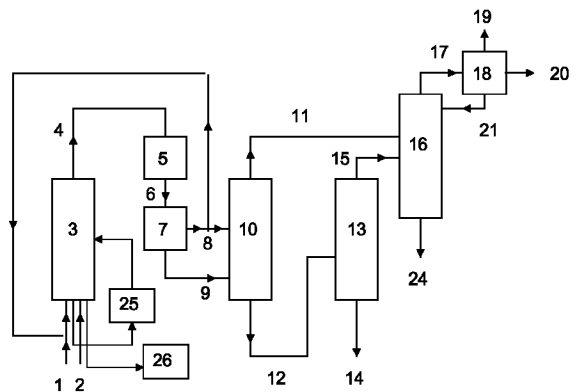
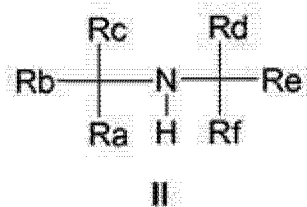
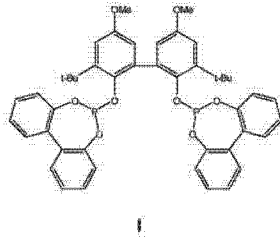
(54) 发明名称

具有高正戊醛含量的 C5 醛混合物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供使用含铑、式 I 的双亚磷酸酯配体和式 II 的胺的催化剂体系在异构化条件下通过末端加氢甲酰基化由含直链丁烯的烃混合物制

备 C₅ 醛混合物的方法。



1. 在异构化条件下通过末端加氢甲酰基化由含直链丁烯的烃混合物制备 C₅ 醛混合物的方法,其中使用含铑、式 I 的双亚磷酸酯配体和式 II 的胺的催化剂体系。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述烃混合物含有至多 5 质量%的异丁烯,基于 C₄ 烯烃馏分。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项的方法,其特征在于所述烃混合物包括相对于异构体 2-丁烯小于 1:10 的残余含量的 1-丁烯。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其特征在于铑与式 I 的双亚磷酸酯的摩尔比在 1:2-1:5 的范围。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其特征在于式 I 的双亚磷酸酯与式 II 的胺的摩尔比在 0.1:10-10:1 的范围。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于所述反应混合物中铑的质量浓度是 1 ppm 至 1000 ppm,基于反应混合物的总重量。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其特征在于以至少 90%的正/异选择性将所述含直链丁烯的烃混合物加氢甲酰基化。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其特征在于在 70-150°C 的温度范围进行所述反应。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其特征在于所述反应在 1-20 MPa 的压力范围进行。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其特征在于连续地进行所述反应。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法,其特征在于通过在反应压力下过滤从反应器循环系统中除去沉淀的反应产物。

12. 根据权利要求 11 的方法,其特征在于所述反应溶液在过滤期间的停留时间小于 5 分钟。

13. 根据权利要求 11 和 12 中任一项的方法,其特征在于通向所述过滤的进料的温度在比所述反应温度低 5-40°C 的范围。

14. 根据权利要求 11-13 中任一项的方法,其特征在于连续地进行所述过滤。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的方法,其特征在于将所述反应混合物分离成 C₅ 醛、合成气、烃和含铑残余物。

具有高正戊醛含量的 C₅ 醛混合物的制备方法

[0001] 本发明涉及由含直链丁烯的烃混合物制备具有高正戊醛含量的 C₅ 醛混合物的方法。更具体地说,本发明涉及由含直链丁烯的烃混合物制备具有大于 90:10 的正戊醛与 2-甲基丁醛的比例的 C₅ 醛混合物。

[0002] C₅ 醛是获得戊醇、戊酸和戊胺的起始材料。通过醛醇缩合和醛醇缩合物的总氢化,可以由其获得癸醇,其是制备增塑剂、洗涤剂 and 润滑剂的中间体。通过其醛醇缩合,醛醇缩合物的烯属双键的氢化和醛类基团的随后氧化,可以获得癸酸,其可以用于例如,制备润滑剂或洗涤剂。在这种应用领域中,C₅ 醛尽可能完全仅由直链正戊醛化合物组成,并且支链 C₅ 醛,例如特别是 2-甲基丁醛的比例极可能低是重要的。

[0003] C₅ 醛可以通过不饱和 C₄ 化合物的加氢甲酰基化获得。对应的工业上可获得的起始材料是包含 1-丁烯、2-丁烯(Z 和 E) 和异丁烯的烃混合物。根据不饱和 C₄ 化合物中的 C-C 双键的位置并且取决于反应条件,其加氢甲酰基化以不同选择性提供直链和支链 C₅ 醛或 C₅ 醛混合物。

[0004] 可以按超过 90% 的选择性将 1-丁烯加氢甲酰基化成正戊醛。用于这一目的的催化剂一般是铑和单膦(Monophosphine)的配合物。标准催化剂的实例是由铑和三苯基膦组成的配合物。反应可以以均相进行,例如,EP 0 562 451 中所述那样,或可以以多相进行,例如,DE 026 27 354 或 EP 0 562 451 中所述那样。

[0005] 任选地,可以在多相体系中进行 1-烯烃的加氢甲酰基化,在这种情况下,将进料物(Adduct)、产物和合成气在高空塔速度下分散在连续催化剂相中。这些方法例如,描述在 DE 199 25 384 A1 和 DE 199 57 528 A1 中。

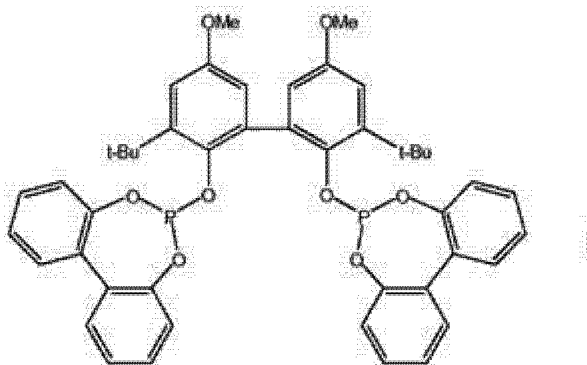
[0006] 正戊醛由 2-丁烯或其混合物的选择性制备困难得多。DE 101 08 474、DE 101 084 75、DE 101 084 76 和 DE 102 252 82 描述了通过直链丁烯的混合物的加氢甲酰基化制备 C₅ 醛混合物。所有这些文献的技术教导所共有的是在至少一个加氢甲酰基化步骤中使用具有二膦配体的铑催化剂,该二膦配体具有咕吨骨架。这种催化剂可以在异构化条件下加氢甲酰基化 2-丁烯。正戊醛与 2-甲基丁醛的比例最好是 85:15。文献 DE 101 08 474 和 DE 101 08 475 描述了其中以两阶段进行加氢甲酰基化的方法。在第一加氢甲酰基化阶段中,使用由铑和作为配体的单膦组成的催化剂,以 90% 的选择性将 1-丁烯转化成正戊醛。在第二加氢甲酰基化阶段中使用上述铑/双膦转化未转化的丁烯,主要是 2-丁烯。文献 DE 101 08 476 和 DE 102 25 282 描述了一阶段加氢甲酰基化方法。

[0007] 当使用由铑和大体积的芳族双亚磷酸酯组成的催化剂时,可以在 2-丁烯的加氢甲酰基化中获得正戊醛的更高选择性,例如,EP 0 213 639 中所述那样。然而,选择性随时间流逝而显著地降低。

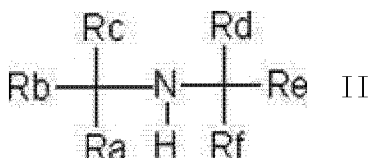
[0008] DE 10 2005 042464 提及了用于烯烃的加氢甲酰基化的包含由铑和有机磷化合物组成的配合物和空间位阻仲胺的催化剂体系。这些催化剂体系表现出高长期稳定性。它们可以用于含 3-16 个碳原子的烯烃的加氢甲酰基化。在实施例,中将 1-辛烯加氢甲酰基化。形成多种 C₉ 醛的混合物,但是没有关于其异构体分布的陈述。

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种方法,采用该方法可以以尽可能高选择性由含直链丁烯的烃混合物获得正戊醛。

[0010] 现已发现,由铑和有机双亚磷酸酯和空间位阻仲胺组成的特定催化剂体系致使 2-丁烯选择性加氢甲酰基化成正戊醛并因此尤其适合于由含直链丁烯的烃混合物制备具有高正戊醛含量的 C₅ 醛混合物的方法。该催化剂体系是复合铑化合物,该化合物包含至少一种式 I 的配体



和至少一种通式 II 的空间位阻仲胺



其中 Ra、Rb、Rc、Rd、Re 和 Rf 是相同或不同的烃基,它们还可以彼此键合。

[0011] 本发明提供在异构化条件下通过末端加氢甲酰基化由含直链丁烯的烃混合物制备 C₅ 醛混合物的方法,其中使用含铑、式 I 的双亚磷酸酯配体和式 II 的胺的催化剂体系。

[0012] 所述催化剂体系具有的优点是它适合于以对正戊醛超过 90% 的选择性将 2-丁烯或具有任何 2-丁烯与 1-丁烯之比的直链丁烯的混合物加氢甲酰基化。此外,铑和双亚磷酸酯的损失如此低以致存在与其它催化剂体系相比的经济优点。此外有利的是,可以在用于丙烯加氢甲酰基化的现有设备中用这种催化剂体系进行丁烯加氢甲酰基化。

[0013] 原料。

[0014] 根据本发明方法的原料是直链丁烯和它们的任何混合物。这些混合物可以含有至多 5 质量%的异丁烯,基于 C₄ 烯烃馏分 (C₄-Olefinfraktion)。优选使用含少于 1 质量%异丁烯,特别是少于 0.1 质量%异丁烯的混合物。在原料混合物中,含 1-7 个碳原子,特别是含 4 个碳原子的饱和烃,和苯和甲苯可以存在。优选使用 C₄ 烃混合物,特别是其中两种 2-丁烯的总量与 1-丁烯的质量比大于 2:1,优选大于 5:1,最特别优选大于 10:1 的那些。

[0015] 根据本发明方法的原料可以是在正丁烷的脱氢中获得的并从中除去了副产物和多不饱和化合物的混合物。

[0016] 其它原料是低异丁烯的级分,它们在得自加氢裂化器、FC 裂化器或水蒸气裂化器的 C₄ 馏分的后处理中获得。其一个实例是所谓的萃余液 II,其由 C₄ 馏分通过除去多不饱和化合物(例如主要是丁二烯)和异丁烯获得。它含有 1-丁烯,两种 2-丁烯,正丁烷和异丁烷。当除去异丁烷和一部分 1-丁烯时,获得萃余液 III。萃余液 II 和萃余液 III 是适合的原料。萃余液 II 和萃余液 III 可以用于制备丁烯低聚物。剩余的残留料流(由正丁烷,直

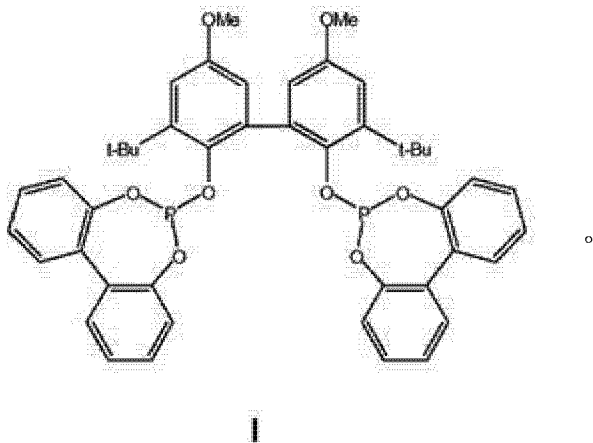
链丁烯,主要是 2-丁烯,和任选的异丁烷组成)同样可以用于根据本发明的方法。

[0017] 所使用的合成气具有 2:1-1:2,特别是 1.1:0.9-0.9:1.1 的氢与一氧化碳的摩尔比。

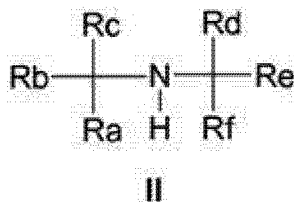
[0018] 在使用之前,所使用的合成气优选通过本身已知的方法纯化。它优选含有少于 1 ppm 硫化合物(作为元素硫计算)和少于 1 ppm 氧,按质量计。任选地,合成气在反应条件下可以包含惰性气体,例如甲烷或氮气。

[0019] 催化剂体系。

[0020] 在根据本发明的方法中,使用由配合的铑化合物和至少一种空间位阻仲胺组成的催化剂体系,该铑化合物包含至少一种式 I 的配体

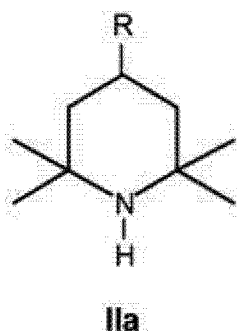


[0021] 所使用的空间位阻仲胺是通式 II 的化合物



其中 Ra、Rb、Rc、Rd、Re 和 Rf 是相同或不同的烃基,它们还可以彼此键合。

[0022] 在根据本发明的方法中,优选使用具有 2,2,6,6-四甲基哌啶单元 IIa 的仲胺

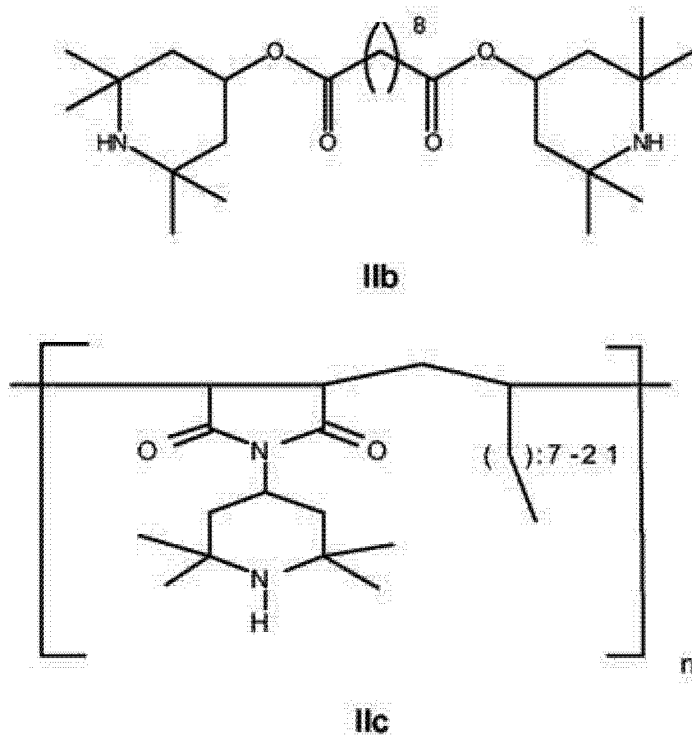


其中 R 是 H,例如 2,2,6,6-四甲基哌啶本身,有机基团,羟基或卤素。

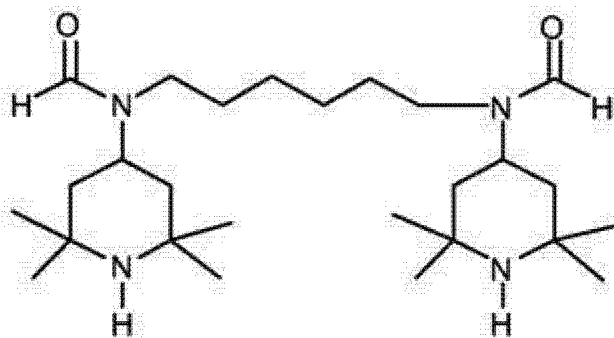
[0023] 有机基团 R 还可以是经由杂原子(例如氧原子)与该 2,2,6,6-四甲基哌啶结构单元键合的有机基团。更特别地,有机基团可以具有聚合物结构或是含 1-50 个碳原子和任选的杂原子的有机基团。更优选地,有机基团具有羰基,例如酮、酯或酰胺基。任选含杂原子的有机基团可以特别是含 1-50 个碳原子的取代或未取代的、脂族、脂环族、脂族-脂

环族、杂环、脂族-杂环、芳族、芳族-芳族或脂族-芳族烃基,其中所述取代的烃基可以具有选自以下的取代基:伯、仲或叔烷基,脂环基,芳族基, $-N(R^1)_2$, $-NHR^1$, $-NH_2$,氟,氯,溴,碘, $-CN$, $-C(O)-R^1$, $-C(O)H$ 或 $-C(O)O-R^1$, $-CF_3$, $-O-R^1$, $-C(O)N-R^1$, $-OC(O)-R^1$ 和/或 $-Si(R^1)_3$,其中 R^1 是一价烃基,优选含1-20个碳原子的一价烃基。当存在多个烃基 R^1 时,它们可以是相同或不同的。该取代基优选限于对反应本身没有影响的那些。尤其优选的取代基可以选自卤素,例如,氯、溴或碘,烷基,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、仲戊基、叔戊基、异辛基、叔辛基、2-乙基己基、异壬基、异癸基或十八烷基,芳基,例如苯基、萘基或蒽基,烷芳基,例如甲苯基、二甲苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、三甲基苯基、三乙基苯基或对烷基苯基,芳烷基,例如苄基或苯乙基,脂环族基团,例如环戊基、环己基、环辛基、环己基乙基或1-甲基环己基,烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或戊氧基,芳氧基,例如苯氧基或萘氧基, $-OC(O)R^1$ 或 $-C(O)R^1$,例如乙酰基、丙酰基、三甲基乙酰氧基、三乙基乙酰氧基或三苯基乙酰氧基,和含三个烃基的甲硅烷基 $-Si(R^1)_3$,例如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基。尤其优选式IIa的化合物,其具有含2,2,6,6-四甲基哌啶基和任选的另外 $-N(R^1)_2$ 、 $-NHR^1$ 和/或 $-NH_2$ 基的那些作为基团R。

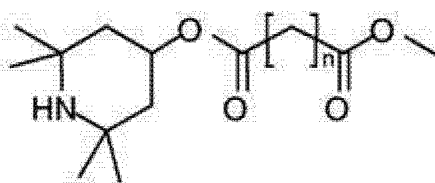
[0024] 所使用的具有式II的结构单元的仲胺最特别优选可以是下面以结构式IIb-IIg或其衍生物列出的化合物:



其中 $n = 1-20$, 优选 $1-10$

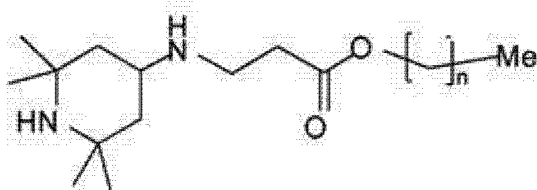


IIId



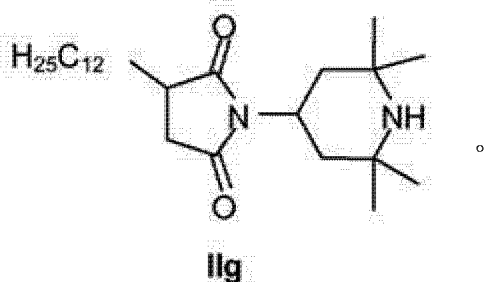
IIe

其中 $n = 1-12$, 优选 8



IIIf

其中 $n = 1-17$, 优选 13



IIg

[0025] 还可以使用包含两种或更多种空间位阻胺的混合物。

[0026] 具体来说,在根据本发明的方法中,优选使用式 IIb 的胺,癸二酸二-4(2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯。

[0027] 在催化剂体系中,三种组分,铈、式 I 的双亚磷酸酯和空间位阻胺 II 以特定的摩尔比存在。

[0028] 铈与双亚磷酸酯 I 的摩尔比在 1:1-1:100,特别是 1:1-1:20,非常尤其是 1:2-1:5 的范围。

[0029] 双亚磷酸酯 I 与空间位阻胺 II 的摩尔比在 0.1:10-10:1,特别是 5:10-10:5,非常尤其是 0.8:1-1:0.8 的范围。

[0030] 反应混合物中铑的质量浓度在 1-1000 ppm, 特别是 20-300 ppm, 非常尤其是 40-150 ppm 的范围。

[0031] 可以将铑催化剂作为活性配合物引入本方法中。所述活性配合物优选在加氢甲酰基化反应器中在加氢甲酰基化条件下在双亚磷酸酯 I 存在下由稳定、能容易储存的铑化合物制备。对于这一目的适合的铑化合物是, 例如, 铑(II) 和铑(III) 盐, 例如氯化铑(III)、硝酸铑(III)、硫酸铑(III)、硫酸钾铑、羧酸铑(II) 和 / 或铑(III)、乙酸铑(II) 和铑(III)、辛酸铑(II)、壬酸铑(II)、氧化铑(III)、铑(III) 酸的盐、六氯铑(III) 酸三铵。还适合的是铑配合物, 例如双羰基乙酰基丙酮酸铑、乙酰基丙酮酸根合双亚乙基铑(I) (Acetylacetonatobisethylenrhodium(I))。尤其适合的是乙酸铑、辛酸铑和壬酸铑。

[0032] 优选将由至少一种铑配合物、配体、胺及其它铑化合物组成的催化剂体系溶解在加氢甲酰基化混合物中, 该加氢甲酰基化混合物由原料烃混合物和产物(C₅ 醛、C₅ 醇、高沸物)组成。任选地, 还可以使用溶剂, 例如, 甲苯、2, 2, 4- 三甲基戊烷 -1, 3- 二醇的酯衍生物 (Texanol[®]), 联苯和二苯醚的低共熔混合物 (Diphyl[®]), 高沸残留物, 邻苯二甲酸酯, 例如邻苯二甲酸二(2- 乙基己基) 酯或邻苯二甲酸二壬酯, 或 1, 2- 环己酸的酯或苯甲酸的酯, 例如, 苯甲酸异壬酯。

[0033] 方法程序。

[0034] 在根据本发明的方法中, 在 70-150°C, 优选 80-130°C, 特别是 100-120°C 的范围的温度下进行加氢甲酰基化。

[0035] 反应压力是 1-20 MPa, 优选 1.0-3.5 MPa, 特别是 1.5-2.1 MPa。

[0036] 优选连续地进行加氢甲酰基化。所使用的反应容器可以, 例如, 是泡罩塔反应器或搅拌釜。

[0037] 可以通过液体加氢甲酰基化混合物的蒸馏后处理分离出加氢甲酰基化产物。使从反应器抽取的气相部分冷凝。将其它气态的组分大部分再循环到反应系统中。随后, 通过蒸馏分离液体产物。

[0038] 优选地, 在根据本发明的方法中, 从反应器将反应产物, 特别是 C₅ 醛与反应气体一起排出。反应气体基本上由未转化的合成气、未转化的原料物 (Edukt) 和 C₅ 醛组成, 并且该原料物还可以含有饱和烃的惰性组分。为此, 借助于至少一个喷嘴将 500-9000 Nm³ 反应气体 / 吨原料导入反应器中的液相中。反应气体的相对量取决于反应器中的液位, 该液位应该为反应器高度的 20-80%。这意味着当液位高时反应气体的量增加并且当液位低时反应气体的量降低。

[0039] 让离开装载有进料物和产物的反应器的反应气体通过气溶胶分离器 (Aerosolbrecher) (除雾器), 其中分离出存在于气流中的液滴。让所获得的液体回流到反应器中。这种设备能最小化由催化剂排出气相。从气体混合物中冷凝出产物和进料物, 并将合成气 (任选地在排放部分量后) 再循环到反应器中。在一个或多个塔中将冷凝物分离成产物和进料物。

[0040] 当所使用的进料物是几乎仅由正丁烷和直链丁烯, 特别是 2- 丁烯组成的烃混合物时, 程序优选按以下方式运行, 该方式参照其中可以进行本发明方法的设备的框图说明 (图 1)。

[0041] 将合成气(1)、分离出的气相(8)的一部分和进料物(2)导入其中存在液相的加氢

甲酰基化反应器(3)。抽取由合成气、进料物和产物组成的气态料流(4),在设备(5)中部分地冷凝并在分离容器(7)中分离成液相(9)和气相(8)。在压缩后,将气相(8)的一部分再循环到反应器(3)中。将料流(8)的其它部分和液相(9)导入蒸馏塔(10),其中分离出由C₄烃和合成气组成的塔顶产物。在塔(13)中将塔底产物(12)分离成包含所形成的C₅醛及其它产物的塔底产物(14),和塔顶产物(15)。在塔(16)中将这两种塔顶产物(11)和(15)分离。所获得的塔底产物是C₄烃混合物。在分离容器(18)中将塔顶产物(17)部分冷凝和分离成气相(19),主要是合成气,水相(20)和液态C₄烃相(21),将该烃相(21)再循环到塔(16)中。

[0042] 气相(19)可以任选地被部分再循环到反应器(3)中。将烃料流(24)的一部分再循环到反应器(3)中同样可能是合适的。任选地,设备(5)和(7)可以由一个设备构成。另一个选项是用一个塔替代塔(10)和(13)。任选地,在反应压力下经过过滤器(25)循环反应器内容物的一部分,以从反应系统除去双亚磷酸酯配体 I 的不溶性后续产物。

[0043] 为了防止反应溶液中的合成气贫化,必须限制该过滤单元中的停留时间。该过滤单元中的停留时间在5-10分钟,特别是2-5分钟,非常尤其是低于2分钟的范围。

[0044] 作为另一个选项,将通向这种过滤单元(25)的进料冷却。这样的目标是将该进料的温度降低到比反应温度低5-20℃,特别是将该温度降低到比反应温度低20-30℃,非常尤其是将该温度降低到比反应温度低30-40℃。

[0045] 可以连续地或非连续地进行过滤。

[0046] 下文中将更详细地描述加氢甲酰基化混合物的各个后处理步骤。

[0047] 夹带的液滴的除去。

[0048] 气态反应排出物包含极细液滴,该极细液滴包含催化剂体系。为了使催化剂损失,特别是铑的损失最小化,利用气溶胶分离器从气相中除去所述液滴。所使用的气溶胶分离器是具有内嵌件(例如除雾器、旋风分离器、层状分离器、填料、过滤盒)的容器。

[0049] 气溶胶分离器优选在反应器压力和反应器温度下操作。它经设计足够大以致夹带的液体的多于99.9%,特别是多于99.99%被分离出。让所除去的液体回流到反应器中。在离开气溶胶分离器的气相中,铑含量低于0.1 ppm的检测极限。

[0050] 冷凝和相分离。

[0051] 可以在常用的工业冷凝器,例如,管束或板式换热器中进行气态反应混合物的部分冷凝。在3-90℃,特别是15-60℃的温度范围进行冷凝。用来导出冷凝热的冷却剂可以例如,是空气、水或冷却用盐水。压力低于加氢甲酰基化反应器中的压力且低于下游塔中的压力。

[0052] 在部分冷凝后,在下游容器中将液相与气相分离。

[0053] 气相包含大部分的过量合成气。此外,根据组分的分压,它在液相中包含其它物质。气相除合成气之外还主要包含C₄烃和少量的C₅醛。

[0054] 将气相引导到气体压缩机的吸入侧。将气相的大部分(大约99%)再循环到加氢甲酰基化反应器中。将其它部分在该压缩机的下游供入蒸馏塔(10)。为了保护该压缩机,除去存在于气体中的液滴,例如,使用气溶胶分离器是合适的。

[0055] 液相包含大部分产物、进料物和溶解的合成气。

[0056] 液相的组成的实例:

丁烷 50-60%、丁烯 3-10%、30-40% 戊醛、2-8% 2-甲基丁醛、0.5-2% CO、< 1% 水。将其导入塔(10)。

[0057] 塔(10)、(13)、(16)中的蒸馏后处理。

[0058] 优选在三个塔中分离物质混合物。这些塔可以配备有内嵌件,它们例如,由塔板、旋转内嵌件、无规填料和 / 或规整填料组成。

[0059] 在塔板情况下,可以使用例如,以下类型:

在塔板平板中具有孔或狭槽的塔板;

具有颈或上升筒(Kamine)的塔板,该颈或上升筒被钟、帽或罩覆盖;

在塔板平板中具有孔的塔板,该塔板被活动阀门覆盖;

具有特殊结构的塔板。

[0060] 在具有旋转内嵌件的塔中,例如,回流物可以通过旋转漏斗来喷雾或借助于转子作为膜铺展在热管壁上。

[0061] 在根据本发明的方法中,如前所述,可以使用具有各种无规填料的无规床的塔。无规填料可以由几乎所有的材料构成,更具体地说由钢、不锈钢、铜、碳、陶瓷、瓷料、玻璃或塑料构成,并且可以具有各种各样的不同形态,特别是球体、具有平整或异型表面的环形物、具有内部元件或壁穿孔的环形物、金属丝网环形物、鞍状物和螺旋形物形态。

[0062] 具有规整 / 结构几何结构的填料可以例如,由金属片或织物构成。此类填料的实例是由金属或塑料制成的 Sulzer BX 织物填料、由金属片制成的 Sulzer Mellapak 层状填料、Sulzer 高性能填料例如 Mella-pakPlus、得自 Sulzer (Optiflow)、Montz (BSH) 和 Kühni (Rombopak) 的规整填料。

[0063] 在塔(10)中的预分离。

[0064] 在塔(10)中,将气相(8)的没有再循环到反应器中的那部分,和液相(9)分离成由产物和小比例 C₄ 烃组成的塔底产物(12)和包含合成气和很大部分 C₄ 烃但是没有产物的塔顶产物(11)。

[0065] 塔(10)具有 10-30 个理论分离级 (Trennstufe),特别是 25-35 个理论分离级。将液相导入第 15- 第 25 个理论分离级,特别是第 20 个 - 第 22 个理论分离级。将气相(8)导入第 15- 第 25 个理论分离级,特别是第 20 个 - 第 22 个理论分离级。(塔板编号为顶部 1 → 底部 25)。

[0066] 原料流具有在 10-125°C,特别是 40-100°C,特别是 80-90°C 的范围的温度。

[0067] 塔(10)优选在 1-2 MPa,特别是 1.6-1.8 MPa 的压力下操作。

[0068] 顶部温度和底部温度取决于压力。在 1.6-1.8 MPa 的压力下,顶部温度为 95-105°C 且底部温度为 125-140°C。

[0069] 基于在这些条件下可冷凝的组分(C₄ 烃)的回流比在 0.5-3,特别是 1-2 的范围。

[0070] 塔(13)中的分离。

[0071] 在塔(13)中,其余 C₄ 烃作为塔顶产物从塔底产物(12)中分离出。

[0072] 塔(13)具有 5-20 个理论分离级,特别是 8-15 个理论分离级。将液相(12)导入第 5- 第 12 个理论分离级,特别是第 6- 第 9 个理论分离级。

[0073] 优选在 0.1-0.8 MPa,特别是 0.4 MPa 的压力下操作塔(13)。

[0074] 顶部温度和底部温度取决于压力。在 0.4 MPa 的压力下,顶部温度是 45°C 且底部

温度是 160°C。

[0075] 回流比在 0.5-3, 特别是 1-2 的范围。

[0076] 所获得的塔底产物(14)是多于 95%, 特别是多于 97%, 非常尤其是多于 98% 由 C₅ 醛组成的混合物。此外, 这种混合物可以包含戊醇和由所述戊醛形成的高沸物。正戊醛的含量是至少 90%。

[0077] 塔(16)中的分离。

[0078] 塔(16)用来分离合成气、C₄ 烃和水, 它们是通过进料物夹杂入的和 / 或是经由副反应, 例如, 醛的醛醇缩合形成的。

[0079] 塔(16)具有 5-25 个理论分离级, 特别是 10-20 个理论分离级。将两个塔(10)和(13)的塔顶产物(11)和(15)导入第 1- 第 5 个理论分离级, 特别是第 1- 第 3 个理论分离级。进料温度优选为 40-100°C。

[0080] 塔(16)优选在 1.5 MPa 下操作。底部温度是 100°C。顶部温度大约 93°C。

[0081] 将塔顶产物(17)冷凝并且, 在冷却到大约 5°C 后, 在分离容器(18)中分离成气相(19)、水相(20)和有机相(21), 将该有机相(21)作为回流物导入塔(16)。

[0082] 或者, 为此可以将料流(17)与塔顶产物(11)和(15)合并。在冷却到 5°C 后, 将这种料流分离成气相(19a)、水相(20a)和有机相, 将该有机相作为到顶部的回流物导入塔(16)。

[0083] 料流(19)、(20)和(24)的应用。

[0084] 气相(19)由合成气、惰性气体例如氮气或二氧化碳、和水蒸气组成。取决于惰性气体含量, 可以将它部分地再循环到加氢甲酰基化反应器(3)中。可以将其它部分, 优选全部以热或物理方式使用。例如, 所分离出的气体可以用作加热气体。该气体的另一种利用是例如, 获得氢气, 例如通过转化而获得氢气。

[0085] 所除去的水(20)被摒弃或任选地用作工艺用水。

[0086] 烃混合物(24)主要由丁烷组成。丁烷含量依赖于进料物中的丁烷含量和直链丁烯的转化率。丁烷含量优选大于 80%, 特别是大于 90%。此外, 料流(24)可包含少量的产物, 特别是正戊醛。产物的质量含量少于 10 ppm, 特别是少于 1 ppm。

[0087] 可以将料流(24)的一部分再循环到加氢甲酰基化反应器(3)中, 条件是导入加氢甲酰基化反应器(3)的全部烃混合物(新鲜进料物(2)、来自部分再循环料流(8)和(24)的烃的总和)具有大于 15%, 特别是大于 20%, 非常尤其是大于 25% 的直链丁烯的质量含量。这种料流没有示于图 1 中。

[0088] 料流(24)可以用于加热目的。没有进一步后处理, 它可以用于制备乙炔或合成气。在丁烯的氢化后, 可以将它后处理成纯丁烷, 其用作气溶胶的推进剂(Treibmittel)。此外, 纯正丁烷用来制备马来酸酐。

[0089] 目标产物(14)的应用。

[0090] 塔底产物(14) (如已经描述的那样, 由 C₅ 醛、少量的 C₅ 醇和少于 1% 的高沸物组成) 可以按原样使用, 进一步加工或通过蒸馏分离。通过蒸馏可以提供纯正戊醛(沸点 102-103°C)、纯 2- 甲基丁醛(沸点 91-92°C)、2- 甲基丁醇(沸点 129°C) 和正戊醇(沸点 138°C)。

[0091] 可以将 C₅ 醛氢化成相应的醇。它们的氧化提供相应的羧酸。

[0092] 通过 C₅ 醛的醛醇缩合, 可以制备癸烯醛混合物。为此, 所使用的进料物还可以是 C₅ 醛料流, 其源自备选制备方法, 例如, 平行申请 " Verfahren zur Abtrennung von 1-Buten aus C₄-haltigen Kohlenwasserstoffströmen durch Hydroformylierung " [通过加氢甲酰基化从含 C₄ 的烃料流中除去 1-丁烯的方法] 的制备方法。醛醇缩合可以通过本身已知的方法进行。更具体地说, 如 DE 199 57 522 中所述进行:

将癸烯醛混合物氢化成癸醇混合物, 也即所需的增塑剂醇。氢化同样通过本身已知的方法进行, 例如, 在 170-200°C 的温度范围在 15-30 巴的压力下在包含镍、铜和铬作为活性组分的负载型催化剂上进行。

[0093] 优选制备具有至少 90% 的 2-丙基庚醇含量的癸醇混合物。在小于 90: 10 的正戊醛 / 2-甲基丁醛的比例下, 则在醛醇缩合之前除去一部分 2-甲基丁醛。

[0094] 此外, 可以通过醛醇缩合、缩合物的选择性氢化成癸醛和随后的氧化从塔底产物 (14) 获得具有高比例 2-丙基庚酸的癸酸混合物。

[0095] 反应器液相的后处理。

[0096] 在生产阶段结束后, 借助于循环气降低反应混合物中丁烷、丁烯和醛的含量。随后, 可以利用薄膜式蒸发器浓缩反应器内容物。馏出物和塔底物之比应该为 2:1, 优选 5:1, 特别是 7:1 或更高。塔底料流在室温下必须仍是自由流动的并且无论如何不能具有任何沉淀物。存在于原料流中的铑的至少 90% 存在于塔底产物中。可以将这样准备的含铑塔底物送到铑回收步骤。馏出物相可以送到进一步物理利用并且可以, 例如, 用作高沸点溶剂, 合成气生产的原料, 用来制备硫酸的燃料或用于燃料领域。

[0097] 任选地, 可以在操作的过程中从反应器排出反应器液相并送到上述后处理。

[0098] 以下实施例目的是为了说明本发明, 而不是限制从说明书和权利要求书中获知的应用范围。

实施例

[0099] 在连续操作的试验装置中进行丁烯 / 丁烷混合物的加氢甲酰基化。

[0100] 这种试验装置主要由以下部分构成: 具有 20 升的容量的加压反应器和下游的针对源自反应器的气相的冷凝器和相分离器 (气体 / 液体), 此外还有将来自相分离器的气相再循环回到反应区中的循环气压缩机。这种循环气的一部分在相分离后作为废气带离反应系统。

[0101] 为了达到反应器系统中的最佳气体分配, 在这里安装含孔的气体分配环 (Gasverteilerring)。

[0102] 利用安装的加热和冷却装置, 可以控制反应器的温度。

[0103] 在加氢甲酰基化之前, 用氮气吹扫反应器系统以除去氧气。随后, 用 12 升催化剂溶液填充反应器。

[0104] 这种催化剂溶液由以下组分组成: 联苯和二苯醚的 12 kg 低共熔混合物 (Diphyl[®], 得自 Lanxess 的载热油)、3 g Rh (acac) (CO)₂、36 g 双亚磷酸酯配体 I、67.5 g 胺 IIb, 并预先在容器中混合。预先用氮气汽提联苯和二苯醚的低共熔混合物 (Diphyl[®]) 以从该载热油除去氧气和水。

[0105] 随后, 用合成气吹扫反应器系统以除去氮气。一旦氮气含量下降到 < 10 体积%, 就

用合成气将反应器系统加压到 1.0 MPa, 然后加热到 120°C。

[0106] 在达到工作温度后, 用合成气使反应器系统达到反应压力 1.7 MPa。

[0107] 之后, 开始添加起始材料。经由蒸发器引导粗制丁烷以将粗制丁烷以气态导入循环气中。

[0108] 调节以下通过量:

0.3 kg/h 粗制丁烷 (35% 2-丁烯和正丁烷和大约 1% 浓度的 1-丁烯的混合物), 75 Nl/h 合成气 (50 体积 % H₂ 和 50 体积 % CO)。

[0109] 对于双亚磷酸酯配体 I 和胺 IIb 的日剂量, 配制双亚磷酸酯配体 I 在正戊醛中的 1.4% 溶液, 预先通过用氮气汽提从该溶液中除去残留 C₄ 烃 (< 3%)。相对于双亚磷酸酯配体 I 以三倍摩尔过量使用胺 IIb。为了使这一溶液更加稳定, 在双亚磷酸酯配体 I 之前将胺 IIb 添加到该溶液中。

[0110] 在大约 1000 h 后, 达到稳态。经由循环气流从该反应器连续地除去反应产物并在冷凝器中在 50°C 部分地冷凝。连续地从相分离容器中导出冷凝相。为了测定转化率, 从反应器上游和下游的循环气体取出样品。

[0111] 100 g 上文所述的溶液的日剂量允许转化率和区域选择性保持恒定。

[0112] 为了测定反应器内容物, 从反应器取出样品并利用液相色谱法 (HPLC) 研究。

[0113] 在所选的反应条件下, 达到大约 65-70% 的丁烯转化率。正戊醛和 2-甲基丁醛之间的百分比分布, 即正 / 异选择性是 95% 对 5%。

[0114] 在实验的稳态阶段, 没有记录铈降解。

[0115] 在试验结束后, 将反应器减压并分析催化剂溶液。发现反应器中的沉淀物。

[0116] 这种沉淀物的分析显示它由双亚磷酸酯配体 I 和所使用的胺 IIb 的含磷后续产物组成。

[0117] 在反应器中没有发现这种沉淀物的任何结块。

[0118] 在除去沉淀物后将反应器内容物的一部分在 1.2 KPa (绝对) 和底部温度 220°C 下浓缩到 13%, 基于起始物料。从底部所得的残余物是仍自由流动的并且没有发现沉淀物。

[0119] 铈分析显示来自起始物料的所有铈存在于这种底部残余物中。

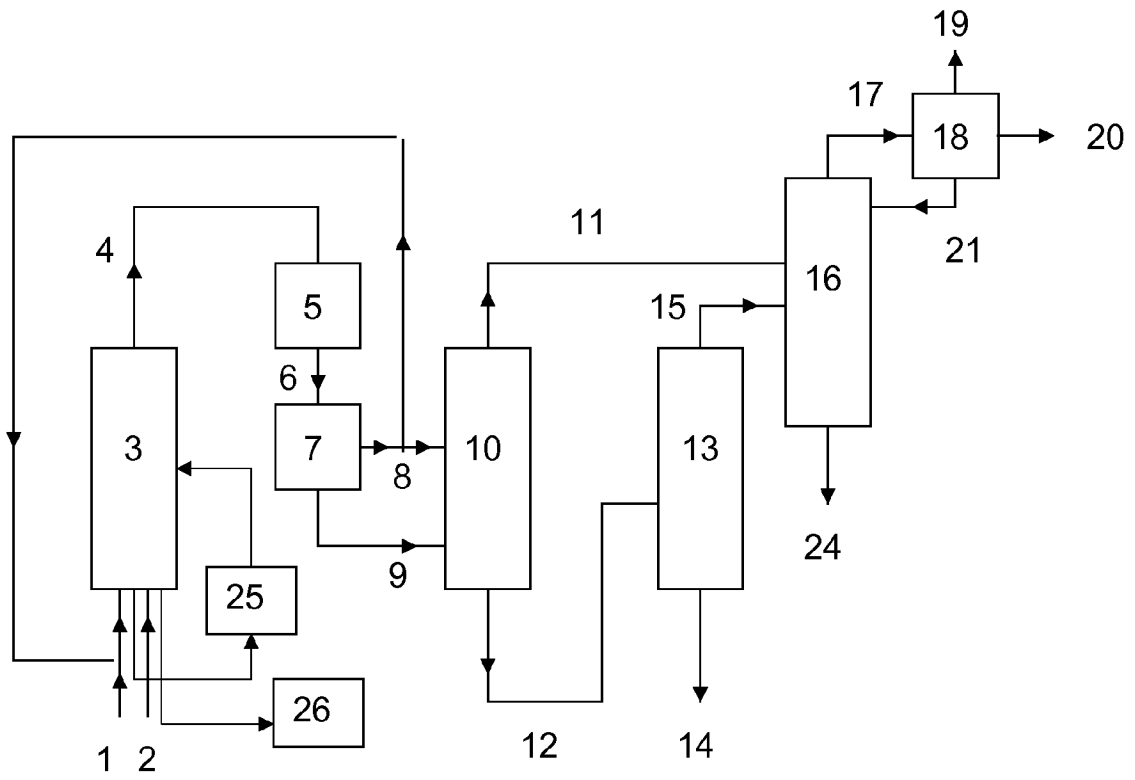


图 1