

發明專利說明書

200418785

(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：92123454

※申請日期：92年08月26日

※IPC分類：C07C 51/19

壹、發明名稱：

- (中) 於環狀碳酸酯存在下，藉由使乙烯型不飽和化合物受週期表第8至10族金屬之未改質錯合物催化性醛化作用來製備醛類的方法
- (外) Process for preparing aldehydes by hydroformylation of olefinically unsaturated compounds, catalyzed by unmodified complexes of metals of groups 8 to 10 of the PTE in the presence of cyclic carbonic esters

貳、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

參、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 奧立佛 莫勒
(英) MOLLER, OLIVER
地址：(中) 德國雷克林豪森海因里希伊麥格街一號
(英) Heinrich-Imig-Strasse 1, 45665 Recklinghausen, Germany
2. 姓名：(中) 迪特爾 赫斯
(英) HESS, DIETER
地址：(中) 德國馬爾保羅施奈德街十六號
(英) Paul-Schneider-Strasse 16, 45770 Marl, Germany
3. 姓名：(中) 克勞斯 迪瑟 維澤
(英) WIESE, KLAUS-DIETHER
地址：(中) 德國哈爾頓區紡織街八號

(英) Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern am See, Germany

4. 姓名：(中) 德克 佛瑞達格

(英) FRIDAG, DIRK

地址：(中) 德國哈爾頓區歐慕勒街十一號

(英) Oelmuhle 11, 45721 Haltern am See, Germany

5. 姓名：(中) 科尼利亞 伯格曼

(英) BORGMANN, CORNELIA

地址：(中) 德國雷克豪森瑞森斯泰因街八號

(英) Reitzensteinstrasse 8, 45657 Recklinghausen, Germany

肆、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 ; 2002/08/31 ; 102 40 253.1 有主張優先權

2. 德國 ; 2003/06/18 ; 103 27 435.9 有主張優先權

(英) Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern am See, Germany

4. 姓名：(中) 德克 佛瑞達格

(英) FRIDAG, DIRK

地址：(中) 德國哈爾頓區歐慕勒街十一號

(英) Oelmuhle 11, 45721 Haltern am See, Germany

5. 姓名：(中) 科尼利亞 伯格曼

(英) BORGMANN, CORNELIA

地址：(中) 德國雷克豪森瑞森斯泰因街八號

(英) Reitzensteinstrasse 8, 45657 Recklinghausen, Germany

肆、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 ; 2002/08/31 ; 102 40 253.1 有主張優先權

2. 德國 ; 2003/06/18 ; 103 27 435.9 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種使乙烯型不飽和化合物（尤其是烯烴）受自元素週期表第 8 至 10 族金屬所衍生之未改質金屬觸媒催化性醛化以製備醛類之方法，該方法係於作為溶劑之環狀碳酸酯存在下進行。

【先前技術】

烯烴化合物、一氧化碳及氫於觸媒存在下進行反應以形成多一個碳原子之醛類過程係稱為醛化（氧化法）。此等反應中所使用之觸媒經常係為元素週期表第 8 至 10 族過渡金屬的化合物，尤其量銻與鈷之化合物。與藉鈷化合物催化相比，使用銻化合物進行之醛化通常具有化學選擇性及區域選擇性較高之優點，因此通常具有經濟上之吸引力。

由銻催化之醛化通常係使用包含銻及作為配位體之元素週期表第 15 族的化合物（以三價磷化合物為佳）之錯合物進行。例如，經常使用來自膦、亞磷酸酯及磷酸酯之化合物作為配位體。對於烯烴之醛化的評論可參照 B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1&2, VCH, Weinheim, New York, 1996。

末端烯烴可於經膦改質之銻觸媒存在下輕易地反應。另一方面，內部烯烴，尤其是內部高度分支鏈烯烴，需要

(2)

強活性配位體，諸如亞磷酸酯配位體。此外，已發現「原始」或未改質銻極適於難以醛化之烯烴。此等觸媒包含一或多種金屬物質，其係於醛化條件下，不存在改質配位體下，自金屬鹽形成。就本專利申請案而言，改質配位體係為含有一或多個元素週期表第 15 族之予體原子的化合物。然而，改質配位體不包括烷氧基、羰基、氫基、烷基、芳基、烯丙基、醯基或烯配位體，亦不包括用於形成觸媒之金屬鹽的抗衡離子，例如鹵基諸如氟、氯、溴或碘、乙醯基丙酮酸根、羧酸根諸如乙酸根、2-乙基己酸根、己酸根、辛酸根或壬酸根。

本發明所使用之改質配位體係為含有選自元素週期表第 15 族之予體原子的配位體，例如氮、磷、砷或銻，尤其是磷。該配位體可為單配位基或多配位基，若為對掌性配位體，則或可使用消旋物或一鏡像異構物或非鏡像異構物。磷配位體之特別重要實例有膦、膦林 (phosphinine)、膦烷 (phosphinane)、氧化膦、亞磷酸酯、膦酸酯及亞膦酸酯。

膦之實例有三苯膦、三(對-甲苯基)膦、三(間-甲苯基)膦、三(鄰-甲苯基)膦、三(對-甲氧苯基)膦、三(對-氟苯基)膦、三(對-氯苯基)膦、三(對-二甲胺基苯基)膦、乙基二苯基膦、丙基二苯基膦、第三丁基二苯基膦、正丁基二苯基膦、正己基二苯基膦、*c*-己基二苯基膦、二環己基苯基膦、三環己基膦、三環戊基膦、三乙基膦、三(1-萘基)膦、三-2-呋喃基膦、三苄基膦、

(3)

苄基二苯基膦、三-正丁基膦、三-異丁基膦、三-第三丁基膦、雙(2-甲氧苄基)苯基膦、新蓋基二苯基膦、磺化三苯膦(諸如三(間磺醯苄基)膦、(間-磺醯苄基)二苯基膦之之鹼金屬、鹼土金屬、銨或其他鹽類; 1,2-雙(二環己基膦基)乙烷、雙(二環己基膦基)甲烷、1,2-雙(二乙基膦基)乙烷、1,2-雙(2,5-二乙基磷啉基)乙烷、1,2-雙(2,5-二乙基磷啉基)苯[Et-DUPHOS]、1,2-雙(2,5-二乙基磷啉基)乙烷[Et-BPE]、1,2-雙(二甲基膦基)乙烷、雙(二甲基膦基)甲烷、1,2-雙(2,5-二甲基磷啉)苯[Me-DUPHOS]、1,2-雙(2,5-二甲基磷啉基)乙烷[Me-BPE]、1,2-雙(二苯基膦基)苯、2,3-雙(二苯基膦基)二環[2.2.1]庚-5-烯[NORPHOS]、2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘[BINAP]、2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯苯[BISBI]、2,3-雙(二苯基膦基)丁烷、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷、1,2-雙(二苯基膦基)乙烷、雙(2-二苯基膦乙基)苯基膦、1,1'-雙-(二苯基膦基)二茂鐵、雙(二苯基膦基)甲烷、1,2-雙(二苯基膦基)丙烷、2,2'-雙(二-對-甲苄基膦基)-1,1'-聯萘、O-亞異丙基-2,3-二羥基-1,4-雙(二苯基膦基)丁烷[DIOP]、2-(二苯基膦基)-2'-甲氧-1,1'-聯萘、1-(2-二苯基膦基-1-萘基)異喹啉、1,1,1-三(二苯基膦基)乙烷、及/或三(羥苄基)膦。

膦林之實例包括 2,6-二甲基-4-苯基膦、2,6-雙(2,4-二甲基苄基)-4-苯基膦及其他描述於 WO 00/55164 之配位體。膦烷之實例係包括 2,6-雙(2,4-二甲基苄基)-1-辛

(4)

基-4-苯基膦烷、1-辛基-2,4,6-三苯基膦烷及其他描述於 WO 02/00669 之配位體。

亞磷酸酯之實例有亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三正丙酯、亞磷酸三異丙酯、亞磷酸三正丁酯、亞磷酸三異丁酯、亞磷酸三-第三丁酯、亞磷酸三(2-乙基己基)酯、亞磷酸三苯酯、亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯)酯、亞磷酸三(2-第三丁基-4-甲氧苯基)酯、亞磷酸三(2-第三丁基-4-甲基苯基)酯、亞磷酸三(對-甲苯)酯。其他實例有立體受阻亞磷酸酯配位體，如描述於(尤其是) EP 155 508、US 4 668 651、US 4 748 261、US 4 769 498、US 4 774 361、US 4 835 299、US 4 885 401、US 5 059 710、US 5 113 022、US 5 179 055、US 5 260 491、US 5 264 616、US 5 288 918、US 5 360 938、EP 472 071、EP 518 241 及 WO 97/20795。該立體受阻亞磷酸酯中，可提及亞磷酸三苯酯，其可經一或 2 個異丙基及/或第三丁基取代基所取代，以相對於亞磷酸酯基成鄰位為佳。其他雙亞磷酸酯配位體係特別於 EP 1 099 677、EP 1 099 678、WO 02/00670、JP 10279587、EP 472017、WO 01/21627、WO 97/40001、WO 97/40002、US 4769498、EP 213639 及 EP 214622 中提及。

膦酸酯之實例有甲基二乙氧基膦、苯基二甲氧基膦、苯基二苯氧基膦、6-苯氧基-6H-二苯并[c,e][1,2]氧雜磷林(phosphorin)及其衍生物(其中所有或部分氫原子係由

(5)

烷基或芳基或鹵原子置換)及 WO 98/43935、JP 09-268152 及 DE 198 10 794 及德國專利申請案 DE 199 54 721 及 DE 199 54 510 所述之配位體。

習用亞磷酸酯配位體系描述於(尤其是)US 5 710 344、WO 95 06627、US 5 360 938、JP 07082281 中。實例有二苯基(苯氧基)膦及其衍生物(其中所有或部分氫原子係由烷基或芳基或鹵原子所置換)、二苯基(甲氧基)膦、二苯基(乙氧基)膦等。

在工業醛化時，反應產物、未反應起始物質及觸媒通常係藉蒸餾分離。該醛化因此係於高沸點溶劑存在下進行，以藉蒸餾加工產生含有高沸點觸媒之餾份，其可再循環至該程序中。許多使用銻觸媒之連續工業醛化方法中，在醛化中形成之副產物高沸點混合物係作為溶劑，如(例如)DE 2 062 703、DE 2 715 685、DE 2 802 922、EP 017183 所述。

除了高沸化合物之外，可使用惰性有機液體(DE 3 126 265)及反應產物(醛類、醇類)、脂族及芳族烴、酯類、醚類及水(DE 4 419 898)作為溶劑。GB 1 197 902 中，使用飽和烴、芳族物、醇及正鏈烷烴達成此目的。

於醛化過程中添加一或多種極性有機物質係揭示於(例如)WO 01/68248、WO 01/68249、WO 01/68252 中。此情況下，極性物質係選自下列各類化合物之物質：腈類、環縮醛類、醇類、吡咯烷類、內酯類、甲醯胺類、亞碲

(6)

類及水。

相對長鏈烯烴 ($C \geq 6$) 之醛化中，藉蒸餾自反應產物及可能未反應起始物質分離觸媒需要高溫及低溫。有時含銻觸媒會在此蒸餾過程中發生相當程度之分解，不論是否使用附加配位體皆然。此種情況使得在該過程中損失觸媒，對於該程序之經濟性具有極大之負面影響。

已發現未改質銻觸媒特別不安定。熟習此項技術者最普遍之主張係單核錯合物 $HRh(CO)_3$ (在改質用配位體不存在下) 係於醛化中為活性之種類。錯合物 $HRh(CO)_3$ 僅於低於 $20^\circ C$ 之溫度及高壓下下保持穩定 (N.S. Imyanitov, *Rhodium Express*, (1995), 10/11, 3-64)，且與雙核種類 (本身非活性，但作為活性觸媒之容器) 保持平衡 (E. V. Slivinskii, Y. A. Rozovskii, G. A. Korneeva, V. I. Kurkin, *Kinetics and Catalysis* (1998), 39 (6), 764-774) (A. R. El'man, V. I. Kurkin, E. V. Slivinskii, S. M. Loktev, *Neftekhimiya* (1990), 30(1), 46-52)。具有較大分子量之醛化惰性群集物係自雙核銻羰基錯合物形成。在強力醛化反應的條件下，低分子量群集之形成係可逆。已證明可再生高達 $Rh_4(CO)_{12}$ 之群集。活性種類於醛化條件下之安定化亦可證明 (Yu. B. Kagan, Y. A. Rrzoovskii, E. V. Slivinskii, G. A. Korneeva, V. I. Kurkin, S. M. Loktev, *Kinetilai Kataliz* (1987), 28 (6), 1508-1511)。相反地，高分子量群集無法在醛化條件下轉化回復成活性種類 (Yu. B. Kagan, E. V. Slivinskii, V. I. Kurkin, G. A.

(7)

Korneeva, R. A. Aranovich, N. N. Rzhevskaya, S. M. Loktev, *Neftekhimiya* (1985), 25 (6), 791-797)。群集之形成通常係為含銻之固體沉澱物形成之原因且係其第一個步驟。其係發生於藉蒸餾加工期間，但有時亦發生於反應條件下。含銻之沉澱物係沉積於容器壁及管壁上。導致相當不經濟之觸媒損失，使得在工業應用時需要定期的將工廠停工及進行清洗。

銻沉澱物需藉複雜之冶金路徑回收。

一方面因為未改質銻作為醛化觸媒之吸引力，另一方面因其不安定性，已提出許多其循環及/或回收方法。

已知一系列自反應混合物移除銻物質之方法係藉固態吸附劑進行。因此，例如，DE 19 54 315 提出以作為吸附劑之聚苯乙烯為主之弱至強鹼性離子交換樹脂。根據 DE 20 45 416，已有負荷之離子交換樹脂的再生係藉著以低級醇、脂族胺及水之混合物於氧存在下進行處理而進行。溶離物中所含之銻係藉由蒸發且以鹽酸處理而轉化成氯化銻水合物，其可再次作為觸媒前驅物。WO 02/20451 及 US 5 208 194 申請一種自己已有負荷之離子交換劑回收銻的方法，其係進行鍛燒，且自所得灰分單離氧化物形式之銻。US 4 388 279 中，元素週期表第 1 及 2 族之金屬的鹽類、沸石分子篩及離子交換樹脂被提出作為吸附劑。WO 01/72679 申請一種於高溫下於氫存在下將銻吸附於活性碳、多矽酸及氧化鋁上之方法。專利 EP 0 355 837 描述一種將銻吸附於鹼性離子交換樹脂（其經離子性鍵結有機磷配

(8)

位體改質)上之方法。樹脂之再生係藉著含有有機磷配位體之溶液溶離進行。WO 97/03938 申請一種將活性銻物質及雜質吸附於酸性離子交換樹脂上之方法。再生係藉著於第一步驟中使用中性溶劑溶離雜質，之後使用酸性溶劑溶離活性銻物質而進行。依此方式回收之觸媒係適當地於再氫化之後再使用於醛化中。

所有用以回收銻之吸附方法的缺點皆係無法令人滿意地解決再度釋出活性物質的問題。熟習此項技術者皆明瞭針此項目的所提出之溶劑或溶劑混合物在醛化時並非惰性，而導致副反應。例如，酸性溶劑誘發該醛之高度放熱且難以控制之醇醛縮合。醇及胺與醛進行縮合反應，因此降低產物產率。因此，絕對需要在觸媒再循環之前先移除前述溶劑或溶劑混合物。此點使得回收概念在技術上極為複雜且昂貴。相反地，吸附於離子交換劑上，隨之灰化且冶金回收銻已達到部分工業重要性。此方法係簡易技術，但當然可加以改良：使用昂貴之鹼性離子交換劑作為消耗性材料，灰化後金屬氧化物之冶金加工使得程序步驟變得更為複雜。

亦已知一系列方法，其中銻係藉各錯合劑之溶液自反應器輸出物萃取出來，在再次釋出之後再循環至該醛化反應器。因此，在可質子化含氮配位體存在下以銻催化之醛化、使用酸水溶液萃取銻錯合物、脫質子化及使銻再循環至該程序係自 DE 196 03 201 得知。於 DE 4 230 871 中，該水溶液係直接再循環至該反應。於 EP 0 538 732 中，申

(9)

請一種於合成氣壓下使用磷水溶液自反應器所生成之輸出物萃取的方法。WO 97/03938 申請一種水溶性聚合物，諸如聚丙烯酸、順丁烯二酸共聚物及亞磷羧基甲基化聚乙烯胺、聚伸乙基亞胺及聚丙烯醯胺，作為錯合劑。EP 0 588 225 申請吡啶、喹啉、2,2'-聯吡啶、1,10-菲繞林、2,2'-聯喹啉、2,2',6',2''-聯三吡啶及樸啉（可為磺化及/或羧化形式），作為錯合劑。然而，水性萃取所需之錯合劑經常較昂貴，且難以獲得。此外，此等包括兩個附加步驟（萃取及觸媒釋出）需要增加工程支出。

此外，亦已知一種方法，其中據稱藉添加含有磷（III）之配位體防止在藉蒸餾處理反應器輸出物時產生銻沉澱物（DE 33 38 340，US 4,400,547）。醛化活性銻物質之再生或再釋出係藉著將磷（III）配位體氧化而進行。此種方法之缺點係為連續消耗安定劑。所形成之磷（V）化合物需連續取出，以防止累積於反應器系統中。不可避免地亦排出部分活性形式之銻。此種方法因此亦可同時於技術及經濟上達到改善。

WO 82/03856 申請一種於氧存在下蒸餾醛化反應器輸出物之方法。在氧存在下，在醛化方法中形成之一部分醛被氧化成對應之羧酸，與銻物質反應以形成可溶性羧酸銻。該羧酸老可再循環至該程序中。此方法之缺點係為所需產物之產率降低。

尚未公開之專利申請案 DE 102 40 253 描述一種於以元素週期表第 8 至 10 族金屬為主而藉磷配位體改質之觸

(10)

媒存在下進行之醛化，使用環狀碳酸酯作為溶劑。未描述週期表第 8 至 10 族金屬之未改質金屬錯合物的使用。

JP 10-226662 描述一種烯烴化合物之醛化方法，其中銻觸媒係與作為輔觸媒之磺化三苯膦的鈉鹽一起使用，即使用經改質之觸媒。該反應係於極性成份及羧酸存在下進行。該極性成份可為（例如）乙二醇碳酸酯。該極性成份可與該酸及該觸媒一起再循環至該醛化反應。然而，該程序可僅用於末端烯烴（相對活性）之醛化。若為內部烯烴，特別是內部高度分支鏈烯烴，則觸媒活性遠低於工業用途所需。

目前已知自利用未改質銻作為醛化觸媒之程序循環或回收銻之方法同時可自技術及經濟觀點進行改善。

是故，先前技術並不包括將難以使用未改質銻作為觸媒以進行醛化之烯烴醛化而在技術及經濟上皆令人滿意的的方法。因此本發明之目的係提出一種針對此層面有大幅改善之方法，尤其是可簡易地進行觸媒回收之方法，其大幅減少觸媒失活之情況，因此可防止觸媒大幅損失。

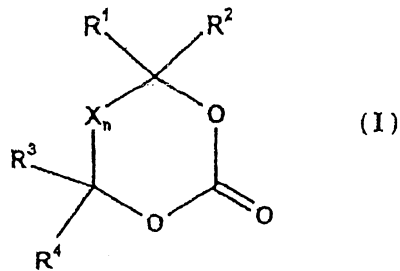
【發明內容】

現在意外發現在乙烯型不飽和化合物之醛化過程中，當藉由未改質銻催化之醛化係於作為溶劑之環狀碳酸酯存在下進行時，選擇性及活性會增高，反應混合物之加工變簡單，且觸媒安定性大幅增加。

本發明因此提出一種使用包含至少一種元素週期表第

(11)

8 至 10 族金屬之未改質觸媒使具有 3 至 24 個碳原子之乙烯型不飽和化合物進行催化性醛化的方法，其中該醛化係於至少一種具有通式 I 之環狀碳酸酯存在下進行



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係相同或相異，且各係為 H 或具有 1 至 27 個碳原子之經取代或未經取代的脂族、脂環族、芳族、脂族-脂環族、脂族-芳族或脂環族-芳族烴基，

n 係為 0 至 5，

X 係為具有 1 至 27 個碳原子之二價經取代或不經取代脂族、脂環族、芳族、脂族-脂環族或脂族-芳族烴基，

該碳酸酯之比例係為該反應混合物之至少 1 重量%。

本發明使用碳酸酯作為溶劑之應用使其可於未改質觸媒（尤其是銻觸媒）存在下進行醛化，且可再次使用未改質觸媒。

前述一般使用於以銻催化之醛化中的經改質配位體具有受限之熱安定性，通常將反應溫度限制於 120 至 130°C。難以醛化之乙烯型不飽和化合物（例如內部烯烴，尤其是內部高度分支鏈烯烴）之反應中，該經配位體改質之銻觸媒於受限於配位體熱安定性之反應溫度及由 1 至 270 巴

(12)

之習用反應壓力下顯示在工業上無法令人滿意之活性。

相反地，未改質銻於難以醛化之乙烯型不飽和化合物的反應中具有遠較為高之活性。然而，該低熱安定性係為缺點（N.S. Imyanitov, *Rhodium Express*, (1995), 10/11, 3-64）。難以醛化之乙烯型不飽和化合物的實例係為內部烯烴，尤其是內部高度分支鏈烯烴，其係為藉著將丙烯及正丁烯二聚化及寡聚化所製得之異構物混合物形式，例如三丙烯、四丙烯、二丁烯、三丁烯、四丁烯及五丁烯。

本發明方法尤其具有觸媒之長期安定性較習用溶劑中所使用之觸媒長的優點。此外，所用溶劑使得觸媒與反應混合物之分離變得簡單，因為該觸媒係存在於亦存有作為溶劑之環狀碳酸酯的相中，不論進行加工之方式如何皆然（藉蒸餾或經由相分離）。該混合物可直接以觸媒溶液形式送回醛化反應器。藉著相分離將反應器輸出物分成包含產物及未反應起始物質之級份及含觸媒之級份對於觸媒係遠較藉蒸餾加工溫和。不會在減壓下對觸媒產生熱應力，故避免形成惰性金屬觸媒物質及含有金屬之沉澱物。在藉蒸餾分離時，亦意外地大幅避免因為形成惰性金屬觸媒物質及含金屬之沉澱物而減活。

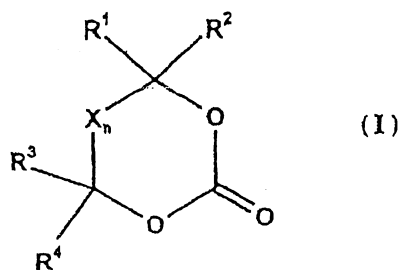
本發明方法可在最高達 220°C 之溫度下使用具有特別高活性之觸媒進行內部高度分支鏈烯烴的醛化。該醛化之轉化率及選擇性（尤其是內部高度分支鏈烯烴者）可因此增加。

下文以實施例描述本發明方法，但本發明不受限於此

(13)

等特定實施例。熟習此項技術者可推演其他變化形式，其亦為本發明標的且範圍係由本文描述及申請專利範圍所表示。

本發明使用包含至少一種元素週期表第 8 至 10 族金屬之未改質觸媒將具有 3 至 24 個碳原子之乙烯型不飽和化合物（尤其是烯烴）催化醛化的方法中，該醛化係於至少一種具有通式 I 之環狀碳酸酯存在下進行



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係相同或相異，且各係為 H 或具有 1 至 27 個碳原子之經取代或未經取代的脂族、脂環族、芳族、脂族-脂環族、脂族-芳族或脂環族-芳族烴基，

n 係為 0 至 5，

X 係為具有 1 至 27 個碳原子之二價經取代或不經取代脂族、脂環族、芳族、脂族-脂環族或脂族-芳族烴基，

該碳酸酯之比例係為該反應混合物之至少 1 重量%。

取代基 R^1 至 R^4 及 X 可相同或相異，且係經 O、N、NH、N-烷基或 N-二烷基所取代。此外，此等基團可具有官能基諸如鹵素（氟、氯、溴、碘）、-OH、-OR、-C(O

(14)

) 烷基、-CN 或 -C(O)O 烷基。此外，若此等基團係為至少三個遠離酯基之 O 原子，則其中之 C、CH 或 CH₂ 基團可由 O、N、NH、N-烷基或 N-二烷基所置換。該烷基仍可具有 1 至 27 個碳原子。

本發明方法中，較佳係使用乙二醇碳酸酯、丙二醇碳酸酯、丁二醇碳酸酯或其混合物，例如乙二醇碳酸酯與丙二醇碳酸酯之混合物（重量比=50:50）作為環狀碳酸酯。

本發明方法中，環狀碳酸酯之比例係為反應混合物之 1 至 98 重量%，以 5 至 70 重量%為佳，而 5 至 50 重量%特佳。

可在該環狀碳酸酯之外，另外使用其他溶劑。特別方法變化形式中，本發明之醛化反應因此係於至少一種非極性溶劑（與環狀碳酸酯 I 不相溶混）存在下進行。具有通式 I 之碳酸酯係具有超過 30 之介電常數。與環狀碳酸酯 I 不相溶混且使用於本發明方法中之非極性溶劑係具有低於 20 之介電常數，以 1.1 至 10 為佳，尤其是 1.1 至 5。使用附加（尤其是非極性）溶劑使其可（例如）產生呈單一相或呈兩相之反應混合物，尤其是反應器之輸出物。依此方式可簡化處理反應器輸出物所使用之加工處理。該醛化之反應產物可使用與環狀碳酸酯 I 不相溶混之非極性溶劑萃取，此情況下，該溶劑或可於反應期間存在於該反應混合物中，或僅在完成反應之後添加。

可能之非極性溶劑係為具有 10 至 50 個碳原子之經取代或不經取代烴類，例如醛化反應之高沸點副產物、

(15)

Texanol 或丙烯或丁烯進行四聚化或高聚化且經後續氫化所得之異構物混合物，即四丁烷、五丁烷、四丙烷及/或五丙烷。亦可使用具有 3 至 24 個碳原子之烯烴，尤其是用於醛化之烯烴，來作為非極性溶劑，藉著進行醛化反應至不完全轉化（例如僅至 95%轉化率，以 90%為佳，尤其是 80%）且/或在醛化反應期間及/或之後添加其他烯烴於反應混合物。

本發明方法中，非極性溶劑之比例係為反應混合物之 0 至 90 重量%，以 5 至 50 重量%為佳，尤其是 5 至 30 重量%。

為避免副產物，非極性溶劑在醛化反應條件下需大體呈惰性，除非其係所使用之乙烯型不飽和化合物。

本發明方法中，反應混合物在醛化反應器中於整體轉化過程內可為單一相或為兩相。然而，進料混合物在反應過程中，亦可在低轉化率時先由兩相構成，而在高轉化率下則變成單一相。單相進料混合物可在本發明方法過程中變成雙相產物混合物。此外，該相性質與溫度關係密切。例如，在反應溫度下為單一相之反應混合物可在冷卻時分成兩相。在反應溫度下為兩相之反應混合物亦可在冷卻時變均勻。

本發明方法可使用元素週期表第 8 至 10 族之各種催化活性金屬進行，但以使用銦進行為佳。就本發明而言，包含元素週期表第 8 至 10 族金屬之未改質觸媒係為不包含改質配位體的觸媒。就本專利申請案而言，改質配位體

(16)

係為含有一或多個元素週期表第 8 至 15 族予體原子的化合物。然而，改質配位體不包括羰基、氫基、烷氧基、烷基、芳基、烯丙基、醯基或烯配位體，亦不包括用於觸媒形成之金屬鹽的抗衡離子，例如鹵基諸如氟、氯、溴或碘、乙醯基丙酮酸根、羧酸根諸如乙酸根、2-乙基己酸根、己酸根、辛酸根或壬酸根。特佳之未改質觸媒係為

$\text{HRh}(\text{CO})_3$ 。

醛化反應所使用之活性觸媒錯合物係自金屬之鹽或化合物（觸媒前驅物）及合成氣體形成。此者較佳係於醛化過程中於原位發生。習用觸媒前驅物係為 $\text{Rh}(\text{I})$ 、 $\text{Rh}(\text{II})$ 及 $\text{Rh}(\text{III})$ 鹽，例如乙酸鹽、辛酸鹽、壬酸鹽、乙醯基丙酮酸鹽、或鹵化物，及羰基銻。金屬於該反應混合物中之濃度以 1 ppm 至 1000 ppm 範圍內為佳，5 ppm 至 300 ppm 範圍內較佳。

本發明方法中醛化用之起始物質係為含有乙烯型不飽和 C-C 雙鍵之化合物，尤其是烯烴或烯烴混合物，尤其是具有 3 至 24 個（以 4 至 16 個為佳，尤其是 4 至 12 個）碳原子且具有末端或內部 C-C 雙鍵之單烯烴，例如 1-或 2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-、2-或 3-己烯、丙烯之二聚化所得之 C_6 -烯烴混合物（二丙烯）、庚烯、2-或 3-甲基-1-己烯、辛烯、2-甲基庚烯、3-甲基庚烯、5-甲基-2-庚烯、6-甲基-2-庚烯、2-乙基-1-己烯、正丁烯之二聚化所製得的異構 C_8 -烯烴混合物、異丁烯之二聚化所製得之 C_8 -烯烴混合物（二異丁烯）

(17)

、壬烯、2-或3-甲基辛烯、丙烯之三聚化所製得的 C₉-烯烴混合物（三丙烯）、癸烯、2-乙基-1-辛烯、十二碳烯、丙烯之四聚化或丁烯之三聚化所製得的 C₁₂-烯烴混合物（四丙烯或三丁烯）、十四碳烯、十六碳烯、丁烯之四聚化所製得的 C₁₆-烯烴混合物（四丁烯）及藉著具有不同數目之碳原子（以2至4個為佳）之烯烴藉共寡聚所製備之烯烴混合物，若適當，則在藉蒸餾分成具有相同或類似鏈長的餾份之後。亦可使用藉 Fischer-Tropsch 合成製得之烯烴或烯烴混合物及藉著可經由置換反應製得之乙烯或烯烴的寡聚化製得之烯烴。較佳起始物質係為 C₄-、C₆-、C₈-、C₉-、C₁₂-或 C₁₆-烯烴混合物。此外，本發明方法可使用於聚合乙烯型不飽和化合物之醛化，諸如聚異丁烯或1,3-丁二烯共聚物或異丁烯共聚物。聚合烯烴之分子量的影響極小，其先決條件為該烯烴充分可溶於該醛化介質中。該聚合烯烴之分子量以低於10 000克/莫耳為佳，尤其是低於5 000克/莫耳。

該合成氣體中一氧化碳對氫之體積比通常係由2:1至1:2，尤其是1:1。該合成氣體以使用過量為佳，例如高達化學計量之三倍的量。

該醛化通常係於1至350巴之壓力下進行，以15至270巴壓力為佳。所用壓力係視進料烯烴之結構、所用觸媒及所需效果而定。因此，例如， α -烯烴可於低於100巴之壓力下於銻觸媒存在下在高空間-時間產率下轉化成對應之醛。相反地，若為具有內部雙鍵之烯烴，尤其是分

(18)

支鏈烯烴，以較高壓力為佳。

本發明方法中之反應溫度以 20 至 220°C 為佳，100°C 至 200°C 更佳，150°C 至 190°C 特佳，尤其是 160 至 180°C。高於 150°C 之反應溫度特別可改善末端對內部雙鍵之比例，因為在高溫下，因為加速異構之結果，較多末端雙鍵變成有效，而較佳末端位置之醛化增多。

本發明方法可分批或連續地進行。然而，以連續操作為佳。適當之反應器包括實質上所有熟習此項技術者已知之氣體-液體反應器，例如噴射攪動容器或泡罩塔或管式反應器（具有或不具有再循環）。以階式泡罩塔及配置有靜態混合元件之管式反應器。

本發明方法所得之反應器輸出係包含可能未反應之乙烯型不飽和化合物（烯烴）、反應產物、反應副產物、至少一種環狀碳酸酯、可能非極性溶劑及觸媒。視作為起始物質之烯烴化合物的類型及質量分率、所含任何非極性溶劑之種類及質量分率及環狀碳酸酯之種類及質量分率而定，反應器輸出可為單一相或為雙相。如前文所述，可藉著適當地添加環狀碳酸酯或非極性溶劑，而達到或防止相分離。

本發明方法中之反應器輸出物加工處理可分兩變化形式進行，視反應器輸出物之相性質而定。若為雙相反應器輸出物，則以經由相分離進行加工處理為佳，此稱為變化形式 A，若為單相反應器輸出物，則以藉蒸餾進行加工處理為佳，此稱為變化形式 B。

(19)

合成氣體以在醛化之後，在根據變化形式 A 或 B 進一步加工處理反應器輸出物之前，藉減壓移除合成氣體之主要部分為佳。

變化形式 A

此方法變化形式中，來自醛化反應之雙相反應器輸出以藉相分離來分離成主要包含觸媒及環狀碳酸酯之級份及主要包含醛化產物及未反應烯烴或乙烯型不飽和化合物之級份為佳。

此方法變化形式可採用於使用選擇性其他非極性溶劑時。該非極性溶劑可與起始烯烴相同，使得醛化反應未進行至完全轉化（例如僅達 95%；以 90% 為佳，80% 特佳）且 / 或可在醛化反應過程中及 / 或之後添加其他烯烴於該反應混合物。

本發明方法之變化形式 A 係由圖 1 說明，但方法不限於此實施例：合成氣體（1）、烯烴（2）及溶解於環狀碳酸酯或多種環狀碳酸酯之混合物中的醛化觸媒（3）於醛化反應器（4）中反應。該反應器輸出（5）可視情況於減壓容器（6）中除去過量合成氣體（7）。此方式所得之液流（8）以於分離裝置（9）中分離產生重質相（10），其包含主要部分之環狀碳酸酯及觸媒，與高沸點副產物，及輕質相（11），其包含醛化產物、未反應之烯烴及（若有使用）非極性溶劑。相分離可於 0°C 至 130°C 之溫度下進行，以 10°C 至 60°C 為佳。相分離可於（例如）沉降容

(20)

器中進行。分離裝置（9）中之相分離以於 1 至 350 巴壓力（以 15 至 270 巴為佳）壓力下於合成氣體下進行為佳，但於與醛化反應器（4）中所使用相同之壓力下進行尤佳。該分離裝置（9）可視情況藉熱交換器進行，以冷卻產液流（5）（未出示於圖 1）。在選擇性分離階段（12）中，可自液流（11）取出觸媒殘留物。液流（11）或（13）隨之通至分離階段（14）。此情況下，分離反應產物（醛及醇）及未反應烯烴（15），且送至進一步加工或氫化步驟。已自液流（15）分離之烯烴可送回相同反應器或送至選擇性進一步反應階段。亦分離之級份（16）係包含（例如）殘留環狀碳酸酯、反應產物、任何所添加之其他非極性溶劑及高沸點副產物。級份（16）可丟棄或再循環回至醛化反應器（4）。丟棄不需要之副產物的加工較佳係在再循環之前進行。該分離裝置（9）中之觸媒分離可以萃取進行，至少部分級份（16）及/或至少部分新鮮烯烴（2）係直接進料至液流（8）內。該萃取以連續進行為佳，且可為單階萃取或以多階方法形式逆流、順流或交流地操作。含有觸媒之卸料流，例如來自液流（10）或來自分離階段（12），可藉已知方法加工處理，以回收可再使用之形式的觸媒金屬。

變化形式 B

此方法變化形式中，該醛化反應之均勻反應器輸出係藉蒸餾分離成主要包含醛化產物及可能未反應烯烴或乙烯

(21)

型不飽和化合物之相對低沸點餾份，及主要包含環狀碳酸酯及觸媒之高沸點餾份。

本發明方法變化形式 B 係說明於圖 2，該方法不限於此實施例：合成氣體（1）、烯烴（2）及溶解於環狀碳酸酯或多種環狀碳酸酯混合物中之醛化觸媒（3）係於醛化反應器（4）中進行反應。反應器輸出可視情況於減壓容器（6）中除去過量合成氣體（7）。此方式所得之液流（8）以於分離裝置（9）中分離產生包含主要部分之環狀碳酸酯及觸媒之高沸點相（10），及包含醛化產物、未反應之烯烴及（若有使用）非極性溶劑之低沸點相（11）。含有觸媒之餾份（10）再循環至醛化反應器。此可視情況藉加工步驟處理，其中卸除高沸點副產物及/或觸媒降解產物（未出示於圖 2 中）。餾分（11）可視情況於分離步驟（12）中去除觸媒殘留物。液流 13 隨之送至蒸餾階段（14）。此情況下，醛化產物（醛類及醇類）（16）係藉蒸餾自未反應烯烴（15）分離。含有觸媒之卸料流（例如液流（10）或來自分離階段（12））可藉熟習此項技術者已知之方法（例如自 WO 02/20451 或 US 5,208,194 得知）加工回收可再使用形式之觸媒金屬。該醛化產物隨之進一步加工。

未反應之烯烴（15）可送回相同醛化反應器或送入選擇性第二反應階段。當該程序係工業化地進行時，該分離裝置可具有各種不同之設計。該分離以藉由降膜蒸發自、短程蒸發器或薄膜蒸發器或此等裝置之組合來進行為佳。

(22)

該種組合之優點係為（例如）仍溶解之合成氣體及主要部分之產物及未反應起始物質可在第一步驟中自含有觸媒之烷二醇碳酸酯溶液分離（例如降膜蒸發器或急驟蒸發器），而殘留烷二醇碳酸酯之移除及產物與未反應起始物質之分離則可於第二步驟中進行（例如組合兩塔）。

本發明方法之兩變化形式 A 及 B 中，已去除觸媒、過量合成氣體及主要部分溶劑（即環狀碳酸酯或其多種之混合物）的反應器輸出物較佳係進一步分離成醛類（醇類）、烯烴、溶劑及副產物。如前文所示，此可藉（例如）蒸餾達成。已自反應輸出物或與醛化產物分離之烯烴及/或溶劑（烷二醇碳酸酯及/或非極性溶劑）可再循環至該醛化反應。

前述本發明方法變化形式係包括分離反應器輸出物及選擇性醛化產物；此可藉（例如）蒸餾進行。然而，亦可使用其他分離方法，例如描述於（尤其是）WO 01/68247、EP 0 922 691、WO 99/38832、US 5 648 554 及 US 5 138 101 中之萃取，或描述於（尤其是）DE 1953641、GB 1312076、NL 8700881、DE 3842819、WO 9419104、DE 19632600 及 EP 1103303 中之滲透。當該分離係工業化地進行時，可採用各種方法。該分離以藉降膜蒸發器、短程蒸發器或薄膜蒸發器或此等裝置之組合進行為佳。萃取分離以連續地進行為佳。可設計為單階方法或以多階方法形式逆流或交流地操作。

在所有方法變化形式中，包含觸媒之級份皆以再循環

(23)

至醛化反應為佳。此點當然與溶解有觸媒之級份的組成無關。

當該標的產物並非醛本身，而是自其衍生之醇時，已除去合成氣體及觸媒且可能除去溶劑之反應產物混合物可在烯烴分離之前或之後進行氫化，之後藉蒸餾加工處理產生純醇。

本發明方法可分單階或多階進行。此情況下，第一醛化反應之後可接著第二醛化階段，亦在較激烈反應條件（例如高溫及/或高壓）下將難以醛化之內部烯烴（尤其是內部高度分支鏈烯烴）轉化成所需之醛。然而，較佳情況係先使用未反應烯烴及醛化產物（醛及醇），未反應烯烴再循環至相同醛化階段或送至第二醛化階段或甚至更後段之醛化階段。此情況下，該第二醛化階段可使用完全不同觸媒系統（即不同觸媒金屬或經配位體改質之觸媒金屬）進行。亦可（較佳係）於此階段中添加較高濃度觸媒於未反應烯烴，以使相對難以醛化成所需產物之烯烴轉化。在所有情況下，皆需將前述量之環狀碳酸酯添加於更段之醛化階段。

本發明方法中，所使用之乙烯型不飽和化合物亦可包括自第一醛化反應之反應器輸出物所得而為未反應乙烯型不飽和化合物形式的化合物。此情況下，可使用整體反應產物混合物或僅使用其一部分，尤其是包含大部分來自第一階段之未反應烯烴化合物的部分。此方法變化形式中較佳的是第一醛化反應係於經配位體改質之觸媒存在下進行

(24)

【實施方式】

以下實施例僅用以說明本發明，而不限制由說明及申請專利範圍所定義的範圍。

實施例 1 (變化形式 A)

560 克丙二醇碳酸酯、560 克三-正丁烯及 0.0888 克或 0.0225 克壬酸銻 (II) (對應於以反應器內容物質量計為 5 ppm 或 20 ppm 之銻濃度) 放置於氮氛圍下於 2 公升攪動壓熱器中。該壓熱器隨之後合成氣體 (CO/H₂ 1:1 莫耳) 加壓，加熱至所需之反應溫度。加熱期間偵測反應器溫度。反應溫度係為 130°C 至 180°C。反應壓力係為 260 巴。反應期間，於壓力控制下導入其他合成氣體。5 小時之後，停止實驗，反應器冷卻至環境溫度。反應器輸出物始終由兩相構成，且不含銻沉澱物。

相分離容器中所分離之較輕烴相的組成係藉氣體層析偵測。氣體層析之結果及反應條件 (諸如溫度及銻濃度) 係列示於表 1。

(25)

表 1 :

三-正丁烯於 260 巴及各種溫度下醛化 5 小時。所記錄之比例（以質量%計）與較輕烴相有關，該相已移除任何所含羧酸酯及觸媒。實驗 6 中，再次使用使實驗 5 之反應器輸出物進行加工處理所得的觸媒溶液。

| 編號 | T/°C | c(Rh)/ ppm | C13-醛 /% | C13-醇 /% | C12- HC/% | 高沸物 /% |
|----|------|---------------|-------------|-------------|--------------|-----------|
| 1 | 130 | 5 | 27 | 1 | 72 | 0 |
| 2 | 130 | 20 | 55 | 4 | 40 | 1 |
| 3 | 150 | 20 | 68 | 14 | 17 | 1 |
| 4 | 180 | 5 | 48 | 33 | 14 | 5 |
| 5 | 180 | 20 | 59 | 32 | 8 | 1 |
| 6 | 180 | 20 | 61 | 30 | 8 | 1 |

實施例 2（變化形式 B）

二-正丁烯（560 克）依實施例 1 之方式進行醛化。實驗 7 至 13 之反應器輸出物始終係由單一相構成，且不含（銻）沉澱物。與實施例 1 相反地，反應器輸出物係在不加處理之情況下藉氣體層析分析。氣體層析之結果及反應條件（諸如溫度、壓力及銻濃度）係列於表 2 中。

(26)

表 2 :

二-正丁烯於各種不同壓力、鉍濃度及溫度下之醛化。所記錄之比例（以質量%計）係反應器輸出物之組成，該輸出物已移除所含之碳酸酯及觸媒。

| 編號 | T/°C | p/巴 | c(Rh)/p pm | C8- HC/% | C9-醛 /% | C9-醇 /% |
|----|------|-----|---------------|-------------|------------|------------|
| 7 | 150 | 50 | 40 | 67.5 | 30.4 | 2.1 |
| 8 | 150 | 250 | 40 | 3.1 | 87.6 | 3.3 |
| 9 | 170 | 150 | 5 | 26.3 | 66.6 | 27.1 |
| 10 | 170 | 250 | 5 | 4.5 | 78.1 | 17.4 |
| 11 | 170 | 250 | 40 | 4.0 | 20.5 | 75.5 |
| 12 | 180 | 50 | 40 | 66.8 | 17.5 | 15.7 |
| 13 | 180 | 150 | 40 | 9.9 | 23.3 | 66.8 |

實施例 3 (習用方法)

二-正丁烯如實施例 2 般進行醛化，不同處係使用五丁烷取代丙二醇碳酸酯作為溶劑。實驗 14 之反應器輸出物出示大量黑色（鉍）沉澱物。該醛及未反應烯烴隨之於薄膜蒸發器中自含有觸媒之溶液分離出來，該觸媒溶液使用於另一醛化中（實驗 15）。氣體層析之結果及反應條件（諸如溫度、壓力及鉍濃度）係列於表 2 中。

(27)

表 3 :

二-正丁烯於 150°C 及 250 巴下於五丁烷中醛化。所記錄之比例（以質量%計）係為反應器輸出物之組成，該輸出物已移除所含之五丁烷、副產物及觸媒。實驗 15 中，再次使用實驗 14 中藉蒸餾加工處理所得的觸媒溶液。

| 編號 | T/°C | p/巴 | c(Rh)/p pm | C8- HC/% | C9-醛 /% | C9-醇 /% |
|----|------|-----|---------------|-------------|------------|------------|
| 14 | 150 | 250 | 40 | 75.4 | 23.4 | 1.2 |
| 15 | 150 | 250 | 未知 | 91.5 | 7.8 | 0.7 |

實驗 1 至 13 中完全未出現銻沉澱物係表示作為溶劑之烷二醇碳酸酯對於銻化合物具有特別之安定化效果。相反地，在對照實驗中使用烷作為溶劑時，有相當量之銻沉澱，且當觸媒再循環時，發現活性大幅降低（實驗 14 及 15）。實驗 16 中，來自實驗 5 之觸媒相係使用於新的醛化中。在實驗準確度的範圍內，烯烴轉化率保持定值。

實驗證明本發明方法針對所需之醛類提供遠較為高之化學選擇性，此外，可使觸媒在技術上簡易地再循環，而不會明顯失活。

【圖式簡單說明】

圖 1 係說明本發明方法變化形式 A，而圖 2 係說明本發明方法變化形式 B。

(28)

【主要元件對照表】

- 1 合成氣體
- 2 烯烴
- 3 溶解於環狀碳酸酯或多種環狀碳酸酯之混合物中的
醛化觸媒
- 4 醛化反應器
- 5 反應器輸出
- 6 減壓容器
- 7 過量合成氣體
- 8 液流
- 9 分離裝置
- 10 重質相
- 11 輕質相
- 12 分離階段
- 13 液流
- 14 分離階段
- 15 液流
- 16 分離之級份

伍、中文發明摘要

發明之名稱：於環狀碳酸酯存在下，藉由使乙烯型不飽和化合物受週期表第 8 至 10 族金屬之未改質錯合物催化性醛化作用來製備醛類的方法

本發明有關一種於環狀碳酸酯存在下，藉由元素週期表第 8 至 10 族金屬催化進行醛化以製備醛類之方法。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

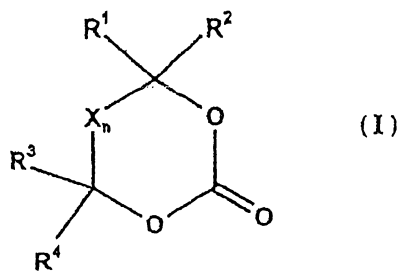
Process for preparing aldehydes by hydroformylation of olefinically unsaturated compounds, catalyzed by unmodified complexes of metals of groups 8 to 10 of the PTE in the presence of cyclic carbonic esters

The present invention relates to a process for preparing aldehydes by hydroformylation catalyzed by metals of groups 8 to 10 of the Periodic Table of the Elements in the presence of cyclic carbonic esters.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種使用包含至少一種元素週期表第 8 至 10 族金屬之未改質觸媒使具有 3 至 24 個碳原子之乙烯型不飽和化合物進行催化性醛化的方法，其中該醛化係於具有通式 I 之環狀碳酸酯存在下進行



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係相同或相異，且各係為 H 或具有 1 至 27 個碳原子之經取代或未經取代的脂族、脂環族、芳族、脂族-脂環族、脂族-芳族或脂環族-芳族烴基，

n 係為 0 至 5，

X 係為具有 1 至 27 個碳原子之二價經取代或未經取代脂族、脂環族、芳族、脂族-脂環族或脂族-芳族烴基，

該碳酸酯之比例係為該反應混合物之至少 1 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 X 係經選自 O、N、NH、N-烷基及 N-二烷基、氟、氫、溴、碘、-OH、-OR、-CN、-C(O) 烷基或 -C(O) O-烷基之相同或相異取代基所取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該醛化係於以

(2)

反應混合物計係由 5 至 50 重量%之溶劑存在下進行，該溶劑相較於該環狀碳酸酯 I 係非極性，且與環狀碳酸酯 I 不相溶混。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中來自醛化之反應產物係使用與該環狀碳酸酯 I 不相溶混之非極性溶劑萃取。

5.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中使用具有 1 至 50 個碳原子之經取代或不經取代烴類或具有 3 至 24 個碳原子之烯烴作為非極性溶劑。

6.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該醛化係於作為觸媒之 $\text{HRh}(\text{CO})_3$ 存在下進行。

7.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中來自醛化反應之反應產物混合物係分離成主要包含觸媒及該環狀碳酸酯之級份及主要包含醛化產物之級份。

8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該包含觸媒之級份係再循環至該醛化反應。

9.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中所使用之環狀碳酸酯係為乙二醇碳酸酯、丙二醇碳酸酯或丁二醇碳酸酯或其混合物。

10.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該未反應乙烯型不飽和化合物係自反應器輸出物或與醛化產物分離，且送回相同醛化反應，或送至第二醛化反應。

11.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其

(3)

中所使用之乙烯型不飽和化合物係為得自第一醛化反應之反應器輸出物而為未反應乙烯型化合物形式的化合物。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中所使用之乙烯型不飽和化合物係為得自在經配位體改質之觸媒存在下進行之第一醛化反應的反應器輸出物，而為未反應乙烯型不飽和化合物形式的化合物。

圖 1

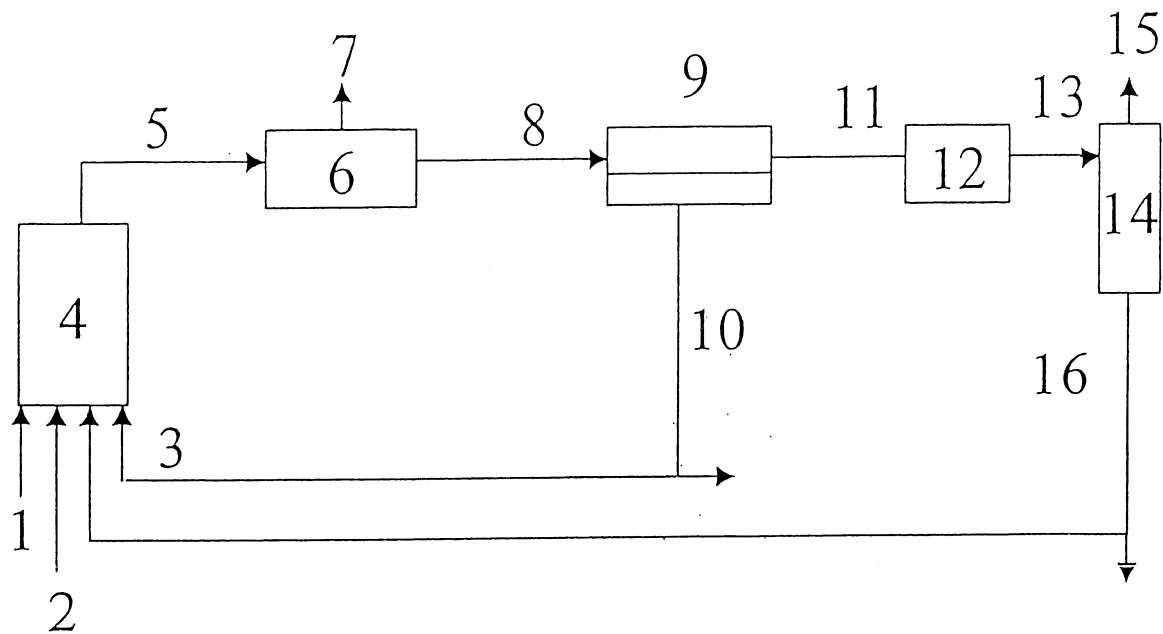
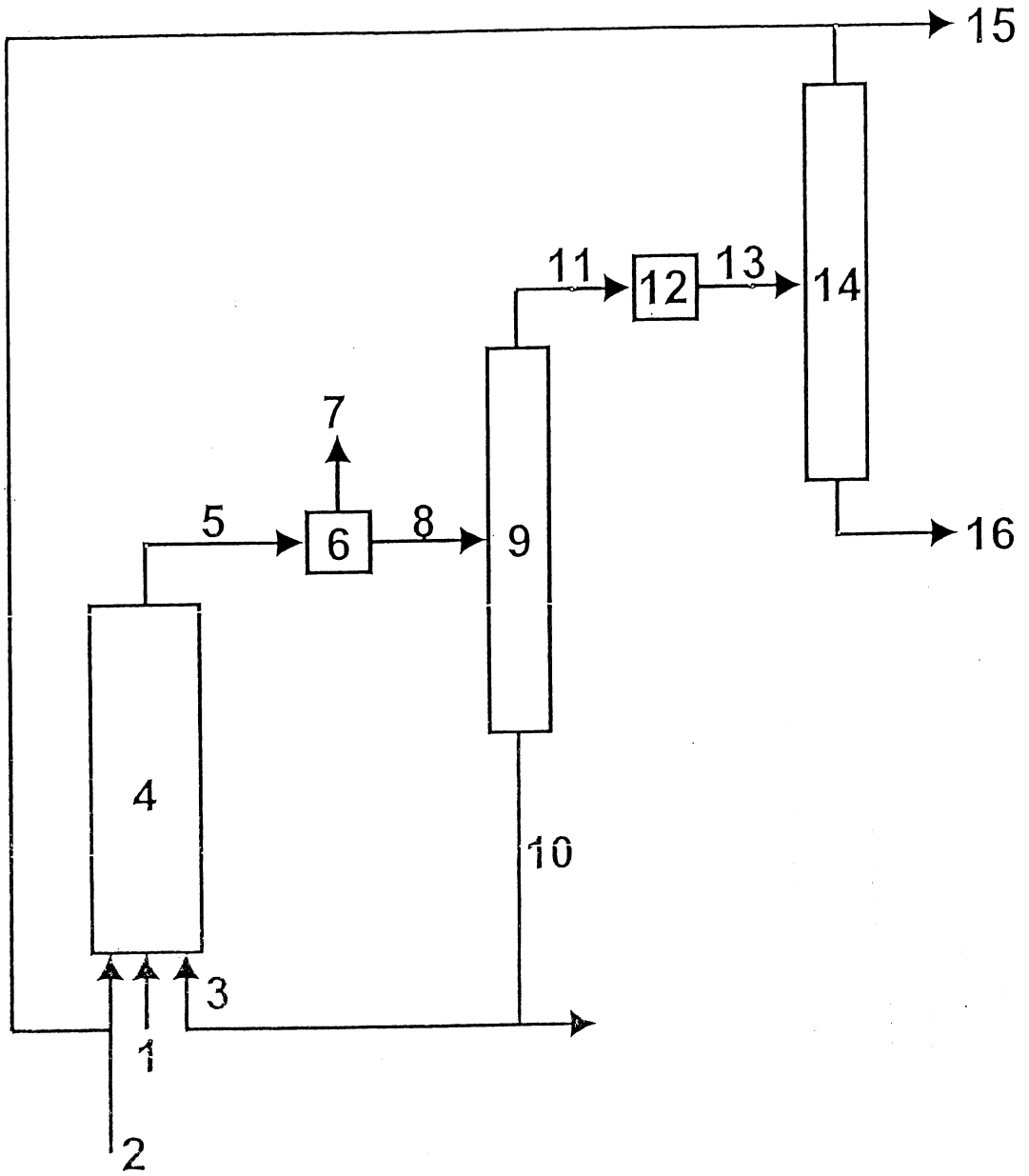


圖2

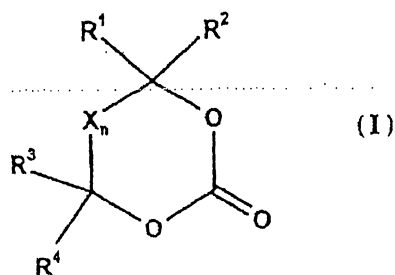


柒、(一)、本案指定之代表圖為：第 1 圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 合成氣體
- 2 烯烴
- 3 溶解於環狀碳酸酯或多種環狀碳酸酯之混合物中的
醛化觸媒
- 4 醛化反應器
- 5 反應器輸出
- 6 減壓容器
- 7 過量合成氣體
- 8 液流
- 9 分離裝置
- 10 重質相
- 11 輕質相
- 12 分離階段
- 13 液流
- 14 分離階段
- 15 液流
- 16 分離之級份

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



發明專利說明書

(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：92123454

※申請日期：92年08月26日

※IPC分類：

壹、發明名稱：

(中) 於環狀碳酸酯存在下，藉由使乙烯型不飽和化合物受週期表第8至10族金屬之未改質錯合物催化性醛化作用來製備醛類的方法(外) Process for preparing aldehydes by hydroformylation of olefinically unsaturated compounds, catalyzed by unmodified complexes of metals of groups 8 to 10 of the PTE in the presence of cyclic carbonic esters

貳、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

參、發明人：(共6人)

1. 姓名：(中) 奧立佛 莫勒
 (英) MOLLER, OLIVER
 地址：(中) 德國雷克林豪森海因里希伊麥格街一號
 (英) Heinrich-Imig-Strasse 1, 45665 Recklinghausen, Germany

2. 姓名：(中) 迪特爾 赫斯
 (英) HESS, DIETER
 地址：(中) 德國馬爾保羅施奈德街十六號
 (英) Paul-Schneider-Strasse 16, 45770 Marl, Germany

3. 姓名：(中) 克勞斯 迪瑟 維澤
 (英) WIESE, KLAUS-DIETHER
 地址：(中) 德國哈爾頓區紡織街八號

93.4.19

發明專利說明書

(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：92123454

※申請日期：92年08月26日

※IPC分類：

壹、發明名稱：

(中) 於環狀碳酸酯存在下，藉由使乙烯型不飽和化合物受週期表第8至10族金屬之未改質錯合物催化性醛化作用來製備醛類的方法

(外) Process for preparing aldehydes by hydroformylation of olefinically unsaturated compounds, catalyzed by unmodified complexes of metals of groups 8 to 10 of the PTE in the presence of cyclic carbonic esters

貳、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

參、發明人：(共6人)

1. 姓名：(中) 奧立佛 莫勒

(英) MOLLER, OLIVER

地址：(中) 德國雷克林豪森海因里希伊麥格街一號

(英) Heinrich-Imig-Strasse 1, 45665 Recklinghausen, Germany

2. 姓名：(中) 迪特爾 赫斯

(英) HESS, DIETER

地址：(中) 德國馬爾保羅施奈德街十六號

(英) Paul-Schneider-Strasse 16, 45770 Marl, Germany

3. 姓名：(中) 克勞斯 迪瑟 維澤

(英) WIESE, KLAUS-DIETHER

地址：(中) 德國哈爾頓區紡織街八號

(英) Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern am See, Germany

4. 姓名：(中) 德克 佛瑞達格
 (英) FRIDAG, DIRK
 地址：(中) 德國哈爾頓區奧古斯塔街十二號
 (英) Augustusstrasse 12, D-47721 Haltern am See, Germany

5. 姓名：(中) 科尼利亞 伯格曼
 (英) BORGMANN, CORNELIA
 地址：(中) 德國雷克豪森瑞森斯泰因街八號
 (英) Reitzensteinstrasse 8, 45657 Recklinghausen, Germany

6. 姓名：(中) 艾佛瑞德 凱茲克
 (英) KAIZIK, ALFRED
 地址：(中) 德國馬爾甘多佛街三十號
 (英) Gendorfer Strasse 30, D-45772 Marl, Germany

肆、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 ; 2002/08/31 ; 102 40 253.1 有主張優先權

2. 德國 ; 2003/06/18 ; 103 27 435.9 有主張優先權

(英) Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern am See, Germany

4. 姓名：(中) 德克 佛瑞達格

(英) FRIDAG, DIRK

地址：(中) 德國哈爾頓區奧古斯塔街十二號

(英) Augustusstrasse 12, D-45721 Haltern am See, Germany

5. 姓名：(中) 科尼利亞 伯格曼

(英) BORGMANN, CORNELIA

地址：(中) 德國雷克豪森瑞森斯泰因街八號

(英) Reitzensteinstrasse 8, 45657 Recklinghausen, Germany

6. 姓名：(中) 艾佛瑞德 凱茲克

(英) KAIZIK, ALFRED

地址：(中) 德國馬爾甘多佛街三十號

(英) Gendorfer Strasse 30, D-45772 Marl, Germany

肆、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 ; 2002/08/31 ; 102 40 253.1 有主張優先權

2. 德國 ; 2003/06/18 ; 103 27 435.9 有主張優先權

(英) Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern am See, Germany

4. 姓名：(中) 德克 佛瑞達格

(英) FRIDAG, DIRK

地址：(中) 德國哈爾頓區奧古斯塔街十二號

(英) Augustusstrasse 12, D-47721 Haltern am See, Germany

5. 姓名：(中) 科尼利亞 伯格曼

(英) BORGMANN, CORNELIA

地址：(中) 德國雷克豪森瑞森斯泰因街八號

(英) Reitzensteinstrasse 8, 45657 Recklinghausen, Germany

6. 姓名：(中) 艾佛瑞德 凱茲克

(英) KAIZIK, ALFRED

地址：(中) 德國馬爾甘多佛街三十號

(英) Gendorfer Strasse 30, D-45772 Marl, Germany

肆、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 ; 2002/08/31 ; 102 40 253.1 有主張優先權

2. 德國 ; 2003/06/18 ; 103 27 435.9 有主張優先權

(英) Tuchmacherweg 8, 45721 Haltern am See, Germany

4. 姓名：(中) 德克 佛瑞達格

(英) FRIDAG, DIRK

地址：(中) 德國哈爾頓區奧古斯塔街十二號

(英) Augustusstrasse 12, D-45721 Haltern am See, Germany

5. 姓名：(中) 科尼利亞 伯格曼

(英) BORGMANN, CORNELIA

地址：(中) 德國雷克豪森瑞森斯泰因街八號

(英) Reitzensteinstrasse 8, 45657 Recklinghausen, Germany

6. 姓名：(中) 艾佛瑞德 凱茲克

(英) KAIZIK, ALFRED

地址：(中) 德國馬爾甘多佛街三十號

(英) Gendorfer Strasse 30, D-45772 Marl, Germany

肆、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 ; 2002/08/31 ; 102 40 253.1 有主張優先權

2. 德國 ; 2003/06/18 ; 103 27 435.9 有主張優先權