



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903318 B

(45) 授权公告日 2013.08.14

(21) 申请号 200880121442.4

(22) 申请日 2008.10.28

(30) 优先权数据

102007061649.1 2007.12.20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/064584 2008.10.28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/080396 DE 2009.07.02

(73) 专利权人 赢创奥克森诺有限责任公司

地址 德国马尔

(72) 发明人 H·-G·卢肯 S·德里斯

A·凯齐克 W·布施肯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C07C 29/16(2006.01)

C07C 31/125(2006.01)

C07C 45/50(2006.01)

C07C 47/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1333201 A, 2002.01.30, 说明书实施例.

CN 1370137 A, 2002.09.18, 说明书实施例.

CN 1186060 A, 1998.07.01, 说明书实施例.

审查员 罗囡囡

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

高级烯烃或烯烃混合物加氢甲酰基化的单级连续方法

(57) 摘要

本发明涉及在未改性的钴催化剂的存在下使具有至少5个碳原子的烯烃加氢甲酰基化为具有至少6个碳原子的相应醛和/或醇的单级连续方法,其中,在存在含水相和有机相的条件下,催化剂形成、催化剂提取和加氢甲酰基化在同一反应器中发生,其特征在于,进料到反应器的钴盐水溶液的量大于随液体反应混合物和气相从该反应器中排出的含水相的量,且将一部分底部含水相连续地从反应器中排出以保持底部含水相的水平恒定。

1. 在未改性的钴催化剂的存在下使具有至少 5 个碳原子的烯烃加氢甲酰基化为具有至少 6 个碳原子的相应醛和 / 或醇的单级连续方法, 该方法中在存在含水相和有机相的情况下, 催化剂形成、催化剂提取和加氢甲酰基化在同一反应器中发生, 其特征在于, 进料到所述反应器中的钴盐水溶液的量大于随液体反应混合物和气相从该反应器中排出的含水相的量, 且将一部分底部含水相连续地从反应器中排出以保持底部含水相的水平恒定。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 通过排出一部分底部含水相, 除去 2 ~ 99% 质量的进料到该反应器之中的水。

3. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 通过排出一部分底部含水相, 除去 5 ~ 80% 质量的进料到该反应器之中的水。

4. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 通过排出一部分底部含水相, 除去 10 ~ 60% 质量的进料到该反应器之中的水。

5. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 保持加氢甲酰基化反应器中底部含水相的水平恒定或者接近恒定, 其中在恒定反应条件下稳态操作期间下面含水相与其之上的有机相之间的相界面位于其高度绕平均值波动小于 $\pm 5\%$ 的水平处。

6. 权利要求 5 的方法, 其特征在于, 该相界面的高度平均值位于混合喷嘴出口开孔的高度处, 经过该混合喷嘴将原材料引入该反应器中。

7. 权利要求 6 的方法, 其特征在于, 该相界面位于混合喷嘴出口开孔之上或之下 0 ~ 1m。

8. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 将排出的底部相用原料烯烃进行提取。

9. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 进料到所述反应器的钴盐水溶液含有甲酸钴。

10. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 进料到所述反应器的水溶液中的钴盐浓度大于饱和浓度的 30%。

11. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 使用具有 6 ~ 24 个碳原子的烯烃混合物。

12. 权利要求 11 的方法, 其特征在于, 使用具有 8 或 12 或 16 个碳原子的烯烃混合物。

13. 权利要求 11 的方法, 其特征在于, 使用通过在固定床镍催化剂之上线型丁烯低聚而制得的烯烃混合物。

14. 权利要求 6 的方法, 其特征在于, 该相界面位于混合喷嘴出口开孔之上或之下 0 ~ 0.5m。

15. 权利要求 6 的方法, 其特征在于, 该相界面位于混合喷嘴出口开孔之上或之下 0 ~ 0.2m 处。

16. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 进料到所述反应器的水溶液中的钴盐浓度大于饱和浓度的 60%。

17. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 进料到所述反应器的水溶液中的钴盐浓度大于饱和浓度的 80%。

高级烯烃或烯烃混合物加氢甲酰基化的单级连续方法

[0001] 本发明涉及在未改性的钴催化剂的存在下高级烯烃或烯烃混合物加氢甲酰基化的单级连续方法,由此可以获得高级的羰基合成醛和/或醇(Oxo-Aldehyde und/oder Alkohol)。

[0002] 已知高级醇、特别是具有6~25个碳原子的那些,可以通过具有少一个碳原子的烯烃的催化加氢甲酰基化(羰基合成(Oxo-Reaktion))以及随后含醛和醇的反应混合物的催化氢化来制备。它们主要用于增塑剂或清洁剂的制备。但是,也能够通过蒸馏从加氢甲酰基化混合物中分离出醛。这些可以用于例如制备羧酸。

[0003] 催化剂体系的类型和加氢甲酰基化的最佳反应条件取决于所用烯烃的活性。烯烃活性对其结构的依赖性描述于例如J. Falbe, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, 第95页及其后。特别地,异构体辛烯的不同活性同样是已知的(B. L. Haymore, A. van Hasselt, R. Beck, Annals of the New York Acad. Sci., 415(1983), 第159-175页)。

[0004] 用作羰基合成的原材料的工业烯烃混合物包含具有不同支化度、分子中不同双键位置以及任选地具有不同碳原子数的不同结构的烯烃异构体。这点特别适用于通过C₂-C₅-烯烃或其它容易获得的高级烯烃的二聚、三聚或进一步低聚,或者通过所述烯烃的共聚低聚而形成的烯烃混合物。作为可以通过铑-催化的或优选地钴-催化的加氢甲酰基化转化为相应醛和醇混合物的典型异构体烯烃混合物的实例,可以列举三丙烯和四丙烯以及二丁烯、三丁烯和四丁烯。

[0005] 如果期望具有极低支化度的醇是加氢甲酰基化产物,有利地采用未改性的钴催化剂进行加氢甲酰基化。相对于铑催化剂,在由相同的烯烃混合物开始时,钴催化剂可以获得更高产率的特别有价值的支链含氧产物(Oxo-Produkt)。

[0006] 将催化剂后处理搁置一边,使用未改性的钴催化剂的烯烃加氢甲酰基化可以在单级或多级中进行。

[0007] 已知用于在未改性的钴催化剂的存在下制备羰基合成醛(Oxo-Aldehyde)的多级方法具有许多技术缺点。由此,两个技术上复杂的方法步骤(即预羰基化和催化剂提取)对于制备加氢甲酰基化所需的钴催化剂而言是必须的。由于在这两个方法步骤中发生的传质过程,即预羰基化中的气液传质和催化剂提取中的液液传质,需要两个彼此独立的密闭(druckfest)装置,例如搅拌槽或填充塔。实际的加氢甲酰基化随后在单独的压力反应器中发生。

[0008] 德国专利申请DE 19654340描述了其中在一个反应器中进行预羰基化、催化剂提取和烯烃加氢甲酰基化的方法。相对于已知的多级方法,这种方法具有较低投资费用和较低操作成本的优点。但是,其存在如下缺点,由于诸如催化剂形成、催化剂提取到有机相和加氢甲酰基化的方法子步骤同时发生,进行单级方法是非常困难的。在反应器下部中存在其中形成了催化剂的钴盐水溶液。加氢甲酰基化主要在均匀的有机相中发生。离开反应器的加氢甲酰基化混合物以及排出的合成气连续从该反应器携带走水和钴化合物,使得必须不断地后续计量添加钴化合物和水。

[0009] 这种方法中存在的氢化四羰基钴和氢化四羰基二钴以及具有氧化值小于 2 的其它钴化合物,在钴(II)盐水溶液的存在下通过氧的方式氧化为钴(II)盐。将钴盐水溶液与有机相分离并将其一部分作为催化剂前体进料到加氢甲酰基化反应器。由于该方法中形成甲酸(直接来自于一氧化碳和水或者由于以副产物形成的烷基甲酸酯的水解),含水相必要地含有甲酸钴。由此,酸性(具有甲酸)含水相($\text{pH} = 1-4$)中钴化合物含量主要由甲酸钴的溶解性决定。以元素钴计,钴化合物含量可以高达约 1.7% 质量。

[0010] 另外,引入反应器的钴的量取决于钴盐溶液的质量。在同一反应器中同时进行催化剂形成、催化剂提取和加氢甲酰基化的方法中,例如如 DE 19654340 中所述,仅可以进料一定数量的钴盐溶液,同时保持底部含水相恒定。进料的钴盐水溶液的量正好足够其中存在的水的量,由此正好对应于随着液体反应混合物和气体从反应器中排出的水的量。

[0011] 两个上述边界条件导致如下缺点:在具有中等或高碳原子数(大于 8 个碳原子)的烯烃或烯烃混合物的加氢甲酰基化中,直到在常规加氢甲酰基化条件(高于 160°C 的温度和高于 200 巴的操作压力)下建立假稳态平衡时转化为活性催化剂的钴(II)盐的量(基于进料的钴盐溶液)成比例地大于作为水由液体有机相和气体从反应器中输出的量。这就导致,反应器中含水相中钴浓度变得低于进料溶液中的浓度。在催化剂形成速率较低的温度下,这种浓度效应是可以容忍的。如果为了获得更多活性催化剂通过升高温度来提高针对催化剂形成的速度常数,含水相中钴盐浓度的降低抑制了催化剂形成。

[0012] 在高级烯烃或烯烃混合物(其本身或它们的加氢甲酰基化产物在水中溶解很少或者几乎不溶)的加氢甲酰基化中,由于水平衡仅可以将少量的钴盐引入反应器。活性催化剂数量以及由此烯烃转化率相应地较低。在极限情形下,在由有机相和气体不从反应器中携带出水时,不能进行连续方法,例如如 DE 19654340 中所述。

[0013] 由此,本发明的目的是改进单级加氢甲酰基化方法,其包括在同一反应器中的催化剂形成、催化剂提取和加氢甲酰基化,使得避免了上述连续操作的缺点且以高产率和高选择性获得了目标产物。

[0014] 现已发现,如果进料到反应器的钴盐水溶液的量大于由液体反应混合物和气相从该反应器中排出的含水相的量,且将一部分底部含水相连续地从反应器中排出以保持底部含水相的水平恒定,可以提高通过单级方法在加氢甲酰基化中烯烃到加氢甲酰基化产物的转化率。

[0015] 本发明提供了在未改性的钴催化剂的存在下使具有至少 5 个碳原子的烯烃加氢甲酰基化为具有至少 6 个碳原子的相应醛和/或醇的单级连续方法,其中在存在含水相和有机相的条件下,催化剂形成、催化剂提取和加氢甲酰基化在同一反应器中发生,其特征在于,进料到反应器的钴盐水溶液的量大于由液体反应混合物和气相从该反应器中排出的含水相的量,且将一部分底部含水相连续地从反应器中排出以保持底部含水相的水平恒定。

[0016] 相对于已知的单级方法,例如如 DE 19654340 中所述,本发明方法具有如下优点:可以在相同温度下实现烯烃到加氢甲酰基化产物的更高转化率,或者可以在相同转化率下降低反应温度,由此提高了加氢甲酰基化产物形成的选择性。另外,也能够通过该单级方法使对水仅具有低溶解性的烯烃本身和它们的加氢甲酰基化产物进行加氢甲酰基化。

[0017] 本发明是单级连续加氢甲酰基化方法,其中由钴盐水溶液形成活性钴催化剂、活性催化剂从含水相到有机相的提取以及加氢甲酰基化在反应器中同时发生,进料到反应器

的钴盐水溶液的量大于由液体反应混合物和过量合成气从反应器中排出的含水相的量,且通过连续排出一部分底部含水相除去过量的含水相。

[0018] 在本发明的方法中,通过排出一部分底部含水相,将随钴盐溶液进料到反应器的水的 2 ~ 99% 质量、特别地 5 ~ 80% 质量且非常特别优选地 10 ~ 60% 质量除去。随底部含水相从反应器中排出的水的比例主要取决于待加氢甲酰基化的烯烃和加氢甲酰基化温度。

[0019] 在加氢甲酰基化中可以形成的同系列醛或醇中,对于水的溶解性随摩尔质量增加而降低。这是因为,随着原料烯烃的摩尔质量增加,逐渐更少量的水随液体反应混合物从反应器中输出,使得必须通过从反应器中排出一部分底部含水相以除去比例逐渐增多的水。在每一情形下的最佳条件可以由本领域技术人员通过预实验简单地确定。

[0020] 活性钴催化剂的形成在低于 160°C 的温度下非常慢。另一方面,在高于 160°C、特别是高于 180°C 的温度下,催化剂快速形成,使得含水溶液的钴盐耗尽,其限制了活性催化剂的形成。可以通过用新鲜钴盐溶液部分替换钴化合物已耗尽的底部含水相来增加催化剂形成。

[0021] 由此有利的是,依据原料烯烃和加氢甲酰基化温度,通过排出一部分底部含水相,将不同比例的随钴盐水溶液进料到反应器的水除去。

[0022] 例如,在基本上由正辛烯、3-甲基庚烯和 3,4-二甲基己烯组成的 C₈-烯烃混合物在 180 ~ 190°C 的温度范围加氢甲酰基化时,通过排出一部分底部相,将进料到反应器的水的 5 ~ 70% 除去。

[0023] 在高压反应器、优选地级联鼓泡塔反应器中进行加氢甲酰基化,优选地通过混合喷嘴的方式将钴盐水溶液和合成气引入其中。

[0024] 加氢甲酰基化反应器中底部含水相的水平保持恒定或者接近恒定。这意味着,在恒定反应条件下的稳态操作期间在部分有机相分散于其中的下面含水相 (unterer wässriger Phase) 与其之上的有机相之间的相界面建立在其高度绕其平均值优选地波动小于 ±5% 的水平处。相界面的高度平均值可以高于或低于或处于混合喷嘴 (经此将原材料引入反应器) 的出口开孔的高度。相界面可以位于高于或低于混合喷嘴的出口开孔的 0 ~ 1m、优选 0 ~ 0.5m 且特别优选 0 ~ 0.2m 处。

[0025] 含水相的高度可以在负荷变化期间在上述范围的限值之内变化。另外,含水相的高度可以在这些限值之内随通过量而变化。

[0026] 反应器下部 (unter Teil) 中的含水相占反应器中液体内容物的 0.5 ~ 20%、特别地 1 ~ 10%。

[0027] 依据本发明,在该方法中从反应器中排出一部分底部含水相。这点可以定期地或者优选连续地进行。优选地在底部相经受尽可能少运动且由此含有很少分散的有机相的地方进行。例如,在具有弯曲底部的鼓泡塔反应器中,可以在计量添加喷嘴之下从弯曲底部区域中排出含水相。

[0028] 在本发明方法中,将钴盐水溶液进料到加氢甲酰基化反应器。优选使用羧酸的钴盐水溶液,例如甲酸钴或乙酸钴。也能够使用含有一种以上的钴化合物的溶液。优选的钴溶液是,在整个工艺的特别优选的实施方式中产生的钴溶液,即在氧化去除来自加氢甲酰基化卸料的钴而获得的钴溶液。这种溶液,也含有甲酸,可以直接地使用,或者在浓缩之后

或降低甲酸含量之后使用,例如如 DE 10009207 中所述。

[0029] 本发明方法中优选地使用钴盐浓度大于钴盐饱和浓度的 30%、特别地大于 60%、非常特别优选地大于 80% 的溶液。如果水溶液中主要存在甲酸钴,那么钴盐的含量,以元素钴计,优选地范围为 0.7 ~ 1.7% 质量。

[0030] 本发明的加氢甲酰基化以类似于 DE 19654340 和 DE 10135906 中所述的方式进行。区别在于依据本发明将更多的钴盐溶液计量加入且将一部分底部含水相排出。

[0031] 在 110 ~ 250°C 的温度范围、优选地在 130 ~ 220°C 的温度范围、非常特别优选地在 160 ~ 190°C 的温度范围进行加氢甲酰基化。

[0032] 反应压力范围为 100 ~ 400 巴,特别地范围为 150 ~ 300 巴。所用合成气(即氢气和一氧化碳的混合物)中氢气与一氧化碳的体积比范围为 1 : 2 ~ 2 : 1。

[0033] 本发明中,原料烯烃或烯烃混合物、含有钴化合物的水溶液和合成气,以及任选的溶剂,引入加氢甲酰基化反应器的底部。反应器底部存在少量有机相分散于其中的含水相。

[0034] 为了获得高的反应速率,有利的是,将底部含水相与有机相和合成气以及钴盐水溶液混合。强烈混合避免了反应参与物的浓度梯度。另外,底部含水相与有机相的混合促进了形成的催化剂转移到加氢甲酰基化主要在其中进行的有机相中。

[0035] 反应组分(烯烃、合成气、钴盐水溶液)与它们本身和/或加氢甲酰基化混合物的混合,以及反应器中两个液相的混合,可以借助于适宜工业装置来实现。

[0036] 烯烃、合成气和钴盐水溶液可以分开地,有利地通过喷嘴的方式,引入反应器。也能够将两种组分经过一个或多个混合喷嘴一起引入反应器,并将第三种组分分开地引入反应器。但是,有利的是,将所有三种组分一起经过一个或多个混合喷嘴进料到反应器中。

[0037] 底部含水相可以借助于安装在循环管线中的泵进行循环。含水相的混合以及含水相与有机相和合成气的混合,也可以通过将一部分来自反应器的含水相进料到用于原材料的混合喷嘴来实现。这点可以借助于泵来实现。另一种可能性是通过在混合喷嘴中物质流动的方式将一部分底部含水相从反应器中吸取。

[0038] 混合喷嘴的喷射行为受到离开气体和离开液体的动量的影响。优选在一个混合点或多个混合点处 3 ~ 300m/s 的高液体流速、特别优选 10 ~ 100m/s、非常特别优选 15 ~ 70m/s。

[0039] 来自加氢甲酰基化反应器的反应混合物含有原材料(烯烃)、产物(醛、醇、甲酸酯)、副产物和羰基钴化合物。后者可以借助于本身已知的技术措施从反应混合物中分离掉。羰基钴的去除优选地氧化进行。为此目的,将反应混合物部分地减压,特别是到 10 ~ 15 巴,并与含氧气体、特别是空气或氧气在 90°C ~ 160°C 的温度下在反应器(钴去除单元)中在酸性钴(II)盐溶液的存在下反应,且这样氧化地去除了羰基钴化合物。这些分解以形成钴(II)盐。钴去除方法是众所周知的且广泛地描述于文献中,例如"New Syntheses with Carbon Monoxide",Springer Verlag(1980),Berlin,Heidelberg,New York,第 158 页及其后。氧化之后,将混合物分离为有机产物相、废气和工艺水。典型地分离出的工艺水的 pH 为 1.5 ~ 4.5 且钴含量为 0.5 ~ 2% 质量。将大部分工艺水再循环到钴去除单元,并任选地加入水。其它部分优选地再循环到加氢甲酰基化反应器。

[0040] 由加氢甲酰基化反应器排出的底部含水相除了钴(II)盐溶液之外,还含有有机物质和羰基钴化合物。如果所述溶液不能以原样使用,那么合乎目的是,将其与加氢甲酰

基化混合物一起导入到钴去除单元中。

[0041] 在所述底部含水排出物进一步应用或者后处理之前,其可以优选原料烯烃进行萃取,其中一部分的羰基钴和有机物质容纳到烯烃相中。该载有羰基钴的烯烃相被输送到加氢甲酰基化反应器中。所述萃取优选地在常规工业萃取装置,例如用填料填充的塔中以对流方式进行。所述萃取温度可以为 20-220℃。反应塔中的压力可以为 1-400 巴。

[0042] 除去羰基钴之后获得的有机反应混合物通过已知方法进行后处理。例如,可以通过蒸馏将它们分离为馏分(其可以含有未反应的烯烃)、醛、其它有价值产物和其它物质。含有未反应的烯烃的馏分可以部分地再循环到依据本发明的同一加氢甲酰基化步骤,或者再循环到也可以依据本发明操作的另一加氢甲酰基化步骤。获得的醛可以原样利用,或者可以作为用于制备其它物质(例如羧酸、胺、腈或醛醇缩合产物)的原材料。另外,加氢甲酰基化混合物可以在除去未反应的烯烃之前或之后进行氢化,由此形成相应的伯醇,其尤其是可以用作增塑剂或清洁剂的前体。

[0043] 作为用于本发明方法的原材料,原则上能够使用具有至少 5 个碳原子的所有烯烃。所用的原材料可以是线型或支化 α -烯烃、具有内部双键的线型或支化烯烃、脂环族烯烃或者具有芳族基团的烯烃。能够使用具有一个或多个烯属双键的材料。优选使用具有 6~24 个碳原子的烯烃或烯烃混合物。混合物可以包括具有相同数目的碳原子、近似数目(+2)的碳原子或明显区别数目(>+2)的碳原子的烯烃。作为可以以纯形式、以异构体混合物或者与具有不同碳原子数的其它烯烃的混合物用作原材料的烯烃,可以示例地列举:1-、2-或 3-己烯,1-庚烯,具有内部双键的线型庚烯(2-庚烯、3-庚烯等),线型庚烯的混合物,2-或 3-甲基-1-己烯,1-辛烯,具有内部双键的线型辛烯,线型辛烯的混合物,2-或 3-甲基庚烯,1-壬烯,具有内部双键的线型壬烯,线型壬烯的混合物,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,具有内部双键的线型十二碳烯,线型十二碳烯的混合物,1-十四碳烯,具有内部双键的线型十四碳烯,线型十四碳烯的混合物,1-十六碳烯,具有内部双键的线型十六碳烯,线型十六碳烯的混合物。其它适宜的原材料尤其是在丙烯二聚中获得的异构体己烯(二丙烯)的混合物,丁烯二聚中获得的异构体辛烯的混合物(二丁烯),丙烯三聚中获得的异构体壬烯的混合物(三丙烯),丙烯四聚或丁烯三聚中获得的异构体十二碳烯的混合物(四丙烯或三丁烯),丁烯四聚中获得的异构体十六碳烯的混合物(四丁烯),和具有不同数目碳原子(优选地 2~4)的烯烃的共低聚而制得的烯烃混合物,任选地在通过蒸馏分离为具有相同数目的碳原子或近似数目(± 2)的碳原子的馏分之后。另外,能够使用通过费托(Fischer-Tropsch)合成制得的烯烃或烯烃混合物。也可以使用通过烯烃复分解或者通过其它工业方法制得的烯烃。优选的原材料是异构体辛烯、壬烯、十二碳烯或十六碳烯的混合物,即低级烯烃如正丁烯、异丁烯或丙烯的低聚物。另外非常适宜的原材料是 C5 烯烃的低聚物。

[0044] 另外,本发明方法也适合于聚合烯烃(例如摩尔质量高达 6000 道尔顿的聚异丁烯、聚丁二烯、1,3-丁二烯-异丁烯或丁烯共聚物)的加氢甲酰基化,其中任选地使用稀释剂。

[0045] 当 C₈-、C₁₂-或 C₁₆-烯烃混合物是原材料时,特别优选地使用线型丁烯在固定床镍催化剂之上低聚而制得的烯烃混合物,例如通过 Octol 法(Hydrocarbon Process, Int. Ed. (1986)65(2. Sect. 1) 第 31-33 页)。

[0046] 借助于图 1 和 2 来阐述本发明。为了清楚,省去了对于理解本发明而言并非必须的本身显然的设备细节。

[0047] 图 1 示意性显示了实施本发明方法的最简形式的设备。这种设备并不具有封闭的催化剂回路。原料烯烃 (1)、合成气 (2) 和钴 (II) 盐水溶液 (3) 进料到加氢甲酰基化反应器 (5),其中存在底部含水相。将一部分 (4) 底部含水相排出。加氢甲酰基化混合物 (6),任选地在除去过量合成气 (7) 之后,进料到钴去除单元 (8/9)。将含有钴化合物的物流 (3a) 分离掉且获得基本无钴的加氢甲酰基化混合物 (10)。

[0048] 图 2 示意性地显示了其中可以实施本发明方法的优选实施方式的设备。烯烃 (1)、合成气 (2) 和钴盐水溶液 (3c) 进料到加氢甲酰基化反应器 (5),其中存在底部含水相。将一部分 (4) 底部含水相排出。将来自加氢甲酰基化反应器 (5) 的排出物 (6) 部分地减压并将一部分 (7) 过量合成气分离掉。在氧化器 (8) 中,使部分减压的加氢甲酰基化混合物 (6) 与排出的底部卸料 (4) 一起与含氧气体 (11) 在工艺水 (3b) 的存在下反应,导致羰基钴氧化为钴 (II) 盐。将所获的混合物在分离容器 (9) 中分离为废气 (12)、加氢甲酰基化混合物 (10) 和工艺水 (3)。将一部分 (3b) 工艺水再循环到氧化器 (8) 并将其它部分 (3c) 再循环到加氢甲酰基化反应器 (5)。通过已知方法将加氢甲酰基化混合物 (10) 进行后处理。随物流 (10) 排出的水量和痕量钴经补充,例如通过将相应量计量加入到容器 (9) 进行。

[0049] 图 3 显示了本发明方法的另一实施方式。这种实施方式与图 2 中所示变形方案的区别在于,在提取器 (13) 中用原料烯烃 (1) 提取从反应器中排出的底部含水相 (4a)。

[0050] 下列实施列举说明了本发明,而非对其进行限定。

[0051] 实施例 1 :C₈- 烯烃的加氢甲酰基化,不排出钴水 (并非依据本发明)

[0052] 采用基本上由立式高压管状反应器 (90mm 内径,长度 = 3600mm) 和填充有拉西 (Raschig) 环的下游钴去除容器 (20L 容量) 以及相分离容器组成的实验设备,进行 C₈- 烯烃混合物的连续加氢甲酰基化。借助于与流动方向正交安装的 5 个多孔板将该高压反应器的反应空间分为多级。使用三物质混合喷嘴计量加入原材料烯烃混合物、合成气和催化剂水溶液。反应器内容物可以在需要时通过安装的加热和冷却设备来加热或冷却。

[0053] 活性钴催化剂的形成、活性钴催化剂提取到烯烃相中和加氢甲酰基化在该高压反应器中同时进行。

[0054] 作为 C₈- 烯烃混合物,使用通过 Oxeno GmbH 的 Octol 法制备的二正丁烯混合物。

[0055] 将反应器填充二丁烯并使其到达反应温度 180°C。随后通过混合喷嘴,将二丁烯、含有 1% 质量钴 (以元素计) 的乙酸钴水溶液、和 CO/H₂ 体积比为 1 : 1 的合成气,连续地进料到反应器底部。

[0056] 设定如下通过量 :5.0kg/h 二丁烯和 0.35kg/h 乙酸钴溶液。通过合成气的方式使反应器在 2.5-3.5 标准 m³/h 的合成气通过量下调节到 280 巴的恒定反应压力。

[0057] 在反应器顶部连续地排出加氢甲酰基化混合物,并在钴去除阶段中减压到 15 巴。

[0058] 反应器下部中形成底部含水相,且其水平在达到假稳态平衡之后保持不变。为了实现这一点,将水和钴以对应于随液体加氢甲酰基化混合物和过量合成气从反应器中排出的量引入反应器。

[0059] 在钴去除阶段,借助于空气在酸性钴盐溶液的存在下氧化羰基钴配合物,使加氢甲酰基化混合物除去活性钴催化剂。随后将两个相在下游分离容器中分离。

[0060] 24 小时操作之后,无钴的反应产物,依据 GC 分析,具有如下组成(%质量): 5.1C₈-烯烃、3.1C₈-链烷烃、29.9 异壬醛、53.8 异壬醇、3.9 酯(甲酸壬酯)和 4.2 高沸点馏分。这样对应于 93.5%的二丁烯转化率和 91.2%的期望产物选择性。(期望产物是异壬醛、异壬醇和甲酸壬酯)

[0061] 实施例 2:二丁烯的加氢甲酰基化,排出钴水(依据本发明)

[0062] 继续实施例 1 中所述的实验,将乙酸钴溶液通过量从 0.35kg/h 提高到 0.50kg/h。所有其它条件保持恒定。另外,为了保持含水相的水平恒定,在达到假稳态之后从反应器中排出 0.15kg/h 的工艺水并将该工艺水进料到钴去除单元。

[0063] 24 小时操作之后,无钴的反应产物,依据 GC 分析,具有如下组成(%质量): 4.4C₈-烯烃、2.7C₈-链烷烃、30.7 异壬醛、54.1 异壬醇、4.0 酯(甲酸壬酯)和 4.1 高沸点馏分。这样对应于 94.5%的二丁烯转化率和 92.0%的期望产物选择性。

[0064] 可以看出,通过依据本发明的措施,可以使二丁烯转化率和对期望产物的选择性都提高。

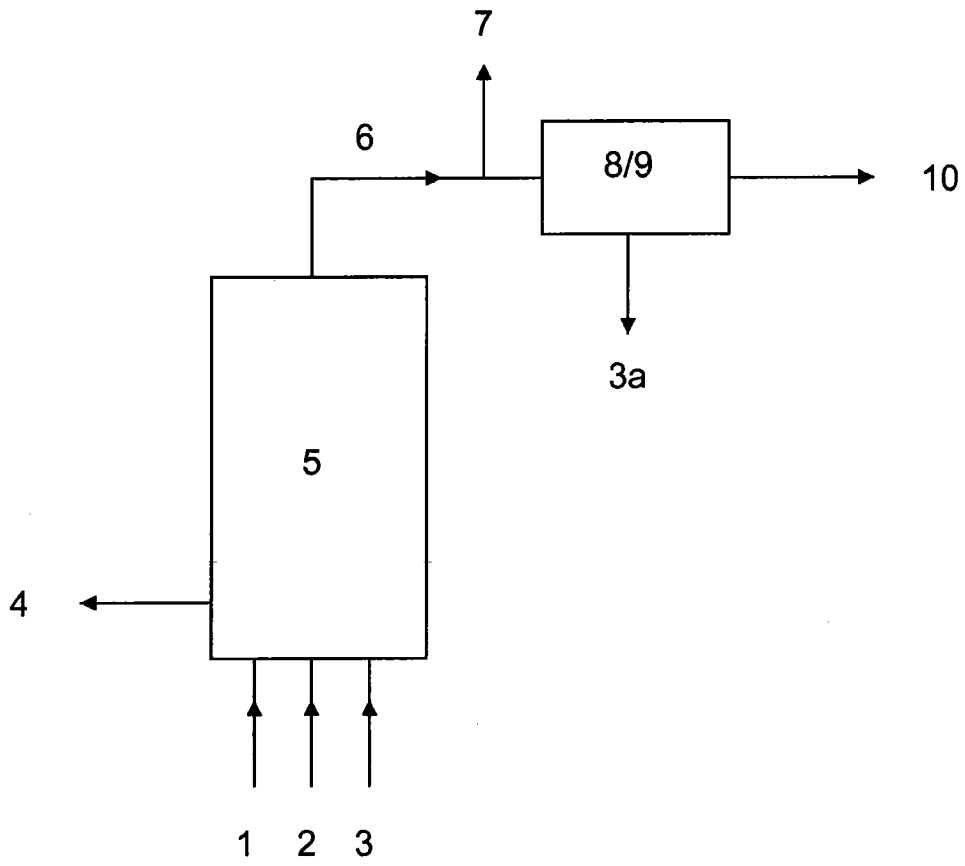


图 1

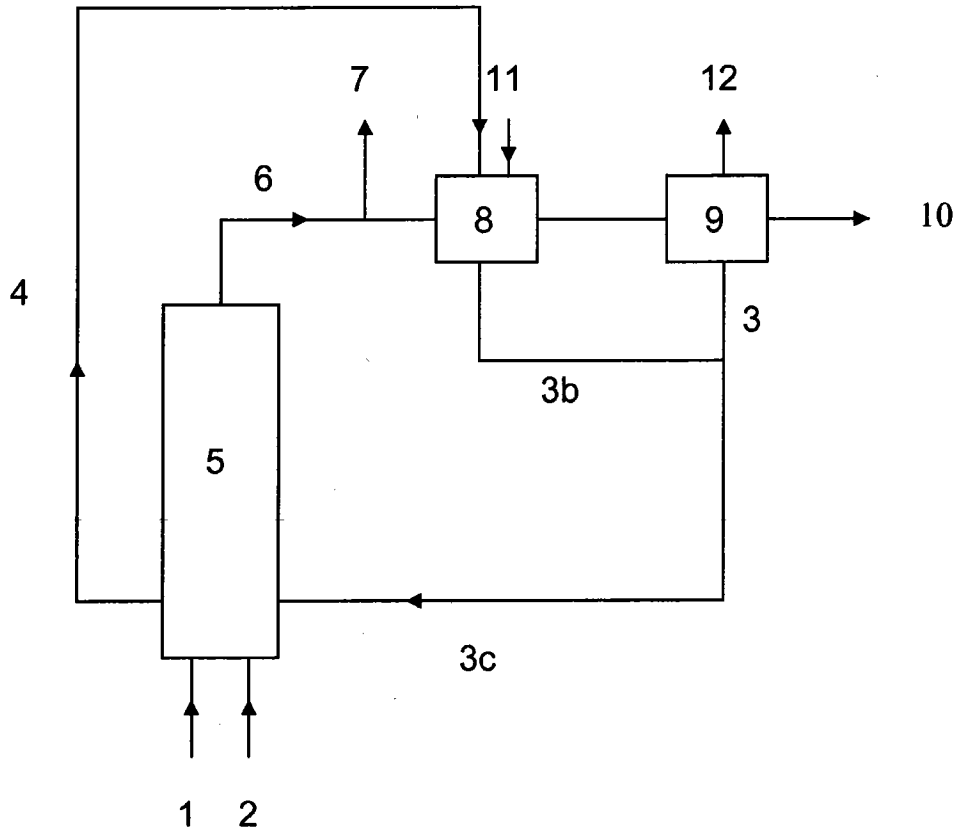


图 2

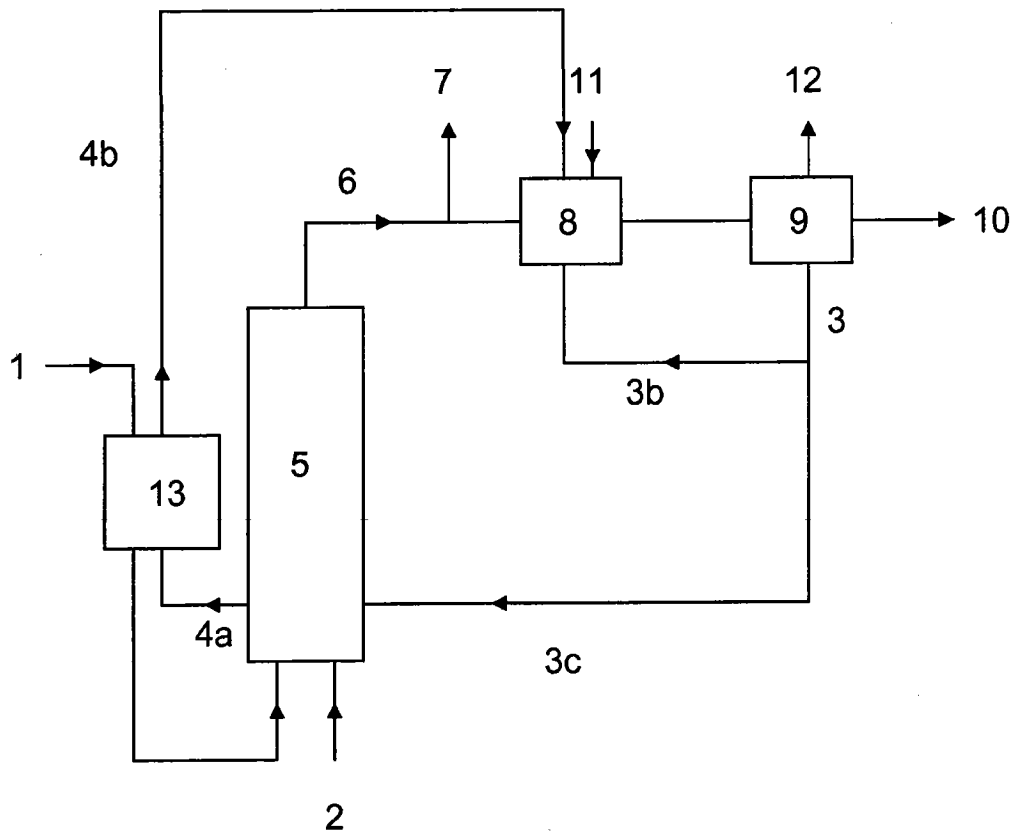


图 3