



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-200349**

(22) Data de depozit: **17.03.1992**

(30) Prioritate: **18.03.1991 US 7-670,874**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.1997 BOPI nr. **1/1997**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4774361; 4528403; 4518809

(71) Solicitant: **UNION CARBIDE CHEMICALS PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION, DANBURY, US**

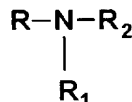
(73) Titular: **UNION CARBIDE CHEMICALS PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION, DANBURY, US**

(72) Inventatori: **BRYANT DAVID ROBERT, CHARLESTON, US ; BABIN JAMES EDWARD, HURRICAN, US ; NICHOLSON JAMES CLAIR, CHARLESTON, US ; WEINTRITT DONALD JOHN JR., HOUSTON, US**

(74) Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI, RO**

(54) **PROCEDEU DE REACTIVARE A CATALIZATORILOR DE
HIDROFORMILARE**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de reactivare a catalizatorilor de hidroformilare, care constă în: (1), amestecarea, în condiții de nehidroformilare, într-un mediu organic lichid conținând catalizatorul complex organo-fosforat terțiar de rodii, parțial dezactivat, solubilizat cu o soluție apoasă conținând de la aproximativ 1 la 15% procente în greutate de alcanolamină terțiară, având următoarea formulă:



în care, R este un radical hidroxiialchilic având 2...4 atomi de carbon, iar R₁ și R₂ reprezintă,

fiecare individual, un radical alchil având 1...4 atomi de carbon, radicali hidroxiialchilici cu 2...4 atomi de carbon, radicali fenilici, între alcanolamina terțiară și halogenură și/sau acidul carboxilic formându-se o sare solubilă în apă; (2), lăsarea amestecului rezultat să sedimenteze în două faze distincte (3), separarea fazei apoase, care conține această sare, de faza organică conținând catalizatorul de hidroformilare complex organo-fosforat terțiar de rodii solubilizat, care rezultă din fazele (1) și (2) (4), spălarea fazei organice separate, obținută în faza (3), cu apă și recuperarea catalizatorului de hidroformilare complex organo-fosforat terțiar de rodii solubilizat.

Revendicări: 8

RO 111738 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de reactivare a catalizatorilor de hidroformilare, complecși, solubilizati, pe bază de rodiiu-terțiar organofosforat, care s-au dezactivat parțial datorită otrăvirii cu halogenură și/sau cu acid carboxilic.

Procedeele pentru formarea produselor conținând aldehide prin reacția de hidroformilare a unui compus olefinic cu monoxid de carbon și hidrogen în prezența catalizatorului de hidroformilare (complex de rodiiu terțiar organofosforat), sunt bine cunoscute în literatura de specialitate.

Un interes special îl prezintă reacțiile de hidroformilare în urma cărora se obțin aldehide la presiuni joase, așa cum se descrie în unele publicații de specialitate. Datorită valorii metalului rodiiu, a perioadei de viață a catalizatorului și abilității de reactivare a catalizatorilor parțial dezactivați, reușita reacțiilor de hidroformilare este de o importanță vitală.

Experiența a arătat că, halogenurile și acidul carboxilic dezactivează catalizatorii de hidroformilare, (complexul de rodiiu-terțiar organofosforat). O astfel de pierdere a activității catalitice nu trebuie să fie confundată cu dezactivarea intrinsecă, ca de exemplu, pierderea activității catalitice care se produce inevitabil în cele din urmă în timpul unei perioade de hidroformilare prelungite ca durată, chiar în absența unei otrăviri extrinseci. Se crede că, o dezactivare intrinsecă se datorește formării unor fascicule complexe de rodiiu, inactive care sunt întrucâtva cauzate de efectele combinate ale condițiilor procedurii utilizat. În literatura de specialitate sunt descrise metode pentru înlăturarea dezactivării intrinseci, aceste metode având însă un efect slab sau nici un efect în dezactivarea catalitică cauzată de otrăvirea catalizatorului cu halogenură și/sau acid carboxilic.

O astfel de otrăvire extrinsecă a catalizatorului se datorează formării unor complecși inactivi de halogenură-rodiiu și/sau acid carboxilic-rodiiu cauzată de

prezența halogenurilor și/sau a acizilor carboxilici în mediul reacției de hidroformilare.

De aceea, prezența unor otrăvuri extrinseci în mediul de reacție de hidroformilare trebuie să fie evitată, dar aceasta nu este întotdeauna posibilă. De exemplu, astfel de otrăvuri de halogenuri sau acid carboxilic pot intra în mediul reacției de hidroformilare ca rezultat al faptului că ele se găsesc sub formă de impurități într-unul din reactivi, de exemplu, în materiile olefinice utilizate. În mod neașteptat, acidul carboxilic poate fi prezent ca rezultat al oxidării aldehydelor și/sau al condensării produselor secundare în timpul hidroformilării sau prin contaminarea oxigenului, care este mediul de reacție, cu aer. Mai mult decât atât, astfel de otrăvuri pot fi acumulate în timp îndelungat și pot provoca scăderea activității catalizatorului până la un astfel de punct, încât procesul de hidroformilare nu trebuie continuat prea mult timp și în acest caz catalizatorul trebuie să fie ori reactivat ori descărcat și înlocuit cu un catalizator proaspăt. Reactivarea unor astfel de catalizatori în cazul complecșilor de rodiiu, otrăviți extrinsec, este foarte importantă.

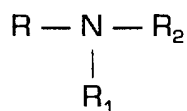
Unele lucrări de specialitate sugerează menținerea sau îmbunătățirea activității catalizatorului de rodiiu în reacția de hidroformilare prin spălarea întregului mediu lichid sau a unor porțiuni din mediul lichid care conține catalizatorul, cu o soluție alcalină apoasă pentru îndepărtarea produselor secundare, de exemplu, a acidului carboxilic format în timpul reacției de hidroformilare. O astfel de metodă necesită încă alte numeroare spălări cu apă după tratamentul alcalin, pentru a se asigura îndepărtarea completă a alcaliilor utilizate. În soluția de catalizator rămân cantități minore de compuși alcalini care pot să catalizeze puternic formarea prin condensare a unor produse secundare ale aldehydelor în timpul reacției de hidroformilare, când se utilizează soluția de catalizator reactivat în detrimentul continuării procesului

de hidroformilare. S-a simțit nevoia punerii la punct a unei metode simple care să permită reactivarea rodiului dezactivat de otrăvire cu halogenuri și/sau cu acid carboxilic fără a fi necesar un procedeu de fabricare sau o manipulare completă și fără introducerea unor reacții secundare nejustificate.

S-a descoperit că activitatea unui catalizator de hidroformilare, complex, solubilizat, de rodiiu-terțiar organo-fosforat, care a devenit parțial dezactivat ca rezultat al otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic poate fi îmbunătățită prin tratare cu o soluție aposă a unei alcanolamine terțiare.

Astfel, un obiect al prezentei invenții este cel referitor la un procedeu de îmbunătățire a activității catalitice a catalizatorilor de hidroformilare, parțial dezactivați ai complexului de rodiiu-terțiar organofosforat.

Procedeul de reactivare a catalizatorilor de hidroformilare conținând un complex organofosforat terțiar de rodiiu, conform invenției, elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că, constă în (1) amestecarea în condiții de nehidroformilare într-un mediu organic lichid conținând catalizatorul complex organofosforat terțiar de rodiiu parțial dezactivat solubilizat, cu o soluție apoasă conținând de la aproximativ 1...25% procente în greutate de alcanolamină terțiară având următoarea formulă:



în care, R este un radical hidroxiialchilic având 2...4 atomi de carbon, iar R₁ și R₂, reprezintă fiecare individual un radical alchil având 1...4 atomi de carbon, radicali hidroxiialchilici cu 2...4 atomi de carbon, radicali fenilici, între alcanolamina terțiară și halogenură și/sau acidul carboxilic formându-se o sare solubilă în apă, 2 lăsarea amestecului rezultat să sedimenteze în două faze lichide distincte, 3 separarea fazei apoase care conține această sare de

faza organică conținând catalizatorul de hidroformilare complex organofosforat terțiar de rodiiu solubilizat, care rezultă din fazele 1, 2 și 4 spălarea fazei organice separate obținută în faza 3 cu apă și recuperarea catalizatorului de hidroformilare complex organofosforat terțiar de rodiiu solubilizat.

Se dau, în continuare, o serie de date care pun în evidență avantajele invenției și permit o prezentare detaliată a obiectului invenției.

Așa cum s-a arătat mai sus, catalizatorul complex de rodiiu-terțiar organofosforat solubilizat, care poate fi reactivat în conformitate cu invenția este catalizatorul de hidroformilare care a devenit parțial dezactivat ca rezultat al otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic. Activitatea catalitică îmbunătățită obținută prin procedeul, conform invenției, este rezultatul reversiei dezactivării catalizatorului din cauza otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic în opoziție cu reversia oricărei dezactivări a catalizatorului care poate fi cauzată de fenomenele discutate mai sus, cunoscute ca fiind o cauză a dezactivării intrinseci. Procedeul de reactivare, al prezentei invenții, are un efect slab sau nu are nici un efect asupra reversiei oricărei dezactivări intrinseci a catalizatorului.

Halogenii care pot cauza otrăvirea catalizatorului includ clorul, bromul, iodul sau fluorul și halogenuri care sunt capabile de complexare rodiul din catalizator provocând dezactivarea acestuia. Dintre halogenuri cea mai comună otrăvă este clorul. Acizii carboxilici care otrăvesc catalizatorul sunt acizii formați în timpul reacției de hidroformilare datorită oxidării nedorite a aldehydelor și/sau produsele secundare de condensare a aldehydelor, cu puncte de fierbere ridicate care complexează rodiul din catalizator, producând dezactivarea acestuia. Prezența unor astfel de otrăvuri în mediul reacției de hidroformilare poate fi rezultatul reactivului contaminat din curenții de alimentare, de exemplu, halogenul din materialul reactant olefinic și/sau oxigenul sau halogenul care

contaminează materialul gazos.

Existența dezactivării catalitice poate fi determinată prin monitorizarea cantității de otrăvuri de halogenură și/sau acid carboxilic prezente în mediul reacției de hidroformilare și/sau prin compararea conversiei hidroformilării în produsul aldehydic obținut în prezența unor catalizatori otrăviți, cu gradul de conversie obținut când se utilizează un catalizator de hidro-formilare comparabil, conținând mediul de reacție liber de astfel de otrăvuri. De exemplu, este stabilit că aproximativ o parte per milion de clorură calculată ca clor liber, inactivează aproximativ trei părți per milion de rodium calculat ca metal liber. Astfel, de exemplu, aproximativ zece părți per milion de clorură produc dezactivarea a treizeci de procente de rodium activ din catalizator în mediul de reacție de hidroformilare.

Catalizatorul complex solubilizat, parțial dezactivat de rodium-terțiar organofosforat conținut în mediul lichid organic care trebuie tratat este, de preferință, orice catalizator complex derivat dintr-un procedeu de hidroformilare neapăs direcționat pentru a produce aldehide prin hidroformilarea unui compus olefinic cu monoxid de carbon și hidrogen în prezența unui catalizator complex rodium-terțiar organofosforat solubilizat și care a devenit parțial dezactivat în primul rând ca rezultat al otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic. Catalizatorul de hidroformilare complex organofosforat de rodium-terțiar solubilizat este un catalizator care a devenit dezactivat ca rezultat al otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic într-o proporție de cel puțin peste 50%, de preferință, peste 20% și mai preferabil cel puțin aproximativ 30%. Se înțelege că reactivarea prin procedeul, conform invenției, a catalizatorilor, care au devenit dezactivați într-o măsură mai mică ca rezultat al acestor otrăviri este posibilă și benefică. Reactivarea unor astfel de catalizatori cu un grad mai mic de dezactivare nu este recomandată din rațiuni economice.

Catalizatorii complecși organofosforați de rodium-terțiar parțial dezactivați solubilitați, care pot fi reactivați pot fi prezenți în orice mediu lichid organic. Mai mult decât atât, deoarece catalizatorul din mediul lichid organic, conform invenției, este amestecat cu o soluție apoasă de alcanolamină terțiară, după care urmează faza de separare a straturilor organice și apoase, este important ca mediul lichid organic din materialul inițial să fie astfel ca această fază de separare să poată fi în mod real și ușor efectuată și ca formarea emulsiei între lichidele apoase și organice să fie evitată. Această fază de separare preferată se obține fără riscul formării emulsiei, când mediul lichid organic care conține acest catalizator dezactivat parțial solubilizat conține o concentrație corespunzătoare de aldehydă. De exemplu, dacă densitățile fazelor organice și apoase sunt aproape egale, atunci există o forță foarte mică care duce la separarea fazelor. Pe de altă parte, deoarece densitatea aldehydelor este relativ similară cu cea a apei, când concentrația aldehydelor în mediul lichid organic crește, crește și ușurința separării fazelor între straturile organice și straturile de lichid apos. În general, mediul lichid organic care conține materialele inițiale conține cel puțin 30 de procente în greutate aldehydă și mult mai preferabil cel puțin 45 procente în greutate aldehydă. De asemenea, mult mai preferabil, este ca mediile organice lichide utilizate în prezența invenției să conțină toate părțile sau orice parte din mediile reacției de hidroformilare și/sau toate sau orice parte a mediului de recirculare a catalizatorului lichid utilizat în procedeul de hidroformilare corespunzător, așadar să conțină catalizatorul complex de rodium-terțiar organofosforat parțial dezactivat care trebuie tratat conform procedurii invenției, cu o cantitate convenabilă din produsul aldehydic.

Așa cum s-a arătat în literatura de specialitate, metodele de hidroformilare a compușilor olefinici care produc aldehide, cu catalizatori complecși orga-

nofosforați de rodiiu-terțiar sunt bine cunoscute. Astfel este clar că procedeul de hidroformilare neapoasă, în special, pentru producerea aldehidelor din compusul olefinic, ca și condițiile de reacție și ingredientele acestui procedeu de hidroformilare, care servește ca mijloc de furnizare a materialelor inițiale în mediul lichid organic, conform prezentei invenții, nu sunt trăsături critice ale prezentei invenții.

În general, procedeele de hidroformilare preferate cuprind reacția unui compus olefinic cu monoxidul de carbon și hidrogen într-un vas de reacție și în prezența unui mediu de reacție de hidroformilare care cuprinde produsele aldehidice, un catalizator complex solubilizat de rodiiu-terțiar organofosforat, liganzi organofosforați terțiar liberi și produse secundare de condensare aldehydică cu puncte de fierbere mai ridicate care ajută la solubilizarea acestor catalizatori. În continuarea reacțiilor de hidroformilare, produsele aldehidice sunt în mod constant îndepărtate, iar catalizatorul complex de rodiiu-terțiar organofosforat rămâne în mediul de reacție de hidroformilare în reactor, ca în cazul operației de recirculare a gazelor, sau prin recircularea în reactor după îndepărtarea unei părți din mediul lichid de reacție din reactor și separarea produselor aldehidice din acest mediu. Astfel, materialele inițiale din mediul de reacție lichid organic, utilizate în procedeul, conform invenției, pot fi, de preferință, derivate din orice procedeu de hidroformilare neapoas convențional.

Materialele inițiale din mediul organic lichid utilizat, conțin aceeași cantitate din cele patru ingrediente sau componente prezente în procesul de hidroformilare și anume catalizatorul de hidroformilare complex de rodiiu terțiar organofosforat care a devenit parțial dezactivat datorită otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic, ligandul organofosforat terțiar liber, o cantitate convenabilă de aldehydă, produse secundare de condensare a aldehidei cu puncte ridicate de fierbere.

Materialele inițiale din mediul organic lichid pot conține cantități mici de ingrediente adiționale care au fost utilizate în procedeul de hidroformilare sau care s-au format *in situ* în timpul acestui procedeu. Astfel de ingrediente sunt: olefina nereacționată și olefinele izomerizate nereacționate formate *in situ*, olefinele hidrogenate (de exemplu, produsele secundare ale parafinelor sau hidrocarburilor saturate corespunzătoare) și produsele secundare liganzi alchilici substituiți cu fosfați formați *in situ*.

Catalizatorii speciali de hidroformilare complecși de rodiiu terțiar organofosforați otrăviți, dezactivați parțial, prezenți în materialul inițial din mediul organic lichid, care trebuie tratați, conform prezentei invenții, pot fi orice catalizatori de hidroformilare convenționali pe bază de rodiiu care sunt parțial dezactivați datorită otrăvirii cu halogenuri și/sau acid carboxilic.

Pot fi, de asemenea, utilizate amestecuri de diferiți catalizatori și liganzi organofosforați.

Procedeele de hidroformilare sunt, de preferință, în general, efectuate în prezența unui ligand care nu conține rodiiu terțiar organofosforat ca, de exemplu, ligandul care nu este complexat cu catalizatorul complex de rodiiu. În general, se preferă ca ligandul liber să fie la fel cu ligandul de rodiiu terțiar organofosforat din catalizatorul complex de rodiiu terțiar organofosforat care nu este necesar. De asemenea, în cazul catalizatorului complex de rodiiu terțiar organofosforat, ca și în cazul ligandului care nu conține rodiiu terțiar organofosforat, se poate utiliza orice ligand convențional terțiar organofosforat.

Compușii terțiar organofosforați ilustrativi, care pot fi utilizați, fie ca liganzi liberi și/sau ca liganzi ai catalizatorului complex de rodiiu, pot fi, de exemplu: trialkilfosfurile, alchildihidrofosfurile, dialchilarilfosfurile, dicicloalchilarilfosfurile, cicloalchildiarilfosfurile, triaralkilfosfurile, tri-cicloalchilfosfurile și triarilfosfurile, alchil și / sau aril difos-

furile. Radicalii hidrocarburilor cum ar fi organofosfurile terțiare, pot fi substituiți dacă se dorește, cu orice substituent convenabil care nu afectează în mod negativ rezultatele procedurii, conform invenției. Aceștia pot fi: radicali alchil, aril, aralchil, alcaril și substituenți de ciclohexil, pot include, de exemplu, radicali silil cum ar fi radicalii amino $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$ și $-\text{N}(\text{R}^9)_2$; radicali acil ca, de exemplu, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^9$, radicali aciloxi ca, de exemplu, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$; radicali amido ca, de exemplu, $-\text{CON}(\text{R}^9)_2$ și $-\text{N}(\text{R}^9)\text{COR}^9$; radicali sulfonil ca, de exemplu, $-\text{SO}_2\text{R}^9$, radicali alcoxi ca, de exemplu, $-\text{OR}^9$; radicali tionil ca, de exemplu, $-\text{SR}^9$, radicali fosfonil ca, de exemplu, $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^9)_2$, ca și halogen, nitro, ciano, trifluormetil, radicali hidroxi și alți compuși asemănători, în care fiecare radical " R^9 ", reprezintă individual același radical sau radicali diferiți monovalenți de hidrocarburi având 1...18 atomi de carbon (de exemplu, alchil, aril, aralchil și radicali ciclohexil), cu condiția ca în acești substituenți amine ca, de exemplu, $-\text{N}(\text{R}^9)_2$, fiecare dintre radicalii " R^9 " luați la un loc să reprezinte o grupare de legătură bivalentă care formează un radical heterociclic cu un atom de azot și substituenți amido ca, de exemplu, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^9)_2$ și $-\text{N}(\text{R}^9)-\text{COR}^9$. Fiecare radical R^9 legat la atomul de azot poate, de asemenea, să fie hidrogen. Radicalii hidrocarburilor substituiți sau nesubstituiți care conduc la formarea compusului organo-fosforat terțiar menționat, pot fi identici sau diferiți.

Compușii organofosforați terțieri preferați sunt triorgano-fosfurile având formula $(\text{R}^{10})_3\text{P}$ în care, fiecare dintre radicalii R^{10} reprezintă un radical de hidrocarbura monovalent conținând 1...18 atomi de carbon selectați dintre radicalii alchil, aralchil, alcaril, cicloalchil și aril.

Printre cele mai preferate organofosfuri terțiare sunt trifenilfosfura, propildifenilfosfura, *t*-butildifenilfosfura, *n*-butildifenilfosfura, *n*-hexildifenilfosfura, ciclohexildifenilfosfura, diciclohexilfenilfosfura, triciclohexilfosfura, tri-benzilfosfura, 2,2'-bis(difenilfosfinometil)-1,1-difenil și

alți compuși asemănători. Cel mai preferat ligand este [TPP] trifenilofosfura, iar cel mai preferat catalizator este complexul de rodium-trifenilfosfură.

Catalizatorii complecși de rodium constau în esență din rodium complex cu monoxid de carbon și organofosfură terțiară care corespunde ligandului organofosforat terțiar liber, care este prezent în mod normal în mediul de reacție. Terminologia de catalizator poate include alți liganzi complexați cu rodium cum ar fi, de exemplu, hidrogen în adăugare cu monoxid de carbon și organofosfuri terțiare, hidrogenul fiind derivat din gazul reacției de hidroformilare.

Catalizatorii de hidroformilare se pot forma *in situ* în timpul reacției de hidroformilare sau se obțin prin metode cunoscute în literatura de specialitate. De exemplu, compusul tris-hidrocarbonil rodium (organofosfura terțiară) poate fi introdus direct în mediul reacției de hidroformilare. Alternativ, în mediul reacției de hidroformilare pot fi introduși precursorii catalizatorilor de rodium cum ar fi, de exemplu, rodium carbonil organofosfura terțiar acetilacetonat, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ sau rodium dicarbonil acetil acetonat și alți compuși asemănători. Catalizatorii de hidroformilare complecși organofosforați terțieri-rodium parțial dezactivați prezenți în mediul lichid organic al materialelor inițiale din prezenta invenție, pot fi oricare catalizatori de hidroformilare complecși de rodium care au devenit parțial dezactivați ca rezultat al otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic. În general cantitatea de catalizator complex de rodium parțial dezactivat prezentă în mediul organic lichid conținând materialul inițial, conform prezentei invenții, corespunde cantității de catalizator de hidroformilare complex organofosforat terțiar de rodium utilizată în mediul reacției de hidroformilare din procedul de hidroformilare din care mediul organic lichid conține materialul inițial derivat. Aceste cantități sunt de obicei exprimate în funcție de cantitatea de rodium prezent calculată ca rodium metalic. În general,

concentrațiile de rodiiu în mediu de hidroformilare sunt de 25 până la aproximativ 1500 părți pe milion, calculate ca rodiiu metalic, de preferință, 50 până la 700 părți pe milion.

Materialele inițiale din mediul organic lichid conform prezentei invenții pot conține concentrații mai ridicate de rodiiu decât cele prezente în mediul reacției de hidroformilare care pot fi obținute, de exemplu, prin simpla concentrare a catalizatorilor de rodiiu conținuți în mediul de hidroformilare înainte de utilizare.

Liganzii organofosforați terțiari sunt prezenți, atât în catalizatorul complex de rodiiu, cât și în stare liberă și în mediul organic lichid care constituie materia primă în procedeul de hidroformilare.

Catalizatorul complex de rodiiu organofosforat terțiar și ligandul organofosforat terțiar liber prezent în mediul reacției de hidroformilare pot fi indentici sau diferiți, dar pot fi utilizate și amestecuri de doi sau mai mulți liganzi organofosforați terțiari diferiți. Cantitatea de ligand organofosforos terțiar liber prezent în materialul inițial din lichidul organic al mediului reacției de hidroformilare corespunde, în general, cantității ligandului liber din procedeul de hidroformilare din care acest mediu lichid este derivat. Poate fi așa dar prezentă orice cantitate în exces, de exemplu, poate fi cel puțin un mol de ligand organofosforat terțiar liber per mol de metal rodiiu.

În general, cantitatea de ligand organofosforat terțiar liber este de 2 la aproximativ 300, de preferință de aproximativ 5 la aproximativ 200 moli per mol de rodiiu metalic.

Materialele inițiale din mediul organic lichid de hidroformilare conțin produse secundare de condensare, aldehide cu puncte de fierbere ridicate care servesc ca solvenți pentru catalizator și care sunt formați *in situ* în timpul hidroformilării.

În general, cantitățile produselor secundare, aldehide de condensare cu puncte de fierbere ridicate din mate-

rialele inițiale ale mediului organic lichid, conform invenției, sunt de ordinul a aproximativ 5 până la aproximativ 70 procente în greutate, de preferință 5 la aproximativ 30 procente în greutate raportate la greutatea totală a mediului lichid organic.

În final, materialele inițiale ale mediului lichid organic, conform prezentei invenții, conțin de preferință 30 procente în greutate sau aproximativ 45 procente în greutate, până la aproximativ 95 procente în greutate aldehide, raportate la greutatea totală a mediului organic lichid. Aldehidele menționate corespund de preferință produselor aldehydice obținute prin procedeul de hidroformilare din care sunt derivate materialele inițiale din mediul organic lichid. Aceste aldehide conțin 3 la 31 atomi de carbon și produse aldehydice de hidroformilare corespunzătoare, obținute după hidroformilarea compuşilor olefinici care conțin 2...30 atomi de carbon. Acești compuși olefinici pot fi cu structuri ciclice, cu catene lineare ramificate, nesaturate, interne sau terminale, și amestecuri ale acestora compuși olefinici, așa cum sunt cei obținuți prin oligomerizarea propenelor, butenelor, izobutenelor etc. așa numitele propilene dimerice, trimerice sau tetramerice și alți compuși asemănători. Mai mult decât atât, compușii olefinici pot să mai conțină una sau mai multe grupări etilenice nesaturate și amestecuri de doi sau mai mulți compuși olefinici diferiți care pot fi utilizați dacă se dorește, ca materiale inițiale de hidroformilare. Mai departe, acești compuși olefinici și produse aldehydice corespunzătoare derivate de la aceștia, pot, de asemenea, să conțină una sau mai multe grupări sau substituenți care evident nu au efecte adverse asupra procedeului de hidroformilare al prezentei invenții. Compușii nesaturați olefinici ilustrativi sunt *alfa*-olefinele, olefinele interne, alchil alcanoații, alkenil alchenoații, alkenil alchil eterii, alkenolii și alți compuși asemănători, de exemplu, etilena, propilena, 1-butena, 1-hexena, 1-octena, 1-nonena,

1-decena, 1-undecena. 1-dodecena. 1-tridecena, 1-tetradecena, 1-pentadecena, 1-hexadecena, 1-heptadecena, 1-octadecena, 1-nonadecena, 1-eicosena, 2-butena. 1-metil propena (izobutilena), 2-pentena, 2-hexena, 2-heptena, propilena sub formă de dimeri, propilen trimeri, propilen tetrameri, 2-etil hexena, 2-ortena, stirenul, 3-fenil-1-propena, 1,2-hexadiena, 1,7-octadiena, 3-ciclohexil-1-butena, alil butirat, metil metacrilat, vinil etil eterul, vinil metil eterul, alil etil eterul, *n*-propil-7-octanoatul, 3-buten-nitrilul, 5-hexenamida, 4-metil stirenul, 4-izopropil stirenul, 4-terțiar-butil stirenul, *alfa*-metil stirenul, 4-terțiar-butil *alfa*-metil stirenul, safrolul, izo-safrolul, anetolul, 4-alilanisolul, indenul, limonenul, *beta*-pinenul, diclorpentadiena, ciclooctadiena, camfena, linalolul și alți compuși asemănători.

În mod asemănător, produsele aldehydice ilustrative includ, de exemplu, propionaldehida, *n*-butiraldehida, izobutiraldehida, *n*-valeraldehida, 2-metil-1-butiraldehida, hexanalul, 2-metil-valeraldehida heptanalul, 2-metil-1-hexanalul, octanalul, 2-metil-1-heptanal nonanal, 2-metil-1-octanal, decanal, 2-metil-1-nonanal, undecanal, 2-metil-1-decanal, dodecanal, 2-metil-1-undecanal, tri-decanal, 2-metil-1-tridecanal, pentadecanal, 2-metil-1-tetra-decanal, hexadecanal, 2-metil-1-pentadecanal, heptadecanal, 2-metil-1-hexadecanal, octadecanal, 2-metil-1-heptadecanal, nona-decanal, 2-metil-1-octadecanal, eicosenal, 2-metil-1-nonadecanal, heneicosenal, 2-metil-1-eicosenal, tricosanal, 2-metil-1-decosanal, tetracosanal, 2-metil-1-tricosanal, pentacosanal, 2-metil-1-tetracosanal, heptacosanal, 2-metil-1-octacosanal, nonacosanal, 2-metil-1-octacosanal, hentri-acontanal, 2-metil-1-tri-contanal și alți compuși.

Produsul aldehydic al *alfa* olefinei este amestecat în mod normal cu aldehydele cu catenă lineară și cu izomerii aldehydici cu catenă ramificată obținuți prin hidroformilarea olefinelor menționate. În materialele inițiale din mediul organic lichid pot fi prezente amestecuri de pro-

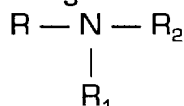
duse aldehydice, ca de exemplu, amestecuri de *alfa* olefine și olefine interne sau amestecuri a două olefine *alfa* diferite. Produsele aldehydice preferate prezente în reacția de hidroformilare a compozițiilor cu produsele utilizate conform prezentei invenții, sunt cele derivate din *alfa* olefinele de hidroformilare, olefinele interne și amestecurile acestor *alfa* olefine și olefine interne.

Cele mai preferate materiale inițiale sunt *alfa* olefinele având 2 la 20 atomi de carbon, de preferință, cele cu 2 până la 14 atomi de carbon. Materialele inițiale din mediul organic lichid al prezentei invenții, pot corespunde total sau parțial mediului procedeului de hidroformilare sau pot corespunde total sau parțial mediului recirculat conținând catalizatorul. Materialele inițiale din mediul lichid organic al prezentei descrieri de invenție, pot conține ingrediente adiționale care au fost utilizate, fie în mod deliberat în procedeul de hidroformilare sau care s-au format *in situ* în timpul procedeului de hidroformilare. Astfel, deoarece materialul inițial olefinic este hidroformilat, în mediul de hidroformilare pot exista și olefine nereacționate, în cantitate de 1...20% gr. raportate la materialul inițial. Alte produse secundare care pot exista în mediul supus hidroformilării sunt olefinele izomerizate nereacționate și hidrogenate, hidrocarburile saturate corespunzătoare sau produsele secundare parafinice și chiar liganzi cu fosfor substituit cu radicali alchil, cantități mici de diluanți adiționali de tipul cosolvenților, alți aditivi.

Procedeul de hidroformilare are loc la temperaturi convenționale cunoscute, cuprinse între 45 și 200°C și la presiune de 0,07 at până la 700 at în general, produsele existente în mediul organic lichid de hidroformilare sunt aceia care iau naștere când presiunea totală a gazului de hidrogen, monoxid de carbon și compus olefinic este mai mică de 105 at, de preferință, mai mic de 35 at.

Mediul lichid organic derivat din

procedeul de hidroformilare conține anumite cantități din fiecare din ingredientele principale definite mai sus, și anume, catalizatorul complex organo-fosforat de rodiiu terțiar dezactivat parțial, ligandul organofosforat terțiar liber, produsul aldehydic și produsele secundare de condensare ai aldehydei cu puncte de fierbere mai ridicate. Pentru îndepărtarea halogenurilor și a acidului carboxilic din materialele inițiale utilizate în procedeul de hidroformilare se poate utiliza o soluție apoasă conținând 1...25% gr. dintr-o alcanolamină terțiară, cu formula generală:



în care, radicalul R este un radical hidroxialchil conținând 2...4 atomi de carbon; și în care radicalii R₁ și R₂ sunt fiecare individual selectați dintr-o grupare care constă dintr-un radical alchil conținând de la 1 la 4 atomi de carbon, radicali hidroxialchil conținând de la 2 la 4 atomi de carbon și un radical fenil. Preferate sunt alcanolaminele terțiare și anume trialcanolaminele în care fiecare radical R, R₁ și R₂ reprezintă o grupare de radical hidroxialchil conținând de la 2 la 4 atomi de carbon. Alcanolaminele terțiare ilustrative includ trietanolamina, triizopropanolamina, tri-sec-butanolamina, dietiletanolamina, di-metiletanolamina, dibutiletanolamina, feniletiletanolamina, metil-dietanolamina, etildietanolamina, fenildietanolamina, dimetil izopropanolamina, diizopropanoletanolamina. Soluția apoasă de alcanolamină terțiară utilizată în prezenta invenție, poate conține un amestec de două sau mai multe alcanolamine terțiare, dacă se dorește. Cea mai preferată alcanolamină terțiară este trietanolamina.

Procedeul, conform invenției, constă în amestecarea mediului organic lichid provenit din procedeul de hidroformilare cu o soluție apoasă a unei alcanolamine terțiare, după care amestecul se lasă să se separe în două faze distincte o fază apoasă, inferioară, care conține sărurile solubile în apă ale

alcano-laminei terțiare menționate și otrăvurile de halogenură și/sau acid carboxilic, și o fază organică, superioară, care conține catalizatorul complex organofoaforat de rodiiu terțiar și produsul aldehydic, ligandul organofosforat liber și produșii secundari de condensare a aldehydelor cu puncte ridicate de fierbere.

Urmează spălarea fazei organice astfel obținute și îndepărtarea în continuare a oricărei cantități minore de alcanolamină terțiară și/sau de săruri de amină produse, care ar putea fi puse în libertate în mediul organic lichid înainte de a obține soluția de catalizator complex organofosforat rodiiu terțiar solubilizat în procedeul reluat sau într-un nou procedeu de hidroformilare. Mult mai special, procedeul, conform invenției, este condus în condiții de nehidroformilare, de exemplu, în absența esențială a gazelor (CO + H₂). Astfel, faza 1 a procedurii este completată prin amestecarea doar a soluției apoase a alcanolaminei terțiare cu materialul inițial al mediului lichid organic dorit. Se produc săruri solubile în apă ale alcanolaminei terțiare menționate și în această fază pot fi prezente și halogenurile și/sau acidul carboxilic care provoacă otrăvirea catalizatorului. În general adăugarea soluției apoase de alcanolamină terțiară în mediul lichid organic și agitarea lentă a soluțiilor este suficientă pentru obținerea rezultatului dorit. Amestecarea viguroasă trebuie să fie evitată deoarece aceasta ar putea contribui la formarea unei emulsii nedorite care poate împiedică separarea fazelor apoasă de cea organică. Faza 1 a procedurii conform invenției, are loc la temperaturi de 10...150°C, de preferință, de 40°C până la 100°C sau 45...75°C. Se lucrează la presiunea ambiantă sau la presiuni mai mari sau mai mici.

Cu cât temperatura este mai mare, cu atât crește șansa producerii nedorite a produselor de condensare ai aldehydelor în timpul fazei 1, și cu cât temperaturile sunt mai scăzute, cu atât

mai mare este riscul formării emulsiei nedorite datorate creșterii solubilității între aldehide și apă. Formarea emulsiei începe să se producă în timpul fazei **1** a procedurii prin adăugarea mai multor aldehide de la materialul inițial din mediul lichid organic.

Timpul de contact al soluției apoase de alcanolamină terțiară și a mediului lichid organic conținut poate varia de la o perioadă de minute până la câteva ore.

Procedul, conform prezentei invenții, este efectuat în condiții de nehidroformilare ceea ce înseamnă că este efectuat în absența esențială a gazului (CO + H₂), fiind prevenite astfel orice alte reacții secundare hidroformilării sau alte reacții secundare nedorite.

Procedul, conform invenției, este efectuat, de preferință, în atmosferă de azot. Concentrația de alcanolamină terțiară în soluția apoasă utilizată în faza **1** a procedurii, conform invenției, trebuie să fie într-o cantitate minimă, dar suficientă pentru îmbunătățirea activității catalizatorului de hidroformilare parțial dezactivat. Concentrația soluției de alcanolamină terțiară trebuie să fie suficientă pentru a neutraliza halogenurile și acidul carboxilic care provoacă dezactivarea catalizatorului. În general concentrația acestor soluții este cuprinsă între 1 și 25% gr de, preferință 4...15% gr.

Când se utilizează 0,5...20 volume echivalente din materialul inițial din mediul organic lichid menționat, per volume echivalente de soluție apoasă de alcanolamină terțiară, în general, în faza **1** a procedurii este preferabil să se utilizeze raporturi de lichide apoase față de cele organice de ordinul a 1...5 volume echivalente și mai preferabil, 1...3 volume echivalente de lichid organic pe volum echivalent soluție apoasă de alcanolamină.

Faza **2** a procedurii, conform invenției, constă în menținerea amestecului de soluții rezultate în faza **1** pentru a se forma două faze lichide distincte, faza organică (superioară) care conține catalizatorul, aldehida și alte

ingrediente insolubile în apă și faza apoasă (inferioară) conținând sărurile solubile în apă ale alcanolaminei terțiară și ortăvuri, halogenuri și/sau acizi carboxilici.

Timpul stabilit necesar separării fazelor menționate nu are nici un efect asupra activității catalitice, acesta fiind dictată numai de ușurința cu care fazele organice și apoase se separă. Separarea celor două faze poate avea loc într-un timp de ordinul zilelor, de preferință, într-un timp de câteva ore sau numai câteva minute.

Faza **3** a procedurii constă în separarea fizică a fazelor, organică și apoasă, produse în fazele **(1)** și **(2)**. Separarea poate fi făcută prin orice mijloace convenționale cum ar fi, de exemplu, prin drenarea stratului inferior sau decantarea stratului superior.

Faza **4** a procedurii constă în spălarea fazei organice rezultată în faza **3** cu apă, pentru îndepărtarea cantităților reziduale de alcanolamină terțiară și/sau a oricăror săruri ale aminei produse. Pentru spălare se poate utiliza apa obișnuită de robinet, apa neionizată, apa distilată sau condensul de aburi, care se preferă. Spălările cu apă sunt efectuate, de preferință, la temperatura și presiunea ambiante. Temperatura lichidului de spălare este de aproximativ 40...100°C, de preferință 45...75°C. Pentru obținerea acestor temperaturi faza organică trebuie încălzită. Alternativ, se poate utiliza pentru spălare apa caldă sau condensul de vapor. Îndepărtarea fazei organice din apele de spălare faza **4** conținând catalizatorul complex de hidroformilare organofosforat rodii terțiar solubilizat se poate realiza prin amestecarea convenabilă a straturilor apoase și organice. Acestea sunt lăsate apoi în repaus pentru sedimentare și apoi cele două straturi lichide sunt separate prin drenarea fazei inferioare și/sau decantarea fazei superioare.

Se recomandă ca faza **4** a procedurii să constea numai dintr-o singură spălare cu apă. Spălările repetate cu apă nu sunt recomandate,

deoarece crește riscul formării emulsiei nedorite.

Activitatea catalitică a catalizatorului de hidroformilare regenerat poate fi determinată prin orice metodă convenabilă cum ar fi, de exemplu, prin măsurarea gradului de reactivitate a catalizatorului complex de rodii parțial dezactivat la materialul inițial din mediul lichid din faza 1, și a catalizatorului complex de rodii reactivat care se compară cu activitatea catalizatorului complex de rodii proaspăt (de exemplu, catalizatorul nedeactivat) utilizat în aceleași condiții. Diferența între gradul de hidroformilare (sau diferența dintre activitatea catalizatorilor) poate fi determinată în timp în condiții de laborator, și se exprimă în gaz-moli per litru-oră de produs aldehydic obținut. Procedeu, conform invenției, prevede mijloace excelente de îmbunătățire a activității catalizatorilor complecși de hidroformilare organofosforați terțiari de rodii solubilizati, parțial dezactivati, ca rezultat al otrăvirii cu halogenuri sau/și acizi carboxilici, prin tratarea parțială sau totală a mediului reacției de hidroformilare sau prin tratarea totală sau parțială a mediului lichid recirculate care conține catalizatorul complex. Un aspect preferat al prezentei invenții cuprinde numai oprirea reacției continue de hidroformilare catalizate de complexul organofosforat rodii-terțiar și tratarea mediului reacției de hidroformilare derivat. Reacția de hidroformilare poate fi oprită prin oprirea numai a alimentării cu gaze rectante (olefine, menoxid de carbon și hidrogen) în vasul de reacție, lăsând reactanții reziduali să reacționeze complet în vasul de reacție. Dacă un reactor sau un vas de reacție este complet plin cu mediul de reacție de hidroformilare conținând produsul aldehydic lichid, este necesar în primul rând să se reducă volumul mediului de reacție organic lichid din reactor prin îndepărtarea unei cantități din produsul aldehydic în vederea reglării volumului soluției apoase de alcanolamină terțiară utilizată. Aceasta se poate efectua prin striparea în afară a unei cantități dorite de

aldehide, din reactor, după oprirea alimentării cu gaze. Totuși când această operație este efectuată, se recomandă să se lase o concentrație substanțială de aldehydă în mediu. Existența aldehydelor în mediu organic lichid îngreunează separarea fazelor organice și apoase și favorizează formarea emulsiilor. În general, în reactorul de hidroformilare mediul organic lichid trebuie să ocupe 70% din volumul acestuia.

Soluția apoasă de alcanolamină terțiară este, de preferință, preparată într-un vas separat și analizată în vederea evitării unei posibile contaminări cu metale alcaline, halogenuri și fier. Alcanolaminele primare și secundare pot fi adăugate la mediul lichid organic din vasul de reacție prin orice metode convenționale cum ar fi, de exemplu, prin presurizarea soluției apoase de alcanolamină terțiară în reactor dintr-o bombă de presurizare convenabilă. După adăugarea soluției apoase de alcanolamină terțiară la soluțiile din reactor, amestecul este ușor agitat pentru a se obține o amestecare eficientă a celor două faze. Reacția complecșilor de rodii cu soluția apoasă este rapidă și poate fi completă cu cât mai repede este realizat contactul între fazele apoasă și organică. După amestecare, amestecul este lăsat să se separe (de exemplu, o perioadă de aproximativ patru ore), în două faze distincte. Faza apoasă se depune la partea inferioară a vasului de reacție și poate fi evaluată din orice punct inferior acestuia. Se pot adăuga detectori ai nivelului lichidului pentru determinarea timpului la care interfața celor două faze se apropie de valva de drenare, dar se preferă monitorizarea vizuală închisă. În experimentele de laborator, stratul apos are o înfățișare albă lăptoasă, tulbure, în timp ce soluția de catalizator organic reactivat este clară, de culoare brună. În vederea îndepărtării porțiunilor reziduale de alcanolamină terțiară și a sărurilor aminice din soluția organică care conține catalizatorul reactivat, soluția organică se spală cu apă. Cantitățile minore de rodii din fazele apoase ale alcanolaminei

terțiare recuperate și din apele de spălare pot fi recuperate prin extracția rodului din acestea cu o aldehydă cum ar fi, de exemplu, butiraldehida.

Spre deosebire de câteva procedee de reactivare menționate în literatura de specialitate prin care este necesară adăugarea unor cantități pregătite de catalizator de rodiiu activ, de solvent și/sau triarilfosfură înainte de reutilizarea catalizatorului tratat, procedeul, conform invenției, este unic prin aceea că poate fi efectuat în același vas al reacției de hidroformilare fiind necesară numai revenirea la alimentarea cu compusul olefinic, hidrogen și monoxid de carbon, reluându-se reacția de hidroformilare continuă fără a fi necesară adăugarea componentelor din mediul de reacție înainte de reluarea reacției.

Dacă se dorește, se poate îndepărta tot mediul reacției de hidroformilare care trebuie tratat, conform invenției, din vasul reacției de hidroformilare și apoi se tratează acest mediu sau o parte proporțională a acestui mediu în diferite vase de reacție după dorință. Un astfel de procedeu opțional permite utilizarea vasului gol al reacției de hidroformilare, pentru hidroformilarea diferiților compuși olefinici, utilizați apoi în reacția inițială de hidroformilare din care este derivat mediul care trebuie tratat. Aceasta permite ca mediul să fie păstrat pentru a fi tratat sau permite păstrarea mediului astfel tratat până când se dorește a fi reutilizat. Alternativ, un alt aspect preferat și avantajos al invenției constă în tratarea catalizatorului lichid total sau parțial, care este conținut în mediul de recirculare cu o soluție apoasă de alcanolamină terțiară și readucerea acestui mediu de recirculare conținând catalizatorul tratat, în mediul de reacție din reactor în procedeul de hidroformilare continuu. Aceasta se poate obține prin orice metodă convenabilă, de exemplu, prin scoaterea unei porțiuni din mediul de recirculare într-un container corespunzător pentru tratarea acestuia și readucerea mediului tratat fără a fi necesară oprirea sau separarea reacției

de hidroformilare continuă. În mod asemănător, o porțiune din mediul reacției de hidroformilare poate fi scoasă din reactor, tratată și readusă în reactor în același mod.

Se dau, în continuare, exemple de realizare, a invenției.

În aceste exemple toate cantitățile părțile, procente și proporțiile sunt exprimate în greutate, dacă nu sunt alte indicații.

Exemplul 1. O soluție de catalizator complex de hidroformilare de clorură de rodiiu-trifenilfosfură otrăvit este preparat prin amestecarea într-un flacon purjat cu azot a aproximativ 0,2393 g de acetonă de trifenilfosfură acetil de hidrocarbonilrodiiu, aproximativ 0,5592 g de trifenilfoafură, aproximativ 5,5 g de trifenilfosfură, aproximativ 20 g de butiraldehidă, aproximativ 24,05 g de texanol (un amestec de trimeri de trifenilfosfură) și aproximativ 41 μ l de acid clorhidric concentrat. Flaconul este apoi purificat cu gaz presurizat la aproximativ 4,2 at și încălzit la temperatura de 70°C, timp de treizeci de minute. Catalizatorul preparat conține aproximativ 1000 părți pe milion rodiiu, aproximativ 11,3 procente în greutate ligand de trifenilfosfură, aproximativ 35 procente de butiraldehidă și aproximativ 53,7 procente în greutate de texanol și alte produse cu puncte de distilare ridicate.

O porțiune (aproximativ 15 ml) de soluție de catalizator complex de trifenilfosfură-rodiiu, astfel preparată, este apoi încărcată într-un minireactor de striclă în care are loc hidroformilarea propilenei în butiraldehidă la temperatura de 100°C, presiunea de 6,65 at. Se determină gradul de hidroformilare în gr. moli/l/h, de aldehydă produsă la un raport molar, monoxid de carbon, hidrogen, propilenă de 1:1:1. Activitatea catalizatorului este de numai aproximativ 26% față de activitatea catalizatorului proaspăt nedeactivat, utilizat în aceleași condiții. Se amestecă o soluție de catalizator complex de rodiiu-trifenilfosfură otrăvit, conținând 25 g clorură cu aproximativ 10 g

de soluție apoasă conținând aproximativ 15 procente în greutate de trietanolamină și soluția este agitată ușor timp de aproximativ zece minute la o temperatură de aproximativ 100°C. Amestecul sub formă de soluție este lăsat apoi să se depună în două straturi distincte, faza apoasă și faza organică (care sunt obținute în aproximativ cinci minute) și cele două faze lichide sunt separate prin decantare. Faza organică sub formă de soluție astfel obținută este apoi spălată numai odată cu apă distilată utilizându-se în aceleași condiții așa cum s-au utilizat în tratamentul menționat mai sus cu soluție apoasă de trietanolamină.

Aproximativ 15 ml de soluție organică de catalizator de rodiiu trifenilfosfură solubilizat organic, obținută după tratamentul prin spălare cu apă este încărcată într-un mini-reactor de sticlă și se determină gradul de hidroformilare obținut după hidroformilarea propilenei în aceleași condiții ca cele descrise mai sus. Activitatea catalizatorului s-a îmbunătățit până la aproximativ 79% în comparație cu activitatea unui catalizator complex de hidroformilare rodiiu-trifenilfosfură proaspăt (nedeactivat) utilizat în aceleași condiții ca mai sus.

Exemplul 2. O soluție de clorură de complex catalitic de hidroformilare de rodiiu-trifenilfosfură otrăvit, este preparată prin amestecarea într-un flacon purificat cu nitrogen, a aproximativ 0,0308 g de hidridorodiiumtetracis (trifenilfosfură), aproximativ 6 grame trifenilfosfură liberă, aproximativ 49 g butiraldehidă și aproximativ 2,2 μ l de acid clorhidric concentrat. Flaconul este apoi purificat cu gaz presurizat la aproximativ 4,2 at și încălzit la temperatura de 70°C, timp de aproximativ 30 de min. Catalizatorul preparat conține aproximativ 50 părți pe milion rodiiu, aproximativ 9,5 procente în greutate ligand de trifenilfosfură, aproximativ 90,5 procente în greutate butir-aldehidă și alți compuși cu puncte de distilare ridicate. O porțiune (aproximativ 15 ml) de soluție de catalizator complex de rodiiu-trifenilfosfură astfel preparată este

încărcată într-un mini-reactor de sticlă și este determinat gradul de hidroformilare obținut în termeni de gram-moli per litru-oră de aldehydă produsă prin hidroformilarea propilenei în butiraldehidă la aproximativ 100°C, sub aproximativ 6,65 at de monoxid de carbon, hidrogen și propilenă într-un raport molar 1:1:1. Activitatea catalizatorului este de numai 53 procente în comparație cu activitatea catalizatorului de hidroformilare complex de rodiiu-trifenilfosfură proaspăt (nedeactivat). Aproximativ 25 g de soluție rămasă conținând catalizatorul complex otrăvit, produs, de clorură de rodiiu-trifenilfosfură, se amestecă cu aproximativ 3 procente în greutate trietanolamină și soluția se agită ușor timp de aproximativ 10 min la o temperatură de aproximativ 40°C. Amestecul în soluție este apoi lăsat să sedimenteze în două faze distincte (fazele care sunt obținute rapid în aproximativ 5 min) și aceste două straturi, (faze lichide), sunt separate prin decantare. Soluția conținând faza organică, astfel obținută, este apoi spălată cu apă distilată, utilizându-se în esență aceleași condiții de amestecare, sedimentare și separare utilizate în tratamentul cu soluție apoasă de trietanolamină.

Aproximativ 15 ml de soluție organică de catalizator complex de rodiiu-trifenilfosfură solubilizat obținut după acest tratament de spălare cu apă este încărcată într-un mini-reactor de sticlă și apoi se determină gradul de hidroformilare obținut după hidroformilarea propilenei în aceleași condiții cu cele descrise mai sus. Catalizatorul are o activitate îmbunătățită la aproximativ 83 procente în comparație cu activitatea cunoscută a catalizatorului de hidroformilare complex de rodiiu-trifenilfosfură proaspăt (nedeactivat) utilizat în esență în aceleași condiții.

Exemplul 3. O soluție de catalizator complex de hidroformilare de rodiiu-(2,2'-bis(difenilfosfinometil)-1,1'-dibenzil), este preparată prin amestecarea într-un flacon purificat cu nitrogen, a aproximativ 0,0549 g de rodiiumdicar

bonilacetil-acetonat și aproximativ 0,75 g ligand liber (2,2'-bis(difenilfosfino-metil)-1,1'-dibenzil), aproximativ 52,5 g de butiraldehidă și aproximativ 21,7 g de Texanol. Catalizatorul proaspăt preparat conține aproximativ 301 părți pe milion rodiiu, aproximativ 1,0 procent în greutate ligand de (2,2'-bis(difenilfosfino-metil)-1,1'-dibenzil), aproximativ 70 procente în greutate butiraldehidă și aproximativ 29 procente în greutate Texanol. Aproximativ 25 g din această soluție este separată într-un al doilea flacon și o porțiune (aproximativ 15 ml) de soluție de catalizator complex de rodiiu -(2,2'-bis(difenilfosfinometil)-1,1'-difenil) astfel preparată este adusă într-un minireactor de sticlă. Gradul de hidroformilare obținut se exprimă în gram-moli per litru per oră de aldehydă produsă după hidroformilarea propilenei în butiraldehidă la aproximativ 100°C, presiunea de 6,65 at de monoxid de carbon, hidrogen și propilenă într-un raport molar de 1:1:1. Aproximativ 12 μ l de acid clorhidric concentrat se adaugă apoi la soluția rămasă conținând catalizatorul complex de rodiiu preparată inițial, catalizatorul fiind otrăvit într-o oarecare măsură. Flaconul este purificat apoi cu gazul, apoi este presurizat la aproximativ 4,2 at și apoi se încălzește la temperatura de 70°C, timp de aproximativ 30 de minute. O porțiune (aproximativ 15 ml) din această soluție de catalizator complex de clorură de rodiiu otrăvit, preparată astfel, este apoi încărcată într-un mini-reactor de sticlă și se determină gradul de hidroformilare obținut în moli-gram per litru-oră de aldehydă produsă după hidroformilarea propilenei în butiraldehidă la aproximativ 100°C, sub o presiune de 6,65 at de monoxid de carbon, hidrogen și propilenă într-un raport molar de 1:1:1. Activitatea catalizatorului menționat este de numai aproximativ 54 procente prin comparație cu activitatea catalizatorului complex de rodiiu proaspăt (nedeactivat sau neotrăvit cu clorură). Aproximativ 25 mg de soluție de catalizator complex de rodiiu - (2,2'-bis(difenilfosfinometil)-1,1'-dibenzil)

otrăvit cu clorură preparat așa cum s-a descris mai înainte, este amestecată cu aproximativ zece grame de soluție apoasă conținând aproximativ 5 procente în greutate trietanol-amină și soluția este ușor agitată timp de aproximativ 10 min la aproximativ 60°C. Amestecul este apoi lăsat pentru sedimentare în două faze distincte, faza organică și faza apoasă (care se separă rapid în aproximativ 5 min) și aceste două straturi, (faze lichide), sunt apoi separate prin decantare. Faza organică astfel obținută este apoi spălată numai odată cu apă distilată, utilizându-se în esență același amestec, de depozitare și separare utilizate mai sus.

Aproximativ 15 ml de soluție organică de catalizator complex de rodiiu -(1,1'-bis(difenilfosfinometil)-1,1'-dibenzil) solubilizat obținută după tratamentul menționat mai sus prin spălare cu apă este încărcată într-un mini-reactor de sticlă și apoi, se determină gradul de hidroformilare în aceleași condiții descrise mai sus. Activitatea catalizatorului comparat cu activitatea catalizatorului complex proaspăt are o îmbunătățire de 98%.

Exemplul 4. Soluția de catalizator complex de hidroformilare de rodiiu-ciclohexildifenilfosfură este preparată prin amestecarea într-un flacon purificat cu hidrogen, aproximativ 0,549 g de rodiiu carbonilacetilacetona și aproximativ 4,5 g de ligand liber de ciclohexildifenilfosfură, aproximativ 52,5 g de butiraldehidă și aproximativ 18 g de Texanol. Catalizatorul astfel preparat conține aproximativ 315 părți pe milion rodiiu, aproximativ 6 procente în greutate ligand de ciclohexil-difenilfosfură, aproximativ 70 de procente în greutate butir-aldehydă și aproximativ 24 procente în greutate Texanol. Aproximativ 25 grame din această soluție se separă într-un al doilea flacon și o porțiune (aproximativ 15 ml) din soluția de catalizator complex conținând ligandul de rodiiu-ciclohexildifenilfosfură astfel separată, este încărcată într-un mini-reactor de sticlă stabilindu-se un nivel al activității de 100 procente

pentru gradul de hidroformilare exprimat în gram-moli per litru-oră de aldehydă produsă după hidroformilarea propilenei în butiraldehydă la o temperatură de aproximativ 100°C, presiunea de 6,65 at de monoxid de carbon, hidrogen și propilen într-un raport molar de 1:1:1. Aproximativ 12 μ l de acid clorhidric concentrat se adaugă celor 50 g rămase din soluția inițială de catalizator complex de rodii otrăvit, apoi flaconul este purificat cu un gaz presurizat la aproximativ 4,2 atm și apoi este încălzit la o temperatură de 70°C, timp de aproximativ 30 de min. O porțiune de aproximativ 15 ml soluție de catalizator complex de rodii otrăvit cu clorură, astfel preparată, se încarcă într-un mini-reactor și se determină gradul de hidroformilare obținut în gram-moli per litru de aldehydă produsă prin hidroformilarea propilenei în butiraldehydă la aproximativ 100°C, presiunea de 6,65 at de monoxid de carbon, hidrogen și propilenă într-un raport molar de 1:1:1. Activitatea catalizatorului este de 42 procente.

Aproximativ 25 g din soluția rămasă de catalizator complex de rodii-ciclohexil difenilfosfură otrăvit cu clorură se amestecă cu aproximativ 5 procente în greutate trietanolamină și soluția este apoi ușor agitată timp de aproximativ 10 min la temperatura de aproximativ 60°C. Amestecul de soluție este apoi lăsat să sedimenteze în două faze distincte, faza apoasă și faza organică (aceste faze se separă rapid în aproximativ 5 min) și cele două faze lichide sub formă de straturi, sunt separate apoi prin decantare. Soluția din faza organică astfel obținută este apoi spălată numai odată cu apă distilată, utilizându-se în esență aceleași condiții de amestecare, sedimentare și separare care au fost utilizate în tratamentul anterior al soluției apoase de trietanolamină.

Aproximativ 15 ml de soluție organică de catalizator complex de rodii-ciclohexildifenilfosfură solubilizat, obținut după tratamentul de mai sus prin spălare cu apă, este încărcat într-un mini-reactor de sticlă și apoi se determină

gradul de hidroformilare obținut după hidroformilarea propilenei în aceleași condiții așa cum s-a descris mai sus. Activitatea catalizatorului este îmbunătățită cu aproximativ 86 procente comparativ cu activitatea anterioară obținută pentru catalizatorul complex de rodii proaspăt (nedeactivat sau neotrăvit cu clorură) exploatat în aceleași condiții.

Exemplul 5. Un material inițial din mediul lichid organic este derivat dintr-o reacție de hidroformilare gazoasă continuă comercială care utilizează două reactoare la hidroformilarea propilenei în butiraldehydă prin reacția propilenei, monoxidului de carbon și hidrogenului în prezența mediului de reacție de hidroformilare îndepărtând gazele de alimentare ca reactanți, oprirea reacției de hidroformilare și striparea tuturor gazelor reactante (mai mult decât 99,5 procente) din vasul de reacție și liniile ciclice ale sistemului. Mediile reacțiilor de hidroformilare conțin aproximativ 75 procente în greutate din produsele butiraldehydice, aproximativ 14 procente în greutate de produse secundare de condensare aldehydică cu puncte ridicate de fierbere, aproximativ 11 procente în greutate ligand de trifenilfosfură liber și un catalizator de hidroformilare complex de rodii solubilizat care constă în esență din rodii complexat cu monoxid de carbon și trifenilfosfură într-o cantitate suficientă pentru a avea aproximativ 340 părți pe milion de rodii. Activitatea catalitică medie a mediilor de reacție de hidroformilare s-a dezactivat până la aproximativ 50 procente din catalizatorul proaspăt. Micșorarea activității este atribuită otrăvirii cu clorură, din stocul de alimentare cu propilen. Cel puțin aproximativ 40 de procente din activitatea catalitică scade din cauza prezenței a aproximativ 50 părți pe milion clorură (calculat ca clor liber). Mai mult decât atât, după trecerea a șase săptămâni, activitatea catalitică a mediului reacției de hidroformilare otrăvit cu clorură scade mai jos de cele 50 procente menționate mai sus din activitatea catalizatorului de rodii proaspăt până la

aproximativ 20 procente din activitatea catalizatorului de rodiiu proaspăt. Această scădere a activității este presupusă că a fost cauzată prin formarea inhibitorilor de acizi aditionali grei, ca rezultat al oxidării aldehidei și/sau produselor secundare de condensare aldehydică cu puncte de fierbere ridicate.

Mediile reacțiilor de hidroformilare în reactorul care conține catalizatorii complecși de rodiiu-trifenilfosfură otrăviți având o activitate catalitică de numai 20 procente față de catalizatorul de rodiiu proaspăt, sunt stripate pentru îndepărtarea a aproximativ 30 de procente în greutate aldehydă și componentele cu puncte de fierbere scăzute ca, de exemplu, propilena, propanul. În timpul acestei perioade, cele două reactoare sunt răcite până la aproximativ 70°C. Un amestec de 5 procente soluție apoasă de trietanolamină într-o cantitate egală cu aproximativ 47 procente în greutate (aproximativ 38 procente în volume) din greutatea totală a mediilor de reacție de hidroformilare stripate este preparat într-un rezervor separat de amestec al catalizatorilor și se încălzește la aproximativ 60°C. Trietanolamina apoasă este apoi transferată (câte o jumătate în fiecare reactor) și presurizată în două reactoare o perioadă de peste aproximativ 12 h și fiecare reactor este agitat timp de o oră. Soluția amestecată într-un reactor este lăsată să sedimenteze (să se separe) în două faze distincte, apoasă și organică, o perioadă de peste 4 h, în timp ce soluția în amestec din cel de-al doilea reactor este lăsată să sedimenteze în două faze distincte, organică și apoasă, o perioadă de timp de peste două ore. Fazele apoase sunt apoi drenate din sistemul reacției de hidroformilare cu ajutorul valvelor exterioare în liniile de descărcare sub reactoare. După tratamentul cu trietanolamină menționat și îndepărtarea fazei apoase, primul reactor este încălzit din nou la aproximativ 100°C, în timp ce temperatura din cel de-al doilea reactor este menținută la aproximativ 70°C. Apă

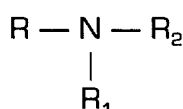
curată (de exemplu, condensat de vapori) într-o cantitate egală cu cea de aproximativ 38 procente în greutate din compoziția în fază lichidă organică conținând catalizatorul complex de rodiiu-trifenilfosfură, care rămâne în reactor după tratamentul cu trietanolamină menționat mai sus, se transferă în fiecare reactor timp de peste aproximativ 6 h. Fiecare reactor este apoi agitat timp de o oră și soluțiile amestecate sunt lăsate să sedimenteze timp de peste 4 h, în două faze distincte, apoasă și organică. Fazele apoase în ambele reactoare sunt drenate din sistem în aceeași manieră ca mai sus.

După îndepărtarea fazelor apoase, reactoarele sunt încălzite la o temperatură de aproximativ 80°C-85°C și hidroformilarea propilenei reîncepe prin alimentarea propilenei și gazelor reactante în reactoarele menționate. Activitatea unui catalizator complex de rodiiu-trifenilfosfură din mediul de reacție de hidroformilare, astfel tratat are o îmbunătățire de aproximativ 63-65% din catalizatorul de rodiiu proaspăt imediat după reluarea procedurii de hidroformilare. Mai mult decât atât, conținutul de clorură din mediul de reacție de hidroformilare este găsit ca fiind redus de la aproximativ 50 părți pe milion, la aproximativ 10 părți pe milion.

Revendicări

1. Procedeu de reactivare a catalizatorilor de hidroformilare conținând un complex organofosforat terțiar de rodiiu solubilizat, care s-au dezactivat parțial datorită otrăvirii cu halogenură și/sau acid carboxilic, **caracterizat prin aceea că**, constă în:

(1) amestecarea în condiții de nehidroformilare într-un mediu organic lichid conținând catalizatorul complex organofosforat terțiar de rodiiu parțial dezactivat solubilizat, cu o soluție apoasă conținând de la aproximativ 1 la aproximativ 25% procente în greutate de alcanolamină terțiară având formula următoare:



în care, R este un radical hidroxiialchilic având 2...4 atomi de carbon, iar R₁ și R₂ reprezintă fiecare individual un radical alchilic având 1...4 atomi de carbon, radicali hidroxiialchilici cu 2...4 atomi de carbon, radicali fenilici, între alcanolamina terțiară și halogenura și/sau acidul carboxilic formându-se o sare solubilă în apă,

(2) lăsarea amestecului rezultat să sedimenteze în două faze lichide distincte, (3) separarea fazei apoase care conține această sare, de faza organică conținând catalizatorul de hidroformilare complex organofosfat terțiar de rodii solubilizat, care rezultă din fazele (1) și (2); (4) spălarea fazei organice separate obținută în faza (3) cu apă și recuperarea catalizatorului de hidroformilare complex organo-fosforat terțiar de rodii solubilizat.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, radicalii R₁ și R₂, reprezintă fiecare un radical hidroxiialchilic cu 2...4 atomi de carbon.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul parțial solubilizat supus reactivării

este dezactivat ca rezultat al otrăvirii cu halogenură și/sau cu acid carboxilic în proporție de 25%, iar alcanolamina terțiară utilizată este trietanolamină.

4. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, materialul inițial din faza (1) cuprinde total sau parțial mediul de reacție de hidroformilare din procedeul de hidroformilare neapos continuu și este efectuat în reactorul de hidroformilare în care se desfășoară procedeul de hidroformilare propriu-zis.

5. Procedeu, conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că**, materialul inițial din mediu lichid organic conține catalizatorul complex rodii-trifenilfosfură și cel puțin 30% în greutate de aldehydă.

6. Procedeu, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că**, aldehyda este un amestec de *n*-butiraldehydă și izobutiraldehydă.

7. Procedeu, conform revendicărilor 1...3, **caracterizat prin aceea că**, faza (1) este efectuată la o temperatură cuprinsă între 45°C și 75°C.

8. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, faza (4) constă în esență într-o singură spălare cu apă.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**

Examinator: **chim. Ștefan Rodica**