



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111153782 A

(43)申请公布日 2020.05.15

(21)申请号 201911424545.4

(22)申请日 2019.12.31

(71)申请人 南京中设石化工程有限公司  
地址 211500 江苏省南京市六合区龙池街  
道雄州南路399号阜康园区506幢4单  
元302室

(72)发明人 陈英 戴正平 崔翔 丁振华  
郭学进

(51)Int.Cl.

C07C 45/50(2006.01)

C07C 47/02(2006.01)

B01J 19/24(2006.01)

B01J 19/18(2006.01)

B01J 19/00(2006.01)

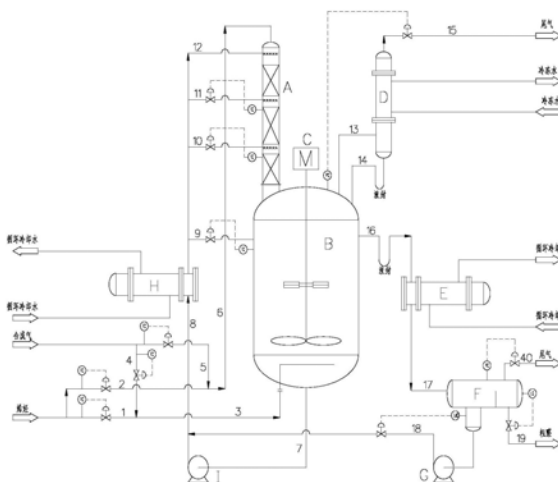
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法

(57)摘要

本发明涉及一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法。包括：(1)提供纤维膜反应器和搅拌釜反应器，高碳烯烃与合成气分别在纤维膜反应器和搅拌釜反应器中于一定条件下与催化剂接触生成相应高碳醛；(2)纤维膜反应器内气相与液相进入搅拌釜反应器分离；(3)搅拌釜反应器内反应液经冷却送至纤维膜反应器顶部，部分反应液返回搅拌釜反应器控制温度；(4)搅拌釜反应器顶部排出的混合气体经冷凝冷却，液相返回搅拌釜反应器，气相排出；(5)搅拌釜反应器内液相溢流出来，经冷却进醛水分离器醛水分离，粗醛去后续精制，催化剂溶液循环至搅拌釜反应器内。本发明能提高氢甲酰化反应效率，降低副反应，减少催化剂损失。



1. 一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,包括如下工艺步骤:

(1) 高碳烯烃与合成气在纤维膜反应器和搅拌釜反应器中于90~130℃和2~4MPa条件下与水溶性烯烃氢甲酰化催化剂接触生成高碳醛;

(2) 纤维膜反应器内未反应的合成气、气相副产物和产物醛与水溶性烯烃氢甲酰化催化剂进入搅拌釜反应器,在搅拌釜反应器上部气相与液相分离;

(3) 搅拌釜反应器内含水溶性烯烃氢甲酰化催化剂的反应液经冷却大部分送至纤维膜反应器顶部,剩下反应液返回纤维膜反应器和搅拌釜反应器控制反应温度;

(4) 从搅拌釜反应器顶部排出的混合气体和气相副产物,经冷凝冷却,未反应高碳烯烃返回搅拌釜反应器,气相排出;

(5) 产物醛与水溶性烯烃氢甲酰化催化剂从搅拌釜反应器溢流出来,经冷却进入粗醛罐进行醛水分离,粗醛去后续分离精制,催化剂溶液循环至搅拌釜反应器继续参与反应。

2. 根据权利要求1所述的一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,其特征在于:所述高碳烯烃选择碳数为5~12的烯烃。

3. 根据权利要求1所述的一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,其特征在于:所述步骤(2)中产物气相物流包括:H<sub>2</sub>、CO、未反应的高碳烯烃、烷烃、产物醛及惰性组分。

4. 根据权利要求1所述的一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,其特征在于:所述步骤(3)冷却温度为40~100℃,控制纤维膜反应器和搅拌釜反应器控制反应温度为90~130℃。

5. 根据权利要求1所述的一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,其特征在于:所述步骤(4)冷凝冷却温度为-10~50℃。

6. 根据权利要求1所述的一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,其特征在于:所述步骤(5)中产物醛与水溶性烯烃氢甲酰化催化剂分离采用静置液液分层或者离心。

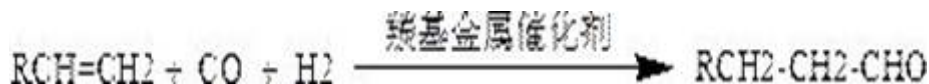
## 一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种醛类的制备方法或烯烃氢甲酰化反应方法,更具体地涉及一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,属于醛的制备领域。

### 背景技术

[0002] 烯烃与合成气在催化剂的作用下进行氢甲酰化反应,生成比烯烃多一个碳原子的醛方法是众所周知的工艺,方程式如下:



目前工业生产上所用的氢甲酰化反应器,无论是釜式带搅拌的反应器,还是塔式反应器,均属于返混型反应器,对于烯烃与一氧化碳及氢气的氢甲酰化反应,在反应条件下,烯烃、一氧化碳及氢气都是气相,催化剂溶解在水中,是液相。而烯烃、一氧化碳及氢气在水中溶解度很小,在返混型反应器中只能借助于气体的鼓泡才能使物料混合。在工业反应器中,这一反应实际上受气液两相界面的传质速率控制。所以对于烯烃的氢甲酰化反应器,强化传质是提高反应器效率的关键。

[0003] 反应器强化传质的主要途径是增加传质界面,对于不加搅拌的鼓泡式反应器,只有通过合适的气体分布器来加强和改善传质。在这种鼓泡式返混设备(如塔类设备)中,由于没有混合能的输入,气泡不可能达到足够细,为了有足够的传质面积,就必须要有足够大的空间,这就使得设备比较庞大,设备的利用效率就比较低,而且投资也大。对有搅拌的釜式反应器,同样存在许多缺点,由于搅拌浆速的限制,影响了气体在催化剂水溶液中的分散,影响了传质效果,特别是规模大、反应釜尺寸变大后就更突出。

[0004] 为了提高烯烃的转化率,可以采用两个或多个反应器串联操作,中国专利CN86101063中公开了一种改进的醛化方法,该方法让在第一反应区未转化的原料与补充的CO/H<sub>2</sub>气体共同进入第二反应区继续反应,从而使烯烃的单程转化率得到提高。类似的做法在GB1387657,US5105018和US5367106中也有披露。

[0005] 为了提高反应效率,CN102649718中公开了一种旋转填料床超重力高效反应器,该方法可以几何数量级提高传质效率,进而大大提高C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>的烯烃氢甲酰化反应速率,同时,由于大大缩短了停留时间,有效提高了选择性。因为高压下的动密封容易损坏,使用寿命短,使得生产过程的维修费用非常高,而且常常会影响生产的正常进行,到目前为止,还没有关于高效旋转填料床反应器应用于烯烃氢甲酰化反应的生产报道。

### 发明内容

[0006] 本发明主要解决的技术问题是以往技术中在烯烃氢甲酰化反应过程中反应转化率低,目的产物选择性低的技术问题,提供一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法。该方法具有反应转化率高,目的产物选择性高的优点,同时具有设备投资小,维护简单的特点。

[0007] 本发明的技术方案如下:

一种高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛的方法,包括(1)提供纤维膜反应器和搅拌釜反应器,高碳烯烃与合成气分别在纤维膜反应器和搅拌釜反应器中于一定条件下与水溶性烯烃氢甲酰化催化剂接触生成相应高碳醛;(2)纤维膜反应器内未反应的合成气、气相副产物和产物醛与催化剂水溶液从底部进入搅拌釜反应器,气相与液相分离;(3)搅拌釜反应器内含水溶性烯烃氢甲酰化催化剂的反应液经冷却送至纤维膜反应器顶部,部分反应液返回搅拌釜反应器控制温度;(4)从搅拌釜反应器顶部排出的未反应混合气体和气相副产物,经冷凝冷却,未反应烯烃返回搅拌釜反应器,气相排出;(5)产物醛与催化剂溶液从搅拌釜反应器溢流出来,经冷却进入粗醛罐进行醛水分离,粗醛去后续分离精制,催化剂溶液循环至搅拌釜反应器继续参与反应。

[0008] 上述的技术方案中,所述的纤维膜反应器内装有大量的亲水纤维介质。所述亲水纤维介质的几何构型为丝状、网状、壁为多孔的圆筒状中的任意一种或任意几种的混合。所述丝状纤维介质的长度为0.2-10m,直径为30-1000 $\mu\text{m}$ ;所述网状纤维介质和所述壁为多孔圆筒状纤维介质的网孔直径为30-1000 $\mu\text{m}$ ;所述纤维状填料材质为316L不锈钢、陶瓷、氧化硅或碳材料中的任意一种或任意几种的混合。

[0009] 上述的技术方案中,所述的水溶性烯烃氢甲酰化催化剂为水溶性的铑膦络合催化剂,催化剂水溶液中铑的浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 至 $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。

[0010] 上述的技术方案中,所述的氢甲酰化的反应温度控制在90~130 $^{\circ}\text{C}$ ,优选120 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0011] 上述的技术方案中,所述的氢甲酰化的反应压力控制在2.0~4.0MPa,优选2.5MPa。

[0012] 上述的技术方案中,所述的纤维膜反应器的侧壁上的不同高度有数个冷却后的含水溶性烯烃氢甲酰化催化剂的反应液经进口,构成反应温度调节系统。

[0013] 上述的技术方案中,所述的纤维膜反应器通过管道或者法兰与搅拌釜反应器相连。

## 附图说明

[0014] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0015] 在附图中:

图1示出了本发明的一种优选的实施方式提供的羰基合成反应系统的结构示意图。

[0016] 其中,附图包括以下附图标记:

A、纤维膜反应器;B、搅拌釜反应器;C、搅拌器;D、烯烃冷凝回收器;E、产物冷却器;F、醛水分离器;G、催化剂循环泵;H、循环液冷却器;I、循环液泵。

## 具体实施方式

[0017] 本发明不受下述实施例的限制,可根据本发明的技术方案与实际情况确定具体的实施方式。

### [0018] 【实施例1】

拌釜反应器B内铑含量为 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 至 $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 的铑膦络合催化剂(四川大学供应)的水溶液,温度为120 $^{\circ}\text{C}$ ,经循环泵I增压,通过循环液冷却器H冷却至80 $^{\circ}\text{C}$ ,送入纤维膜反应器A顶部液体分布器;物流1和物流2是99%的 $\alpha$ -庚烯,物流4和物流5中是体积比为氢气:

一氧化碳= 1:1的合成气,物流3和物流6是各组分体积比为 $\alpha$ -庚烯:氢气:一氧化碳= 1.05:1:1的混合气,物流3与物流6的体积流量比为1:8,物流3进入拌釜反应器A底部气相分配器,物流6进入纤维膜反应器A顶部气体分布器。在反应器内催化剂作用下,庚烯、氢气和一氧化碳发生氢甲酰化反应。在通入混合气的同时,将部分循环液返回纤维膜反应器中部和下部,以及搅拌釜反应器内,控制反应器内温度,稳定在120℃左右。纤维膜反应器A反应后的气液混合物进入拌釜反应器B顶部,气液迅速分离,含催化剂和粗醛的液相落入拌釜反应器B内,未反应混合气体和气相副产物经烯烃冷凝回收器D冷至10℃,气相夹带的醛和未反应烯烃冷凝下来返回搅拌釜反应器B内,气相通过气相压控阀维持系统压力在2.0MPa,气相送入燃料管网或者回收设施。反应液从拌釜反应器B的溢流管经产物冷却器E冷至40℃,进入醛水分离器F,油与水迅速分层,含催化剂的水相经催化剂循环泵G送至循环液泵I出口,反应生成的辛醛从醛水分离器F上部分出进入后续分离提纯。

[0019] 循环液在反应管内的流速控制在0.5m/s,进纤维膜反应器A混合气与循环液的气液比为280,反应的转化率为90.5%,选择性为97%。

[0020] 【实施例2】

拌釜反应器B内铑含量为 $1 \times 10^{-4}$ mol/L至 $1 \times 10^{-4}$ mol/L的铑膦络合催化剂(四川大学供应)的水溶液,温度为100℃,经循环泵I增压,通过循环液冷却器H冷却至60℃,送入纤维膜反应器A顶部液体分布器;物流1和物流2是99%的 $\alpha$ -戊烯,物流4和物流5中是体积比为氢气:一氧化碳= 1:1的合成气,物流3和物流6是各组分体积比为 $\alpha$ -戊烯:氢气:一氧化碳= 1.05:1:1的混合气,物流3与物流6的体积流量比为1:6,物流3进入拌釜反应器A底部气相分配器,物流6进入纤维膜反应器A顶部气体分布器。在反应器内催化剂作用下,庚烯、氢气和一氧化碳发生氢甲酰化反应。在通入混合气的同时,将部分循环液返回纤维膜反应器中部和下部,以及搅拌釜反应器内,控制反应器内温度,稳定在100℃左右。纤维膜反应器A反应后的气液混合物进入拌釜反应器B顶部,气液迅速分离,含催化剂和粗醛的液相落入拌釜反应器B内,未反应混合气体和气相副产物经烯烃冷凝回收器D冷至10℃,气相夹带的醛和未反应烯烃冷凝下来返回搅拌釜反应器B内,气相通过气相压控阀维持系统压力在2.0MPa,气相送入燃料管网或者回收设施。反应液从拌釜反应器B的溢流管经产物冷却器E冷至40℃,进入醛水分离器F,油与水迅速分层,含催化剂的水相经催化剂循环泵G送至循环液泵I出口,反应生成的辛醛从醛水分离器F上部分出进入后续分离提纯。

[0021] 循环液在反应管内的流速控制在0.5m/s,进纤维膜反应器A混合气与循环液的气液比为250,反应的转化率为73.5%,选择性为98%。

[0022] 【实施例3】

拌釜反应器B内铑含量为 $1 \times 10^{-4}$ mol/L至 $1 \times 10^{-4}$ mol/L的铑膦络合催化剂(四川大学供应)的水溶液,温度为130℃,经循环泵I增压,通过循环液冷却器H冷却至90℃,送入纤维膜反应器A顶部液体分布器;物流1和物流2是99%的 $\alpha$ -壬烯,物流4和物流5中是体积比为氢气:一氧化碳= 1:1的合成气,物流3和物流6是各组分体积比为 $\alpha$ -壬烯:氢气:一氧化碳= 1.10:1:1的混合气,物流3与物流6的体积流量比为1:10,物流3进入拌釜反应器A底部气相分配器,物流6进入纤维膜反应器A顶部气体分布器。在反应器内催化剂作用下,庚烯、氢气和一氧化碳发生氢甲酰化反应。在通入混合气的同时,将部分循环液返回纤维膜反应器中部和下部,以及搅拌釜反应器内,控制反应器内温度,稳定在130℃左右。纤维膜反应器A反应后

的气液混合物进入拌釜反应器B顶部,气液迅速分离,含催化剂和粗醛的液相落入拌釜反应器B内,未反应混合气体和气相副产物经烯烃冷凝回收器D冷至40℃,气相夹带的醛和未反应烯烃冷凝下来返回搅拌釜反应器B内,通过气相压控阀维持系统压力在3.0MPa,气相送入燃料管网或者回收设施。反应液从拌釜反应器B的溢流管经产物冷却器E冷至40℃,进入醛水分离器F,油与水迅速分层,含催化剂的水相经催化剂循环泵G送至循环液泵I出口,反应生成的辛醛从醛水分离器F上部分出进入后续分离提纯。

[0023] 循环液在反应管内的流速控制在0.5m/s,进纤维膜反应器A混合气与循环液的气液比为300,反应的转化率为90.5%,选择性为97.5%。

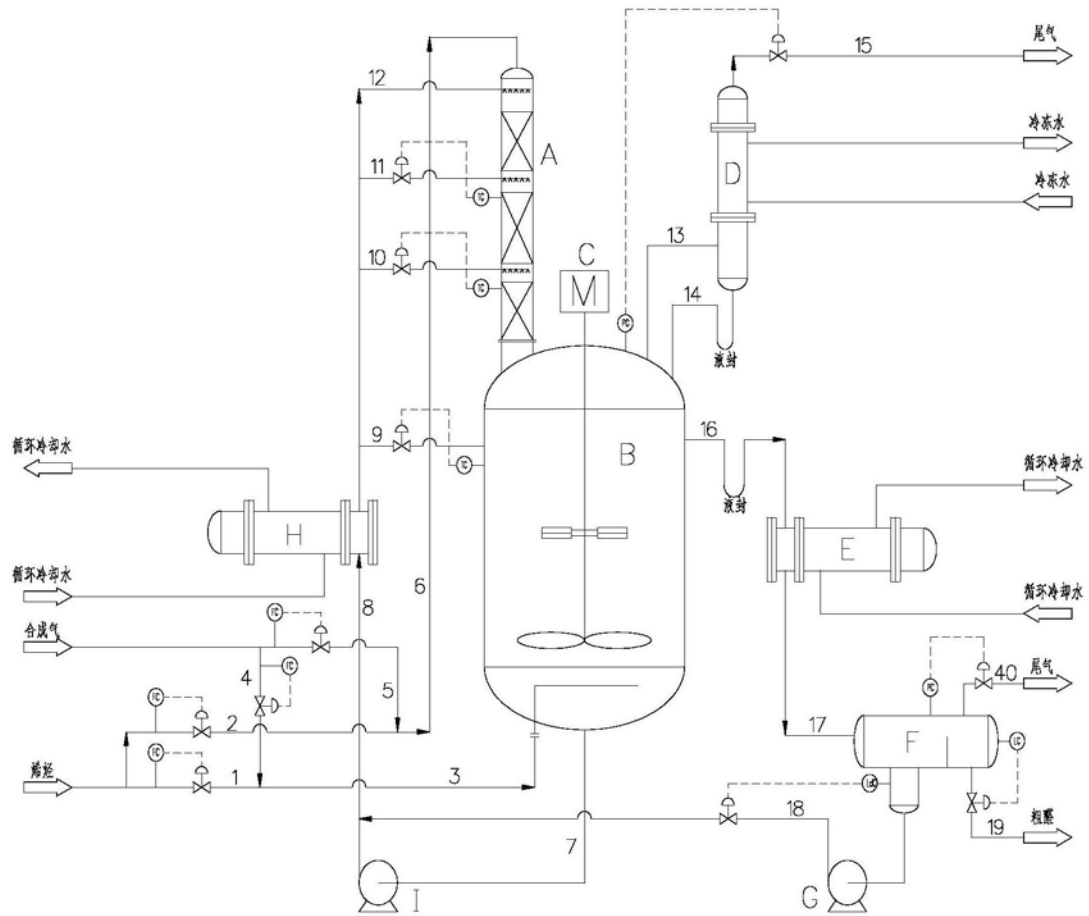


图1