

塑料改性与配方丛书

汪多仁◎编著

增塑剂配方工艺 与应用实例

轻松选择原料，最佳配方设计

包含30余种常用增塑剂

详解100余种生产工艺实例

介绍90余种实际应用实例



印刷工业出版社

013064691

要對客內

TQ414
04

ZENG SUJI PEIFANG GONGYI
YU YINGYONG SHILI

增塑剂配方工艺 与应用实例

汪多仁◎编著



北航

C1672411



印刷工业出版社

TQ414
04

内容提要

本书从实用角度出发,以工艺实例为主线,讲述了增塑剂醇、增塑剂酸、环己烷二羧酸酯、柠檬酸酯、环氧增塑剂、对苯二甲酸酯、复合苯甲酸酯、环氧乙烷加成增塑剂、其他增塑剂共9章内容,全书新产品生产原料易得,合成工艺简单。另外,书中大量介绍了增塑剂实用配方,方便读者参考使用。

本书可供从事增塑剂研发和生产的相关人员阅读学习,也可做同类院校师生的教学辅导用书。

图书在版编目(CIP)数据

增塑剂配方工艺与应用实例/汪多仁编著. —北京:印刷工业出版社, 2013.8

(塑料改性与配方丛书)

ISBN 978-7-5142-0673-9

I. 增… II. 汪… III. ①增塑剂—化工生产—配方 ②增塑剂—化工生产—生产工艺 IV. TQ414

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第141704号

增塑剂配方工艺与应用实例

编 著:汪多仁

策划编辑:张 琪

责任编辑:张宇华

责任印制:张利君

责任校对:岳智勇

责任设计:张 羽

出版发行:印刷工业出版社(北京市翠微路2号 邮编:100036)

网 址: www.keyin.cn www.pprint.cn

网 店: [//pprint.taobao.com](http://pprint.taobao.com) www.yinmart.cn

经 销:各地新华书店

印 刷:河北省高碑店市鑫宏源印刷包装有限公司

开 本:880mm×1230mm 1/32

字 数:161千字

印 张:6.75

印 次:2013年8月第1版 2013年8月第1次印刷

定 价:25.00元

I S B N: 978-7-5142-0673-9

◆ 如发现印装质量问题请与我社发行部联系 直销电话:010-88275811

PREFACE 前言

随着形势的紧迫发展,新增塑剂的生产及应用已成为具有光明前景的领域,其生产和应用将成为化学品创新中的重要环节。在国外,增塑剂的大生产已经实现了由邻苯二甲酸二异辛酯向环己烷二羧酸二异壬酯的重点转移。在我国,用大分子生物聚酯增塑剂可以实现 PVC 的绿色化,用新增塑剂替代传统的增塑剂已成为稳定的发展方向。新增塑剂的开发与复合已成为添加剂与高分子材料的重中之重。

本书系统地介绍了 21 世纪最有前途的新增塑剂的相关生产与应用技术。新产品生产原料易得、合成工艺简单,采用的是国外专利催化剂技术,并且尽可能地利用废料,根本目标是减少污染物的产生和资源的合理利用与减少不合理消耗,从而大大地提高资源的利用效率和做到最大限度地节能降耗。本书语言流畅,条理清晰,简洁明了,旨在与生态实践相结合,普及与提高并重,国内外技术兼收并蓄,对推荐开发与民生密切相关的化学品具有重要意义。

本书可供复合材料、生物材料、有机合成等所有相关行业的人员和大中专学生、教师及有志于新产品开发的人员学习和使用,也可作为高等院校的教学辅导用书。全书提供的绿色、安全、清洁产品,对环境保护同样具有积极和进步的意义。

本书承蒙汪熙赫、司俊杰、石万聪、龚浏澄、石志博等的大

力协助，在此一并致谢。限于著者水平，本书疏漏之处在所难免，敬望广大读者指正，不胜感激。

编者

2013.4.15

本书是作者多年从事增塑剂配方工艺与应用工作的经验总结，也是作者多年从事增塑剂配方工艺与应用工作的经验总结。本书共分五章，第一章介绍增塑剂的基本概念、分类、性能、用途、生产方法、安全卫生、环保法规等；第二章介绍增塑剂的主要品种，包括邻苯二甲酸酯类、对苯二甲酸酯类、己二酸酯类、癸二酸酯类、磷酸酯类、碳酸酯类、有机磷酸酯类、有机硅油类、有机硅树脂类、有机硅橡胶类、有机硅涂料类、有机硅复合材料等；第三章介绍增塑剂的配方设计，包括配方设计的原则、配方设计的方法、配方设计的应用等；第四章介绍增塑剂的生产工艺，包括生产工艺的选择、生产工艺的优化、生产工艺的改进等；第五章介绍增塑剂的应用，包括增塑剂在塑料、橡胶、涂料、油墨、胶粘剂、复合材料等领域的应用。本书可作为增塑剂配方工艺与应用领域的工程技术人员、研究人员、管理人员、销售人员、采购人员、运输人员、仓储人员、使用人员等的参考书，也可作为高等院校相关专业师生的教材。

CONTENTS 目 录

第一章 增塑剂醇	1
1.1 异壬醇	1
1.2 2-丙基-1-庚醇	15
1.3 聚乙二醇	33
1.4 丁醇	44
1.5 2-乙基己醇	58
1.6 三羟甲基丙烷	63
1.7 季戊四醇	68
1.8 双季戊四醇	75
1.9 1, 4-丁二醇	78
1.10 乙二醇	88
1.11 乙醇	95
第二章 增塑剂酸 (酐)	105
2.1 柠檬酸	105
2.2 L-苹果酸	113
2.3 乳酸	118
2.4 顺丁烯二酸酐	127
2.5 偏苯三酸酐	135
2.6 均苯四甲酸二酐	140
2.7 壬二酸	144

2.8 丙烯酸	148
第三章 环己烷二羧酸酯	154
3.1 环氢化对苯二甲酸二辛酯	154
3.2 环己烷-1, 2-二羧酸酯	157
第四章 柠檬酸酯	160
4.1 柠檬酸复合多元醇酯	160
4.2 乙酰柠檬酸三己酯	163
4.3 柠檬酸三丁酯	165
4.4 乙酰柠檬酸三丁酯	167
第五章 环氧增塑剂	170
5.1 环氧聚丁烯	170
5.2 环氧大豆油	176
5.3 环氧大豆油衍生物	178
第六章 对苯二甲酸酯	182
6.1 对苯二甲酸二戊酯	182
6.2 对苯二甲酸二异壬酯	183
6.3 对苯二甲酸混合酯	185
第七章 复合苯甲酸酯	189
7.1 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇苯甲酸酯	189
7.2 有机硅共聚多元醇苯甲酸酯	190
7.3 复合苯甲酸酯高碳醇酯	192
7.4 苯甲酸复合酯	195

第八章 环氧乙烷加成增塑剂·····	198
8.1 乙酰化聚氧乙烯醚 ·····	198
8.2 环氧乙烷二乙酸酯 ·····	199
8.3 环氧乙烷偏苯三酸复合聚酯 ·····	200
8.4 环氧乙烷复合乙酸甘油酯 ·····	201
第九章 其他·····	203
9.1 改性二甲苯树脂 ·····	203
参考文献·····	207

第一章 增塑剂醇

1.1 异壬醇

◎ 一、概述

异壬醇英文名: Isononanol; Isononylalkohol; 7-Methyloctan-1-ol; Isononyl alcohol; EINECS 248-471-3, 简称 INA。别名: 二异丁基甲醇等。EPA 化学物质信息号为 27458-94-2, CA 号为 2430-22-0。分子式为 $C_9H_{20}O$, 分子量为 144.25。

异壬醇为无色液体。沸点 $178 \sim 179^\circ\text{C}$ (2000Pa), 闪点 66°C 。不溶于水, 溶于乙醇和乙醚。

市售异壬醇为异壬醇的混合物, 含约 90% 的 3, 5, 5-三甲基己醇。

异壬醇的制备包括用乙烯生产 C_4 组分, 由 C_4 二聚体制备辛烯, 辛烯氢甲酰化反应生成异壬醛, 异壬醛加氢还原反应制得异壬醇。

◎ 二、生产技术

1. C_4 馏分的分离

C_4 馏分分离核心技术是吸附剂。吸附剂研究最多、应用最广

的是分子筛吸附剂。液体 C_4 中甲醇在分子筛上吸附, $30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、质量分数为 $0\sim 5\%$ 的甲醇在分子筛吸附剂上的吸附等温线与Langmuir方程近似。



生产实例一：萃取精馏

实验室测试已经确定含氧碳氢化合物去除程度的方法, 所用设备是将一个20mL的不锈钢柱安装在一个封闭的盒中, 柱内装有20mL的吸附剂。最初将封闭箱的温度提高到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 待温度稳定后, 含氧化合物以LHSV为4的流速进料。收集流出组分和分析含氧杂质。被测试的进料含有1000ppm的含氧化合物: 2-甲壬酮、2-十一烷醇、癸醇、十二烷酸和2-十二烷醇。采用氧化铝、硅胶和钠X类型的吸附剂(UOP LLC, 9139A 活性氧化铝)。吸附剂容量为21.95% (质量分数)、吸附能力为32.33% (质量分数)。

从乙烯装置来的裂解 C_4 经萃取精馏和普通精馏产出丁二烯产品, 抽余 C_4 中1, 3-丁二烯的质量分数 ≤ 0.3 (影响1-丁烯的精密精馏)。抽余 C_4 与甲醇进入两段醚化反应器, 采用常规技术使异丁烯与甲醇发生醚化反应, 生成甲基叔丁基醚(MTBE)。未反应的 C_4 与MTBE分离后, C_4 中异丁烯的质量分数在 0.5% 左右。

未反应的 C_4 进入粗1-丁烯塔, 把部分重组分脱除, 塔顶 C_4 中丁烯质量分数 $\leq 1.5\%$, 1, 3-丁二烯质量分数 $\leq 0.6\%$ 。粗1-丁烯塔顶 C_4 进入加氢反应器, 1, 3-丁二烯在 2.0MPa 、 $40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下与氢气反应, 除去残余的1, 3-丁二烯。脱除丁二烯的 C_4 进入二段叠合反应器, 异丁烯在催化剂的作用下生成丁烯二聚物(叠合油)。经过叠合反应, 丁烯的质量分数下降到 0.15% (不影响1-丁烯的精密精馏), 脱除了丁二烯和丁烯的 C_4 再进行精密精馏, 即可得到聚合级的1-丁烯产品。

该工艺路线能使剩余 C_4 中丁二烯的组成不影响1-丁烯的精

密精馏，省掉了丁二烯加氢处理工艺。

通过催化蒸馏技术，使丁烯的转化率达到99%以上。

萃取蒸馏技术的改进和催化蒸馏技术的应用使混合在 C_4 中丁二烯和丁烯的脱除一次到位，简化了流程，减少了投资，降低了能耗，催化蒸馏技术是合成MTBE工艺路线的一次飞跃。该工艺的1-丁烯产品质量能否合格，关键在于丁烯质量分数能否小于0.28%。

生产实例二：萃取精馏法

目前1-丁烯的生产主要以混合 C_4 分离方法为主，混合 C_4 的来源一般是乙烯装置的裂解 C_4 ，其中含有丁烷、丁二烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯等组分，这些组分的沸点相差很小，采用简单蒸馏方法难以有效分离。超级精馏的方法，能量消耗大，且在双烯烃存在下难以进行精馏操作。所以，生产1-丁烯的难点在于如何脱除丁二烯和异丁烯。

萃取精馏法是在 C_4 馏分中加入某种极性强的萃取剂，使 C_4 馏分中各组分间的相对挥发度差值增大，以便实现精馏分离。萃取精馏以萃取剂的不同分为二甲基甲酰胺法、N-甲基吡咯烷酮(NMP)法等。

NMP法是以含水5%~8%的NMP为萃取剂，采用两级萃取精馏（第一级脱除比丁二烯相对挥发度大的丁烷、丁烯组分，第二级脱除比丁二烯相对挥发度小的 C_4 炔烃组分）和两级普通精馏（第一级脱除低沸物甲基乙炔等，第二级脱除高沸物顺-2-丁烯等）相结合的工艺生产聚合级的丁二烯。该生产工艺包括萃取蒸馏、脱气和蒸馏以及溶剂再生工序。

从蒸汽裂解 C_4 中分离出丁二烯之后，可以选择适当的方法分离丁烯与1-丁烯。丁烯与1-丁烯的沸点仅相差0.6℃，相对挥发度相差0.017，采用一般的物理方法无法进行分离，故一般采用化学方法分离。主要有硫酸萃取法、吸附分离法、树脂水合脱水

法、甲基叔丁基醚 (MTBE) 裂解法。硫酸萃取法是利用 1-丁烯和异丁烯与硫酸的反应速率不同来实现分离; 吸附分离法是利用 1-丁烯和丁烯在分子筛上吸附能力的差异来实现分离; 树脂水合脱水法是在阳离子交换树脂作用下, 丁烯催化水合生成叔丁醇, 叔丁醇再通过强酸性离子交换树脂催化床层脱水制得高纯度的异丁烯。



生产实例三: 超精密精馏法

采用超精密精馏法分离 1-丁烯先在脱轻塔中脱除少量的水及沸点比正丁烯低的异丁烷和 C_3 组分 (丙烯、丙二烯、丙炔), 然后在脱重塔中脱除比正丁烯沸点高的正丁烷、顺-2-烯和反-2-丁烯, 在塔顶得到纯度大于 99.5% 的正丁烯。 C_4 烃是继乙烯、丙烯之后的又一重要的石化原料, 主要来源于烃类裂解和炼厂催化裂化, 是一种重要的石油化工资源, 主要来自炼油厂催化裂化装置和乙烯蒸气裂解装置, 含有正丁烷、异丁烷、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、异丁烯和 1, 3-丁二烯等。此外, 还可能存在乙烷基乙炔、乙基乙炔、二乙炔、1, 2-丁二烯、二甲基乙炔等。由于 C_4 馏分各组分的沸点极为接近, 不易分离, 所以脱轻塔与脱重塔需要较多层的塔板。

生产 C_4 醇或混合物, 优选的原料是丁烯, 通过萃取精馏, 以获取所需要的成分。丁二烯通过选择性加氢可转换成 1-丁烯和 2-丁烯。在这两种情况下, 该产品 C_4 馏分中只有异丁烯和 1-丁烯和 2-丁烯, 通常被称为“残液”。是一种比聚合级丙烯、化学级丙烯和聚合级丁烯更为廉价的原料。

在美国专利 2781396、3094564, 法国专利 FR-A 1324873, 日本专利 JP-A 08169854, 美国专利 3153673、3127451 中描述了制备醇的方法, 是通过庚烯的加氢甲酰化反应和随后进行加氢的过程。

2. 制备异壬醇

反应原理: 高级支链烯烃是以低级烯烃丁烯 (或乙烯) 为原

料,在催化剂存在下,以低聚或共聚制成。所用催化剂可以是碱性催化剂、酸性催化剂或金属催化剂。

乙烯四聚用于生产1-辛烯的技术,在反应过程中需要把金属七元环扩展到形成1-辛烯所需的金属九元环,而且该金属九元环需要有一个稳定的尺寸,这种结构并不容易形成。

Cr系催化剂可以高选择性地催化乙烯四聚合成1-辛烯,是用于乙烯四聚的主要催化体系。以 $((R^2)_2P)_2NR^1$ 体系为PNP型配体的Cr(Ⅲ)催化剂,在助催化剂烷基铝氧烷的活化下,可高选择性地催化乙烯四聚制备1-辛烯,1-辛烯选择性达70%,乙烯选择性四聚制备1-辛烯的重要步骤在于金属九元环中间体的形成,这是乙烯选择性四聚成功与否的关键。乙烯四聚的反应过程是在乙烯三聚的金属七元环中间体上再插入一个乙烯分子,形成金属九元环中间体。

南非Sasol公司专利公开了含有双膦配体的用于乙烯选择性四聚制1-辛烯的Cr系催化剂,其方法是把Cr基双(二苯基膦胺)催化剂用于乙烯四聚制备1-辛烯,通过移除最初反应体系中助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的甲氧基并在较高压力下反应,1-辛烯的选择性可达到68.3%。该公司开发的一种含有Cr/PNP配体和MAO助催化剂的高活性乙烯四聚制备1-辛烯催化体系。

Cr/PNP/MAO催化体系催化乙烯四聚是在这个高活性催化体系中,助催化剂MAO首先活化Cr(Ⅲ)形成一种活性阳离子Cr(I)物种,而PNP配体在此过程中化合价并没有发生变化,从而有利于提高金属七元环上再插入一个乙烯分子形成较大的金属九元环过程的稳定性。在该机理中,金属七元环上插入乙烯形成金属九元环的速率比1-己烯脱除的速率快,而1-辛烯从金属九元环上脱除的速率比进一步插入乙烯的速率快,因此该催化体系可高选择性地催化乙烯四聚生成1-辛烯。

配体的作用主要是与Cr配位形成金属络合物,经烷基铝活化

后催化乙烯低聚。在一定范围内,随着配体吸电子能力的增加,催化剂的活性提高,反应向生成低碳烯烃方向移动,所以该类络合催化剂对低碳烯烃有较高的选择性。使用不同配体结构的催化体系,得到的乙烯聚合产品差异很大。

PNP型配体Cr基催化剂用于乙烯三聚和四聚时,配体的影响是最明确的。这些催化体系的活性,尤其是选择性,很大程度上依赖于配体的空间结构和配位的性质。改变配体结构能导致乙烯低聚选择性的显著变化。

邻位芳基的空间体积是决定1-己烯和1-辛烯相对选择性的关键因素。以 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2$ 为配体,1-辛烯的选择性为66.0%,己烯的选择性为17.1%。

采用含有邻位甲氧基的芳基膦衍生物配体,1-己烯的选择性较高。在芳基没有邻位取代,或有一个烷基膦配体结构时,会明显提高1-辛烯的选择性。PNP型Cr系催化剂的优势是:可通过改进配体来高效地控制1-己烯和1-辛烯的选择性。进一步的乙烯插入会阻止金属环的增长以及低聚反应产物的生成。

配体中的甲氧基对催化剂的活性和选择性也有特殊的影响。双膦配体Cr配合物以MAO为助催化剂,对乙烯三聚有较好的催化活性和选择性。苯环邻位为乙基取代的双膦胺配体和 $\text{CrCl}_3(\text{THF})$, THF(四氢呋喃)组成的催化剂体系,在Al与Cr的摩尔比为300、乙烯压力为4.5MPa、反应温度45℃的条件下,当苯环邻位上取代基的位阻减小时,1-己烯的选择性降低,而1-辛烯的选择性有所提高。

配体中的N-取代基会对乙烯低聚产生更微妙的影响。N-取代基对1-辛烯选择性的影响很小,但对1-己烯选择性的影响较大。各种N取代基的碱性和空间体积对乙烯低聚影响的明显差异是:后者是影响反应选择性的主要参数。烷基PNP型配体中碳原子支链直接隶属于PNP配体的N原子,这对于提高乙烯四聚催化

剂的选择性是最根本的。最佳催化体系的1-辛烯的选择性达到88%，聚合活性高达32t/h。

用于乙烯三聚和四聚的Cr系催化体系中的阳离子活性物质必须与其他成分结合使用。1-己烯和1-辛烯的相对选择性在很大程度上还依赖于助催化剂和促进剂的性质，可通过助催化剂来控制相应的1-己烯和1-辛烯的选择性。常用的助催化剂是含有阳离子活性金属中心的烷基铝和MAO。助催化剂对Cr系催化体系的稳定性、活性和立体选择性有明显的影响，并认识到金属与阴离子相互作用的本质是催化性能的决定性因素。通过研究乙烯三聚和四聚催化剂失活的形式，就有可能找到更合适的助催化剂以得到高性能的催化体系。

使用脂肪族溶剂来控制副产物的生成，从而增加1-己烯和1-辛烯的产量。

乙烯四聚选择性制备1-辛烯的研发富有挑战性。具有高活性和高选择性的低催化剂需要选择具有合适电子结构、空间位阻以及相对稳定性的配体，因此需加强对配体的研究以开发乙烯低聚催化剂。

用于异壬醇生产的辛烯，可来自炼厂催化裂化装置(FCC)，也可来自烃类蒸汽裂解制备乙烯的副产物。如埃克森美孚化学公司与中国台湾南亚塑料公司制备异壬醇的生产工艺是利用隔离石脑油的合适碳原子数的烃类，由烃类蒸汽裂解制乙烯的副产抽余物C₄后在酸性条件下低聚得到正丁烯、庚烯、辛烯、壬烯等的混合物，获得的主要产品为相对分子量较高的分支烯烃。Sasol化学公司还成功研制了一种选择性生产1-辛烯的工艺，这种工艺基于在高温下进行费-托合成反应获得高烯烃含量碳氢化合物，并可以利用烯烃同系化反应从1-庚烯中获取1-辛烯。

从低聚的异丁烯中能获得以辛烯为主的低聚物，主产物是2, 4, 4'-三甲基-1-戊烯和2, 4, 4-三甲基-2-戊烯的混合物。

低聚烯烃混合物主要是辛烯以及更高的低聚物。通过二聚得到辛烯再进行氢甲酰化反应，将烯烃与一氧化碳和氢的合成气经甲酰化反应生成异壬醛，再将异壬醛进行加氢还原反应制得异壬醇。根据不同的工艺，获得的是不同异构体的混合物。

异壬醛加氢通常使用的是烷基膦改性的 Co 催化剂，控制温度为 170 ~ 190℃，压力为 200 ~ 300 bar。

烯烃氢甲酰化主反应生成正构醛，但由于烯烃和醛的反应活性较高，常有副反应发生。以丙烯氢甲酰化为例：

主反应： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3+\text{CO}+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

副反应： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3+\text{CO}+\text{H}_2\rightarrow(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$

在过量丁醛存在下，缩丁醛能进一步与丁醛化合，生成环状缩醛、链状三聚物，缩醛很容易脱水生成副产物烯醛。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CHO})\text{CHCH}_3\rightarrow\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$

醛基是最活泼的基团，可进行加氢成醇。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

羰基合成属放热反应，所有烯烃都能进行氢甲酰化反应，如异丁烯的氢甲酰化，产物中 3-甲基丁醛的含量可达 95%。

羰基合成反应的催化剂活性结构以 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 为例，主要步骤是由 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 H_2 首先生成 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ，再解离成 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 和 CO ，氢化羰基钴与烯烃生成 π -烯烃络合物，分子重排生成羰基烷基钴。然后 CO 插入烷基和钴离子之间形成酰基络合物，进一步生成四羰基络合物，后者即与 H_2 或 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 反应生成醛。

异壬醇的制备是通过氢甲酰化技术，关键是开发更好的催化剂以减少副产物，增加目标产物，达到绿色、高效的目的。因此生产技术重点在于高效催化剂的开发，另外调整反应条件也是选择之一。

氢甲酰化反应通常要用溶剂。溶剂对反应速度和选择性均有

影响。使用NMP（N-甲基吡咯烷酮）为溶剂或萃取剂能提高正丁醛产量。

目前生产异壬醇的羰基醇生产工艺主要有传统工艺、埃克森美孚化学公司工艺、Oxeno工艺以及Johnson Matthey工艺等。生产高碳支链增塑剂醇的关键是烯烃氢甲酰化技术，而催化剂是高碳烯烃氢甲酰化的关键所在。就氢甲酰化反应而言，到目前为止铑是最活泼的元素，钴的活性低得多。但是由于长链烯烃的沸点的原因，难以将长链烯烃从催化剂中简单地蒸馏出来。长期以来长链烯烃主要是用经典的钴催化工艺进行氢甲酰化。不过，随着Oxeno工艺、Johnson Matthey工艺的工业化，铑催化剂在长链烯烃氢甲酰化反应的应用中有了重大突破。



生产实例四：埃克森美孚化学公司的Co（钴）催化技术

埃克森美孚化学公司的Co催化技术是生产异壬醇的主导技术。工艺过程是辛烯（由丙烯、乙烯或丁烯异构化）高压下在羰基化反应器中与合成气进行接触反应。从羰基化反应器排出的未反应的合成气循环使用，用清扫物流来控制惰性成分的浓度。首先去掉粗醛产品中挥发性的四羰基钴，然后用水洗除去水溶形式的Co。脱Co后的醛加氢后通过两个串联的分馏器脱出轻重组分。用最后的加氢反应器精制醇产品，然后储存起来。理论上可将Co催化剂以四羰基氢钴的形式加以回收利用。



生产实例五：日本三菱化学异壬醇合成技术

工艺过程是将辛烯、铑-氧化三苯基磷催化剂与合成气加入羰基合成反应器内进行反应生成混合物。经分出过量的气体后，再加入少量的三苯基磷，使混合物进入蒸馏塔内将醛与催化剂分出后，再用氧化剂氧化成铑-氧化三苯基磷，返回反应器