



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 159

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 13. 06. 78

(21) PV 3824-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 27/2

(40) Zverejnené 17. 09. 79

(45) Vydané 15. 06. 82

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

NOVÁK LADISLAV ing. CSo., PRIEVIDZA

POLIEVKA MILAN ing. CSo., PRIEVIDZA a

KAVALA MIROSLAV ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby nasýtených a/alebo nenasýtených alifatických aldehydov a/alebo alkoholov s 20 až 100 atómami uhlíka

Vynález rieši spôsob výroby ako nasýtených, tak aj nenasýtených alifatických aldehydov s 20 až 100 atómami uhlíka, prípadne odpovedajúcich alkoholov na báze vyššiemolekulárnych petrochemických nenasýtených zlúčenín o priemernej, molekulovej hmotnosti 260 až 140, pripravených homopolymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou alkénov s 2 až 5 atómami uhlíka a/alebo diénov s 3 až 5 atómami uhlíka. Vyššiemolekulárne nenasýtené zlúčeniny s obsahom 1,2 až 4 dvojitej väzby v molekule sa hydroformylujú a následne hydrogenujú bez alebo za použitia organických rozpúšťadiel.

Vynález rieši spôsob výroby nasýtených a nenasýtených alifatických aldehydov s 20 až 100 atómami uhlíka, prípadne odpovedajúcich alkoholov na báze vyššiemolekulárnych petrochemických nenasýtených zlúčenín, obsahujúcich v molekule, či v makromolekulách priemerne viac než jednu dvojitú väzbu.

K známym spôsobom prípravy vyššiemolekulárnych alkoholov patrí telomerizácia etylénu s metanolom, prípadne aj vyššími alkoholmi, za iniciačného účinku organických peroxidov a iných volnoradikálových zlúčenín (USA pat. 2 668 181 a 2 671 121; NSR pat. 1 063 139 a 1 138 751; Čs. pat. 124 970), pričom však vzniká v značnej miere zmes vyššiemolekulárnych alkoholov s polyolefínmi. Nevýhodou je tiež vznik sekundárnych alkoholov a nízke výťažky. Nesporne veľmi zaujímavý je tzv. Alfolproces, ale nevýhodou sú jednak vysoké požiadavky na čistotu východiskového etylénu a jednak vznik zmesi primárnych alkoholov. Ďalej obmedzená surovinová báza a nemožnosť výroby vyššiemolekulárnych aldehydov i nenasýtených alkoholov týmto procesom. Preto sa v značnej miere využívajú prírodné zdroje. K dispozícii je ešte oxoproces [Falbe J.: Synthesen mit Kohlenmonoxyd. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1967); Asinger F.: Die Petrochemische Industrie. Akademie-Verlag, Berlin (1971); Rudkovskij D. M.: Karbonilirovanie nenasýščenных углеводородов. Izdat. chim., Leningrad (1968)], ktorý sa široko aplikuje pri hydroformylácii olefinov s 2 až 13 atómami uhlíka. Možnosti hydroformylácie 1-alkénov, napr. zvyškov z oligomérov etylénu nad 20 atómov uhlíka sa však neskúmali, pravdepodobne nie pre nedostupnosť takého 1-alkénov, ako skôr pre nejasnú aplikáciu odpovedajúcich nasýtených aldehydov a alkoholov. Na obmedzenú spotrebu zrejme stačili dostupné prírodné zdroje. Tam, kde bolo potrebné aplikovať vyššiemolekulárne alkoholy, obvykle sa nahradzovali zmesou alkoholov s 12 až 18 atómami uhlíka a parafínmi s 20 až 40 atómami uhlíka. A podobne to bolo aj s vyššiemolekulárnymi aldehydmi. Avšak nedostatky doterajších spôsobov rieši a prednosti využíva spôsob podľa tohto vynálezu, podľa ktorého sa vyrábajú nasýtené a/alebo nenasýtené alifatické aldehydy a/alebo alkoholy s 20 až 100 atómami uhlíka hydroformyláciou olefinicky nenasýtených zlúčenín s 19 až 99 atómami uhlíka, za katalytického účinku zlúčenín kobaltu a/alebo ródia, pri teplote 80 až 200 °C, prípadne s nasledujúcou hydrogenáciou vytvorených aldehydov za katalytického účinku hydrogenačných katalyzátorov na báze kovov II. a/alebo VIII. skupiny periodického systému pri tlaku 0,1 až 35 MPa, tak že sa hydroformylujú polyolefiny alebo zmes polyolefinov priemernej molekulovej hmotnosti 260 až 1 400 s obsahom priemerne 1,2 až 4 dvojitých väzby v makromolekulách, pripravené homopolymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou alkénov s 2 až 5 atómami uhlíka a/alebo diénov s 3 až 5 atómami uhlíka za katalytického účinku iónových a/alebo komplexných katalyzátorov, s výhodou po odstránení zvyškov katalyzátora a/alebo katalytického systému, vrátane z nich vytvorených reziduí, spravidla za prítomnosti organických rozpúšťadiel s teplotou varu -10 až 180 °C, prípadne so súčasnou a/alebo následnou hydrogenáciou na hydrogenačnom katalyzátore, s výhodou na báze medi, zinku, niklu, kobaltu a/alebo paládia, pričom vytvorené aldehydy a/alebo alkoholy sa spravidla rafinujú, s výhodou po odstránení katalyzátorov a rozpúšťadiel.

Ako hydroformylačné katalyzátory sa aplikujú hlavne zlúčeniny kobaltu a ródia. Do procesu možno použiť ako východiskovú surovinu pre tvorbu vlastného katalyzátora kobalt vo forme kovového prášku, kysličníkov kobaltu a kobaltnatých solí vytváraných so slabými, najmä organickými kyselinami, ako napr. octan kobaltnatý, lauran kobaltnatý, naftenan kobaltnatý, stearan kobaltnatý, kobaltnaté soli s využitím zmesných kyselín z oxidácie vedľajších vysokovráciach produktov oxidácie olefinov so 4 až 8 atómami uhlíka. Vlastnými katalyzátormi sú karbonyly kobaltu, ako oktokarbonyl dvojkobaltu, hydrotetrakarbonyl kobaltu a trialkyl- prípadne triarylfosfínmi modifikované karbonyly kobaltu, prípadne pevne viazané, teda "heterogenizované" na nosičoch. Zo zlúčenín ródia prichádza do úvahy hydratovaný chlorid roditý, kysličníky ródia, karbonyly ródia, trans-chlórrodiumkarbonyl-bis-trifenylfosfín, tiež ďalšie komplexné zlúčeniny ródia, ako aj chemicky viazané na nosiče, teda "heterogenizované". Tieto katalyzátory katalyzujú predovšetkým vlastnú hydroformyláciu a čiastočne homogénnu hydrogenáciu tvoriacich sa aldehydov, ako aj hydroformylovaných olefinicky nenasýtených na nasýtené zlúčeniny. Pre dokonalé zhydrogenovanie aldehydov na zodpovedajúce alkoholy je však spravidla vhodnejšie hydrogenovať produkty hydroformylácie polyolefinov, hlavne po odstránení hydroformylačného katalyzátora, vodíkom, heterogénnou katalýzou, či už pri normálnom, resp. nepatrne zvýšenom tlaku, napr. skrápaním hydrogenačného katalyzátora alebo pri vysokom tlaku. Ako hydrogenačné katalyzátory sú vhodné hlavne katalyzátory na báze medi, ako Raney-meď a iné formy skeletovej medi, kysličník meďnatý, meď a jej kysličníky na nosičoch, meďnato-chromito-vápenatý, resp. meďnato-chromito-báratý katalyzátor. Na báze zinku predovšetkým známe meďnatozinočnaté katalyzátory. Z prvkov VIII. skupiny periodického systému okrem vzácnych prvkov (Pt, Rh, Pd), ktoré sa aplikujú na nosičoch, je to predovšetkým nikel, a to vo forme práškovitého kovu, najmä vo forme Raney-niklu resp. skeletového niklu, kysličník nikelnatý, nikel alebo kysličníky na nosičoch, ďalej nikelnato-chromitý katalyzátor ap.

Ako polyolefiny prichádzajú do úvahy hlavne nízkomolekulárny polyetylén, oligoméry etylénu, nízkomolekulárny kopolymér etylénu s propylénom, nízkomolekulárny polypropylén, tzv. polypropylénový olej, polyizobutylén, kopolyméry zložiek pyrolýznej C_4 frakcie, hlavne zbavenej podstatnej časti 1,3-butadiénu, teda obsahujúcej izobutén, n-butény, izobután, n-bután a 1,3-butadién. Ďalej sú to homopolyméry a kopolyméry zložiek pyrolýznej C_5 frakcie, hlavne izopenténu, n-penténov, piperylénu, cyklopentadiénu a izoprénu.

Pravda, možno využiť na homopolymerizáciu a kopolymerizáciu aj individuálne alkény a diény s 3 až 5 atómami uhlíka, najmä pokiaľ je to vhodné z technickoekonomického hľadiska.

Ako iónové a komplexné katalyzátory nízkomolekulárnej homopolymerizácie, či oligomerizácie a kopolymerizácie sú vhodné najmä tzv. Lewisove kyseliny, ako halogenidy hliníka, zvlášť chlorid hlinitý, komplexy chloridu hlinitého s chlorovodíkom a alkylarómami, prípadne tiež halogénuhľovodíkmi, trialkylhliník, chlórdialkylhliník s chloridmi titánu a pod. Hydroformylovať i hydrogenovať tieto olefinicky nenasýtené zlúčeniny s 19 až 99 atómami uhlíka možno jednak samotné, jednak za prítomnosti rozpúšťadiel. Najmä v prípade

s 19 až 40 atómami uhlíka sa prítomnosť rozpúšťadiel zvlášť pozitívne neprejaví. Vzhľadom na to, že ide prakticky o vysokomolekulárne zlúčeniny, ani ich hydroformyláciou, prípadne spojenou aj s hydrogenáciou sa nezmení tak výrazne ich viskozita, či teplota topenia, ako je to napr. v prípade hydroformylácie alkénov s 12 až 16 atómami uhlíka, keď je prakticky nevyhnutné používať rozpúšťadlá.

Ako rozpúšťadlo možno aplikovať bután, izobután, frakcie ľahkého a ťažkého benzínu, individuálne alkány, cykloalkány, benzen, toluén, xylény, alkoholy s 1 až 8 atómami uhlíka, pričom v zásade možno využiť aj vyššie alkoholy než oktanoly, ale z technického hľadiska je to nevýhodné.

Vhodné je však z polyolefínov odstraňovať ešte pred hydroformyláciou zvyšky polymerizačných katalyzátorov a systémov, resp. ich reziduá, lebo ako chlórované uhľovodíky, tak aj časť Lewisových kyselín môže inhibovať alebo retardovať hydroformyláciu (napádajú karbonyly kobaltu).

Hydroformylačný katalyzátor je najvhodnejšie odstraňovať, resp. regenerovať už zo surového produktu, pričom, pravda, možno ho aj ponechať v surovom produkte. Hydroformyláciu možno viesť selektívne, napr. zhydrogenovať len karbonylové skupiny alebo aj karbonylové skupiny i dvojité nezhydroformylované dvojité väzby. Pre prvý variant sú najvhodnejšie katalyzátory na báze medi a zinku, pre druhý na báze kovov VIII. skupiny alebo spolu kovov II. a VIII. skupiny. Rozpúšťadlá je najvhodnejšie odstraňovať až po hydrogenácii, prípadne spojiť izoláciu rozpúšťadla i s delením a rafináciou produktu.

Spôsob podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať diskontinuálne, polopretržite i kontinuálne.

Výhodou výroby vysokomolekulárnych aldehydov a/alebo alkoholov spôsobom podľa tohto vynálezu je široká surovínová a technická dostupnosť polyolefínov, zvlášť skutočnosť, že ide o primárne alkoholy, ktoré sú vhodné pre iné syntézy a výroby, ako aj ich pomerne vysoká termická stabilita. V neposlednom rade flexibilita procesu, v závislosti od potrieb, selektívne hydroformylovať stericky najdostupnejšie dvojité väzby a ťažkodostupné buď ponechať alebo hydrogenovať, prípadne využiť pre adičné reakcie s menej objemnými atómami a molekulami. (Např. možno tak vyrobiť vysokomolekulárne bróm-aldehydy, bróm-alkoholy, chlóralkoholy apod.).

Ďalšie výhody a podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Príklad 1

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm³ sa navážilo 160 g cyklohexánu (rozpúšťadlo) spolu s 1,6 g oktokarbonylu dvojkobaltu Co₂(CO)₈ a 320 g polypropylénového oleja pripraveného polymerizáciou propylénu za katalytického účinku komplexov chloridu hlinitého s toluénom a etylchloridom pri teplote 70 °C o priemernej molekulovej

hmotnosti 436 [brómové číslo = 58,9 g Br₂/100 g, takže na 1 makromolekulu pripadá priemerne 1,6 dvojitej väzby; hustota pri 20 °C = 838 kg/m³; n_D^{20} = 1,4690; dynamická viskozita pri 20 °C = 0,317 Pa.s (321,7 cP) a 50 °C = 0,0544 Pa.s (54,4 cP)]. Po uzavretí a odstránení vzduchu z autoklávu sa do neho uvedie syntézny plyn (42 % obj. kyslíčnika uholnatého; 57 % obj. vodíka; 0,6 % obj. dusíka; 0,1 % obj. kyslíka a 0,3 % obj. metánu s kyslíčnikom uhličitým) na celkový tlak 22 MPa. Potom za neustálej rotácie autoklávu sa jeho obsah vyhreje na teplotu 150 °C. Pri tejto teplote prebieha hydroformylácia počas 2 h, potom po zvýšení teploty na 160 °C počas ďalších 5 h. Celkový tlak v autokláve počas hydroformylácie poklesne z 29,5 MPa na 20 MPa. Nato sa z autoklávu vypustí zvyšok syntézneho plynu a uvedie sa vodík do pretlaku 3 MPa. Tak pri teplote 160 °C počas 1 h sa rozložia karbonyly kobaltu na práškový kobalt. Potom sa z autoklávu vypustí vodík a odoberie sa vzorka surového produktu hydroformylácie (brómové číslo = 22 g Br₂/100 g; čo zodpovedá konverzii polypropylénového oleja, resp. dvojitých väzieb 43,9 %, čo je 0,7 dvojitej väzby na molekulu; CHO = 0,85 % hmot.; OH = 0,55 % hmot.). Ďalej sa do autoklávu pridá 45 g meďnato-ochromito-vápenatého katalyzátora (Adkinsov katalyzátor) a 20 g kyslíčnika nikelnatého a uvedie sa vodík do pretlaku 18 MPa. Hydrogenácia sa takisto uskutoční pri teplote 160 °C počas 4 h. Získa sa 512 g surového produktu, z ktorého po odstránení podstatnej časti katalyzátorov odstredovaním a cyklohexánu ako rozpúšťadla oddestilovaním za zníženého tlaku sa získa produkt tohto zloženia: brómové číslo = 25,4 g Br₂/100 g; OH = 1,35 % hmot.; CHO = 0,14 % hmot.. Potom selektivita na alkoholy je 81,3 %.

Príklad 2

Z polypropylénového oleja, pripraveného podobne ako v príklade 1, sa oddestiluje pri zníženom tlaku frakcia o teplote varu 180 °C/400 Pa. Priemerná molekulová hmotnosť tohto oleja je 314; brómové číslo 98 g Br₂/100 g, takže na 1 molekulu pripadá priemerne 1,92 dvojitej väzby; hustota pri 20 °C je 820 kg.m⁻³ a index lomu (n_D^{20}) 1,462.

Pokusy hydroformylácie tohto polypropylénového oleja (po 160 g v jednom pokuse) sa uskutočnia pri teplotách v rozsahu 140 až 170 °C za použitia pollitrového rotačného autoklávu (82 otáčok . min⁻¹), 80 g toluénu ako rozpúšťadla, 0,4 g oktokarbonylu dvoj-kobaltu ako katalyzátora pri počiatočnom tlaku syntézneho plynu (CO + H₂) 19 MPa. Za účelom poznania kinetiky hydroformylácie pri rôznych teplotách sa katalyzátor pomocou špeciálnej nádoby dostane s časťou rozpúšťadla do reakčného prostredia až pri dosiahnutí požadovanej reakčnej teploty. Rýchlosť hydroformylácie sa sleduje z hodnôt poklesu tlaku, celková konverzia polypropylénového oleja z brómového čísla, selektivita na aldehydy zo stanovenia aldehydiokých skupín infračervenou absorpčnou spektroskopiou i oximačnou metódou pri povarení počas 1 h a obsah hydroxylových skupín acetylačnou metódou. Pre závislosť rýchlostnej konštanty k [min⁻¹] a absolútnej hodnoty teploty T (K) tak vychádza závislosť $\log k = (3,148 \pm 0,365) - \frac{2365 \pm 158}{T}$, pričom selektivita na odpovedajúce vysokomolekulové aldehydy dosahuje 40 až 70 % a na odpovedajúce vysokomolekulové alkoholy

od 29 po 15 %; zvyšok do 100 % pripadá na homogénne katalyzovanú hydrogenáciu dvojitých väziev a v nepatrnej miere na následné reakcie vysokomolekulových aldehydov a alkoholov. So stúpajúcim množstvom rýchlostná konštanta a rýchlosť hydroformylácie takmer lineárne stúpa až po 0,8 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, pričom stúpa selektivita na vyššiemolekulové alkoholy a klesá na aldehydy.

Príklad 3

Polymerizácia v podstatnej miere odbutadienizovanej pyrolýznej C_4 frakcie sa uskutoční pomocou autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 50 dm³, opatreného kotvovým miešadlom (120 obrátok . min⁻¹), duplikátorom a teplomernou jímkou. Po odstránení vzduchu sa do autoklávu naváži 250 g tmavohnedého roztoku komplexu chloridu hlinitého ($\text{Al} = 5,89\%$; $\text{Cl}^{(-)} = 25,9\%$; popol = 11,14 % hmot.) s dodecylbenzénom s prímiesou samotných i chlórovaných n-alkénov s 11 až 13 atómami uhlíka, odpadajúceho pri výrobe dodecylbenzénu alkyláciou zmesou chlórovaných n-alkánov s 11 až 13 atómami uhlíka za katalytického účinku granulovaného hliníka, z ktorého "in situ" vzniká chlorid hlinitý, resp. katalytický komplex.

Potom sa naváži 10 kg C_4 frakcie tohto zloženia (v % hmot.): 1,5 1,3-butadiénu; 43,7 izobuténu; 33,5 1-buténu; 2,5 cis-2-buténu; 6,9 trans-2-buténu; 8,5 n-butánu; 2,4 izobutánu; 0,2 propylénu; 0,1 propánu a 0,3 pentánov. Polymerizácia sa uskutočňuje pri teplote $60 \pm 2^\circ\text{C}$, pričom 1 h od dosiahnutia teploty 60°C sa pridá ďalších 150 g katalytického komplexu. Po 6 h sa odoberie z plynnej fázy autoklávu vzorka plynu (1 % 1,3-butadiénu; 37,6 % izobuténu; 37,6 % 1-buténu; 2,5 % cis-2-buténu; 6,5 % trans-2-buténu; 9,8 % n-butánu; 4,2 % izobutánu; 0,3 % propánu; 0,2 % propylénu a 0,3 % pentánov), obsah autoklávu sa odplyní a získaný polybutylénový olej v množstve 4,8 kg sa rafinuje aktívnou hlinkou, prefiltruje a analyzuje. Brómové číslo tohoto polybutylénového oleja je 71,2 g $\text{Br}_2/100$ g a priemerná molekulová hmotnosť 632, takže priemerne na 1 makromolekulu pripadá 2,8 dvojitej väzby.

Z uvedeného množstva sa 320 g polybutylénového oleja naváži do litrového rotačného autoklávu spolu s 200 g cyklohexánu a 1,8 g oktokarbonylu dvojkobaltu. Po odstránení vzduchu sa vovedie syntézny plyn do pretlaku 20 MPa a hydroformylácia sa uskutočňuje počas 9 h pri teplote $160 \pm 2^\circ\text{C}$. Pri tejto teplote celkový tlak za uvedenú dobu poklesne z 27,5 MPa na 22,7 MPa. Rozklad karbonylov kobaltu sa uskutoční počas 1 h za tlaku vodíka 2,5 MPa pri teplote 164°C . Získa sa tak 529 g surového oxoproduktu, ktorého brómové číslo je 23,3 g $\text{Br}_2/100$ g, čo odpovedá konverzii polybutylénového oleja, resp. konverzii dvojitých väzieb približne 32 %, čo je takmer 1 dvojitá väzba na makromolekulu (0,9 dvojitej väzby); $\text{CHO} = 0,26\%$ hmot.; $\text{OH} = 0,62\%$ hmot.. Z tohto množstva sa zoberie na hydrogenáciu 500 g, spolu s 50 g meďnato-ochromito-bárnateho katalyzátora spolu s 20 g kyslíčnika nikelnateho. Hydrogenácia sa uskutočňuje v litrovom rotačnom autokláve pri teplote $160 \pm 2^\circ\text{C}$ a celkovom tlaku vodíka 21 MPa počas 4 h. Získa sa surový hydrogenát,

z ktorého po oddelení suspenzie katalyzátora a rozpúšťadla má produkt toto zloženie:
brómové číslo = 34,35 g Br₂/100 g; OH = 1,27 % hmot.; CHO = 0,31 % hmot.

Príklad 4

Podobne ako v príklade 2 sa uskutočňuje použitím polilitrového rotačného autoklávu hydroformylácia polypropylénového oleja v množstve 160 g, za prítomnosti 80 g toluénu ako rozpúšťadla a 0,3 g RhCl(CO)(PAr₃)₂ ako katalyzátora pri teplote 100 ± 1 °C a celkovom počiatočnom tlaku syntézneho plynu 14 MPa. Počas 4 h celková konverzia polypropylénového oleja, resp. dvojitych väzieb dosiahne 30 %; selektivita na vysokomolekulárne aldehydy 31 %; alkoholy nie sú prítomné.

Príklad 5

Polymerizácia, resp. kopolymerizácia 1 400 g v podstate odbutadienizovanej pyrolýznej C₄ frakcie zloženia (v % hmot.): 0,07 propánu; 2,35 izobutánu s propylénom; 8,45 n-butánu; 33,50 1-buténu; 43,58 izobuténu; 7,19 trans-2-buténu s izopentánom; 3,29 cis-2-buténu a 1,53 1,3-butadiénu, spolu so 400 g surovej pyrolýznej frakcie zloženia (v % hmot.): 0,61 propánu; 2,24 izobutánu s propylénom; 10,2 n-buténu; 18,35 1-buténu; 25,57 izobuténu; 4,95 trans-2-buténu s izopentánom; 3,42 cis-2-buténu; 34,26 1,3-butadiénu a 0,36 metylacetylénu, sa uskutoční v rotačnom autokláve z nehrdzavejúcej ocele o objeme 5 dm³ za katalytického účinku 90 g katalytického komplexu AlCl₃ s alkylaromátmi a halogénuhľovodíkmi, resp. ohľorovodíkom, špecifikovaného v príklade 3. Autokláv sa za neustálej rotácie vyhreje počas 15 min na 62 °C, pri tejto sa udržiava 30 min. a potom pri 80 ± 2 °C počas 300 min. Potom sa obsah autoklávu ochladí na teplotu miestnosti a odplynie. Zloženie uvoľneného plynu je takéto (v % hmot.): 2,82 propánu; 23,76 izobutánu s prípadným propylénom; 52,74 n-butánu; 7,51 1-buténu; 0,0 izobuténu; 12,89 trans-2-buténu s izopentánom; 0,37 cis-2-buténu a 0,0 1,3-butadiénu. Získa sa 1 662 g kvapalného produktu, ktorý sa rafinuje s 2 % hmot. aktívnej hlinky a po odfiltrovaní sa analyzuje (brómové číslo = 83,68 g Br₂/100 g vzorky; číslo kyslosti = 0,0; priemerná molekulová hmotnosť = 374; viskozita pri 20 °C = 92,8 mPa.s; pri 30 °C = 52,5 mPa.s a pri 50 °C = 22,7 mPa.s). Na 1 molekulu tak pripadajú priemerne 2 (1,96) dvojité väzby.

Takýto produkt sa použije na hydroformyláciu, ktorá sa uskutoční pomocou rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele. Hydroformyluje sa 500 g uvedeného kvapalného produktu za katalytického účinku 4 g oktokarbylu dvojkobaltu pri počiatočnom tlaku syntézneho plynu (CO + H₂) 20 MPa. Hydroformylácia sa uskutoční počas 2 h pri 150 °C, pričom celkový tlak poklesne z pretlaku 26,5 MPa na 21 MPa. Vtedy sa dotlačí syntéznym plynom na 29,5 MPa a počas ďalších 5 h poklesne na 22 MPa. Potom sa vypustí z autoklávu syntézny plyn až na tlak 0,15 MPa a privedie sa vodík do tlaku 3 MPa. Počas 1 h pri teplote 160 °C prebieha rozklad karbylov kobaltu. Surový oxoprodukt má toto zloženie:

OH = 0,93 % hmot.; CHO = 0,37 % hmot.; brómové číslo = 54,12 g Br₂/100 g. Znamená to, že skonvertuje 35,32 % dvojitých väzieb, tj. z 1 molekuly priemerne 0,7 dvojitej väzby. Potom selektivita na aldehydy o priemernej molekulovej hmotnosti 395 dosiahne približne 14,3 % a na odpovedajúce alkoholy 61,3 %. Tento oxoprodukt sa potom hydrogenuje takisto v litrovom rotačnom autokláve, pričom vsádka tvorí 500 g oxoproduktu a 50 g meďnato-chromito-vápenatého katalyzátora a vodík do počiatočného pretlaku 18 MPa. Hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote 170 ± 2 °C počas 5 1/2 h, pričom pri uvedenej teplote celkový pretlak poklesne z 23,5 MPa na 18,5 MPa. Získa sa produkt, z ktorého po odstránení katalyzátora sa analýzou získajú tieto výsledky: OH = 1,22 % hmot.; CHO = 0,28 % hmot.; brómové číslo = 54,1 g Br₂/100 g. Produkt je len slabonažltlej farby. Selektivita na alkoholy o priemernej molekulovej hmotnosti 395 dosiahne 80,4 % a na aldehydy 10,8 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby nasýtených a/alebo nenasýtených alifatických aldehydov a/alebo alkoholov s 20 až 100 atómami uhlíka, hydroformyláciou olefinicky nenasýtených zlúčenín s 19 až 99 atómami uhlíka, za katalytického účinku zlúčenín kobaltu a/alebo ródia, pri teplote 80 až 200 °C, prípadne s nasledujúcou hydrogenáciou vytvorených aldehydov za katalytického účinku hydrogenačných katalyzátorov na báze kovov II. a/alebo VIII. skupiny periodického systému pri tlaku 0,1 až 35 MPa, vyznačujúci sa tým, že sa hydroformylujú polyolefiny alebo zmes polyolefinov priemernej molekulovej hmotnosti 260 až 1 400 s obsahom priemerne 1,2 až 4 dvojité väzby v makromolekulách, pripravené homopolymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou alkénov s 2 až 5 atómami uhlíka a/alebo diénov s 3 až 5 atómami uhlíka za katalytického účinku iónových a/alebo komplexných katalyzátorov, s výhodou po odstránení zvyškov katalyzátora a/alebo katalytického systému, vrátane z nich vytvorených reziduí, spravidla za prítomnosti organických rozpúšťadiel s teplotou varu -10 až 180 °C, prípadne so súčasnou a/alebo následnou hydrogenáciou na hydrogenačnom katalyzátore, s výhodou na báze meďi, zinku, niklu, kobaltu a/alebo paládia, pričom vytvorené aldehydy a/alebo alkoholy sa spravidla rafinujú, s výhodou po odstránení katalyzátorov s rozpúšťadla.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že rozpúšťadlom sú alkány, cykloalkány, aromáty, alkylaromáty a alifatické alkoholy s 1 až 6 atómami uhlíka.