

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材：

須寄存生物材者：

國內生物材 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種環烯烴之氫甲醯化製程，更特別關於回收此製程之銻金屬觸媒之方法。

### 【先前技術】

化學產業中所使用的觸媒可概略分為異相觸媒與均相觸媒兩種。相對於異相觸媒，均相觸媒有著高反應性、高選擇性與較溫和的反應條件等優點。但仍有許多均相觸媒反應系統無法商業化，其最重要的因素就在於均相觸媒不易分離回收及重覆使用。

一般來說，要分離不同物質如觸媒、產物、起始物與溶劑，最低成本的方式應該是蒸餾法。在蒸餾法中，若是產物揮發性不高的話，就需要升高溫度產生分離效果。但是大部分的均相觸媒對熱都相當敏感，通常在稍微高的溫度下，就自行分解而無法回收再利用；而其他的方法如色層分析法或是萃取的方式，也都會造成觸媒的損耗。因此發展有效、低成本的分離製程是促使均相觸媒俱競爭力的關鍵。

將烯類化合物與一氧化碳及氫氣進行氫甲醯化反應(hydroformylation)製成醛類化合物是一個重要的均相催化反應。依照各種烯類化合物的結構差別，所獲得的醛類化合物，不僅本身可作為如香料等化學品，也是重要的特用化學品中間體。透過進一步的氫化、氧化與胺基化反應可

將此類化合物轉化成醇類、羧酸類與胺類等化合物，以應用於民生特用化學品、塑化劑、塗料尤其是紫外線硬化樹脂及其他光學材料用途。烯烴類化合物的氫甲醯化反應通常以銻或鈷金屬為觸媒，尤其是使用銻觸媒，因為銻觸媒具有較高的反應活性及選擇性。雖然銻觸媒反應活性較高，但由於其價格遠高於鈷觸媒，故如何有效地回收並再利用銻屬觸媒成為一個重要的課題。如果產物碳數較低( $<C_5$ )，則可使用低溫蒸餾法將觸媒與產物分離，不致於破壞裂解觸媒。但是如果產物碳數較高，就不適合使用蒸餾法分離產物與觸媒，因為如前述過高的蒸餾溫度容易造成觸媒裂解，使得昂貴的觸媒無法重複使用，增加生產成本。高碳數的醛類產物及其衍生的醇類、羧酸類與胺類等化合物在紫外線硬化樹脂及其他光學材料的用途方興未艾，因此相關業界正尋求高效率的製程以重複使用觸媒，以增加產品競爭力。

如前所述，環烯烴(cycloolefin)在氫甲醯化反應所得產物由於高沸點的特性，若以減壓蒸餾的方式分離產物與觸媒，需在更高的溫度環境進行。在此高溫環境下，銻觸媒因不穩定而易分解，故有相當多的研究著重在其它較溫和的純化工作，如溶劑萃取法。

在 WO93/02024 中，利用一級醇和水混合液當萃取溶劑分離銻觸媒與氫甲醯化反應後的高碳數醛類產物。但分離效果不佳，產物於萃取溶劑的分離係數(partition coefficient)偏低。

**【發明內容】**

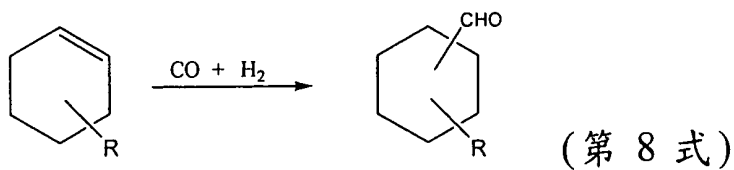
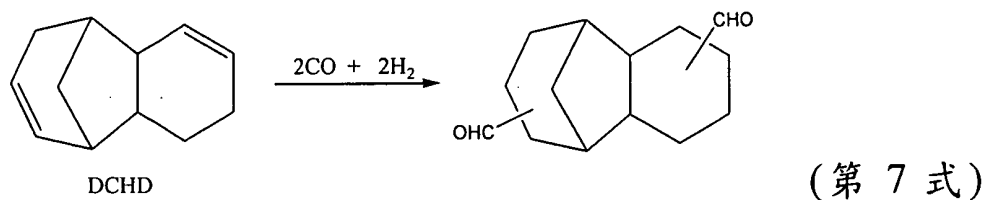
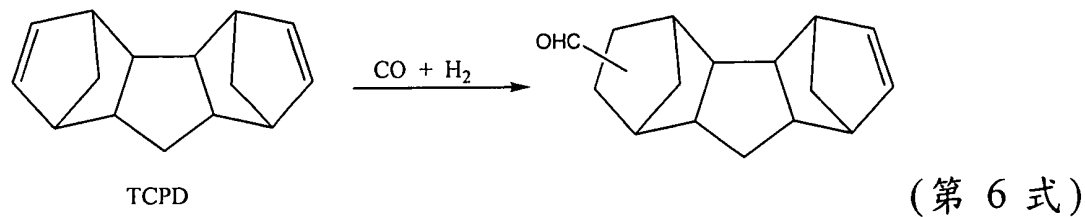
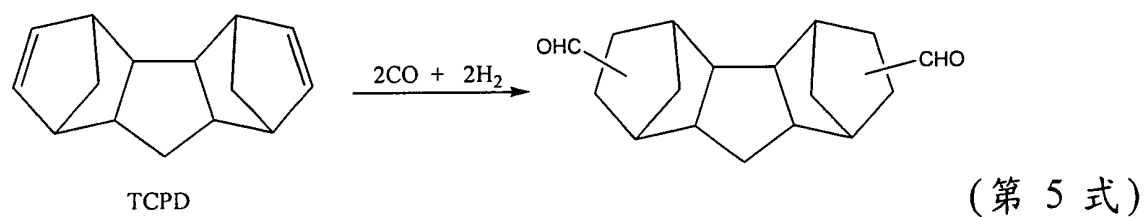
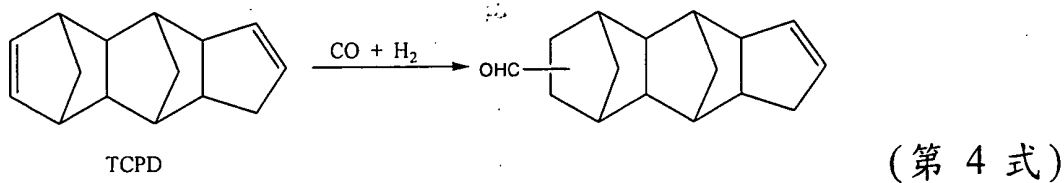
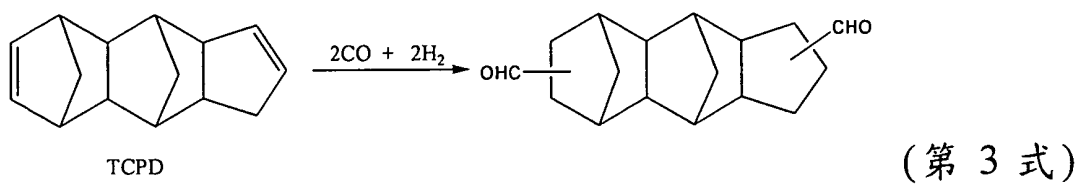
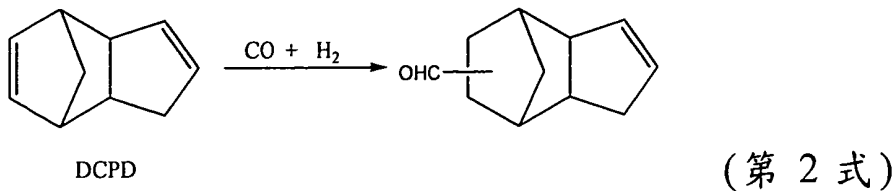
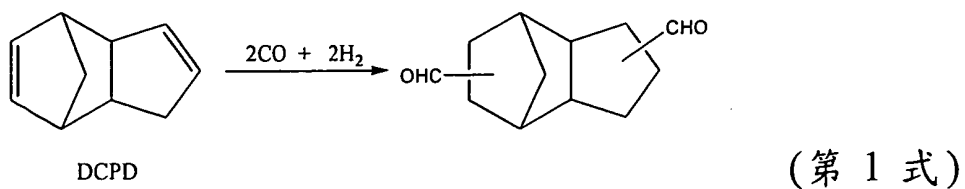
本發明提供一種氫甲醯化製程，包括 i. 將環烯烴加入銻觸媒溶液中，並於氫氣及一氧化碳下，加熱銻觸媒溶液以進行氫甲醯化反應，使環烯烴形成環烷醛。ii. 加入含第一環烷醇的萃取液與銻觸媒溶液混合後分為第一層及第二層，其中第一層實質上包括銻觸媒溶液，第二層實質上包括含第一環烷醇的萃取液及環烷醛；以及 iii. 分離第一層及第二層溶液。

**【實施方式】**

本發明提供一種氫甲醯化製程，首先將銻化合物與磷基化合物與適當溶劑混合形成一銻觸媒溶液。其中銻化合物可為三氯化銻水合物( $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、乙酰丙酮酯基二羰基銻(I) (dicarbonyl acetylacetonate rhodium,  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ )、 $(\text{RhCl}(\text{CO})_2)_2$ 、羰基銻(carbonyl rhodium,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  或  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ )、硝酸銻(Rhodium (III) Nitrate,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ )、或其他適合之銻化合物。銻觸媒濃度介於 10 至 1000 ppm，其中以 100-600ppm 尤佳。磷基化合物可為任一有機磷化合物，包括三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸(Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite)、三苯基亞磷酸(triphenylphosphite)、三(3-甲基-6-第三丁基苯基)亞磷酸(tris(3-methyl-6-tert-butylphenyl) phosphite)、三(3-甲氧基-6-第三丁基苯基)亞磷酸(tris(3-methoxyl-6-tert-butylphenyl) phosphite)、三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸

(tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate)、二(2-第三丁基苯基)-第三丁基亞磷酸(di(2-tert-butylphenyl)-tert-butylphosphite)、或其他合適之磷基來源。銻觸媒莫耳數對磷化合物莫耳數比介於 1 至 300，其中銻觸媒與磷化合物莫耳數比以 1:10 至 1:150 尤佳。適用於上述銻金屬來源與磷基來源之溶劑可為烷類、環烷類或其它低極性溶劑。在本發明一實施例中，此溶液為甲基環己烷。

接著將銻金屬觸媒溶液置於高壓反應釜中，加入環烯烴，於高壓之氫氣及一氧化碳下，進行氫甲醯化反應，使環烯烴轉化成環烷醛。氫氣與一氧化碳莫耳數比介於 1:10 至 10:1，其中以 3:1 至 1:3 尤佳。上述之氫甲醯化反應之溫度約為 40°C 至 160°C 之間，其中以 70°C 至 140°C 尤佳，壓力約為 0.5MPa 至 15MPa 之間，其中以 2MPa 至 10MPa 尤佳。環烯烴可含單一碳-碳雙鍵，或是多重碳-碳雙鍵，包括二環戊二烯(dicyclopentadiene，簡稱 DCPD)、三環戊二烯(tricyclopentadiene，簡稱 TCPD)、二環己二烯(dicyclohexadiene，簡稱 DCHD)、環己烯醛(cyclohexene-1-carbaldehyde，簡稱 CHCA)、或其他合適之環烯類。DCPD、TCPD、DCHD、CHCA 及數種環烯烴類形成環烷醛之甲醯化反應如第 1-8 式所示。

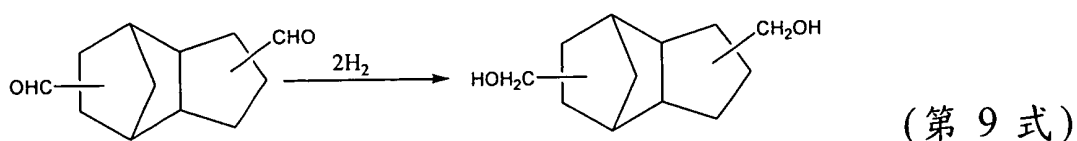


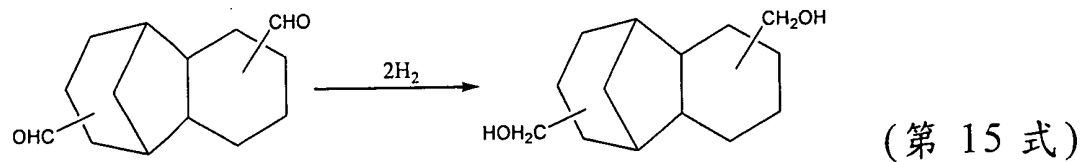
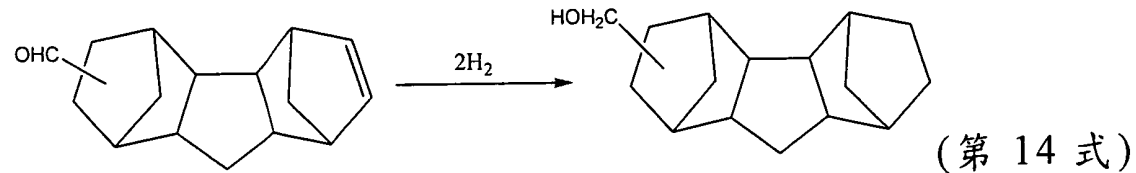
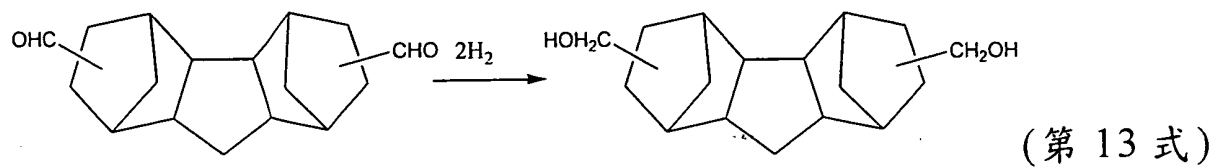
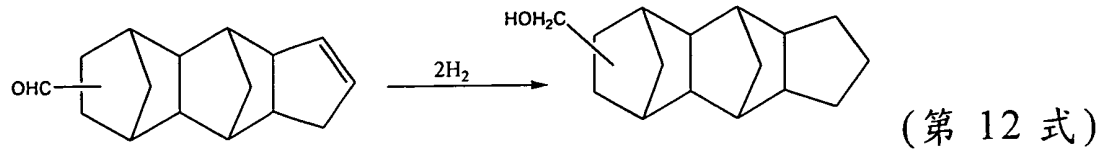
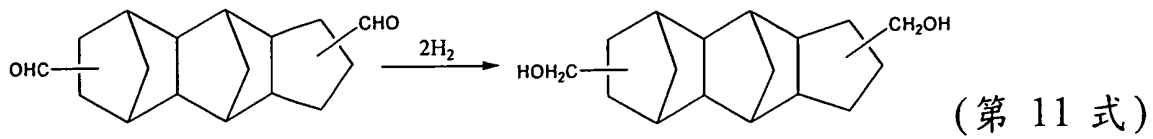
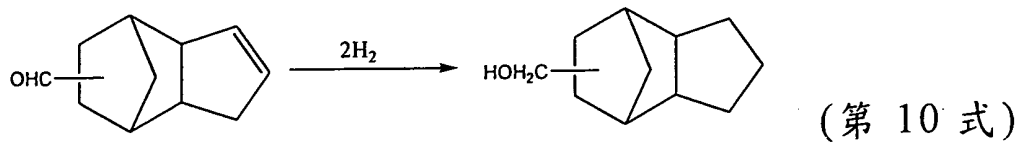
其中 R 可為烷基或含有醇基、醛基及羧酸基等官能基的取代基。

完成上述氫甲醯化反應後，加入一含環烷醇的萃取液與該溶液混合後，分為兩層。一層主要含銻觸媒及其溶劑，另一層主要為萃取液及環烷醛。分離該兩層溶液，即完成所謂的分離環烷醛及銻觸媒溶液之步驟。其中環烷醇可為任一具單醇基或多醇基之環烷類化合物。

所分離的含銻觸媒溶液層可再加入新的環烯烴進行氫甲醯化製程。上述方法解決銻觸媒回收再利用問題，並有效分離高沸點醛類產物與銻觸媒溶液。接著可將所分離之含萃取液環烷醇與環烷醛層進行氫化反應。氫化反應之溫度約介於 40°C 至 200°C 之間，其中以 60°C 至 180°C 尤佳，壓力約介於 0.1 至 10MPa 之間，其中以 1MPa 至 10MPa 尤佳。氫化步驟可用一般常見之氫化觸媒如鎳、鈷、鈦、鈀、銻、鉑、銅鎳合金、銅鋅合金等觸媒。經此氫化反應後，萃取液中之環烷醛將形成相對應之環烷醇。若使用氫化反應後之產物環烷醇作為上述氫甲醯化製程之萃取液，用以分離銻觸媒溶液與環烷醛，由於氫化步驟之產物與萃取液之環烷醇相同，因此不需額外步驟分離萃取液及環烷醛即可直接進行氫化反應。

環烷醛形成環烷醇之氫化反應如第 9-15 式所示。





為使本技藝人士更清楚本發明之特徵，特舉例於下述之實施例。

### 實施例 1

在手套箱中秤取  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (114mg, 0.435mmol) 及三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸(5.625g; 8.7mmol)，置入反應瓶中，再加入除氧/水之甲基環己烷(Methylcyclohexane, 26g)，攪拌使其溶解。先將高壓反應釜加熱至  $80^\circ\text{C}$ ，再抽真空，並以氮氣置換，重複進行三次後降至室溫，以針筒將



上述配好之觸媒溶液加入反應釜中。以 CO/H<sub>2</sub> (1:1)之混合氣置換反應釜中的氮氣並建壓至 40atm，將反應釜溫度升至 100 °C，再建壓至 50atm。

秤取 DCPD (40g; Fluka)及甲基環己烷(4g)，倒入進料瓶中，並通入氮氣抽灌 30 分鐘。以每小時約 20mL 的流速將 DCPD 加入上述反應釜中反應(進料總時間約 2 小時)。當 DCPD 進料完畢後，繼續反應 2 小時。反應過程中持續補充 CO/H<sub>2</sub> 混合氣使反應釜中壓力維持在 50atm 左右，反應溫度亦維持在 100±2°C。反應結束後降溫至室溫，加入環烷醇後溶液分成兩層。分離溶液後，以 GC 分別分析兩層溶液。由 GC 結果得知環烷醛的產率為 99%，下層溶液與上層溶液中環烷醛的分配係數(Partition coefficient)為 15.3。上層溶液與下層溶液銻金屬的分配係數以 ICP-MS 方法檢測為 18.5。

接著取下層環烷醛溶液(20g)，加入 THF(100g)後，秤取 6g 鈦觸媒(5 wt% Ru/C，購自 Aldrich)加入溶液中。於氮氣壓力 1MPa，反應溫度 120°C 下氫化環烷醛。反應時間為 2 小時。由反應溶液之 GC 分析結果可知環烷醇之產率大於 99%。

雖然本發明已以數個實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【主要元件符號說明】**

無。

## 五、中文發明摘要：

本發明是關於一種使用銠金屬觸媒之環烯烴氫甲醯化製程，尤其是有關於回收銠金屬觸媒之方法。本發明為 i. 將環烯烴加入銠觸媒溶液中，並於氫氣及一氧化碳下，加熱該銠觸媒溶液以進行氫甲醯化反應，使該環烯烴形成環烷醛。ii. 加入含第一環烷醇的萃取液與該銠觸媒溶液混合後分為第一層及第二層，其中第一層實質上包括銠觸媒溶液，第二層實質上包括含第一環烷醇的萃取液及該環烷醛。iii. 分離第一層及第二層溶液。

## 六、英文發明摘要：

The disclosed is about a hydroformylation of a cyclic olefin with rhodium catalyst, and specifically about the recovering of the rhodium catalyst. The cyclic olefin is hydroformylated by rhodium catalyst. Afterwards, the product solution is added an extraction liquid including cycloalkyl alcohol and separated into two layers. The upper layer is substantial rhodium catalyst solution, and the lower layer is substantial cycloalkyl aldehyde and the extraction solution including cycloalkyl alcohol. After separation, the upper layer is reserved to process next hydroformylation reaction with newly added cyclic olefin.

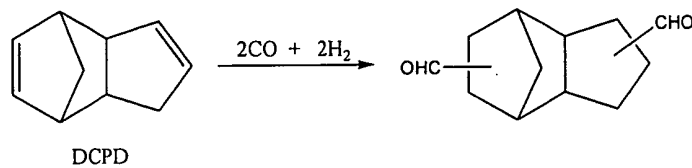
## 七、指定代表圖：

(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。

## 八、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

102年10月1日 附錄一 公告頁

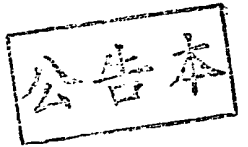
(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96151476

※ 申請日期：96.12.31

※IPC 分類：

C07C 45/50  
C07C 45/80  
C07C 47/62



## 一、發明名稱：(中文/英文)

氫甲醯化製程  
A hydroformylation process

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院  
INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

代表人：(中文/英文) 蔡清彥/Ching-Yen Tsay

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路4段195號  
No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu  
Taiwan, R. O. C.

國籍：(中文/英文) 中華民國 TW

## 三、發明人：(共 3 人)

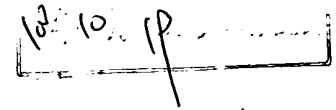
姓名：(中文/英文)

1. 時國誠/ Kuo-Chen SHIH
2. 薛茂霖/ HSUEH MAO-LIN
3. 楊浩熏/ YANG HAO-HSUN

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國 TW
2. 中華民國 TW
3. 中華民國 TW

## 十、申請專利範圍：



1. 一種氫甲醯化製程，包括：

i. 將一環烯烴加入一銻觸媒溶液中，並於氫氣及一氧化碳下，加熱該銻觸媒溶液以進行一氫甲醯化反應，使該環烯烴形成一環烷醛；

ii. 加入一含第一環烷醇的萃取液與該銻觸媒溶液混合後分為一第一層及一第二層，其中該第一層包括該銻觸媒溶液，該第二層包括該含第一環烷醇的萃取液及該環烷醛；以及

iii. 分離該第一層及該第二層溶液。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫甲醯化製程，更包括將另一環烯烴加入該第一層，進行該氫甲醯化反應。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫甲醯化製程，其中該環烯烴化合物包括二環戊二烯、三環戊二烯、二環己二烯、或環己烯醛。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫甲醯化製程，其中該氫氣及一氧化碳之壓力介於 1MPa 至 15MPa 之間。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫甲醯化製程，其中加熱該銻觸媒溶液之溫度介於 40°C 至 160°C 之間。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之氫甲醯化製程，其中更包括將該第二層進行一氫化反應，使該環烷醛形成一第二環烷醇。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之氫甲醯化製程，其中該氫化反應之溫度介於 40 至 200°C。

8.如申請專利範圍第 6 項所述之氫甲醯化製程，其中該氫化反應之氫氣壓力低於 15MPa。

9.如申請專利範圍第 6 項所述之氫甲醯化製程，其中該第一環烷醇與該第二環烷醇之化學結構相同。