



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201125845 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：099123807 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 20 日
(51)Int. Cl. : C07C51/235 (2006.01) C07C47/02 (2006.01)
(30)優先權：2009/07/23 德國 102009027978.4
(71)申請人：贏創艾森諾有限責任公司(德國) EVONIK OXENO GMBH (DE)
德國
(72)發明人：葛瑞斯 麥克 GRASS, MICHAEL (DE)；凱茲克 艾佛瑞德 KAIZIK, ALFRED
(DE)；路肯 漢斯吉爾德 LUEKEN, HANS-GERD (DE)；柏希肯 威爾佛萊德
BUESCHKEN, WILFRIED (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

製備癸烷羧酸之方法

PROCESS FOR PREPARING DECANECARBOXYLIC ACIDS

(57)摘要

本發明係關於一種製備異構癸烷羧酸混合物之方法，其包下列步驟：a)使用含銨觸媒系統之包含直鏈 C4-烯烴的烴混合物之氫甲醯化作用；b)得自步驟 a)之脂族 C5-醛的混合物之醛醇縮合作用；c)來自步驟 b)之不飽和 C10-醛的混合物至脂族 C10-醛的選擇性氫化作用；d)來自步驟 c)之脂族 C10-醛的混合物之非催化氧化作用以產生具有比例為至少 70 質量% 之 2-丙基庚酸的混合物，以異構癸烷羧酸之總含量計。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201125845 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：099123807

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl. :

C07C51/235 (2006.01)

C07C47/02 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/23

德國

102009027978.4

(71)申請人：贏創艾森諾有限責任公司(德國) EVONIK OXENO GMBH (DE)

德國

(72)發明人：葛瑞斯 麥克 GRASS, MICHAEL (DE)；凱茲克 艾佛瑞德 KAIZIK, ALFRED

(DE)；路肯 漢斯吉爾德 LUEKEN, HANS-GERD (DE)；柏希肯 威爾佛萊德

BUESCHKEN, WILFRIED (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

製備癸烷羧酸之方法

PROCESS FOR PREPARING DECANECARBOXYLIC ACIDS

(57)摘要

本發明係關於一種製備異構癸烷羧酸混合物之方法，其包下列步驟：a)使用含銨觸媒系統之包含直鏈 C4-烯烴的烴混合物之氫甲醯化作用；b)得自步驟 a)之脂族 C5-醛的混合物之醛醇縮合作用；c)來自步驟 b)之不飽和 C10-醛的混合物至脂族 C10-醛的選擇性氫化作用；d)來自步驟 c)之脂族 C10-醛的混合物之非催化氧化作用以產生具有比例為至少 70 質量% 之 2-丙基庚酸的混合物，以異構癸烷羧酸之總含量計。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於癸烷羧酸，特別是具有高比例之2-丙基庚酸的癸烷羧酸混合物之製備。

癸烷羧酸可被用作例如製備過酸酯類、清潔劑和潤滑物之中間物。

【先前技術】

藉由直鏈丁烯類混合物之氫甲醯化作用製備戊醛混合物係描述 DE 101 08 474、DE 101 08 475、DE 101 08 476 及 DE 102 25 282 中。在所有專利本文中，具有二磷配位基（其具有二苯並吡喃骨架）之銻觸媒被用在至少一氫甲醯化步驟中。此觸媒使2-丁烯類能夠在異構化條件下被氫甲醯化。正戊醛對2-甲基丁醛之比例為85：15。文件 DE 101 08 474 及 DE 101 08 475 揭示其中以二階段進行氫甲醯化之方法。在第一氫甲醯化階段中，使用包含銻及作為配位基之單磷的觸媒，1-丁烯以95%選擇率轉化成正戊醛。未反應之丁烯類（主要為2-丁烯類）在第二氫甲醯化階段中係使用上述之銻/雙磷來反應。文件 DE 101 08 476 及 DE 102 25 282 主張一階段氫甲醯化方法。至於用於正戊醛/2-甲基丁醛混合物，所有四項專利文本主張（尤其）異構癸烷羧酸混合物之製備。概略說明包含下列步驟之合成路徑：戊醛混合物形成癸烯醛混合物之醛醇縮合作用，癸烯醛混合物形成癸醛混合物之選擇性氫化作用及後者產生異構癸烷

羧酸混合物之氧化作用。既沒有能力進行此合成也沒有證明體系。其只陳述可藉由一種類似於從丁醛製備2-乙基己酸之方法進行，且特別是引用下列二篇文獻參考資料。第一篇獻參考資料為 Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry，第5版，第A1冊，第330頁。在此，其以一句子描述2-乙基己烯醛如何可被氫化成2-乙基己醛。沒有提及進一步反應條件。也沒有參考文獻。第二篇參考獻為 Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie，第4版1975，第9冊，第144頁。在此，其陳述但沒有給予任何詳細資料：2-乙基己酸可藉由2-乙基己醛之氧化作用製備及2-乙基己酸之鹼金屬鹽之添加增加產率。同樣地缺乏文獻參考資料。在DE 101 08 476中，其陳述縮合混合物（癸烯醛）視所選擇之反應條件而定可在含鈀觸媒存在下被部分氫化至癸醛或完全形成式癸醇。缺乏觸媒的描述及反應條件的指示和進行反應的方式。

因此，沒有製備癸烷羧酸之方法已被充份完全地揭示而可被熟習該技藝者實施並無須進行複雜實驗。

【發明內容】

本發明之目的為發展一種以數步驟從包含直鏈C4-烯烴及額外異丁烯之烴混合物提供癸醛之方法，其利用含氧氣體以高產率氧化至對應的癸烷羧酸，且沒有使用觸媒或穩定添加劑。

本發明因此提供一種製備異構癸烷羧酸混合物之方法

，其包含下列步驟：

- a) 使用含銻觸媒系統之包含直鏈 C4-烯烴的烴混合物之氫甲醯化作用；
- b) 得自步驟 a) 之脂族 C5-醛的混合物之醛醇縮合作用；
- c) 來自步驟 b) 之不飽和 C10-醛的混合物至脂族 C10-醛的選擇性氫化作用；
- d) 來自步驟 c) 之脂族 C10-醛的混合物之非催化氧化作用以產生具有比例為至少 70 質量 % 之 2-丙基庚酸的混合物，以異構癸烷羧酸之總含量計。

本發明之方法具有下列優點：氧化作用甚至在非常高的轉化率下非常具有選擇性，所以只有小量的材料損失發生。因此，只有獲得小量的必須被處理之副產物。因為沒有使用觸媒，所以沒有觸媒、分離所使用觸媒或由此衍生之產物或因為這些之處理所招致的費用。

在本發明中，已以三階段合成從線性丁烯製備且以所存在之癸醛計包含至少 80 質量 % 的 2-丙基庚醛之癸醛混合物係被氧化成對應的癸烷羧酸。根據本發明，氧化作用係在沒有添加觸媒（通常為過渡金屬化合物）也沒有添加穩定劑（例如羧酸之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽）下進行。

作為氧化劑，可能使用氧、空氣或其他含氧氣體混合物。在本發明方法中較佳者為使用氧或包含大於 10 體積 % 的氧之氧/氮混合物。

氧化作用係在從 10 至 80 °C 之溫度範圍（特別是在從 20 至 50 °C 之溫度範圍，非常特佳在從 25 至 35 °C 之溫度範圍）

下進行。

絕對反應壓力（在反應器頂端以氣相測量）為從 0.1 至 1 MPa，特別是從 0.1 至 0.5 MPa。

氧化作用在混合液/氣相中進行。從其所形成之癸醛混合物及/或癸烷羧酸混合物係以有氧化氣體或氣體混合物進入其中之連續液相存在。氣體混合物的主要部份係以分散相存在。

作為反應器，可能使用攪拌容器或氣泡塔反應器，氣體係利用氣體分佈裝置（例如玻料（frit）或噴嘴）在塔底附近引入其中。

為了避免易爆混合物的形成，將氮以該氣體空間（排氣）中之氧含量不超過 6 體積 % 之量引進在液體表面上的氣體空間。

氧化作用可在一或多個反應器中連續或分批地進行。當使用多數個反應器時，這些反應器可被串聯及/或並聯連接。

在分批操作模式中，尋求從 60 至 98 %（特別是從 85 至 95 %）的醛轉化率。

在連續操作中，尋求從 50 至 95 %（特別是從 70 至 90 %）的醛轉化率。

在氧化作用之後，反應混合物包含具有比例為至少 70 質量 % 之 2-丙基庚酸的癸烷羧酸、未反應 C₁₀-醛、副產物及原存在於所使用之癸醛中的可能材料。在此混合物中癸烷羧酸之含量為在從 50 至 98 質量 % 範圍內，特別是在從 80

至 93 質量 % 範圍內。

此混合物較佳藉由蒸餾來分餾。分餾可在大氣壓下或在減壓下進行。分餾較佳在減壓下進行。

氧化混合物較佳分離成下列四部分：

- a) 基本上包含在氧化作用中所形成之降分解產物的低沸物部分
- b) 主要地包含癸醛之醛部分
- c) 事實上只包含癸烷羧酸之產物部分
- d) 高沸物部分。

分餾較佳在三個串聯連接之塔中連續或半連續地進行。在第一塔中分離出低沸物，醛係在第二塔分離出來，及癸烷羧酸係在第三塔分離出來，在各情況為塔頂產物。高沸物係以塔底產物從第三塔獲得。

已被分離出來之低沸物及高沸物可被熱利用或被用作合成氣工廠之起始原料。如果高沸物部分包含大比例的癸烷羧酸酯，可任意地處理以獲得癸烷羧酸。

分離出來之醛部分可以其全部或部分再循環到氧化階段。

所得癸烷羧酸可使用於（例如）過酸酯類、乾燥劑、清潔劑、可塑劑或潤滑劑之製備。

用於本發明方法之起始原料為沒有多不飽和化合物也沒有乙炔化合物且包含烯烴（順-2-丁烯、反-2-丁烯及1-丁烯）中之至少一者的烴混合物。此外，起始原料可存在最多至5質量%（特別是最多至1質量%，非常特佳為最多

至 0.2 質量 %) 的異丁烯，在各情況中以 C₄-烯烴部分計。

包含直鏈 C₄-烯烴之工業混合物為來自精煉廠之輕石油精部分、來自 FC 裂解器或流裂解器之 C₄-部分、來自費雪-闕布希 (Fischer-Tropsch) 合成之混合物、來自丁烷的脫氫化作用之混合物、由複分解 (metathesis) 所形成之混合物或來自其他工業方法之混合物。

例如，適合於本發明方法之直鏈丁烯混合物可得自蒸氣裂解器之 C₄ 部分。在此情況下，在第一步驟中除去丁二烯。此係藉由丁二烯之萃取或萃取蒸餾或後者的選擇性氫化而進行。在兩情形中，獲得事實上無丁二烯之 C₄ 部分，即萃餘物 I。在第二步驟中，從 C₄ 流除去異丁烯，例如藉由與甲醇之反應製備甲基第三丁基醚 (MTBE) 或藉由與乙醇之反應製備乙基第三丁基醚。其他可能性為在萃餘物 I 中之異丁烯與水形成第三-丁醇之反應或異丁烯形成二異丁烯之酸催化的寡聚作用。現在無異丁烯之 C₄ 部分，即萃餘物 II，根據需要，包含直鏈丁烯及可能丁烷。任意地，1-丁烯也可藉由蒸餾分離出來。在本發明方法中可使用兩部分，該等包含 1-丁烯者或該等包含 2-丁烯者。

製備適當起始原料的另一可能方式為在反應塔中將萃餘物 I、萃餘物 II 或具有相似組成之烴混合物氫異構化。在此，可能獲得 (尤其) 包含 2-丁烯、小比例的 1-丁烯和可能正丁烷以及異丁烷及異丁烯之混合物。

用於本發明方法之另外進料混合物為直鏈烯烴混合物的寡聚合作用之後所殘餘的 C₄ 混合物 (例如萃餘物 II 或萃

餘物 III) ，其包含丁烷、可能地異丁烯、2-丁烯及小量的1-丁烯。

較佳者為使用較佳具有至少15質量%的直鏈丁烯之烴混合物。

本發明方法之第一步驟為氫甲醯化作用。為了獲得在最終產物中2-丙基庚酸比例超過80%，在直鏈丁烯的氫甲醯化作用中所要形成之正戊醛的選擇性必需大於85%。如果只反應1-丁烯，則氫甲醯化作用可（例如）借助於包含銻及單膦（例如三苯膦）之觸媒系統產生。如果也要反應2-丁烯，則氫甲醯化作用必須在異構化條件下進行。此意謂使用在反應條件下同時能夠轉移所有的直鏈丁烯中的雙鍵，也就是將它們異構化，且也能夠在末端將它們氫甲醯化的觸媒。使用以大於85%之正選擇性（正戊醛對所有C₅-醛之總數的比例）將具有任何比例之異構物的直鏈丁烯轉化成戊醛之觸媒。作為用於此目的之觸媒，可能使用（例如）專利文本DE 101 08 474，DE 101 08 476，DE 101 08 476及DE102 25 282中所述之雙膦類。如（例如）EP 0 213 639中所述之具有大型芳族亞磷酸酯類作為配位基之銻觸媒同樣可用於此目的。

本發明方法之第二反應步驟為C₅-醛形成癸烯醛之醛醇縮合作用。第一階段之反應產物，在移除未反應烴類之後，包含正戊醛（戊醛）、2-甲基丁醛及小量的正戊醇及2-甲基丁醇。如果烴進料混合物包含異丁烯，則3-甲基-丁醛存在於來自第一階段的反應混合物中。醛部分包含至少

85質量%的正戊醛、小於15質量%的2-甲基丁醛及小於5質量%的3-甲基丁醛，特別是小於1質量%（非常特佳小於0.2質量%）的3-甲基丁醛。一種從富含直鏈C4-烯烴之混合物製備富含正戊醛之C5-醛混合物之方法係描述於DE 102008 002187.3中。如果在醛醇反應產物中需要特殊異構物組成物，則其可（例如）在醛醇反應之前經由蒸餾獲得。在蒸餾中，係根據所要的組成將正戊醛及2-甲基丁醛分離出來。如果合適的話，可進行蒸餾以產生清楚明確的餾分（sharper cut）且組成物可藉由後來成分之一的再加成（readdition）獲得。

作為觸媒，可能使用於其鹼金屬或鹼土金屬化合物形式之氫氧化物、碳酸氫鹽、碳酸鹽、羧酸鹽或其混合物或三級胺，在各情況中呈水溶液。較佳者為使用鹼金屬氫氧化物諸如氫氧化鈉作為觸媒水溶液。

鹼性觸媒在觸媒水溶液中之濃度通常是在從0.1至10質量%範圍內，特別是從0.1至3質量%。因為在反應中形成水，所以觸媒溶液在到反應器的進料中之濃度高於來自反應器的輸出物。由於以次要反應發生之Cannizzaro反應，從起始原料形成醇和羧酸及其較少程度來自產物且以其鹽形式累積在觸媒相中。將部份的觸媒溶液卸料並用等量的新鮮鹼將其替換使得羧酸鹽在觸媒水溶液中的濃度保持在從5至40質量%範圍內。

觸媒水溶液的比例以有機起始相計可在寬限制內改變。如果在本發明方法中使用管式反應器，則至少1:2（較

佳大於 1 : 10) 之有機相對觸媒相之質量比是可能的。類似情形適用於攪拌容器的使用。

在本發明之特殊體系中，觸媒溶液之濃度係藉由卸料或循環措施控制。

反應混合物在反應器出口的溫度有利地為從 80 °C 至 180 °C (特別是從 120 至 150 °C) 範圍內之大於觸媒水溶液的沸點。當使用攪拌容器時，此對應於反應混合物的溫度。在絕熱操作之流管或管式反應器中，此溫度在反應器終端達到。

反應裝置中之壓力係以在反應混合物中於現行溫度下成分之蒸汽壓測定。根據本發明之醛醇縮合作用較佳在從 0.1 至 2.0 MPa (特佳從 0.2 至 0.5 MPa) 下實施。

用於醛醇縮合作用之反應裝置可為至少一個攪拌容器或階式攪拌容器或至少一個管式反應器或流管。在各類型的反應器中，二相的充分混合可經由攪拌裝置或靜態混合器確定。

在本發明方法中，C₅-醛之醛醇縮合作用較佳在包含靜態混合器之管式反應器中進行，如 (例如) DE 10 2009 001594.9 中所述。

離開反應器之反應混合物係分離成觸媒相及有機產物相。反應及處理 (work-up) 較佳係如 DE 199 56 410 中所述進行。

離開反應器之反應混合物係洩壓進入短路徑蒸餾裝置，較佳至大氣壓。在高沸點起始原料的情況中，洩壓可進

行成低真空（0.01至0.1 MPa）。

短路徑蒸餾可以驟餾、在降膜蒸發器中之蒸餾、在薄膜蒸發器之蒸餾或在組合降膜/薄膜蒸發器之蒸餾進行。下述驟餾為較佳變體，因為其在技術上為最簡單的。短路徑蒸餾應使反應產物受到非常低的由於觸媒之熱及化學應力，且因此較佳以不大於一分鐘之滯留時間進行。可比較之蒸餾具有大於5分鐘之滯留時間。短路徑蒸餾（特別是驟餾）較佳絕熱地進行，導致塔底產物的溫度為低於進料的溫度。

反應產物係藉由短路徑蒸餾而被大量地分離成包含水及C₅-醛之塔頂產物和包含醛醇縮合產物（主要為癸烯醛）之塔底產物，及水觸媒相。

塔頂產物除了上述水及起始原料的混合物之外可包含其他低沸物（例如戊醇）及少量 α, β -不飽和醛（癸烯醛）。塔底產物除了癸烯醛及觸媒相的混合物之外可包含高級縮合產物、來自起始原料的Cannizzaro反應之產物及小量的起始原料。

來自短路徑蒸餾的較佳未冷卻之塔底產物可在沈降器中分離成有機相（產物相）及水相，也就是水觸媒相。

將有機產物相用水（較佳使用短路徑蒸餾之塔頂產物的水相）洗滌，以除去痕量觸媒，及從該方法移除。此粗製產物可進一步直接用在第三反應階段，即選擇性氫化用中。任意地，高沸物（高級醛醇加成反應及醛醇縮合作用產物）可額外地分離出來且至少部分再循環至縮合反應器

。水觸媒相，如果合適的話與洗滌水一起獲得、再循環至醛醇縮合反應。小部份的觸媒相可被卸料且以等量新鮮觸媒替換以便保持副產物含量固定。

短路徑蒸餾之塔頂產物係在低於水之沸點且低於最低共沸之沸點下冷凝。此產生可分離成有機相及水相之液體混合物。

塔頂產物之有機相任意地被泵回醛醇縮合反應器；如果合適的話部份被卸料。

下層水相之部分可（例如）用於洗滌產物相，如上文已提及者。

塔頂產物的另一部份之水相或整個水相作為反應之水的卸料。有機取代物（尤其起始原料）仍然存在於溶液水相中。廢水可直接地或在初步純化之後送至水處理設備。初步純化可藉由流汽提或藉由有機物質之共沸蒸餾進行。

在正戊醛的縮合作用中，2-丙基庚烯醛以主要醛醇縮合產物形成。如果2-甲基丁醛存在於C₅-醛中，則2-丙基-4-甲基己-2-烯醛由交叉醛醇縮合作用形成。如果3-甲基丁醛另外存在於C₅-醛混合物中，則下列不飽和醛可以主要醛醇縮合產物形成：2-異丙基-5-甲基己-2-烯醛、異丙基-4-甲基己-2-烯醛、2-丙基-5-甲基己-2-烯醛及2-異丙基庚-2-烯醛。根據本發明，2-丙基庚-2-烯醛的比例以所有癸烯醛之總和計為超過90質量%。

粗製醛醇縮合產物，其除了癸烯醛之外主要包含高級

醛醇縮合物，可在下一步驟之前例如藉由蒸餾純化。粗製癸烯醛混合物較佳係使用於第三階段中，即，選擇性氫化作用。

選擇性氫化，其中只有癸醛中之烯烴雙鍵被氫化，係使用可包含鈀、鉑、銻及/或 鎳作為氫化-活化成分之觸媒進行。該等金屬可以純形式，如與氧之化合物或合金使用。較佳觸媒為該等其中氫化-活化金屬已施用於載體者。適當載體材料為氧化鋁、氧化鎂、氧化矽、二氧化鈦及其混合氧化物以及活性碳。在這些觸媒之中，特佳觸媒為鈀/活性炭和鈀/氧化鋁。

在包含鈀及載體之觸媒的情況下，鈀含量為從 0.1 至 5 質量%，較佳從 0.2 至 1 質量%。特佳者為使用包含氧化鋁（較佳 γ -氧化鋁）且具有從 0.3 至 0.7 質量%之 Pd 含量的觸媒。觸媒如果合適的話可包含濃度最多至 3 質量%的改良之物質，例如鹼金屬成分諸如鈉化合物。

氫化作用可連續或分批地且在氣相或液相中進行。在液相中之氫化作用為較佳，因為氣相方法需要較高能源輸入，因為需要循環大體積的氣體。對於連續液相氫化作用，可能選擇多種方法變體。其可在一或多階段中絕熱地或幾乎等溫地進行，也就是用小於 10°C 的溫度增加。在後者的情形中，反應器可絕熱地或幾乎等溫地操作或一者可絕熱操作及另一個可幾乎等溫地操作。此外，可能以單一路徑或用產物的循環進行選擇性氫化。

氫化作用係在三相反應器中於混合液/氣相或於液相

中以同向流進行，且將氫以本身為已知的方式均勻分散在要氫化之液體中。在所感興趣的均勻分佈之液體中，反應熱的改良除去及在高選擇性之高時空產率，反應器較佳以一小時每米²之空反應器橫截面的從15至300米³（特別是從25至150米³）高液體載入操作。一用於製備癸醛之氫化方法為（例如）在二或多個反應器中之液相氫化作用，該等反應器全部用產物的循環操作，如US 5,831,135中所述。

當使用鈀觸媒（例如0.5質量%在氧化鋁上）時，2-丙基庚烯醛對2-丙基庚醛之選擇性氫化作用較佳係在從120至180℃（特別是從140至160℃）溫度範圍內及從1.5至5 MPa（特別是從2至3 MPa）之壓力下進行。

氫化產物包含癸烯醛連同小量的由過氫化作用（overhydrogenation）所形成之癸醇、小量的C₅-醛及C₅-醇及高沸物，主要高級醛醇縮合產物及其氫化產物。2-丙基庚醛之含量以癸醛部分計為超過85質量%。

高沸物及/或低沸物可在下個反應步驟（即氧化作用）之前從粗製氫化產物混合物分離出來。較佳省略藉由蒸餾之處理（work-up）。

癸醛混合物形成異構羧酸之對應混合物的氧化作用原則上可以本身為已知的方式進行。作為氧化劑，可能使用氧、空氣或其他含氧氣體混合物。氧化作用可被非催化或催化進行。在後者的情形中，使用過渡金屬化合物特別是鈷及錳化合物作為觸媒。氧化作用可在大氣壓或超大氣壓下進行。根據本發明之方法，氧化作用係在沒有觸媒且

沒有進一步穩定添加劑下進行。下列實例說明本發明。

【實施方式】

實例

2-丙基庚醛（用於醛氧化作用的起始原料）之製備

首先從直鏈 C4-烯烴之混合物製備具有高比例正戊醛之混合物。隨後藉由醛醇縮合作用將正戊醛（正戊醛）及也形成之另外的脂族 C5-醛轉化成具有以醛醇縮合產物之總量計比例為至少 80 質量 % 的 2-丙基庚烯醛之 α, β -不飽和 C₁₀-醛。隨後藉由選擇性氫化作用將 2-丙基庚烯醛轉化成所要的產物 2-丙基庚醛。

氫甲醯化反應：

一種從包含直鏈 C4-烯烴之混合物製備富含正戊醛之 C5-醛混合物的方法係描述於 DE 10 2008 002187.3 中，其作為基礎。

醛醇反應：

在一包含充裝有來自 Sulzer 之靜態混合元件的管式反應器（20 毫米直徑，4000 毫米長度）之連續實驗設備中，在 130°C 及 0.3 MPa 下、在 2% 濃度氫氧化鈉水溶液作為觸媒之存在下（80 升/時之通過量）以 8 升/時之通過量將正戊醛轉化成 2-丙基庚烯醛。離開反應器之後，在 5 升分離容器中於 80°C 下從醛相分離水觸媒相並用循環泵送回反應

器。將分離出來之有機相收集在100升不銹鋼容器中。從正戊醛醇反應輸出之粗製產物根據GC分析具有以質量百分比表示之下列組成：4.93%的正戊醛、0.47%的2-甲基丁醇、0.30%的戊醇、0.51%的2-丙基-4-甲基己烯醛、91.81%的2-丙基庚烯醛及1.98%的殘餘物。

選擇性氫化反應：

在循環裝置中、於160℃及2.5 MPa下將包含粗製2-丙基庚烯醛之來自醛醇反應的輸出物以液相通過鈀觸媒H 14535（在氧化鋁上的0.5%Pd，購自Degussa）選擇性地氫化，以形成2-丙基庚醛。為此目的，將200毫升/小時之起始原料連續地通過400毫升的觸媒，對應於0.5小時⁻¹的通過觸媒之空間速度。

下列以質量%表示的氫化產物之典型組成係以GC測定：2.80%的正戊醛、0.15%的2-甲基丁醇、2.14%的正戊醇、1.09%的壬烷、0.12%的壬酮、86.65%的2-丙基庚醛、0.68%的2-丙基庚烯醛、4.27%的2-丙基庚醇及2.1%的高沸物。

實例 1

2-丙基庚酸之製備/比較例

藉由2-丙基-庚醛之液相氧化作用製備2-丙基庚酸係在可加熱6升雙壁攪拌容器中進行。使用來自上述選擇性氫化作用之包含約86.7質量%的2-丙基庚醛之氫化產物作為

起始原料。

對於反應批次，將 5050 克的液體起始原料放進反應器中。使用氮/氧混合物作為反應氣體且利用玻料 (frit) 予以均勻分佈在反應器下部之液體中。將 30 標準升/小時的固定氮流及氧流計量引入反應器，該氧流係利用排氣中氧含量之線上測量而根據反應消耗予以調節。將 330 標準升/小時的固定氮流計量引入在反應器之上部的反應器之氣體空間。允許 6 體積%之排氣中的最大氧含量。在 50 及 70°C 之反應溫度及 0.3 MPa 之反應壓力下進行 C₁₀-醛混合物之氧化作用。氧化作用的進展係藉由定期抽樣且然後以 GC 分析測定。

在所選擇的反應條件下，在實驗已操作 4.5 小時之後獲得其組成列於表 1 第 2 欄和第 3 欄中之粗製產物。

表 1 產物組成 / 比較例

| 成分 | 在50°C下之氧化作用 質量百分比 | 在70°C下之氧化作用 質量百分比 |
|---------|----------------------|----------------------|
| 正戊醛 | 0.56 | 0.23 |
| 2-甲基丁醇 | 0.17 | 0.12 |
| 正戊醇 | 2.45 | 1.73 |
| 甲酸戊酯 | 0.02 | 0.62 |
| C5-酸 | 1.81 | 2.25 |
| 壬烷 | 1.09 | 9.82 |
| 壬酮 | 1.55 | 8.91 |
| C9-醇 | 8.68 | 18.34 |
| 2-丙基庚醛 | 27.32 | 0.26 |
| 2-丙基庚烯醛 | 0.48 | 0.16 |
| C10-醇 | 5.73 | 5.47 |
| 2-丙基庚酸 | 49.79 | 51.62 |
| 高沸物 | 0.35 | 0.43 |

從表 1 中可以看出，2-丙基庚醛在 70°C 之反應溫度下事實上完全地反應。在此溫度下除了有價值的 2-丙基庚酸的所要產物之外，獲得一系列的副產物例如 C₉-石蠟（壬烷）、C₉-酮（壬酮）及 C₉-醇。副產物之形成導致選擇性之嚴重減少。將反應溫度減少至 50°C 使 2-丙基庚酸形成的選擇性能夠被改良，雖然明顯較低的轉化率。

實例 2

2-丙基庚酸之製備 / 根據本發明

使用實例 1 中所述的實驗步驟，將 5100 克的包含約 86.6 質量 % 之 2-丙基庚醛的起始原料在液相中於 25 及 35°C 之根據本發明的反應溫度、0.3 MPa 之反應壓力及排氣中

之 6 體積 % 氧含量下氧化成 2-丙基庚酸。在所選擇的反應條件下，在實驗已進行 6 小時之後獲得組成顯示於表 2 第 2 欄及第 3 欄中之粗製產物。

表 2 產物組成

| 成分 | 在 25°C 下之氧化作用 質量百分比 | 在 35°C 下之氧化作用 質量百分比 |
|--------------------|------------------------|------------------------|
| 正戊醛 | 0.00 | 0.08 |
| 2-甲基丁醇 | 0.15 | 0.16 |
| 正戊醇 | 2.10 | 2.21 |
| 甲酸戊酯 | 0.00 | 0.04 |
| C ₅ -酸 | 0.00 | 2.43 |
| 壬烷 | 0.79 | 0.72 |
| 壬酮 | 0.35 | 0.89 |
| C ₉ -醇 | 6.96 | 8.85 |
| 2-丙基庚醛 | 7.48 | 3.88 |
| 2-丙基庚烯醛 | 0.61 | 0.57 |
| C ₁₀ -醇 | 6.34 | 6.21 |
| 2-丙基庚酸 | 74.55 | 73.46 |
| 高沸物 | 0.58 | 0.44 |

從表 2 中可以看出，2-丙基庚醛氧化作用之選擇性可藉由將反應溫度減少至 35°C 來顯著改良。在 25°C 之反應溫度下（表 2，第 2 欄），事實上沒有 C₉-石蠟、沒有 C₅-酸及沒有 C₉-酮類被形成。在此溫度下酸形成之選擇性只有被 C₉-醇的形成減少。相同特性也適用於在 35°C 下的氧化實驗。在此，選擇性也主要地被不要之 C₉-醇的形成減少。

實例 3

2-丙基庚酸在 Mn/Cu 觸媒存在下之製備 / 比較例

根據本發明之方法，C₁₀-醛混合物氧化至對應的 C₁₀-羧酸係在沒有觸媒下進行。在下列實例中，報告 2-丙基庚醛在 Cu 及 Mn 鹽作為觸媒存在下之比較氧化作用的結果。

為此目的，在氧化作用之前將於乙酸鹽形式之 250 ppm 的銅及 250 ppm 的錳溶解在 5040 克的包含約 86.6 重量 % 之 2-丙基庚醛的起始原料中。然後藉由實例 1 中所述的步驟在 35 °C、0.3 MPa 之反應壓力及 6 體積 % 的排氣中之氧下將反應混合物氧化。為了比較目的，在相同條件下沒有使用觸媒進行氧化作用。在實驗已進行 4 小時之後，以 GC 分析測定產物混合物的組成。使用或不使用觸媒所得之粗製產物的組成係顯示於表 3 第 2 及 3 欄中。

表 3 產物組成

| 成分 | 沒有觸媒 質量百分比 | 有Cu、Mn觸媒 質量百分比 |
|---------|---------------|-------------------|
| 正戊醛 | 0.28 | 0.21 |
| 2-甲基丁醇 | 0.17 | 0.10 |
| 正戊醇 | 2.38 | 1.95 |
| 甲酸戊酯 | 0.00 | 0.03 |
| C5-酸 | 1.89 | 1.67 |
| 壬烷 | 0.67 | 12.34 |
| 壬酮 | 0.72 | 4.43 |
| C9-醇 | 7.03 | 7.12 |
| 2-丙基庚醛 | 24.71 | 10.42 |
| 2-丙基庚烯醛 | 0.46 | 0.18 |
| C10-醇 | 5.59 | 5.85 |
| 2-丙基庚酸 | 55.75 | 55.02 |
| 高沸物 | 0.39 | 0.68 |

從表 3 中可以看出，相較於非催化反應，2-丙基庚醛氧化作用之轉化率在均勻銅-錳觸媒存在下顯著改良。在觸媒存在下 4 小時之後測定的約 10.42 質量%之 2-丙基-庚醛的殘餘含量係低於在非催化氧化作用中的 24.71 質量%之 2-丙基庚醛對應的殘餘含量。然而，相較於沒有觸媒的氧化作用，催化氧化作用之選擇性顯著地惡化。從表 3 第 3 欄中可以看出，在均勻催化之氧化作用中選擇性被例如壬烷及壬酮的副產物之形成減少。結果，異構癸烷羧酸之產率可比較於非催化氧化作用，儘管約 55 質量%的 2-丙基庚酸之較高轉化率。實驗因此顯示在低溫度下利用氧之非催化氧化作用對於以高產率從 2-丙基庚醛製備 2-丙基庚酸是有利的。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099123807

※申請日：099年07月20日

※IPC分類：

C07C 51/35 (2006.01)
47/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備癸烷羧酸之方法

Process for preparing decanecarboxylic acids

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備異構癸烷羧酸混合物之方法，其包下列步驟：

- a) 使用含銻觸媒系統之包含直鏈C4-烯烴的烴混合物之氫甲醯化作用；
- b) 得自步驟a)之脂族C5-醛的混合物之醛醇縮合作用；
- c) 來自步驟b)之不飽和C10-醛的混合物至脂族C10-醛的選擇性氫化作用；
- d) 來自步驟c)之脂族C10-醛的混合物之非催化氧化作用以產生具有比例為至少70質量%之2-丙基庚酸的混合物，以異構癸烷羧酸之總含量計。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparing a mixture of isomeric decanecarboxylic acids, which comprises the following steps:

- a) hydroformylation of a hydrocarbon mixture containing linear C4-olefins using a rhodium-containing catalyst system;
- b) aldol condensation of a mixture of aliphatic C5-aldehydes obtained from step a);
- c) selective hydrogenation of the mixture of unsaturated C10-aldehydes from step b) to aliphatic C10-aldehydes;
- d) uncatalysed oxidation of the mixture of aliphatic C10-aldehydes from step c) to give a mixture having a proportion of at least 70% by mass of 2-propylheptanoic acid, based on the total content of isomeric decanecarboxylic acids.

七、申請專利範圍：

1. 一種製備異構癸烷羧酸混合物之方法，其包含下列步驟：

a) 使用含銻觸媒系統之包含直鏈 C4-烯烴的烴混合物之氫甲醯化作用；

b) 得自步驟 a) 之脂族 C5-醛的混合物之醛醇縮合作用；

c) 來自步驟 b) 之不飽和 C10-醛的混合物至脂族 C10-醛的選擇性氫化作用；

d) 來自步驟 c) 之脂族 C10-醛的混合物之非催化氧化作用以產生具有比例為至少 70 質量 % 之 2-丙基庚酸的混合物，以異構癸烷羧酸之總含量計。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 a) 中該包含直鏈 C4-烯烴之烴混合物包含最多至 5 質量 % 的異丁烯，以直鏈 C4-烯烴之部分計。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該脂族 C10-醛的混合物之氧化作用係在從 25 至 35 °C 之溫度範圍內進行。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該脂族 C10-醛的混合物之氧化作用係在壓力從 0.1 至 1 MPa 範圍內進行。

5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該脂族 C10-醛的混合物之氧化作用係壓力在從 0.1 至 0.5 MPa 範圍內進行。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無