

發明專利說明書

民國 103 年 4 月 14 修正

(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：097148782

※申請日期：097 年 12 月 15 日

※IPC 分類：

C07C 27/20, 29/141, 29/16
31/125, 44/50 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 將高碳烯烴或烯烴混合物氫甲醯化之多階段連續方法

(英) Multistage continuous process for the hydroformylation of higher olefins or olefin mixtures

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 歐比特 葛哈 2. 紐吉包爾 渥夫剛

(英) 1. OLBRICHT, GERHARD 2. NEUGEBAUER, WOLFGANG

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 路肯 漢斯吉爾德

(英) LUEKEN, HANS-GERD

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 德里斯 史特芬

(英) DREES, STEFAN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 凱茲克 艾佛瑞德

(英) KAIZIK, ALFRED

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 柏希肯 威爾佛萊德
(英) BUESCHKEN, WILFRIED
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 ; 2007/12/20 ; 102007061648.3 ☒ 有主張優先權

103年1月15日修(更)正替換頁

五、中文發明摘要

發明之名稱：將高碳烯烴或烯烴混合物氫甲醯化之多階段連續方法

本發明有關一種連續製備具有至少 6 個碳原子之醛及 / 或醇的方法，其係藉由具有至少 5 個碳原子之烯烴或烯烴混合物於未經修飾鈷錯合物存在下的多階段氫甲醯化來進行，其中至少兩個反應器係在 100 至 220℃ 溫度範圍內之不同溫度下及 100 至 400 bar 壓力下操作，其特徵為

a) 一反應器係在高於 160℃ 之溫度下藉單鍋方法操作，同時進行觸媒形成、觸媒萃取及氫甲醯化，且隨鈷鹽水溶液饋入反應器內之水量大於隨液體反應混合物及氣相一起自反應器排出之水量，自反應器排出一部分底部水相，以使底部水相之水平保持定值，

b) 且將所取出之水相中的羰基鈷或其一部分導入在較低溫度下操作之反應器內。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**MULTISTAGE CONTINUOUS PROCESS
FOR THE HYDROFORMYLATION OF
HIGHER OLEFINS OR OLEFIN MIXTURES**

The invention relates to a process for the continuous preparation of aldehydes and/or alcohols having at least 6 carbon atoms by multistage hydroformylation of olefins or olefin mixtures having at least 5 carbon atoms in the presence of unmodified cobalt complexes, in which at least two reactors are operated at different temperatures in the temperature range from 100 to 220°C and pressures of from 100 to 400 bar, which is characterized in that

a) one reactor is operated at temperatures above 160°C by the one-pot process with simultaneous catalyst formation, catalyst extraction and hydroformylation and the amount of water fed into the reactor with the aqueous cobalt salt solution is greater than that discharged from the reactor with the liquid reaction mixture and the gas phase together, with part of the aqueous bottom phase being discharged from the reactor to keep the level of the aqueous bottom phase constant,

b) and the cobalt carbonyls in the aqueous phase taken off or part thereof are introduced into the reactor which is operated at a lower temperature.

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：起始烯烴，2：合成氣體，3：萃取器，4：萃取液，
5：氫甲醢化反應器，6：氫甲醢化混合物，
7：經減壓之氣體，8：含氧氣體，9：水性液流，
10：鈷移除單元，11：廢氣，12：氫甲醢化混合物，
13：容器，14：鈷鹽水溶液，15：一部分液流(14)，
16：另一部分液流(14)，17：不含觸媒之氫甲醢化混合物，18：蒸餾塔，
19：主要包含未反應烯烴之低沸物，20：粗製醛，
21：第二氫甲醢化反應器，22：合成氣體，
23：氫甲醢化混合物，24：經減壓之氣體，
26：鈷移除單元，27：廢氣，28：氫甲醢化混合物，
29：容器，30：鈷鹽水溶液，31：鈷鹽溶液，
32：實質上不含鈷之有機相，33：塔，
34：主要包含飽和烴之低沸物，35：粗製醛，
36：管線，37：一部分之底部水相，38：氫，
39：氫化反應器，40：粗製醇

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種連續製備醛及/或醇之方法，其係藉由於未經修飾鈷觸媒存在下將烯烴或烯烴混合物多階段氫甲醢化來進行，其中將一部分鈷觸媒自一反應器傳送至另一反應器。

【先前技術】

已知高碳醇（尤其是具有6至25個碳原子者）可藉由具有少一個碳原子之烯烴的催化氫甲醢化（亦稱為羰氧化法）及隨後將所形成之醛氫化而製備。醇可作為溶劑或作為清潔劑或塑化劑之前驅物。

烯烴之許多氫甲醢化方法已描述於文獻中。用於氫甲醢化之觸媒系統及最佳反應條件的選擇係視所使用烯烴的反應性而定。所使用烯烴之結構對其於氫甲醢化反應中之反應性的影響係描述於例如 J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, 1980, Berlin, Heidelberg, New York, 第95頁以下。

作為氫甲醢化反應之起始物質的工業烯烴混合物常含有具有各種結構及不同分支程度、不同雙鍵位置及不同莫耳質量之烯烴的烯烴異構物。此點特別適用於已藉具有2至8個碳原子之烯烴或其他可輕易取得高碳烯烴之二聚化或三聚化或進一步寡聚化或藉由所提及烯烴之共寡聚化而形成之烯烴混合物。與氫甲醢化工業相關之一般烯烴混合

物的實例有三丙烯及四丙烯，以及二丁烯、三丁烯及四丁烯。

在工業上實施之氫甲醢化中，不僅需要達到高轉化率，亦需達到高選擇性，以確定原料之最佳利用。為達到高轉化率，在反應緩慢之烯烴的情況下，經常必需接受相對長反應時間及/或相對高反應溫度。另一方面，較具反應性之烯烴可在相同反應條件下於明顯較短時間內轉化成醛。在具有不同反應性烯烴之混合物的聯合氫甲醢化中，這造成需要相對長反應時間來使較難氧化之烯烴達到令人滿意之轉化率。然而，自較高反應性之烯烴形成的醛較快形成，隨之與較難氫甲醢化之烯烴一起存在於反應器中。這造成不期望之醛二次及後續反應，例如氫化、縮合反應及形成縮醛及半縮醛。尤其因為烯烴異構物之不同反應性，難在氫甲醢化反應中達到高轉化率且同時達到高選擇性。

除了對選擇性之不利影響外，另有兩個妨礙烯烴混合物在單一步驟中聯合氫甲醢化至高轉化率的態樣。首先，在給定的容量或反應器輸出下，相對長的反應時間需要相對大的反應器體積。此點係為缺點，特別因為氫甲醢化方法係為在超大氣壓下發生之方法，高壓反應器之投資成本隨尺寸成指數增加。其次，所需之醛產物性質（例如由直鏈（ n ）對分支鏈（ i ）醛比例（ n/i 比例）決定者）受限於製程之控制。

作為不同反應性之解決方式，已發展出多階段方法，

中間移除或不移除在反應階段中形成之產物。

GB 1 387 657描述一種二階段氫甲醯化，其中第一階段之反應產物以氣體形式排出，濃縮移除醛或醇後，第一階段廢氣之一部分（含有未反應之烯烴）再循環至第一階段，其他部分則饋至第二反應器。

二階段氫甲醯化之另一變化形式係描述於DE 32 32 557。在第一階段中，使用鈷觸媒將烯烴氫甲醯化至50至90%之轉化率，自反應混合物分離鈷觸媒，形成之醛連同未反應烯烴導入第二氫甲醯化階段。所使用之經配位體修飾鈷觸媒不僅造成烯烴之氫甲醯化，同時造成醛氫化成醇。

DE 100 34 360描述一種將具有6至24個碳原子之烯烴多階段鈷-或鉨-催化氫甲醯化成醇及/或醛的方法，其中

- a) 烯烴於氫甲醯化步驟中氫甲醯化至20至98%轉化率，
- b) 自依此方式得到之液體反應器輸出中移除觸媒，
- c) 依此方式製得之液體氫甲醯化混合物分離成含有烯烴及烷烴之低沸點餾份及含有醛及/或醇之底餾份，
- d) 存在於低沸點餾份中之烯烴係於另一個包含製程步驟a、b及c之製程階段中反應，將所有製程階段之製程步驟c)底餾份結合。

較佳係進行此方法使得氫甲醯化步驟a)之液體反應器輸出係為均勻液相。較佳係使用鈷或鉨觸媒使得其均勻溶於氫甲醯化步驟a)之液體反應器輸出中。

EP 1 057 803 揭示一種自烯烴或烯烴混合物製備醇之二階段方法。此情況下，起始烯烴在第一反應階段中於鈷觸媒存在下氫甲醯化至 50 至 90% 之程度。分離觸媒後，藉蒸餾自反應產物混合物分離未反應烯烴，此等烯烴於第二氫甲醯化反應器中反應。來自兩階段之氫甲醯化產物可氫化成對應之醇。在兩反應階段中，皆使用在氫甲醯化反應器以外製得之 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 或 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 作為觸媒。在進一步處理之前，以鹼萃取而自氫甲醯化之反應混合物中移除鈷觸媒。

此方法之缺點係複雜之觸媒加工處理及無法令人滿意之產率。因此，根據其實施例 5，自丁烷二聚物混合物可獲得約 83% 之 C_9 醇混合物最大產率。

其中自鈷鹽水溶液製備活性鈷觸媒、將活性鈷觸媒萃取至有機相內及氫甲醯化係於同一反應器中進行之氫甲醯化方法係描述於例如 DE 196 54 340 中。

因為觸媒活性鈷化合物（ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 及 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ）在低於 160°C 之溫度下僅自鈷鹽緩緩形成，故如 DE 196 54 340 所述在低於 160°C 溫度下之烯烴氫甲醯化的工業方法經常不可行。

然而，氫甲醯化中的較高溫度會促進副產物之形成，例如起始烯烴氫化形成烷烴。是故，可有利地使用未經修飾鈷觸媒以多階段氫甲醯化方法在低於 160°C 溫度下操作至少一個氫甲醯化反應器，以達到較高整體產率。

【發明內容】

本發明目的因此係發展一種使用未經修飾鈷錯合物作為觸媒藉高碳烯烴之多階段氫甲醢化製備側氧基醛及/或醇之改良方法，其中於至少相同空間-時間產率下形成較少量之副產物。

現在發現於多階段連續氫甲醢化方法中，其中至少兩個反應器係使用未經修飾羰基鈷觸媒於不同溫度下操作，若隨鈷鹽水溶液導入反應器（其中氫甲醢化係於高於160℃溫度下藉單鍋方法進行，其中觸媒形成、萃取及氫甲醢化係同時進行）內之水量大於隨液體反應產物混合物及合成氣體一起排出之量，藉取走一部分底部水相而移除過量水，存在其中之羰基鈷導入在較低溫度下操作之反應器內，則空間-時間產率及/或選擇性增高。

本發明因此提供一種製備具有至少6個碳原子之醛及/或醇的連續方法，其係藉由具有至少5個碳原子之烯烴或烯烴混合物於未經修飾鈷錯合物存在下的多階段氫甲醢化來進行，其中至少兩個反應器係在100至220℃溫度範圍內之不同溫度下及100至400 bar壓力下操作，其特徵為

a) 一反應器係在高於160℃之溫度下藉單鍋方法操作，同時進行觸媒形成、觸媒萃取及氫甲醢化，且隨鈷鹽水溶液饋入反應器內之水量大於隨液體反應混合物及氣相一起自反應器排出之水量，連續自反應器排出一部分底部水相，以使含鈷底部水相之水平保持定值，

b) 且將所取出之水相中的羰基鈷或其一部分導入在

較低溫度下操作之反應器內。

與其中兩反應器皆根據習用二階段方法操作之方法比較，本發明方法具有以下優點：因為對形成氫甲醯化產物之選擇性增加，故可在至少一個反應器中於相同溫度達到烯烴成為氫甲醯化產物之較高轉化率或可在相同轉化率下降低反應溫度。

本發明方法可於具有二或更多個氫甲醯化階段之設備中使用未經修飾羰基鈷觸媒進行。其中總是有兩個階段，其中第一氫甲醯化反應器係於相對低溫下操作且第二氫甲醯化反應器係於較高溫度下操作。其中反應在高於 160°C 之較高溫度下進行的階段係藉單鍋方法操作，同時進行觸媒形成、觸媒萃取及氫甲醯化。亦可對兩個使用未經修飾羰基鈷觸媒之氫甲醯化階段皆藉單鍋方法操作。若為具有兩個以上氫甲醯化階段之方法，則各個更多階段的觸媒及操作方法可自由地選擇。

本發明方法可依數種變化型式進行。為簡要計，僅描述二階段方法。

本發明方法之一變化形式係以方塊流程圖形式示於圖1。起始烯烴（1）於萃取器（3）中自液流（37）萃取羰基鈷。萃取液（4）、合成氣體（2）（一氧化碳及氫）及鈷鹽水溶液（15）饋入於相對低溫下操作之氫甲醯化反應器（5）。此方式所得之氫甲醯化混合物（6）經部分減壓，取走經減壓之氣體（7）（未反應合成氣體）。存在經減壓氫甲醯化混合物及水性液流（9）中之羰基鈷於鈷移



除單元（10）中藉含氧氣體（8）氧化成鈷鹽。取走廢氣（11）後，於容器（13）中將氫甲醯化混合物（12）分成實質上不含鈷之有機相（17）及鈷鹽水溶液（14）。液流（14）的一部分（15）再循環至氫甲醯化反應器（5）。另一部分（16）饋入於較高溫度下操作之第二氫甲醯化反應器（21）。不含觸媒之氫甲醯化混合物（17）於蒸餾塔（18）中分離成主要包含未反應烯烴之低沸物（19），及粗製醛（20）。低沸物（19）、合成氣體（22）及鈷鹽溶液（31）（藉結合液流（16）與液流（30）所得）饋入第二氫甲醯化反應器（21）。底部水相之一部分（37）自反應器（21）饋入萃取器（3），使其水平保持定值。氫甲醯化混合物（23）經部分減壓，取走經減壓之氣體（24）（未反應之合成氣體）。存在經減壓氫甲醯化混合物（23）中之羰基鈷於鈷移除單元（26）中藉含氧氣體（25）氧化成鈷鹽。取走廢氣（27）後，於容器（29）中將氫甲醯化混合物（28）分成實質上不含鈷之有機相（32）及鈷鹽水溶液（30），其再循環至反應器（21）。不含觸媒之氫甲醯化混合物（32）可於塔（33）中分離成主要包含飽和烴之低沸物（34），及粗製醛（35）。若需要，則一部分低沸物（34）可再循環至反應器（21）（圖1中未示出管線）。此方法變化形式之另一具體實施態樣包含將（經由管線36）未在塔（33）中蒸餾之不含觸媒之氫甲醯化混合物（32），連同粗製醛（20）饋至氫化反應器（39）。粗製醛（20）及（35）或（20）及（32）係於氫化反應器（

39) 中藉氫 (38) 加以氫化，產生粗製醇 (40)，其可視情況於未示出之蒸餾中加工處理產生純醇。若醛具有實際標的產物，則將氫化單元 (39) 分流，若需要，可於未示出之蒸餾中加工處理粗製醛 ((20) 及 (35) 或 (20) 及 (32))。

或者，各個醛流可分別加工處理產生醛或氫化產生醇。

液流 (37) 於萃取器 (3) 中之萃取可視情況僅使用一部分起始烯烴 (1) 來進行。

變化形式 1 之特定具體實施態樣包含藉由不將鈷鹽水溶液 (15) 饋入反應器 (5) 內而實質上不含水地在反應器 (5) 中操作氫甲醯化。

本發明第二變化形式之方塊流程圖係示於圖 2。起始烯烴 (1) 於萃取器 (3) 中自液流 (37) 萃取羰基鈷。萃取液 (4)、合成氣體 (2) (一氧化碳及氫) 及鈷鹽水溶液 (15) 饋入氫甲醯化反應器 (5)。此方式所得之氫甲醯化混合物 (6) 連同來自第二氫甲醯化反應器 (21) 之氫甲醯化混合物 (23) 經部分減壓，取走經減壓之氣體 (7) (未反應合成氣體)。存在經減壓氫甲醯化混合物及水性液流 (9) 中之羰基鈷於鈷移除單元 (10) 中藉含氧氣體 (8) 氧化成鈷鹽。取走廢氣 (11) 後，於容器 (13) 中將氫甲醯化混合物 (12) 分成實質上不含鈷之有機相 (17) 及鈷鹽水溶液 (14)。液流 (14) 的一部分 (15) 再循環至氫甲醯化反應器 (5)。另一部分 (16) 饋入第

二氫甲醯化反應器（21）內。不含觸媒之氫甲醯化混合物（17）於蒸餾塔（18）分離成含有未反應烯烴及惰性烷烴之低沸點餾份（19），及粗製醛（20）。低沸物（19）在排出子流（34a）以移除飽和烴（烷烴）及其他非烯烴化合物之後，連同合成氣體（22）及鈷鹽水溶液（16）導入第二氫甲醯化反應器（21）內。所形成之氫甲醯化產物（23）如前述般連同第一氫甲醯化產物（6）一起加工處理。底部水相之一部分（37）自反應器（21）饋至萃取器（3），使其水平保持定值。粗製醛（20）可於氫化單元（39）中藉氫（38）氫化形成粗製醇（40）。此醇可於未示出之蒸餾中再次加工處理產生純醇。若醛（混合物）具有標的產物，則將氫化單元分流，於未示出之蒸餾中加工處理粗製醛（20）。

在變化形式2中，液流（6）及（23）可視情況分別部分減壓。亦可分別將液流（6）及（23）中之羰基鈷氧化，且於容器（13）中一起分離經氧化之液流。

飽和烴之排出亦可藉由加工處理已去除觸媒（未示出）之氫甲醯化產物（17）的子流來進行，而非藉由液流（34a）。在工程上而言，此可例如藉由蒸餾此子流，將其分成排出之低沸物及醛餾份（其饋入塔（18）內或與粗製醛（20）結合）而達成。

於變化形式2中，可在藉由不將任何鈷鹽水溶液（15）饋入反應器（5）內而實質上不含水地在反應器（5）中進行氫甲醯化。

在這兩種變化形式中，鈷鹽水溶液皆可自分離容器（13）及/或（29）再循環至上游鈷移除單元（10）及/或（26）（未示於圖中）。

在變化形式1及變化形式2中，自液流（37）萃取羰基鈷可在低於反應器（21）（未示於圖中）之溫度下操作的氫甲醯化反應器（5）中進行。此意指自反應器（21）取出之水相（37）係直接導入反應器（5）內。此處可省略鈷水（15）之導入。隨水相（37）導入反應器（5）之水量可少於、等於或多於可隨氫甲醯化混合物（6）排出之量。後一種情況（未示出於圖中）中，取走水相以使反應器（5）中水相之水平保持定值，且導入鈷移除單元（10）內。當反應器（5）係於在氫甲醯化條件下幾乎不自鈷（II）鹽形成任何羰基鈷的低溫下操作時，於反應器（5）中自液流（37）萃取羰基鈷是特別有利的。

在這兩種變化形式中，水及少量鈷化合物係隨產物自製程中排出。此等消失量可定期或連續地補充。例如，可於一或多處饋入具有所需濃度之鈷鹽水溶液。亦可較佳使用具有不同濃度之鈷鹽溶液。為補償損失，較佳係分別或以溶液形式將水及鈷化合物導入容器（13）及/或（29）。

本發明變化形式1及2之共同特徵為從在相對高溫下操作之反應器將羰基鈷帶入其中氫甲醯化係於較低溫度下操作的反應器內。

在本發明中，隨鈷鹽水溶液導入於相對高溫下操作之

反應器的水相之量大於隨液體反應混合物及過量合成氣體一起自反應器帶出之量。自於相對高溫下操作之反應器排出之相對水量尤其取決於在起始烯烴（混合物）及其反應產物中之溶解度。在氫甲醯化混合物對水實質上不具溶劑能力之限制情況下，將隨鈷鹽溶液導入之全部水量自反應器排出，以使反應器中水相之水平保持定值。

若將二-正丁烯氫甲醯化，鈷鹽水溶液饋入於相對高溫下操作之反應器中，則必需取走饋入水相之較佳30至90%，尤其是40至60%，以使底部水相保持定值。

此反應器中反應溫度係於160至220℃範圍內，尤其是175至195℃範圍內。

已取走之底部水相藉由在較低溫度操作之反應器中反應的烯烴或烯烴混合物萃取。此情況下，一部分存在於水相中之羰基鈷進入烯烴相內。

對於在氫甲醯化反應器外之羰基鈷萃取而言，可使用熟習此技術者已知之萃取裝置，例如簡易萃取塔、篩板塔、填充塔或具有移動內部之塔。具有移動內部之萃取裝置的實例尤其有轉盤接觸器及Scheibel塔。另一裝置係為混合器-沉降器萃取器。亦可將二或更多種相同類型或不同類型之萃取器彼此組合。

在萃取時，烯烴（混合物）較佳係為分散相。萃取可在如同上游或下游氫甲醯化反應器之溫度下或於較低溫度下進行。進行萃取之壓力可對應於氫甲醯化反應器中之壓力。萃取亦可於較低壓力下進行。

本發明方法之另一反應器係於120至180℃溫度範圍內操作，尤其是150至175℃範圍內。

這兩階段之各階段中的氫甲醯化係於高壓反應器中進行，較佳係泡罩塔反應器。單鍋方法之各個氫甲醯化係於串聯泡罩塔反應器中進行，於其中導入烯烴、鈷鹽水溶液及合成氣體，較佳係藉由混合噴嘴導入。

氫甲醯化反應器中底部水相之水平係保持定值或實質定值。此意指在穩態操作（固定反應條件）期間，下層水相（其中分散部分有機相）及其上方有機相之間的相邊界係建立於其高度波動較佳小於平均值 $\pm 5\%$ 之水平。此相邊界的平均高度可高於或低於或位於混合噴嘴（起始物質經此導入反應器）出口開口的高度。相邊界可位於混合噴嘴出口開口上方或下方0至1m，較佳0至0.5m且特佳0至0.2m。

負載改變期間，水相之高度可於前述範圍限值內改變。此外，水相可以通量之函數形式而於此等限值內改變。

定期或較佳連續地自於相對高溫下操作之反應器排出一部分底部水相。

在本發明方法中，將鈷鹽水溶液饋入氫甲醯化反應器內。較佳係使用羧酸之鈷鹽的水溶液，例如甲酸鈷或乙酸鈷。亦可使用含有多於一種鈷化合物之溶液。鈷溶液特佳係為整體方法之特佳具體實施態樣所得者，即自氫甲醯化輸出氧化移除鈷所得。此種亦含有甲酸之溶液可直接使用或在濃縮後或在甲酸含量減低後使用，例如DE 100 09 207

所述。

本發明方法較佳使用鈷鹽濃度大於鈷鹽飽和極限之30%，尤其大於60%，極佳大於80%之溶液。若主要甲酸鈷係存在於水溶液中，則鈷鹽以元素鈷計算之含量較佳係0.7至1.7質量%。

兩反應器中之氫甲醯化較佳係以類似DE 196 54 340及DE 101 35 906所述方式進行，除自一反應器分離一部分含有鈷化合物水溶液之底外相之外。

反應壓力係於100至400 bar範圍，尤其150至300 bar範圍。所使用合成氣體中氫對一氧化碳之體積比係1：2至2：1範圍內。

根據本發明，烯烴（混合物）、含鈷化合物之水溶液及合成氣體（氫與一氧化碳之混合物）與視需要使用之溶劑係導入至少一個氫甲醯化反應器之底部。於高於160℃溫度下操作以產生活性觸媒之反應器的底部含有水相，其中分散有少量有機相。水相構成反應器中所存在液體的最高達5至30%，尤其10至30%。另一反應器（其中導入活性鈷觸媒）中，底部水相構成反應器中所存在液體的最高達0至20%，尤其5至15%。

為得到高反應速率，較佳係將底部水相與有機相及合成氣體，以及水相混合。強力混合可避免反應物之濃度梯度。此外，底部水相與有機相之混合促進所形成之觸媒傳遞至其中主要進行氫甲醯化的有機相內。

反應組份（烯烴，合成氣體，鈷鹽水溶液）本身及 /

或氫甲醯化混合物之混合，以及反應器中兩液相之混合可藉由適當之工程裝置進行。

烯烴、合成氣體及鈷鹽水溶液可分別（較佳藉由噴嘴）導入反應器內。兩組份亦可經由一或多個混合噴嘴導入反應器，第三種組份則分別導入。然而，較佳係所有三個組份皆經由一或多個混合噴嘴一起饋入反應器。

底部水相可藉裝置於循環線路中之泵循環。水相之混合及水相與有機相及合成氣體之混合亦可藉由將一部分水相自反應器饋至反應物混合噴嘴而達成。此可藉泵達成。

混合噴嘴之噴射作用係受離開氣體及離開液體之動量影響。於混合點之 3 至 300 m/s，尤其 10 至 100 m/s，極佳 15 至 70 m/s 之高液體速度較佳。

來自氫甲醯化反應器之反應混合物含有起始物質（烯烴）、產物（醛、醇、甲酸酯）、副產物及羰基鈷化合物。後者可藉本身已知之技術自反應混合物分離。鈷觸媒之移除較佳係氧化地進行。針對此項目的，反應混合物部分減壓，尤其是減壓至 10 至 15 bar，於 90°C 至 160°C 溫度在酸性鈷（II）鹽溶液存在下於反應器（鈷移除單元）中與含氧氣體（尤其空氣或氧）反應，依此方式移除羰基鈷化合物。此等物質係分解形成鈷（II）鹽。鈷移除方法係眾所周知且詳述於文獻中，例如 "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag (1980), Berlin, Heidelberg, New York，第 158 頁以下。氧化後，將混合物分成有機產物相、廢氣及製程水。所分離之製程水具有 1.5 至 4.5 之 pH

及 0.5 至 2 質量 % 之鈷含量。主要部分製程水再循環至鈷移除單元，若適當，則添加水。其他部分較佳再循環至氫甲醯化反應器。

移除羰基鈷所得之有機反應混合物藉已知方法加工處理。例如，可藉蒸餾分離成烴餾分（可含未反應之烯烴）、醛、其他有價值之產物（醇及其甲酸酯）及其他物質。含未反應之烯烴的烴餾分可根據本發明部分再循環至相同氫甲醯化或至另一氫甲醯化，此亦可根據本發明操作。所得之醛可原樣使用或可用為起始物質，以製備其他物質，例如羧酸、胺、腈或醛醇縮合產物。

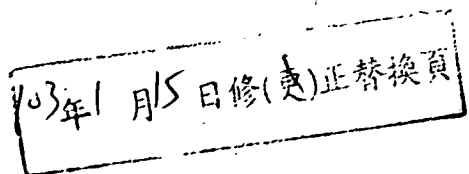
此外，氫甲醯化混合物可在移除未反應烯烴之前或之後氫化，形成對應之一級醇，其尤其可作為塑化劑或清潔劑之前驅物。

作為本發明方法之起始物質，基本上可使用所有具有至少 5 個碳原子之烯烴。所使用之起始物質可為直鏈或分支鏈 α -烯烴、具有內部雙鍵之直鏈或分支鏈烯烴、環脂族烯烴或具有芳族基團之烯烴。可使用具有一或多個烯烴雙鍵之物質。較佳係使用具有 6 至 24 個碳原子之烯烴或烯烴混合物。混合物可包含具有相同碳原子數、類似碳原子數或明顯不同碳原子數之烯烴。作為可於純形式、異構物混合物形式或與其他具有不同碳原子數之烯烴之混合物形式下用為起始物質之烯烴，可提及例如：1-、2-或 3-己烯、1-辛烯、具有內部雙鍵之直鏈庚烯（2-辛烯、3-辛烯等）、直鏈庚烯之混合物、2-或 3-甲基-1-己烯、1-辛烯、具

有內部雙鍵之直鏈辛烯、直鏈辛烯之混合物、2-或3-甲基辛烯、1-壬烯、具有內部雙鍵之直鏈壬烯、直鏈壬烯之混合物、2-, 3-或4-甲基辛烯、1-, 2-, 3-, 4-或5-癸烯、2-乙基-1-辛烯、1-十二碳烯、具有內部雙鍵直鏈十二碳烯、直鏈十二碳烯之混合物、1-十四碳烯、具有內部雙鍵之直鏈十四碳烯、直鏈十四碳烯之混合物、1-十六碳烯、具有內部雙鍵之直鏈十六碳烯、直鏈十六碳烯之混合物。其他適當之起始物質尤其有丙烯之二聚化所得異構己烯之混合物（二丙烯）、丁烯之二聚化所得異構辛烯之混合物（二丁烯）、丙烯三聚化所得之異構壬烯混合物（三丙烯）、丙烯四聚化或丁烯三聚化所得之異構十二碳烯混合物（四丙烯或三丁烯）、丁烯四聚化所得之十六碳烯混合物（四丁烯）及藉由具有不同碳原子數（較佳2至4）之烯烴共寡聚所得之烯烴混合物，若需要則於藉蒸餾分離成具有相同碳原子數或類似碳原子數之餾分後。此外，可使用藉Fischer-Tropsch合成製得之烯烴或烯烴混合物。藉烯烴置換作用或藉其他工業方法製備之烯烴亦可使用。較佳起始物質係為異構辛烯、壬烯、十二碳烯或十六碳烯之混合物，即低碳烯烴諸如正丁烯、異丁烯或丙烯之寡聚物。其他極適當之起始物質係為C₅烯烴之寡聚物。

當C₈-、C₁₂-或C₁₆-烯烴混合物為起始物質時，特佳係使用以固定床鎳觸媒將直鏈丁烯寡聚化所製備者，例如藉Octol方法（*烴 Process, Int. Ed. (1986) 65 (2.Sect. 1) 第31 - 33頁*）。





氫甲醯化混合物可用以製備醛。可自氫甲醯化混合物製備作為例如塑化劑、清潔劑或潤滑劑之前驅物的對應醇。可藉氧化自氫甲醯化混合物製備作為例如表面塗覆添加劑或乙烯基酯之前驅物的對應羧酸。

【實施方式】

以下實施例係說明本發明而非將其限制於這些實施例。

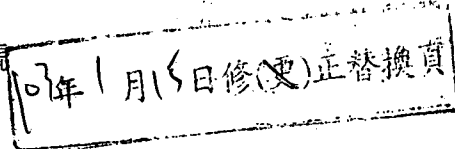
實施例 1 藉預先羰基化製備活性鈷觸媒

1a) 於 190°C 羰基化

1000 ml 之以金屬計算含 1.2 質量 % 鈷之乙酸鈷水溶液置入 2 升不鏽鋼攪拌壓熱器中。在劇烈攪拌 (1000 rpm) 下，於 190°C 及 280 bar 下將具有 CO/H₂ 體積比 1 : 1 之合成氣體導入高壓壓熱器。定時取得壓熱器內容物試樣，使得可追蹤分析羰基化期間羰基鈷錯合物之形成。在 4 小時羰基化時間後，所使用鈷鹽之約 66% 已轉化成活性鈷觸媒。

1b) 使用乙酸鈷水溶液 / 異丙醇混合物 (200 ml 異丙醇及 800 ml 水，以金屬計算且基於整體溶液含有 1.2 質量 % 之鈷) 取代乙酸鈷水溶液，重複實驗 1a)。於 190°C 僅 5 分鐘後，所使用鈷之 65% 已轉化成羰基鈷錯合物。

1c) 於 160°C 羰基化



第三實驗中，檢驗溫度對活性觸媒形成的影響。此情況下，重複實驗 1a) 之程序，唯一差異是反應溫度為 160℃。在 160℃ 經 4 小時羰基化時間後，所使用鈷鹽僅約 25% 已轉化成活性鈷觸媒。

1d)

使用如同實驗 1b 之起始物質混合物重複實驗 1c)，使得在約 50 分鐘時間後，所使用之鈷鹽有 25% 已轉化成羰基鈷錯合物。

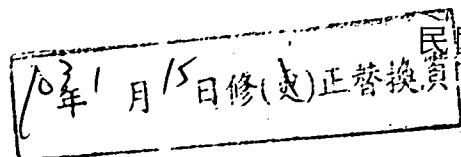
比較實驗 1a 及 1c 且比較實驗 1b 及 1d，顯示重要之溫度效應。即使添加異丙醇，於 160℃ 形成羰基鈷對工業方法仍太慢。

實施例 2 對照例

藉二丁烯之二階段氫甲醢化的壬醇

第一階段

於備有攪拌器及電加熱之 5 升高壓壓熱器中，2000 g 二丁烯（15.2 質量 % 之正辛烯，61.9 質量 % 之 3-甲基庚烯，22.9 質量 % 之 3,4-二甲基己烯）於鈷觸媒存在下在 180℃ 及合成氣體壓力 280 bar 下氫甲醢化 2 小時。活性鈷觸媒已如實施例 1a 所述於 190℃ 及 280 bar 下以合成氣體處理 640 g 含有 1.2 質量 % 之鈷的乙酸鈷水溶液 4 小時而製備。冷卻並減壓後，所形成之羰基鈷藉以 2000 g 二丁烯萃取而移入有機相內。活性觸媒於二丁烯中之濃度基於二丁烯且以鈷金屬



計算係為 0.040 質量 %。

冷卻至 80℃ 且減壓後，藉於空氣存在下以 5% 質量濃度之乙酸水溶液處理而移除氫甲醯化混合物之鈷。不含鈷之氫甲醯化混合物隨之與水相分離。

氫甲醯化於相同條件下重複五次。結合不含鈷之氫甲醯化混合物。得到 11950 g 氫甲醯化混合物。產物混合物根據 GC 分析之組成係示出於表 1 第 2 欄。由此，二丁烯轉化率 82.7% 且對所需產物之選擇性為 89.6%，對應於所需產物之產率 74.1%。此情況下，壬醛、壬醇及其甲酸酯視為所需產物。

第二階段

10500 g 來自第一階段不含鈷之氫甲醯化混合物於塔中蒸餾以回收未反應烯烴。C₈-烴（烯烴及烷烴）以低沸物形式於塔頂取出，而塔底物含有所需產物及高沸物。

2000 g 所回收 C₈-烴混合物（包含約 75.1% C₈-烯烴及約 24.9% 烷烴）係於 5 升壓熱器中在 185℃ 及 280 bar 合成氣體壓力下氫甲醯化 3 小時。活性鈷觸媒係如 1st 階段般製備且移入烯烴相內；其濃度基於烯烴且以鈷金屬計算係為 0.040 質量 % 之鈷。

氫甲醯化混合物如第一階段所述般冷卻至 80℃，減壓並施以鈷移除。此產生 2366 g 不含鈷之氫甲醯化混合物，其根據 GC 分析之組成係示出於表 1 第 3 欄。烯烴轉化率為 91% 且對所需產物之選擇性為 83.8%，對應於所需產物之產

103年1月15日修(更)正替換頁

率 76.3%。

在對所需產物之選擇性為 88.6% 下，兩階段之烯烴總轉化率為 98.4%，對應於以所使用之二丁烯計之所需產物總產率為 87.3%。

實施例 3

藉二丁烯之二階段氫甲醢化的壬醇

(本發明)

第一階段

在實施例 1 所使用之 5 升高壓壓熱器中，2000 g 二丁烯於 165℃ 及 280 bar 合成氣體壓力下在活性鈷觸媒存在下氫甲醢化 4 小時。活性鈷觸媒已如實施例 2 中般製備並萃取至二丁烯內。觸媒於二丁烯中之濃度基於二丁烯且以鈷金屬計算係為 0.040 質量%。

冷卻至 80℃ 後，減壓並以 5% 質量濃度之乙酸水溶液及空氣處理而移除氫甲醢化混合物之鈷。

氫甲醢化於相同條件下重複五次。

結合不含鈷之氫甲醢化混合物。得到 11750 g 氫甲醢化混合物；其根據 GC 分析之組成係示於表 2 第 2 欄。由此，二丁烯轉化率 72.4% 且對所需產物之選擇性為 94.2%，對應於所需產物之產率 68.2%。此情況下，壬醛、壬醇及其甲酸酯視為所需產物。

可見於 165℃ 氫甲醢化中對所需產物選擇性遠高於實施例 2 第一階段於 180℃ 之氫甲醢化。

第二階段

10000 g來自第一階段不含鈷之氫甲醯化混合物如實施例2般於塔中蒸餾以回收未反應烯烴。C₈-烯烴及C₈-烷烴以塔頂餾份形式取出，而塔底物含有所需產物及高沸物。

2000 g所回收C₈-烴混合物（95.1%C₈-烯烴及4.9%烷烴）係於第一階段5升壓熱器中在185℃及280 bar合成氣體壓力下氫甲醯化5小時。活性鈷觸媒係如實施例2般製備且移入烯烴相內；其濃度基於烯烴且以鈷金屬計算係為0.045質量%。

氫甲醯化混合物如第一階段所述般冷卻至80℃，減壓並移除鈷。此產生2465 g不含鈷之氫甲醯化混合物，其根據GC分析之組成係示於表2第3欄。烯烴轉化率為91.8%且對所需產物之選擇性為84.8%，對應於所需產物之產率77.9%。

在對所需產物之選擇性為91.8%下，兩階段之烯烴總轉化率為97.7%，對應於以所使用之二丁烯計之所需產物總產率為89.7%。

表 1：不含鈷之氫甲醯化產物混合物的組成

實施例 2.

	Ex. 2, 第一階段 質量%	Ex. 2, 第二階段 質量%
C ₈ -烯烴	14.5	5.7
C ₈ -烷烴	4.8	24.5
C ₉ -醛	58.8	38.3
甲酸壬酯	3.5	4.8
C ₉ -醇	17.1	19.4
高沸物	1.3	7.3

表 2：不含鈷之氫甲醯化產物混合物的組成

實施例 3

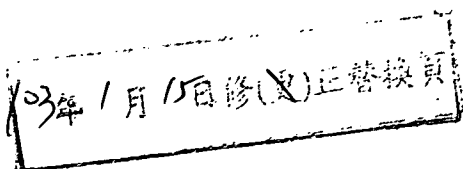
	Ex. 3, 第一階段 質量%	Ex. 3, 第二階段 質量%
C ₈ -烯烴	23.5	6.3
C ₈ -烷烴	1.2	8.6
C ₉ -醛	59.8	43.0
甲酸壬酯	3.2	5.6
C ₉ -醇	11.3	29.0
高沸物	1.0	7.5

比較實施例 3 與實施例 2 之下，本發明方法因而顯示高出 2.4% 之產物產率。

【圖式簡單說明】

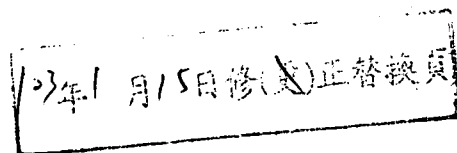
圖 1 顯示本發明方法之一變化形式的方塊流程圖。

圖 2 顯示本發明方法第二變化形式的方塊流程圖。



【 主要元件符號說明 】

- 1：起始烯烴
- 2：合成氣體
- 3：萃取器
- 4：萃取液
- 5：氫甲醯化反應器
- 6：氫甲醯化混合物
- 7：經減壓之氣體
- 8：含氧氣體
- 9：水性液流
- 10：鈷移除單元
- 11：廢氣
- 12：氫甲醯化混合物
- 13：容器
- 14：鈷鹽水溶液
- 15：一部分液流（14）
- 16：另一部分液流（14）
- 17：不含觸媒之氫甲醯化混合物
- 18：蒸餾塔
- 19：主要包含未反應烯烴之低沸物
- 20：粗製醛
- 21：第二氫甲醯化反應器
- 22：合成氣體
- 23：氫甲醯化混合物



- 24：經減壓之氣體
- 26：鈷移除單元
- 27：廢氣
- 28：氫甲醯化混合物
- 29：容器
- 30：鈷鹽水溶液
- 31：鈷鹽溶液
- 32：實質上不含鈷之有機相
- 33：塔
- 34：主要包含飽和烴之低沸物
- 34a：低沸物（19）之子流
- 35：粗製醛
- 36：管線
- 37：一部分之底部水相
- 38：氫
- 39：氫化反應器
- 40：粗製醇

十、申請專利範圍

1.一種連續製備具有至少6個碳原子之醛及/或醇的方法，其係藉由具有至少5個碳原子之烯烴或烯烴混合物於未經修飾鈷錯合物存在下之多階段氫甲醢化來進行，其中至少兩個反應器係在100至220℃溫度範圍內之不同溫度下及100至400 bar壓力下操作，其特徵為

a) 一反應器係在高於160℃之溫度下藉單鍋方法操作，同時進行觸媒形成、觸媒萃取及氫甲醢化，且隨鈷鹽水溶液饋入反應器內之水量大於隨液體反應混合物及氣相一起自反應器排出之水量，自反應器排出一部分底部水相，以使底部水相之水平保持定值，

b) 且將所取出之水相中的羰基鈷或其一部分導入在較低溫度下操作之反應器內。

2.如申請專利範圍第1項之方法，

其中所取出之水相中的羰基鈷係藉烯烴或烯烴混合物萃取，且含有羰基鈷之烯烴萃取液係饋入於相對低溫下使用未經修飾鈷觸媒操作之反應器內。

3.如申請專利範圍第1項之方法，

其中所取出之水相係導入於相對低溫下使用未經修飾鈷觸媒操作之反應器內。

4.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，

其中氫甲醢化係分兩階段進行。

5.如申請專利範圍第4項之方法，

其中於相對高溫下操作之反應器中的反應溫度係在

160至220℃範圍內，且在較低溫度下操作之反應器中的反應溫度係在120至180℃範圍內。

6.如申請專利範圍第4項之方法，

其中於相對高溫下操作之反應器中的反應溫度係在175至195℃範圍內，且在較低溫度下操作之反應器中的反應溫度係在150至175℃範圍內。

7.如申請專利範圍第1項之方法，

其中將具有6至24個碳原子之烯烴或烯烴混合物氫甲醯化。

8.如申請專利範圍第7項之方法，

其中將具有8至16個碳原子之烯烴或烯烴混合物氫甲醯化。

9.如申請專利範圍第7或8項之方法，

其中將丁烷寡聚物氫甲醯化。

10.如申請專利範圍第9項之方法，

其中將使用固定床鎳觸媒自直鏈丁烯製備之寡聚物氫甲醯化。

圖 1

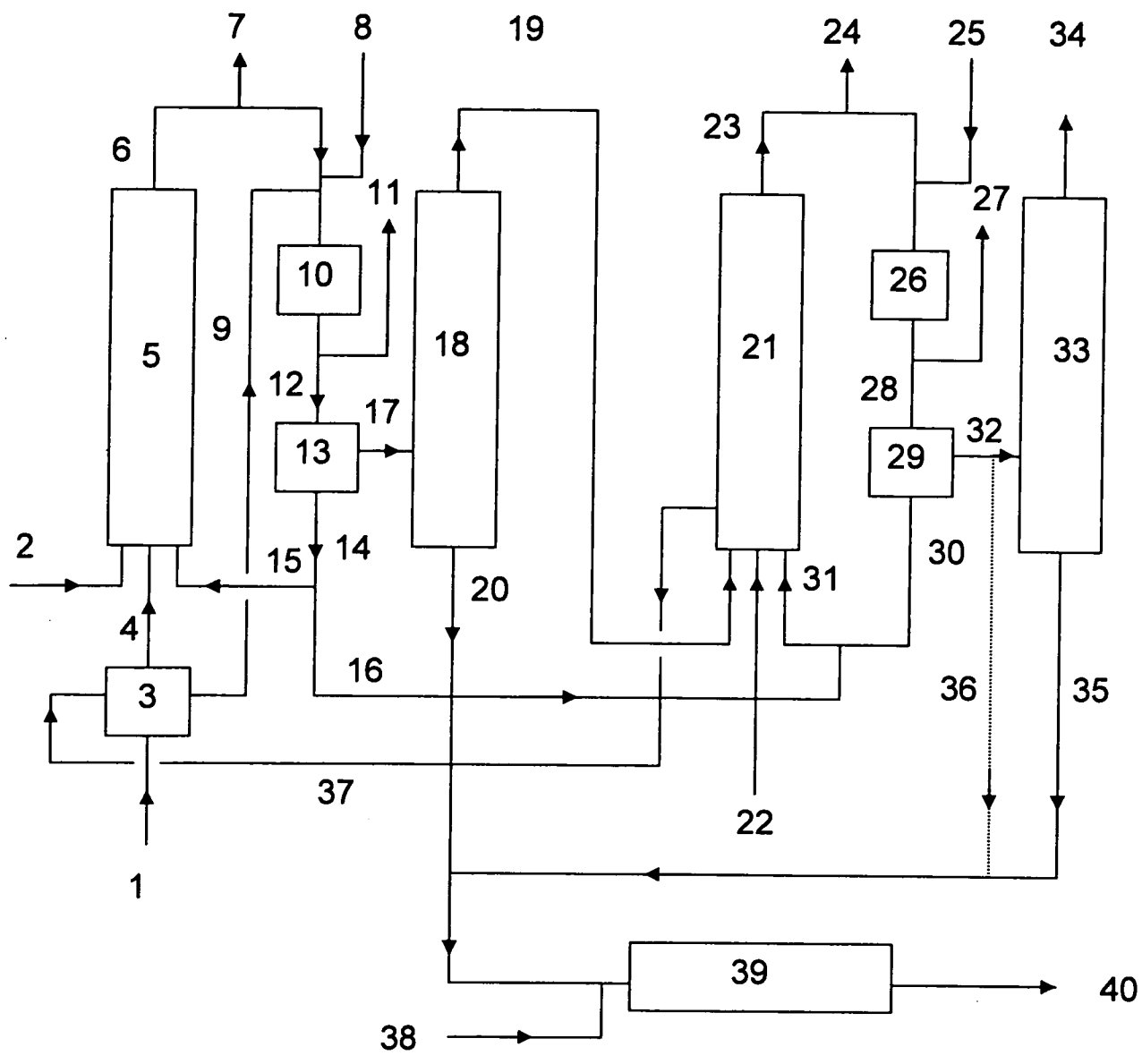


圖 2

