

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

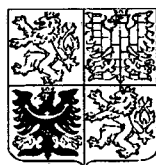
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

346-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26. 07. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.08.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19529239**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**

(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/03290**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/06126**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 67/54
C 07 C 69/716

(71) Přihlášovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Achhammer Günther Dr., Mannheim, DE;
Röper Michael Prof. Dr., Wachenheim, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16041;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Postup průběžného získávání čistých esterů kyseliny 5-formylovalerové

(57) Anotace:

Získávání esterů kyseliny 5-formylovalerové při výtěžnosti ne menší, jak 90 %, destilací směsi esterů kyseliny formylovalerové z esteru kyseliny 5-formylovalerové a buď esteru kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo ze směsi z esterů kyseliny 3- a 4-formylovalerové, přičemž esterové zbytky kyseliny formylovalerové jsou identické. Postup spočívá v tom, že se estery kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo její směsi oddělí při tlaku od 2 do 100 mbarů a při teplotě nepřesahující 150 °C /měřeno jako teplota usazeniny v koloně/ v destilační koloně od esteru kyseliny 5-formylovalerové a jako ester se použijí příslušné methyl- nebo ethylestery, přičemž čistota esteru kyseliny 5-formylovalerové není menší, jak 98 % a ester kyseliny 4-formylovalerové jakožto nečistota se nevyskytuje v množství přesahujícím 100 ppm.

CZ 346-98 A3

Postup průběžného získávání čistých esterů kyseliny 5-formylovalerové

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká postupu získávání čistých esterů kyseliny 5-formylovalerové při výtěžnosti ne menší jak 90 % a to destilací směsi esterů kyseliny formylovalerové skládající se z esterů kyseliny 5-formylvalerové a buď esterů kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo ze směsi esterů kyseliny 3- a 4-formylovalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých esterů kyseliny formylovalerové jsou identické.

Dosavadní stav techniky

Estery kyseliny 5-formylovalerové ("5-FVSE") jsou důležitými meziprodukty při výrobě kyseliny adipinové a caprolactamu, jakož i pro výrobu polyamidu-6,6 a polycaprolactamu. Zpravidla se 5-FVSE získává hydroformylací esterů kyseliny 4-pentenové ve směsi s izomerními estery kyseliny 3- a 4-formylvalerové. Estery kyseliny 4-pentenové jsou dostupné izomerací esterů kyseliny 3-pentenové, které jsou dostupné karbonylováním butadienů. Pro výrobu kyseliny adipinové a caprolactamu z 5-FVSE je rozhodující, aby 5-FVSE vykazovaly vysoký stupeň čistoty. Mimořádně rušivě působí podíly izomerních sloučenin, zejména esterů kyseliny 4-formylovalerové (4-FVSE), při výrobě caprolactamu na bázi esterů kyseliny 6-aminokapronové, protože podle dosavadních zjištění jsou číselné ukazatele pro caprolactam, jako číselný

ukazatel UV a kvalita vlákna, vyjádřená délkou vlákna, polycaprolactamem výrazně zhoršovány, jestliže 5-FVSE nevykazují dostatečnou čistotu.

Rozdíly bodů varu izomerních esterů kyseliny formylovalerové pod normálním tlakem se pohybují u C_1 - C_2 -alkylesterů od 2° C do 5° C. Tak rozdíl bodu varu představuje na příklad u příslušných esterů kyseliny formylovalerové (5-FVSE : 221,2° C, 4-FVSE : 223,6°C) pouze 2,4° C, takže oddělení 5-FVSE od izomerních esterů kyseliny 3- a 4-formylovalerové destilací pod normálním tlakem z technického hlediska nepřichází do úvahy.

Vykazuje-li rozdíl bodu varu dvou zadaných homologních nebo izomerních sloučenin při tlaku p_1 hodnotu sd_1 a je-li rozdíl bodu varu u stejných hodnocených sloučenin při tlaku p_2 , přičemž $p_2 \leq p_1$, sd_2 , pak platí $sd_2 \leq sd_1$ (viz R.H. Perry, D. Green, Perry's Chemical Engineers Handbook, 6th Ed., 1984, kap. 13, s. 17 fig. 13 - 14). Takže destilace pod sníženým tlakem rovněž nepřichází do úvahy, protože rozdíly bodu varu se při snižujícím se tlaku rovněž snižují.

V EP-B 295 551 je v příkladu uvedeném pod bodem b) směs esterů kyseliny formylovalerové rozdělena frakcionační destilací bez udání pokusových parametrů jako jsou tlak a teplota.

Údaje o obsahu esterů kyseliny 4-formylovalerové ve frakci 5-FVSE nejsou uvedeny, nicméně je možno se domnívat, že tento obsah je výrazně vyšší jak 100 ppm (vztahuje se na množství

5-FVSE) : při frakcionační destilaci v postupu b) příkladu uvedeného v EP-B 295551 zaznamenáváme více jak 3 hmotnostní procenta (10 g) rezidua. Tak vysoký podíl rezidua může být vysvětlen pouze tepelným rozkladem esterů kyseliny formylovalerové při destilačním procesu. To opět připouští závěr, že destilace probíhala při relativně vysoké teplotě a při normálním tlaku nebo při tlaku jen nepatrně sníženém. Za takovýchto podmínek se dají estery kyseliny formylovalerové vzhledem k jen nepatrnému rozdílu bodu varu, jak bylo ukázáno výše, jen velmi obtížně oddělovat.

Takže podle toho obsahovala frakce 5-FVSE s pravděpodobností hraničící s jistotou výrazné podíly, t.j. větší jak 100 ppm, izomerních esterů kyseliny formylovalerové, zejména esteru kyseliny 4-formylovalerové, protože ten se vyskytuje zpravidla ve větších množstvích než odpovídající 3-místná substituovaná sloučenina. Jako další indície špatného oddělování izomerních sloučenin poslouží v tomto ohledu složení druhé frakce : zde byla získána 2 hmotnostní procenta esterů kyseliny 5-formylovalerové, 70 hmotnostních procent esterů kyseliny 4-formylovalerové a 28 hmotnostních procent esterů kyseliny 3-formylovalerové.

Další nevýhody frakcionační destilace esterů kyseliny formylovalerové popsané v EP-B 295 551 jsou ztráta hodnotného produktu, 5-FVSE (2 hmotnostní procenta ve druhé frakci) a vytváření rezidua.

Podstata vynálezu

Úkolem předkládaného vynálezu bylo vypracovat postup účinného oddělování 5-FVSE ze směsi s izomerními estery kyseliny 3- a 4-formylovalerové o čistotě větší jak 98 % a při obsahu esteru kyseliny 4-formylovalerové ne větším jak 100 ppm (vztahuje se na množství 5-FVSE). Dále bylo třeba vypracovat postup umožňující izolovat 5-FVSE z reakční směsi získané při hydroformylování esteru kyseliny 4-pentenové a to ve výše uvedené čistotě. Konečně by výtěžnost 5-FVSE neměla být nižší jak 90 %.

V souladu s tím byl vyvinut zdokonalený postup výroby esteru kyseliny 5-formylovalerové při výtěžnosti ne menší jak 90 % a to destilací směsi esteru kyseliny formylovalerové skládající se z esteru kyseliny 5-formylovalerové a buď esteru kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo ze směsi skládající se z esteru kyseliny 3- a 4-formylovalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých kyselin jsou identické. Postup spočívá v tom, že se estery kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo jejich směsi při tlaku od 2 do 100 mbar a při teplotě nepřesahující 150° C (měřeno jako teplota usazeniny v destilační koloně) v destilační koloně oddělí od esteru kyseliny 5-formylovalerové a že se jako ester použijí odpovídající metyl- či etylestery, přičemž čistota esteru kyseliny 5-formylovalerové není nižší jako 98 % a znečištění esterem kyseliny 4-formylovalerové nepřesahuje 100 ppm.

S ohledem na to, že výše uvedený stav techniky a povšechných znalostí pro využití procesu destilace pro oddělování,

zejména při sníženém tlaku, nejen že nehovoří, ale více méně od něho odrazuje, bylo překvapivé, že při hledání nového řešení stávajícího problému bylo zjištěno, že při snížení tlaku se rozdíly bodu varu izomerních esterů kyseliny formylovalerové, zejména C_1 - C_2 -alkylových sloučenin, nezmenšovaly, nýbrž naopak se zvětšovaly.

Dále byl vyvinut postup, kdy namísto směsi esterů kyseliny formylovalerové byla použita směs skládající se z produktu hydroformylace esteru kyseliny 4-pentenové nebo směsi z esterů kyseliny 2-, 3- a/nebo 4-pentenové skládající se ze

- (a) směsi esterů kyseliny formylovalerové
- (b) použitého či použitých esterů kyseliny pentenové
- (c) esteru kyseliny valerové
- (d) vysokovroucích složek a
- (e) snadno vroucích složek

a

(1) kdy se nejdříve snadno vroucí složky, ester či estery kyseliny pentenové a ester či estery kyseliny valerové při tlaku od 10 do 300 mbar a teplotě usazeniny nepřesahující -150°C destilačním procesem ve vrcholku první destilační kolony (kolona snadno vroucích složek) oddělí,

(2) kdy se zbylá usazenina přivede do další destilační kolony (izomerové kolony) a při tlaku od 2 do 100 mbarů a teplotě usazeniny nepřesahující 150°C ve vrcholku kolony se estery kyseliny 3- a /nebo 4-formylovalerové oddělí a

(3) kdy se zbylá usazenina přivede do další destilační kolony (čistící kolony) a při tlaku od 1 do 20 mbarů a při teplotě usazeniny nepřesahující 150° C ve vrcholku kolony se estery kyseliny 5-formylovalerové oddělí.

Směsi esterů kyseliny formylvalerové skládající se z esteru kyseliny 5-formylvalerové a buď esteru kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo ze směsi skládající se z esterů kyseliny 3- a 4-formylovalerové, přičemž esterové zbytky daných druhů kyseliny formylovalerové jsou identické, se získají zpravidla katalytickou hydroformylací odpovídajícího esteru kyseliny 4-pentenové nebo odpovídajícího esteru kyseliny 3-pentenové, který je v prvním kroku reakce izomerován na ester kyseliny 2- a 4-pentenové, takže se získá směs skládající se z esteru kyseliny 2-, 3- a 4-pentenové, přičemž v následném kroku reakce je estery kyseliny 4-pentenové s vysokou regioselektivitou definitivně hydroformylován.

Alternativně může být izomerace uskutečněna také jako oddělený krok postupu předcházející procesu hydroformylace, přičemž 4-pentenoester nacházející se v rovnováze jen v nepatrné koncentraci musí být destilací přinejmenším navýšen.

Hydroformylace esterů kyseliny pentenové na estery kyseliny 5-formylovalerové vyžaduje jako katalyzátor sloučeninu kovu VIII. vedlejší skupiny, která bude v podmínkách syntézy vhodná pro vytvoření komplexů karbonylů kovu. Přednostně se využívají sloučeniny kobaltu nebo rhodia, které mohou být pomocí ligandů jako fosfinů nebo fosfitů modifikovány.

V závislosti na složení pentenoesterizomerů se osvědčily následující upřednostňované postupy :

1. Kobaltové katalyzátory

Kobaltové sloučeniny, to znamená kobaltové karbonyly nebo jejich předstupně, které mohou být v podmínkách reakce převedeny na kobaltové karbonyly, vyžadují běžně pentenoestery, také však směsi izomerů s 2- 3- pentenoestery (PSE) při přeměně menší jak 70 % a při selektivitě 95 % na ester kyseliny formylovalerové, přičemž n-podíl může podle EP-B 295 554 dosahovat až 70 %. Vyšší přeměna je rovněž možná, vede ale podle dosavadních poznatků v důsledku zintenzivněné tvorby vedlejších produktů k poklesu selektivity.

2. Rhodio/trifenylfosfinové katalyzátory

S těmito katalyzátory je možno podle EP-B 125 567 z pentenoesterizomerů převést výlučně estery kyseliny 4-pentenové na estery kyseliny 5-formylovalerové. Při oxidaci směsí pentenoesterů reagovaly odpovídajícím způsobem pouze 4-pentenoestery. Postupuje se následovně :

- a) izomerace 3-PSE na směs izomerních PSE a navýšení 4-PSE na 95 % destilací (podrobný popis v EP-B 125 567),
- b) selektivní hydroformylace 4-PSE na převážně 5-FVSE (za použití hydroformylačního katalyzátoru (rhodium/P (C_2H_5)₃)
a

c) oddělení formylovaleroesterů destilací a zpětné převedení PSE do kroku A).

3. WO 94/26688 popisuje vodorozpustné rhodio-fosfinkatalyzátory.

Pomocí těchto katalyzátorů může být rovněž z pentenoesteroizomerů výlučně ester kyseliny 4-pentenové převeden na ester kyseliny 5-formylovalerové. Při oxidaci směsí pentenoesterů reaguje odpovídajícím způsobem jen 4-pentenoester. Postup se skládá ze stejných tří kroků jako v bodě 2 :

a) izomerace 3- PSE na směs izomerních PSE a navýšení 4- PSE destilací,

b) selektivní hydroformylace 4- PSE na převážně 5-FVSE (upřednostňuje se vodorozpustný hydroformylační katalyzátor (rhodium/P ($m\text{-C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)₃),

c) oddělení formylovalerových esterů destilací a zpětné převedení PS do kroku a)

4. EP-A-556-681 popisuje rhodio/chelatofosfitové katalyzátory

Mimořádně se pak hydroformylace pentenoesterů na estery 5-formylovalerové daří za použití rhodio-/chelatofosfitových katalyzátorů. Při použití interních pentenoesterů probíhá běžně v rámci stejného postupového kroku ještě před vlastní

hydroformylací izomerace pentenoesterů.

V důsledku oproti běžným izomerům podstatně vyšší reaktivity 4- PSE, je tento 4- PSE přednostně hydroformylován, takže se selektivně získá 5- FVSE. Na příkladech je doloženo použití 4-, 3- a 2- PSE jakož i směsi skládající se ze 3- a 4- PSE. Dosahuje se tak regioselektivita na 5- formylovalerový ester až 94 % (použití cis/trans-3-pentenoesterů).

Vhodné estery kyseliny pentenové se odvozují od alkanolů s 1 až 12 atomy uhlíku nebo cykloalkanolů s 5 až 8 atomy uhlíku. Zvláště se upřednostňují C_1 - C_{12} -alkylestery kyseliny pentenové, zejména pak C_1 - C_4 -alkylestery kyseliny pentenové, na příklad metylester kyseliny pentenové. Vhodné sloučeniny jsou na příklad ester kyseliny 4-pentenové, ester kyseliny 3-pentenové a ester kyseliny 2-pentenové samostatně nebo ve směsi. Jako příklad můžeme uvést metyl-, etyl-, propyl-, izopropyl-, butyl-, hexyl-, nonyl-, dodecyl-, cyklopentyl- nebo cyklohexylester kyseliny 2-, 3- nebo 4-pentenové, zejména se pak dává přednost metyl- a etylesterům.

Podle vynálezu se destiluje směs esterů kyseliny formylovalerové z esteru kyseliny 5-formylovalerové a buď esterů kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo, a to přednostně, směs esterů kyseliny 3- nebo 4 formylovalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých druhů kyseliny formylovalerové jsou identické a přitom se oddělují estery kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo jejich směsi při tlaku od 2 do 100, přednostně pak od 5 do 50 mbarů a při teplotě nepřesahující 150° C, přednostně při teplotě od 100° C

12.05.98

-10-

do 130° C (měřeno jakožto teplota usazeniny kolony) v destilační koloně od esteru kyseliny 5-formylovalerové. Podle předkládaného vynálezu se používá metyl- nebo etylester.

Obzvláště je možno doporučit směs následujícího složení :

60 až 80, především pak 80 až 96 hmotnostních procent esteru kyseliny 5-formylovalerové,

1 až 20, především pak 2 až 10 hmotnostních procent esteru kyseliny 4-formylovalerové,

1 až 20, především pak 2 až 10 hmotnostních procent esteru kyseliny 3-formylovalerové a

0 až 2, především pak 0 až 1 hmotnostní procento vysokovroucí složky.

5-FVSE zůstávající jako reziduum v usazenině destilační komory vykazuje podle předkládaného vynálezu čistotu ne menší jak 98 %, povětšinou ne menší jak 98,5 % a obsahuje jako nečistotu ester kyseliny 4-formylovalerové v množství menším jak 100 ppm, povětšinou v množství menším jak 80 ppm.

~~Jako destilační zařízení se běžně používá destilační kolona,~~ především pak zhušťující kolona s teoretickým počtem pater minimálně 30, povětšinou od 30 až do 50. V obzvláště upřednostňované formě provedení se používá zhušťující kolona, ve které zhušťovací materiál vykazuje uspořádanou strukturu. Takový zhušťovací materiál se běžně dostane na trhu, na příklad u firmy Sulzer, pod běžným označením DX nebo DY.

V rámci mimořádně upřednostňované formy provedení se namísto směsi esterů kyseliny formylovalerové používá směs, která se získává z produktu hydroformylace esteru kyseliny 4-pentenové nebo ze směsi izomerních esterů kyseliny 2-, 3- a/nebo 4-pentenové, skládající se z

- (a) směsi esterů kyseliny formylovalerové
- (b) použitých esterů či esteru kyseliny pentenové (n)
- (c) esteru kyseliny valerové
- (d) vysokovroucích složek a
- (e) snadno vroucích složek

a

(1) oddělí se nejdříve snadno vroucí složky, ester či estery kyseliny pentenové a ester či estery kyseliny valerové při tlaku od 10 do 300, přednostně od 20 do 100 mbarů (měřeno jako tlak vrcholku kolony) a při teplotě usazeniny kolony nepřesahující 150° C, povětšinou však v rozsahu od 100° C až do 130° C, destilací v první destilační koloně (koloně snadno vroucích složek) přes vrcholek kolony

(2) a následně se odvede zbylá usazenina do další destilační kolony (tzv. -izomerní- kolony) a při tlaku od 2 do 100, povětšinou však od 5 do 50 mbarů (měřeno jako tlak vrcholku kolony) a teplotě usazeniny nepřesahující 150° C, povětšinou však v rozsahu od 100 ° C až do 130° C, se přes vrcholek kolony oddělí estery kyseliny 3- a/nebo 4-formylovalerové a

(3) pak se následně odvede zbylá usazenina do další destilační kolony (tzv. čistící kolony) a oddělí se při tlaku od 1 do 20, povětšinou však od 1 do 10 mbarů (měřeno jako tlak vrcholku kolony) a při teplotě usazeniny nepřesahující 150° C, povětšinou však v rozsahu od 100° C do 130° C, přes vrcholek kolony ester kyseliny 5-formylovalerové.

Jako "snadno vroucí složky" jsou označovány všechny "snadněji" než estery kyseliny formylovalerové vroucí sloučeniny, to znamená takové, které mají nízký bod varu. V souladu s tím zahrnuje pojem "vysokovroucí složky" takové sloučeniny, které vykazují vyšší bodu varu než 5-FVSE.

Při aplikaci postupu podle předkládaného vynálezu se získá 5-FVSE o čistotě minimálně 98 %, povětšinou ale vyšší jak 98,5 % při množství esteru kyseliny 4-formylovalerové jakožto nečistoty nepřesahující 100 ppm, povětšinou ani 80 ppm se vztahem na množství 5-FVSE.

V případě, že směs esterů kyseliny formylovalerové bude získána pomocí homogenní katalýzy na bázi rhodia a že se bude tedy katalyzátor po hydroformylaci nacházet stále ještě v reakční směsi, doporučuje se oddělit katalyzátor ještě před výše uvedeným prvním stupněm destilace tak, že se přednostně produkt hydroformylace při teplotě nepřesahující 120° C a při tlaku ne větším jak 30 mbarů oddestiluje. Dále se pak postupuje jak je popsáno výše.

Další upřednostňovanou formou provedení je realizace výše popsaných jednotlivých kroků daného postupu pokud možno v

přítomnosti co nejmenšího množství kyslíku, nejraději při uzavřeném přístupu kyslíku.

Zde je tedy možno použít destilační zařízení, která jsou na kontaktních místech, na kterých přicházejí do kontaktu jednotlivé navzájem se spojující díly, pevně svařena. Rovněž tak je možno při použití přírubových spojů zcela nebo částečně zamezit průniku vzdušného kyslíku zvenčí do zařízení vytvořením ochranné zóny kolem příruby pomocí ochranného plynu.

V praxi je možno akceptovat určitý podíl kyslíku, přičemž se zpravidla obsah O_2/h řídí požadovaným stupněm rozkladu 5-FVSE a dobou trvání destilace. Jako orientační bod je možno využít empiricky sestavenou rovnici I :

$$\% \text{ rozkladu 5-FVSE} = (3,96 \cdot 10^{-4} \cdot a + 1,8) \cdot t \quad (I)$$

kde a = obsah O_2 v ppm/h

t = doba v h

pro $130^\circ C$ a $0 \leq t \leq 5$ h

Pokud by na příklad rozklad 5-FVSE nebyl větší jak 5 % během 2 1/2 h, bylo by možno připustit obsah O_2 do 505 ppm/h.

Postup podle předkládaného vynálezu má tu přednost oproti běžným postupům odpovídajícím současnému stavu techniky, že 5-FVSE může být získán ve vysoké čistotě a z hlediska

dalšího pozdějšího zpracování, zejména z hlediska výroby polycaprolactamových vláken, se zanedbatelným obsahem esteru kyseliny 4-formylovalerové.

Příklad provedení vynálezu

Příklad 1

120 kg produktu hydroformylace, jehož složení je uvedeno v níže uvedené tabulce, bylo ošetřeno destilací. Snadno vroucí složky byly odděleny ve zhušťovací koloně (Sulzer CY, 10 teoretických pater) při tlaku ve vrcholku kolony 40 mbarů a při teplotě usazeniny 113° C, oddělení izomerů bylo uskutečněno ve zhušťovací koloně (Sulzer DX, 40 teoretických pater) při tlaku ve vrcholku kolony 12 mbarů a při teplotě sedliny 112,5° C, vytvořené vysokovroucí složky byly odděleny v tenkostěnném výparníku s nasazenou zhušťovací kolonou (Sulzer CY, 20 teoretických den) při tlaku ve vrcholku kolony 4 mbarů a při teplotě sedliny 130° C jako usazenina z 5-FVSE. Byla tak získána celková výtěžnost 5- FVSE ve výši 94 % (67,7 kg) - vztahuje se na množství přísunu ke zpracování. Čistota 5- FVSE dosahovala 98,5 %. Obsah 4- FVSE byl 80 ppm (vztahuje se na 5-FVSE). Výtěžnost 3- / 4- FVSE izomerové směsi byla 99 % (11,8 kg).

Rozložení 5- FVSE kyslíkem nebylo v provedeném pokusu větší jak 6 % (celková výtěžnost : 94 %). Podle empiricky sestavené rovnice I získáváme při době trvání destilačního procesu $t = 3$ h maximální koncentraci O_2 510 ppm O_2 / h.

Příklad 2

Byl opakován postup podle příkladu 1, ovšem vrcholkový tlak byl v koloně na oddělení izomerů zvýšen na 20 mbarů, přičemž teplota usazeniny dosahovala 132° C. Celková výtěžnost 5-FVSE klesla na 92 % přiváděného množství 5-FVSE. Čistota 5-FVSE dosahovala 98,5 %, obsah 4-FVSE 80 ppm (vztahuje se na 5-FVSE).

Srovnávací příklad 1

Byl opakován postup podle příkladu 1, ovšem vrcholkový tlak v koloně na oddělování vysokovroucích složek byl zvýšen na 8 mbarů. Teplota usazeniny byla 158° C. Celková výtěžnost 5-FVSE klesla na 89 % přiváděného množství 5-FVSE.

Srovnávací příklad 2

100 g 5-FVSE bylo spolu se 7 mg kyslíku na g FVSE a hodinu zahříváno při teplotě 130° C po dobu 3 h. Přitom se rozložilo 20 hmotnostních procent použitého 5-FVSE.

Srovnávací příklad 2 byl zopakován při rozdílné době setrvání a obsahu kyslíku menším jak 10 ppm (vztahuje se na 5-FVSE) :

- po 1 h setrvání bylo rozloženo 1 hmotnostní procento 5-FVSE
- po 3 h setrvání byla rozložena 4 hmotnostní procenta 5-FVSE
- po 7 h setrvání bylo rozloženo 8,5 hmotnostního procenta 5-FVSE.

Získání produktu hydroformylace :

637 kg směsi skládající se ze

0,2 hmotnostních procent metylesteru kyseliny 2-cis-pentenové

71,5 hmotnostních procent metylesteru kyseliny
3-cis-pentenové

23,8 hmotnostních procent metylesteru kyseliny
3-trans-pentenové

0,85 hmotnostních procent metylesteru kyseliny
2-trans-pentenové

3 hmotnostní procenta β -picolinu jakož i ca. 0,6 hmotnostních procent neidentifikovaných nečistot bylo v přítomnosti běžného rhodiokatalyzátoru (obsah Rh : 120 ppm, vztahuje se na směs) při tlaku 4 barů a teplotě 100° C vystaveno v dvoukotlové kaskádě po dobu 5 h působení syntézního plynu (CO/H₂-vol.-poměr 1:1). Po zchlazení a uvolnění na okolní tlak byl získaný produkt hydroformylace použit v příslušných příkladech. Složení tohoto produktu je uvedeno v níže uvedené tabulce.

Složení produktu hydroformylace :

Sloučenina	Obsah v přítoku (v hmot.-%)
Podíl snadno vroucích složek	2,96
PSE	26,83
3 -FVSE	4,66
4 -FVSE	5,27
5- FVSE	60,04
Podíl vysokovroucích složek	0,22

12.05.98

- 17 -

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Postup výroby esterů kyseliny 5-formylovalerové při výtěžnosti ne menší, jak 90 %, destilací směsi esterů kyseliny formylovalerové skládající se z esteru kyseliny 5-formylovalerové a buď z esteru kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo ze směsi skládající se z esterů kyseliny 3- a 4-formylovalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých kyselin jsou identické, ^{26/58} ~~Postup se vyznačuje tím,~~ že se estery kyseliny 3- nebo 4-formylovalerové nebo jejich směsi při tlaku od 2 do 100 mbarů a při teplotě nepřesahující 150° C, ~~měřeno jako teplota kolonové sedliny,~~ v destilační koloně oddělí od esteru kyseliny 5-formylovalerové a jako ester se použijí příslušné metyl- nebo etylestery, přičemž čistota esteru kyseliny 5-formylovalerové není nižší, jak 98 % a jako nečistota je obsažen ester kyseliny 4-formylovalerové v množství nepřesahujícím 100 ppm.

2. Postup podle nároku 1 vyznačující se tím, že se namísto směsi esterů kyseliny formylovalerové použije směs získatelná z produktu hydroformylace esteru kyseliny 4-pentenové nebo směs z esterů kyseliny 2-, 3- a/nebo 4-pentové skládající se ze

- (a) směsi esteru kyseliny formylovalerové
- (b) použitého esteru kyseliny pentenové (n)
- (c) esteru kyseliny valerové

- (d) vysokovroucích složek
- (e) snadno vroucích složek

a že se

(1) oddělí snadno vroucí složky, ester či estery kyseliny pentenové a valerové při tlaku od 10 do 300 mbarů a při teplotě usazeniny nepřesahující 150° C destilací v první destilační koloně (kolona snadno vroucích složek) ve vrcholku,

(2) zbylá usazenina přivede do další destilační kolony (izomerové kolony) a že se při tlaku d 2 do 100 mbarů a při teplotě usazeniny nepřesahující 150° C ve vrcholku oddělí estery kyseliny 3- a/nebo 4-formylovalerové,

(3) že se zbylá usazenina přivede do další destilační kolony (čistící kolony) a že se při tlaku od 1 do 20 mbarů a při teplotě usazeniny nepřesahující 150° C ve vrcholku oddělí ester kyseliny 5-formylovalerové.

3. Postup podle nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se jednotlivé kroky postupu provádějí v přítomnosti pokud možno co nejmenšího množství kyslíku, nejraději při uzavřeném přístupu kyslíku.