



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

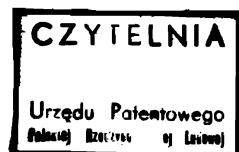
Zgłoszono: 11.08.77 (P. 200193)

Pierwszeństwo: 12.08.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.78

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1981

Int. Cl. ²C07C 45/10



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Union Carbide Corporation, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania produktów aldehydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania produktów aldehydowych na drodze hydroformylowania alfa-olefin tlenkiem węgla i wodorem, w obecności katalizatora rodowego.

W belgijskim opisie patentowym nr 853377 opisano okresowy proces hydroformylowania polegający na przygotowaniu cieczy, którą stanowi jednorodna mieszanina zawierająca olefinę, tlenek węgla i wodór, wprowadzane do cieczy, produkty aldehydowe i produkty kondensacji wyżej wrzącego aldehydu powstające ciągle w cieczy, rozpuszczalny katalizator rodowy skompleksowany z tlenkiem węgla i trójarylofosfinę. Na każdy mol metalicznego rodu zawartego w cieczy wprowadza się co najmniej 10 moli trójarylofosfiny. Do cieczy wprowadza się strumień gazu obiegowego zawierający wodór i olefinę z uzupełniającymi ilościami tlenu węgla, jak również wodoru i olefiny. Temperaturę cieczy utrzymuje się w zakresie 50—130°C, a ciśnienie całkowite utrzymuje się na poziomie niższym niż 28 ata. Ciśnienie cząstkowe tlenu węgla w środowisku reakcji jest niższe niż 3,5 ata, a ciśnienie cząstkowe jest niższe niż 14 ata. Z cieczy usuwana jest mieszanina par zawierająca olefinę, wodór, odparowane produkty aldehydowe i pewną ilość odparowanych produktów kondensacji aldehydu, z szybkością praktycznie równą szybkości tworzenia się ich w cieczy, dzięki czemu objętość cieczy utrzymywana jest na poprzednio określonym poziomie. Produkty aldehydowe i produkty kondensacji aldehydu odzyskuje się z mieszaniny par, która po ich wyodrębnieniu stanowi wspomniany wyżej strumień gazu obiegowego dostarczanego do cieczy.

2

Opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 3527809, zatytułowany „Sposób hydroformylowania” wydany na rzecz P.L. Pruetta i J.A. Smitha, 8 września 1970 roku dotyczy znacznie ulepszonych sposobu hydroformylowania alfa — olefin, w którym otrzymuje się aldehydy z wysoką wydajnością, przy niskich temperaturach i ciśnieniach oraz doskonałej trwałości katalizatora. Otrzymane mieszaniny aldehydowe zawierające izomery normalny i izo, przy czym stosunek aldehydu normalnego, do izo, czyli posiadającego rozgałęziony łańcuch, ma wysoką wartość.

W procesie stosuje się pewne kompleksowe związki rodu, które w obecności wybranych ligandów fosforotrójorganicznych skutecznie katalizują, przy określonych wartościach zmiennych, hydroformylowanie olefin wodorem i tlenkiem węgla. Zmiennymi w tym procesie są: (1) kompleksowy katalizator rodowy, (2) dostarczana olefina, (3) ligand fosforotrójorganiczny i jego stężenie, (4) stosunkowo niska temperatura, (5) stosunkowo niskie ciśnienia całkowite wodoru i tlenu węgla i (6) ograniczenie ciśnienia cząstkowego wywieranego przez tlenek węgla. Sposób według wynalazku przejmuje te zmienne ze wspomnianego poprzednio belgijskiego opisu patentowego i opisu patentowego Pruetta i in.

Ze sposobem opisanym w wymienionym belgijskim opisie patentowym nr 853377 wiąże się konieczność regulowania objętości cieczy i jednocześnie skutecznego wytwarzania pożądanej ilości produktów aldehydowych. Jak podkreślono w głównej części tego opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 4148830 oraz brytyjskiego opisu patentowego nr 1338237, produkty aldehydowe powstające

w cieczy ulegają samokondensacji tworząc produkty kondensacji o wyższym ciężarze cząsteczkowym, które jak stwierdzono są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami katalizatora stosowanego w procesie hydroformylowania.

We wspomnianym brytyjskim opisie patentowym opisany jest również proces z cieczą obiegową, w którym produkty kondensacji o wyższym ciężarze cząsteczkowym i produkty aldehydowe zawierające katalizator odprowadza się w sposób ciągły albo co pewien czas z reaktora do strefy destylacji lub do strefy odzyskiwania aldehydu, w której odzyskuje się produkt aldehydowy wraz z nieprzereagowanymi produktami gazowymi. Ciecz otrzymaną w strefie odzyskiwania zawraca się do reaktora. Postępując w ten sposób nie trzeba wydzielać katalizatora z cieczy stanowiącej środowisko reakcyjne. W tym procesie, odprowadzane strumienie, które poddaje się zabiegowi rozdzielania, są instrumentem pozwalającym na regulację postępu procesu tworzenia się produktów kondensacji.

Jednak, jeżeli sposób hydroformylowania opisane w belgijskim opisie patentowym nr 853377 i brytyjskim opisie patentowym nr 1338237 powodują tworzenie się nadmiernej ilości produktów kondensacji podczas reakcji hydroformylowania, to wtedy oczywiście znaczna część wytwarzanego aldehydu ulega przekształceniu w mniej pożądanego produkt kondensacji, którego główną funkcją w procesie jest rozpuszczanie katalizatora, a nie będący przy tym atrakcyjnym handlowo produktem. Należałoby zatem dopuścić tylko do wytwarzania się pewnych minimalnych ilości produktów kondensacji, co najmniej w początkowej fazie reakcji, kiedy ich brakuje, albo wytwarzać produkty kondensacji oddzielnie i wprowadzać je do środowiska reakcji, po czym tworzenie się dodatkowego produktu kondensacji można byłoby doprowadzać do minimum z korzyścią dla produkcji aldehydu.

Stwierdzono ponadto, co wynika z procesu opisanego w belgijskim opisie patentowym nr 853377 i brytyjskim opisie patentowym, że stężenie produktów kondensacji w cieczy można regulować i utrzymywać na poziomie, który pozwala na prowadzenie procesu z odpowiednią wydajnością, przez regulowanie zawartości żelaza w cieczy reakcyjnej. Sposób według wynalazku opiera się na znaczącym fakcie, a mianowicie na tym, że żelazo zawarte w cieczy powoduje przekształcenie produkowanego aldehydu w produkty kondensacji z większą szybkością niż szybkość samokondensacji aldehydu zachodzącej pod nieobecność żelaza. Szczególnie sole żelaza przekształcają aldehydy w odpowiadające im dimery i trimery powodując spadek wydajności na skutek rozcieńczenia katalizatora rodowego. Zawartość żelaza utrzymuje się na poziomie skorelowanym z szybkością tworzenia produktów kondensacji tak, aby ilość produktów kondensacji, które tworzą się w procesie nie przekraczała całkowitej ilości produktów kondensacji brakujących w cieczy plus ta ilość, którą usuwa się z cieczy, albo w mieszaninie parowej, jeżeli proces prowadzi się sposobem według belgijskiego opisu patentowego nr 853377 lub w strumieniu odprowadzanym, jeżeli proces prowadzi się sposobem według wymienionego brytyjskiego opisu patentowego.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3253018 kolumna 4, wiersze 41—47 wiadomo, że żelazo jest trującą katalizatora, zwłaszcza jako „karbonylek żelaza”. W opisie stwierdzono, że „usuwanie tych trucizn może być przeprowadzone łatwo przez przepuszczanie strumienia pod ciśnieniem przez warstwę stałego absorbenta, np. przez sita molekularne, przed użyciem go w procesie”. Proces pro-

wadzony według tego opisu patentowego związany jest z zatrutowaniem katalizatora karbonylkami żelaza, co nie stanowi problemu w prowadzeniu procesu według belgijskiego opisu patentowego nr 853377. Karbonylek żelaza, który charakteryzuje lepiej nazwa pięciokarbonylek żelaza, w stężeniach występujących zwykle w środowisku reakcji, nie jest szkodliwy dla katalizatora rodowego opisanego w wymienionym belgijskim opisie patentowym.

Jest wiarygodne, że jeżeli $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ulegnie przekształceniu w sól żelaza, to żelazo w postaci jonowej staje się katalizatorem kondensacji dla produktów aldehydowych wytwarzanych w procesie według belgijskiego opisu patentowego nr 853377.

Ponadto, w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3253018 opisany jest proces okresowy, w którym nie można było dowiedzieć, że kondensacja aldehydu stanowi jakiś problem, ponieważ zanim mogła wytworzyć się jakakolwiek znaczna ilość produktów kondensacji, reakcję zatrzymywano i oddzielano produkty.

W reakcjach okso katalizowanych kobaltem, jak podkreślono w belgijskim opisie patentowym nr 853377, katalizator usuwa się w sposób ciągły z reaktora, postępując w taki sam sposób jak przy produktach otrzymywanych w reakcji. Przy takim postępowaniu produkowany aldehyd odzyskuje się ze środowiska, w którym może zachodzić kondensacja. Oznacza to, że reakcję okso katalizowaną kobaltem cechuje krótki czas przebywania katalizatora, w środowisku, stąd jest pewna sposobność, aby żelazo katalizowało kondensację aldehydu.

Stwierdzono, że mała ilość $\text{Fe}(\text{CO})_5$ w reaktorze, w którym przebiega reakcja okso katalizowana kobaltem, nie stanowi dostatecznej podstawy do tworzenia się w konsekwencji jonowego żelaza, które katalizuje reakcję kondensacji aldehydu. Tak więc, problem związany z $\text{Fe}(\text{CO})_5$ w procesach okso katalizowanych rodem w zasadzie nie występuje w znanych reakcjach okso katalizowanych kobaltem.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania produktów aldehydowych powstających w katalizowanym rodem procesie hydroformylowania alfa — olefin zawierających 2—20 atomów węgla, stanowiący praktycznie uzupełnienie procesu, w którym stosuje się obieg gazu i cieczy, opisanego we wspomnianym belgijskim opisie patentowym, opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki i brytyjskim opisie patentowym.

Sposób wytwarzania produktów aldehydowych podczas katalizowanego rodem hydroformylowania alfa — olefin o 2—20 atomach węgla polegający na przygotowaniu cieczy którą stanowi jednorodna mieszanina olefiny, produktów aldehydowych i produktów kondensacji aldehydu o wyższej temperaturze wrzenia, rozpuszczalny katalizator rodowy w postaci kompleksu z tlenkiem węgla i trójarylofosfiną, przy czym co najmniej 10 moli trójarylofosfiny przypada na 1 mol metalicznego rod, a także zanieczyszczeń solami żelaza, które ułatwiają powstawanie produktów kondensacji, wprowadzeniu do cieczy gazowego strumienia, zawierającego wodór i tlenek węgla, utrzymywaniu cieczy w temperaturze 50—130°C, pod ciśnieniem całkowitym na poziomie nie niższym niż 28 ata, według wynalazku obejmuje usuwanie z cieczy wymienionych soli żelaza przez wytworzenie kompleksu z wodnym roztworem środka wiążącego i oddzielenie otrzymanego kompleksowego związku żelaza w wydzielonej fazie wodnej.

Usuwanie żelaza z roztworów okso zawierających katalizator rodowy korzystnie przeprowadza się przy uży-

ciu środków wiążących, które eliminują żelazo jonowe z roztworu, ale nie usuwają katalizatora rodowego. Środki wiążące należą do ogólnej grupy związków zwanych chelatami, które z kolei należą do większej grupy związków zwanych ligandami. Te ostatnie tworzą wiązania koordynacyjne z jonami metali. Chelaty są wielofunkcyjnymi ligandami, posiadającymi dwa albo więcej miejsc, w których tworzą wiązanie koordynacyjne z jonami metali. Środek wiążący jest substancją tworzącą rozpuszczalne w wodzie chelatywne kompleksy metalu.

W sposobie według wynalazku korzystnymi środkami wiążącymi są kwas etylenodwuaminoczerooctowy (EDTA) i podobne kwasy aminowielokarboksylowe.

Następujące grupy reprezentują główne chelatywne grupy donorowe: —NH_2 pierwszorzędowa grupa aminowa, =NH drugorzędowa grupa aminowa, =N trzeciorzędowa grupa aminowa, =C=NOH grupa oksymu, =C=NH grupa iminowa, =C=NR_3 podstawiona grupa iminowa, —S— grupa tioeterowa, =C=O grupa ketonowa, =C=S grupa tioketonowa, —O^- grupa hydroksylowa, —S^- grupa tioalkoholowa, —COO^- grupa karboksylanowa, grupa o wzorze 10, czyli fosfonianowa i grupa o wzorze 11, czyli sulfonianowa.

Podane powyżej chelatywne grupy donorowe mogą być połączone na różne sposoby dając dużą różnorodność środków chelatujących. Szerokie klasyfikacje takich środków chelatujących obejmują następujące: alifatyczne kwasy karboksylowe, takie jak kwas szczawiowy; aromatyczne kwasy karboksylowe, takie jak kwas 5-sulfosalicylowy; aminy alifatyczne, takie jak trójaminotrójetyloamina; aminy aromatyczne, takie jak o-fenantrolina; proste aminokwasy, takie jak glicyna; alifatyczne hydroksykwas, takie jak kwas winowy; aromatyczne hydroksykwas, takie jak kwas 5-sulfosalicylowy; hydroksyaldehydy, takie jak aldehyd salicylowy; beta-dwuketonowy, takie jak acetyloaceton; związki fenolowe, takie jak kwas pirokatecholodwusulfonowy; kondensowane fosforany, takie jak pirofosforan sodu, trójpolifosforan sodu, czteropolifosforan sodu i polifosforan sodu; i kwasy aminowielokarboksylowe, takie jak kwas etylenodwuaminoczerooctowy.

Usuwanie żelaza z roztworu rodu można również przeprowadzić przez przepuszczanie ciekłego roztworu okso przez membranę jonowymienną, którą stanowi warstwa siarki o dużych oczkach albo przez wytrącanie żelaza z roztworu katalizatora odprowadzanego bocznym strumieniem przy użyciu siarczków.

Na załączonych rysunkach fig. 1 przedstawia wykres ilustrujący wpływ żelaza jonowego i niejonowego na trymeryzację aldehydu masłowego, fig. 2 przedstawia powstawanie produktów kondensacji aldehydu jako funkcję stężenia żelaza rozpuszczonego w roztworze katalizatora, a fig. 3 przedstawia schemat przepływowy przykładowej realizacji sposobu według wynalazku, w którym usuwanie produktu przeprowadza się stosując obieg strumienia gazu.

Sposób hydroformylowania według wynalazku przewiduje stosowanie alfa olefin o 2—20 atomach węgla, korzystnie o 2—10 atomach węgla. Olefiny te charakteryzują się końcowym wiązaniem etylenowym między atomami węgla, które to wiązanie może stanowić grupa winylenowa, czyli $\text{CH}_2=\text{C}<$ lub winylowa, czyli $\text{CH}_2=\text{CH—}$. Olefiny mogą być związkami o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym i mogą zawierać grupy albo podstawniki, które w istotnym stopniu nie zakłócają przebiegu procesu.

Przykładowymi alfa-olefinami są etylen, propylen,

buten-1, izobutylen, 2-metylobuten-1, penten-1, heksen-1, hepten-1, okten-1, dedecen-1, oktadecen-1 itp.

Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 50—130 °C, przy czym zaleca się stosowanie temperatury w zakresie 60—120 °C, natomiast zwykle wygodnie jest prowadzić reakcję w temperaturze 90—115 °C.

Z dobrymi wynikami stosuje się ciśnienie całkowite poniżej około 28 ata i tak niskie jak ciśnienie 1 atmosfery, a nawet niższe. Całkowite ciśnienie niższe od 24,5 ata jest korzystne. Na ogół odpowiednie cząstkowe ciśnienie przypadające na wodór wynosi 25—95% i więcej w odniesieniu do całkowitego ciśnienia gazu ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Zwykle korzystne jest stosowanie całkowitego ciśnienia gazu, w którym cząstkowe ciśnienie przypadające na wodór jest większe od cząstkowego ciśnienia przypadającego na tlenek węgla, np. wtedy gdy stosunek wodoru do tlenku węgla zawiera się pomiędzy 3:2 i 20:1.

Ciśnienie cząstkowe alfa — olefiny w strefie reakcji może stanowić do około 35% całkowitego ciśnienia, korzystnie może zawierać się w zakresie 10—20% ciśnienia całkowitego.

W korzystnej realizacji procesu cząstkowe ciśnienie nie przekracza zwykle około 3,5 ata, a najkorzystniej nie przekracza około 2,45 ata. Korzystne ciśnienie cząstkowe wodoru powinno być niższe od około 14 ata.

Jako katalizator można stosować dowolny katalizator nietlotny, skuteczny w reakcji hydroformylowania alfa — olefin, przy czym z punktu widzenia znanych zalet, podanych w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3527809 wybrać należy katalizatory oparte na rodzie, o zmodyfikowanej budowie.

Jeżeli stosuje się olefinę o 3 lub większej liczbie atomów węgla jako związek wyjściowy, to korzystne jest wybranie katalizatora, który zapewnia uzyskanie wysokiego stosunku izomerów n/izo w wytworzonej mieszaninie aldehydowej.

Ogólnie biorąc grupa katalizatorów rodowych podanych w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3527809 może być stosowana w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku.

Korzystnym katalizatorem procesu według wynalazku jest katalizator rodowy w postaci kompleksu z tlenkiem węgla i ligandem trójarylofosfinowym. Najbardziej odpowiedni jest katalizator nie zawierający chlorowca, takiego jak chlor, i zawierający wodór, tlenek węgla i trójarylofosfinę skompleksowane metalicznym rodem, który stanowi katalizator rozpuszczalny w omawianej poprzednio cieczy, trwały w warunkach reakcji.

Przykładowymi trójarylofosfinowymi ligandami są trójfenylofosfina, trójnaftylofosfina, trójtoliłofosfina, trój(p-bifenilo)fosfina, trój(p-metoksyfenylo)fosfina, trój(m-chlorofenylo)fosfina, p-N,N-dwumetyloaminofenylo-dwufenylofosfina itp.

Rod wprowadza się korzystnie do cieczy w postaci przygotowanego wstępnie katalizatora, np. trwałego, krystalicznego ciała stałego, trój(trójfenylofosfino) — wodorokarbonylorodu $\text{RhH(CO) [P(C}_6\text{H}_5)_3]_3$. Rod można wprowadzić do cieczy w formie prekursora, który przekształca się w katalizator in situ. Przykładami takich postaci prekursorowych są trójfenylofosfinoacetyloacetonianokarbonylorod, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ i acetyloacetonian dwukarbonylorodu. Oba związki katalityczne, które stanowią składnik aktywny w środowisku reakcji i sposób ich wytwarzania znane są z artykułu Browna i in. w Journal of the Chemical Society, 1970, str. 2753—2764.

Ostateczny zakres stężenia rodu w cieczy może zawierać

się w zakresie 25—1200 ppm rodu w przeliczeniu na wolny metal, a trójarylofosfina występuje w cieczy w ilości zawartej w zakresie 0,5—30% wagowych w przeliczeniu na cały ciężar mieszaniny reakcyjnej, i w ilości wystarczającej na to, aby na 1 mol rodu przypadało co najmniej 10 moli wolnej trójarylofosfiny.

Proces prowadzi się korzystnie sposobem według wynalazku stosując w strefie reakcji ciecz, która zawiera jeden z wymienionych poprzednio kompleksowych katalizatorów rodowych, a jako rozpuszczalnik dla nich, wyżej wrzące, ciekłe produkty kondensacji aldehydu, które opisano poprzednio, bogate w związki hydroksylowe.

Stosowane tu określenie „wyżej wrzące, ciekłe produkty kondensacji aldehydu” oznacza mieszaninę kompleksową wysoko wrzących, ciekłych produktów otrzymywanych w reakcjach kondensacji alkanoli o 3—21 atomach węgla, wytworzonych w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, który zilustrowano schematami na rysunkach, stosując aldehyd n-masłowy jako model. Te produkty kondensacji można przygotować przed reakcją albo otrzymać in situ w procesie okso. Kompleksy rodu rozpuszczalne są w tych stosunkowo wysoko wrzących, ciekłych produktach kondensacji aldehydu i wykazują przy tym długą żywotność katalityczną, przekraczającą okresy ciągłego procesu hydroformylowania.

Początkowo reakcję hydroformylowania można prowadzić bez udziału lub w obecności małych ilości wyżej wrzących, ciekłych produktów kondensacji aldehydu jako rozpuszczalnika kompleksu rodu, bądź też reakcję można prowadzić z do około 70% wagowymi, a nawet z tak dużą ilością jak 90% wagowych i więcej, w przeliczeniu na ciężar cieczy, tych produktów kondensacji. Mała ilość wyżej wrzących, ciekłych produktów kondensacji aldehydu może wynosić zaledwie 5% wagowych, a korzystnie powinna być większa niż 15% wagowych w przeliczeniu na ciężar cieczy.

Produkty kondensacji aldehydów są produktami kondensacji aldolowej różniącymi się ciężarem cząsteczkowym w zakresie od struktur dimeru do struktur tetrameru i większych w stosunku do ciężaru cząsteczkowego. W celu zilustrowania rodzaju produktów kondensacji, które można otrzymać w procesie kondensacji aldolowej aldehydu masłowego przytoczono następujące omówienie.

W reakcji hydroformylowania, na przykład propylenu możliwe są dwa produkty, a mianowicie normalny aldehyd masłowy i aldehyd izomasłowy. Ponieważ normalny aldehyd masłowy jest bardziej poszukiwanym artykułem handlowym, pożądane jest uzyskiwanie wysokiego stosunku aldehydów normalnego do izo. Jednak produkty aldehydowe są same w sobie związkami reaktywnymi, a zatem ulegają powoli reakcjom kondensacji, nawet pod nieobecność katalizatorów i w stosunkowo niskich temperaturach, tworząc wysoko wrzące, ciekłe produkty kondensacji. Dlatego też produkt aldehydowy bierze udział w różnych reakcjach przedstawionych na schematach 1, 2 i 3 w odniesieniu do aldehydu n-masłowego, który stanowi ilustrację procesów tego typu. Ponadto aldol o wzorze 1 może ulec kondensacji do tetrameru o wzorze 7 według schematu 2.

Na schematach 1 i 2 przedstawione są następujące związki: aldol o wzorze 1, podstawiona akroleina o wzorze 2, trymer o wzorze 3, trymer o wzorze 4, dimer o wzorze 5, tetramer o wzorze 6 i tetramer o wzorze 7. Aldol o wzorze 1 tworzy się w wyniku kondensacji aldolowej; trymer o wzorze 3 i tetramer o wzorze 7 powstają w reakcjach Tiszczewki; trymer o wzorze 4 powstaje w wyniku reakcji transestryfi-

kacji; dimer o wzorze 5 i tetramer o wzorze 6 powstają w reakcji dysmutacji, czyli dysproporcjonowania.

Głównymi produktami kondensacji są trymer o wzorze 3, trymer o wzorze 4 i tetramer o wzorze 7, natomiast inne produkty tworzą się w mniejszej ilości. Dlatego też, te produkty kondensacji zawierają znaczne ilości związków hydroksylowych, czego dowodem są na przykład tryмеры o wzorach 3 i 4 oraz tetramer o wzorze 7.

Podobne produkty kondensacji powstają na drodze samokondensacji aldehydu izomasłowego, przy czym otrzymuje się dalszy szereg związków przez kondensację jednej cząsteczki normalnego aldehydu masłowego z jedną cząsteczką aldehydu izomasłowego. Ponieważ cząsteczka normalnego aldehydu masłowego może ulegać aldolizacji w reakcji z cząsteczką aldehydu izomasłowego dwiema różnymi drogami, tworząc dwa różne aldole o wzorach odpowiednio 8 i 9, to w wyniku reakcji kondensacji mieszaniny aldehydu masłowego normalnego i izo otrzymuje się łącznie cztery możliwe produkty aldolowe. Reakcje, w których tworzą się aldole o wzorach 8 i 9 przedstawia schemat 3.

Aldol o wzorze 1 może ulegać dalszej kondensacji z aldehydem izomasłowym tworząc trymer izomeryczny w stosunku do trymeru o wzorze 3 i aldole o wzorach 8 i 9, a odpowiedni aldol, który tworzy się w wyniku samokondensacji dwóch cząsteczek aldehydu izomasłowego może ulegać dalszym reakcjom albo z normalnym aldehydem masłowym albo z aldehydem izomasłowym tworząc odpowiednie izomeryczne tryмеры. Tryмеры te mogą reagować dalej analogicznie jak trymer o wzorze 3. W ten sposób tworzy się kompleksowa mieszanina produktów kondensacji.

Jest bardzo pożądane utrzymanie w czasie reakcji stężenia podstawionej akroleiny o wzorze 2 i jej izomerów na niskim poziomie, np. poniżej około 5% wagowych. Podstawiona akroleina o wzorze 2, zwłaszcza 2-etylo-3-propyloakroleina (EPA) powstaje in situ wraz z innymi produktami kondensacji, a jak stwierdzono działa hamująco na aktywność katalizatora. Ostateczny skutek obecności EPA lub podobnych produktów polega na zmniejszaniu szybkości hydroformylowania do tego stopnia, że żaden proces, w którym EPA występuje w ilościach większych niż około 5% wagowych, a nawet większych niż około 1% wagowy w odniesieniu do ciężaru cieczy, nie może być prowadzony opłacalnie. Jednakże, jeżeli jako alfa — olefinę stosuje się etylen, to nie stwierdza się ażebry pochodne akroleiny tego typu działały przeciw katalizowanej reakcji, a zatem tworzenie się ich w środowisku reakcyjnym nie wywiera ujemnego wpływu na proces.

Jest wiarygodne, że przekształcenie aldehydów w ich odpowiednie dimery i tryмеры katalizuje w pierwszym rzędzie sól żelaza znajdująca się w roztworze okso zawierającym rod oraz, w znacznie mniejszym stopniu, niejonowe kompleksy żelaza o wartościowości zero, takie jak pięciokarbonyl żelaza. Początkowo, pięciokarbonyl żelaza tworzy się podczas kontaktowania tlenku węgla zawartego w gazie syntezowym z powierzchnią zawierającą żelazo.

W warunkach odległych od stanu równowagi zawartość pięciokarbonylu żelaza w strumieniu gazu zależy od stanu powierzchni metalowej, czasu kontaktowania, temperatury i ciśnienia cząstkowego gazu. Pięciokarbonyl żelaza reaguje z ligandem stosowanym do spowalniania reakcji okso, w której tworzy się kompleks, na przykład karbonyl zero wartościowego metalu podstawionym ligandem, o małej lotności, który powstaje w roztworze katalizatora,

gdzie może wchodzić w dalszą reakcję. Ślady tlenu przekształcają taki kompleks w żelazo dwu- lub trójwartościowe.

Na fig. 1 na rysunkach przedstawiono wpływ związków żelaza na trymeryzację aldehydu masłowego. Stężenie trymeru zaznaczone jest na rzędnej i określone jako funkcja czasu dla próbek roztworu katalizatora okso zawierającego 500 ppm rodu w połączeniu z jonowym żelazem (kaprylan żelaza w ilości 300 ppm Fe) — wartości oznaczono kółkami i z niejonowym kompleksem żelaza (pięciokarbonyl żelaza w ilości 300 ppm Fe — wartości zaznaczono kwadratami). Zbadano również próbkę kontrolną, oznaczoną na wykresie trójkątami, nie zawierającą ani żelaza ani rodu. Warunki badania były następujące: temperatura 130°C, a ciśnienie cząstkowe każdego z gazów: tlenku węgla i wodoru wynosiło 7 ata. Próbką zawierającą pięciokarbonyl żelaza ulegała praktycznie takiej samej reakcji jak próbka kontrolna. Było widoczne, że obecność jonowego żelaza w roztworze okso zawierającym rod ma znaczny wpływ na trymeryzację aldehydu masłowego.

Przy obecnej praktyce wskazane jest występowanie w roztworze katalizatora trymeru w określonym stężeniu. W celu rozpoczęcia procesu sposobem według wynalazku przewiduje się dodanie soli żelaza w celu katalizowania kondensacji aldehydu tak, ażeby jak najszybciej warunki procesu doprowadzić do stanu ustabilizowanego. Następnie sole żelaza usuwa się z roztworu, aby utrzymać zawartość produktów kondensacji aldehydu na wymaganym poziomie..

Usuwanie żelaza z katalitycznego roztworu okso przeprowadza się korzystnie przy użyciu rozpuszczalnych w wodzie środków chelatujących, tworzących rozpuszczalny w wodzie kompleks żelaza. Roztwór katalityczny kontaktuje się ze środkiem chelatującym okresowo lub za pomocą ciągłego strumienia bocznego wypływającego z reaktora. W celu poprawienia oddzielania się warstwy organicznej i wodnej do fazy organicznej można wprowadzić dodatkowy składnik organiczny, taki jak cykloheksan lub produkt aldehydowy.

Stężenie środka wiążącego we frakcji wodnej stosowanej do ekstrakcji nie ma decydującego znaczenia. W celu całkowitego skompleksowania stosuje się 1 lub więcej moli środka wiążącego na 1 mol żelaza. Jeżeli użyje się środek wiążący w niższym stosunku, to tylko część żelaza zostanie usunięta.

Wartość pH roztworu wodnego może zmieniać się w szerokim zakresie nie wpływając przy tym ujemnie na ekstrakcję żelaza. Ponieważ duża kwasowość lub zasadowość przyspiesza kondensację aldehydów, w pewnych okolicznościach może być korzystne utrzymywanie wartości pH w zakresie 3,5—10.

Sole sodowe kwasu etylenodwuaminoczerooctowego (EDTA) i odpowiadające im kwasy aminowielokarboksylowe, takie jak nitylotrójactan dwusodowy są przykładem najbardziej użytecznych środków wiążących znajdujących zastosowanie w sposobie według wynalazku.

Inne ligandy, które opisano w literaturze jako przydatne do tworzenia kompleksów zarówno z żelazem dwu jak i trójwartościowym (Bjerrum i in., „Stability Constants of Metal-Iron Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances”, London, the Chemical Society, 1967; Martell i Calbin, „Chemistry of the Metal Chelate Compounds”, New York, Prentice-Hall Inc., 1952, załącznik I) i użyteczne w sposobie według wynalazku to: kwas szczawowy, kwas malonowy, cysten (kwas 2-amino-β-merkaptopropionowy), kwas winowy, acetyloaceton, kwas cytrynowy, kwas glukonowy, kwas nitylotrójactowy, kwas

N-2-hydroksyetyloiminodwuoctowy, kwas etylenodwuamino N,N-dwuat-2' hydrokrypydydno (3':4'-2:3) pirazyzyna, 8-hydroksychinolina, 8-hydroksylo-1,7-naftyrydyna, kwas etylenodwuamino-N,N'-dwupropionowy, 8-hydroksychinolina, kwas 8-hydroksychinolino-5-sulfonowy, kwas 2-hydroksy-cykloheksyloiminodwuoctowy, 2,6-dwu (2-pirydylo)pirydyna, etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczeroamina, β, β, β'-trójaminotrójamina, bipirydył, 1,10-fenantrolina, 5-chloro-1,10-fenantrolina, 5-nitro-1,10-fenantrolina, 5-metylo-1,10-fenantrolina, 5-fenylo-1,10-fenantrolina, alanina, asparagina, glicyna, metionina, fenylalanina, seryna, tryptofan, walina, kwas etylenodwuaminoczerooctowy, kwas salicylowy, kwas 5-sulfosalicylowy, aldehyd salicylowy, benzoilaceton, benzoilotrójfluoroaceton, dwubenzoilometan, 2-furoilbenzoilometan, 3,6-dwusulfo-1,8-dwuhydroksynaftalen (kwas chromotropowy), 3,5-dwusulfofipirokatechal, 1,2-dwuaminocykloheksan, kwas N,N,N'-czterooctowy, versen-Fe (nazwa handlowa), kwas metyloaminodwuoctowy, kwas dwuetylenotrójaminiopięciooctowy, kwas etyleno-glikolo-bis-(β-aminoetyloeter)-N,N'-czterooctowy, kwas etylenoeterodwuaminoczerooctowy, kwas N-hydroksyetylenodwuaminotrójoctowy, kwas 1-metyloetylenodwuaminoczerooctowy lub (kwas 1,2-propylenodwuaminoczerooctowy), N,N-dwu-hydroksyetyloglicyna, kwas etylenodwuamino-N,N,N',N-czteropropionowy.

Dla wielu z wymienionych ligandów, które podano w formie protonowanej, korzystną z punktu widzenia sposobu według wynalazku postacią są sole z metalami alkalicznymi.

Fig. 2 na rysunku przedstawia szybkość tworzenia się produktów kondensacji aldehydu w katalizowanym rodom procesie hydroformylowania, którą zaznaczono na osi rzędnych jako funkcję stężenia soli żelaza w roztworze zawierającym katalizator. Ścisłej, wykres obejmuje wartości uzyskane w pracującej instalacji okso, z której co pewien czas pobierano próbki roztworu katalizatora i żelazo ekstrahowano z nich nadmiarem soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczerooctowego (EDTA) w 0,5% w stosunku wagowym roztworze wodnym. Stężenie żelaza w fazie organicznej roztworu oznaczono przed i po etapie ekstrakcji, a różnicę określono jako „żelazo ługowalne EDTA”. Jak widać z wykresu szybkość tworzenia się produktów kondensacji zmienia się liniowo z ilością ługowalnego żelaza w roztworze katalizatora.

Sposób według wynalazku zilustrowany jest dalej na fig. 3 na rysunku, który przedstawia schemat przepływowego urządzenia zaprojektowanego do prowadzenia w nim procesu zgodnie ze sposobem według wynalazku.

Na fig. 3 reaktor 1 ze stali nierdzewnej zaopatrzony jest w jeden lub kilka napędzonych wirników tarczowych 6, wyposażonych w specjalnie osadzone łopatki, które obraca wał 7 połączony z silnikiem nie pokazanym na schemacie. Poniżej wirnika 6 znajduje się kolisty zasilacz rurowy 5, doprowadzający alfa-olefinę, gaz syntezowy i gaz obiegowy. Zasilacz 5 posiada wiele otworów o odpowiednich wymiarach, zapewniających właściwy dopływ gazu do środowiska ciekłego w pobliżu wirnika 6, który utrzymuje odpowiednią ilość reagentów w cieczy. Reaktor 1 zaopatrzony jest w płaszcz parowy nie pokazany na schemacie, który pozwala na ogrzanie zawartości naczynia do temperatury reakcji na początku procesu oraz wewnętrzną węzownicę chłodzącą, której również nie pokazano na schemacie.

Produkt gazowy odpływający z reaktora 1 usuwa się przewodem 10 i kieruje się do rozdzielacza 11, w którym

przechodzi on przez wkładkę do usuwania mgły 11a, służącą do zawracania części aldehydu i produktu kondensacji i zapobiegania możliwości porywania katalizatora. Odpływ z reaktora przechodzi przewodem 13 do skraplacza 14, a następnie przewodem 15 do łapacza kropeł 16, w którym wykondensowuje się z gazów odlotowych aldehyd i ewentualnie produkty uboczne. Skroplony aldehyd i produkty uboczne usuwa się z łapacza kropeł 16 przewodem 17. Gazy przepływają przewodem 15 do rozdzielacza 19 zawierającego wkładkę do usuwania mgieł i zawracane są 10 przewodem 20. Gazy obiegowe usuwa się przewodami 21 do przewodu 8, z którego przez przewód 22 przesyłane są do kontroli zawartości nasyconego węglowodoru. Pozostała, większa część gazów może być zawracana przewodem 8 do przewodu 4, do którego doprowadza się uzupełniającą mieszaninę zasilającą przewodami 2 i 3. Po zmieszaniu wszystkie reagenty doprowadza się do reaktora 1. Obieg gazów utrzymuje sprężarka 26.

Sole żelaza można dogodnie usuwać z roztworu katalizatora w reaktorze 1 metodą okresową przez wprowadzanie 20 co pewien czas do reaktora przewodem 30 środka wiążącego. Po odpowiednim wymieszaniu roztworu katalizatora wirnikiem 6 pozwala się na rozdzielenie się roztworu zawierającego katalizator na warstwę wodną zawierającą 25 żelazo i warstwę organiczną, po czym dolną warstwę wodną usuwa się przewodem 31.

Alternatywnie, roztwór katalizatora można poddawać działaniu środka wiążącego poza reaktorem 1, w bocznym nie pokazanym na rysunku naczyniu, w celu usunięcia soli żelaza z roztworu katalizatora. A więc, na przykład 30 żelazo można usuwać z roztworu na drodze wymiany jonowej z wymienną wielowarstwową membraną sitową. Podobnie, żelazo można wytrącać z roztworu siarczkami, a pozostały roztwór przesyłać następnie do reaktora 1. Jednak 35 należy podkreślić, że stosowanie środków strącających

może działać szkodliwie na katalizator rodowy, co powoduje, że przed jego użyciem do reakcji trzeba go poddać dalszej obróbce lub oczyszczeniu. Świeży roztwór katalizatora dodaje się do reaktora 1 przewodem 9. Pojedynczy reaktor 1 można oczywiście zastąpić szeregiem reaktorów pracujących równolegle.

Surowy aldehyd odprowadzany przewodem 17 obrabia się przez zwykłą destylację w celu oddzielania różnych aldehydów i produktów kondensacji. Część surowego produktu można zawracać do reaktora 1 przewodem 23 i doprowadzać jak pokazano linią przerywaną 25 do miejsca nad wirnikiem 6, w celu zachowania w razie potrzeby objętości cieczy w reaktorze 1 na odpowiednim poziomie.

Przykład I. Różne środki wiążące i chelatujące badano stosując roztwór podstawowy zawierający 300 ppm żelaza w postaci naftenianu żelaza w teksynolu (Texanol) jako rozpuszczalniku. Taką samą ilość wagową cykloheksanonu dodawano w celu poprawienia rozdziału fazy wodnej i organicznej. 25-cio gramowe porcje roztworu podstawowego poddawano kolejno ekstrakcji 12-to gramowymi porcjami 0,1% w stosunku wagowym roztworów wodnych środków wiążących. Próbkę ogrzewano do temperatury 50°C aby ułatwić oddzielanie się faz.

W tablicy podano ilość: żelaza obecnego początkowo w warstwie organicznej (A), żelaza usuniętego w pierwszej ekstrakcji wodnej (B), żelaza pozostałego w warstwie organicznej po pierwszej ekstrakcji (A—B) i ilość żelaza usuniętego podczas drugiej ekstrakcji (C). Ilość żelaza, która ulega ekstrakcji w każdym z tych procesów jest w przybliżeniu stała. W tablicy podano również ilość rodu.

W układzie występują często niekorzystne bilanse materiałowe rodu jeżeli trudności związane z tworzeniem się emulsji odgrywają większą rolę. W ostatniej kolumnie tablicy podano również wartość pH każdego roztworu wodnego.

Tablica
Środki wiążące żelazo

Zawartość żelaza w roztworze początkowym i po ekstrakcji					Fracja usuwanego żelaza		Bilans rodu		
	Początkowa mg	Usunięte w pierwszej ekstrakcji mg	Pozostała po pierwszej ekstrakcji mg	Usunięta w drugiej ekstrakcji mg	Pierwsza ekstrakcja %	Druga ekstrakcja %	Pozostały w warstwie orga- nicznej %	Woda emul- sja %	Wartość pH roztworu do ekstrak- cji
	(A)	(B)	(A—B)	(C)	(B/A × 100)	(C/A—B × 100)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Woda	3,60	0	3,60	0,07	0	1,9	43	7	7
EDTA (1)	3,80	2,79	1,01	0,55	73,4	54,5	95	0	4,7
Kwas szczawiowy	3,65	1,91	1,74	1,14	52,1	65,5	93	0	1,6
Kwas winowy	3,80	0,59	3,21	0,69	15,5	21,5	92	0	2,3
Pirofosforan sodu	3,74	1,15	2,59	1,39	30,7	53,7	99	0	10,1
Kwas sulfosa- licylowy	3,73	2,77	0,96	0,39	74,3	40,6	88	0	1,8
Glicyna	3,70	0	3,70	0,14	0	3,8	44	4	6,6
Dwuetyleno- trójamina	3,66		2,58	0,56	29,5	21,7	65	1	11,2
Nitrylotrój- octan dwuso- dowy	3,66	2,90	0,76	0,64	79,2	84,2	82	0	3,4

Przykład II. Szybkość powstawania produktów kondensacji aldehydu w pracującej instalacji okso do katalizowania rodem wytwarzania aldehydu propionowego wynosiła 12.247,2 kg/dzień. Stężenie żelaza w roztworze katalizatora wynosiło 366 ppm. Żelazo ekstrahowano z roztworu katalizatora przez dodanie wodnego roztworu soli dwusodowej EDTA (29,5 kg w 5677,5 litrach wody) do reaktora zawierającego 13.247,5 litrów roztworu katalizatora. Mieszaninę tę mieszano 3—4 godzin w temperaturze 70°C, po czym otrzymano trwałą emulsję. Zawartość reaktora wypuszczono następnie do zbiornika, w którym dodano do niego 1892,5 litrów aldehydu propionowego i ogrzano mieszaninę do temperatury 50°C w celu ułatwienia oddzielania się warstw organicznej i wodnej. Dolną warstwę wodną odpuszczono, a pozostały roztwór organiczny zawrócono do reaktora. Zawartość żelaza w warstwie organicznej została obniżona do 80 ppm. Szybkość tworzenia się produktów kondensacji aldehydu spadła do 907,2 kg/dzień.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania produktów aldehydowych podczas katalizowanego rodem hydroformylowania alfa-olefin zawierających 2—20 atomów węgla, polegający na przygotowaniu cieczy, którą stanowi jednorodna mieszanina olefiny, produktów aldehydowych i produktów kondensacji aldehydu o wyższej temperaturze wrzenia, rozpuszczalny katalizator, rodowy w postaci kompleksu z tlenkiem węgla i trójarylofosfiną, przy czym w cieczy co najmniej 10 moli trójarylo-

fosfiny przypada na 1 mol metalicznego rod, a także zanieczyszczeń solami żelaza, które ułatwiają powstawanie produktów kondensacji, wprowadzeniu do cieczy gazowego strumienia zawierającego wodór i tlenek węgla, utrzymywaniu cieczy w temperaturze 50—130°C, pod ciśnieniem całkowitym na poziomie niższym niż 28 ata, **znamienny tym**, że z cieczy wymienione sole żelaza usuwa się przez wytwarzanie kompleksu z roztworem wodnym środka wiążącego i oddziela otrzymany kompleksowy związek żelaza w wydzielonej fazie wodnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy wprowadza się gazowy strumień obiegowy zawierający wodór-alfa-olefinę i tlenek węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako trójarylofosfinę wchodzącą w skład cieczy stosuje się trójfenylofosfinę.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alfa-olefinę stosuje się propylen.

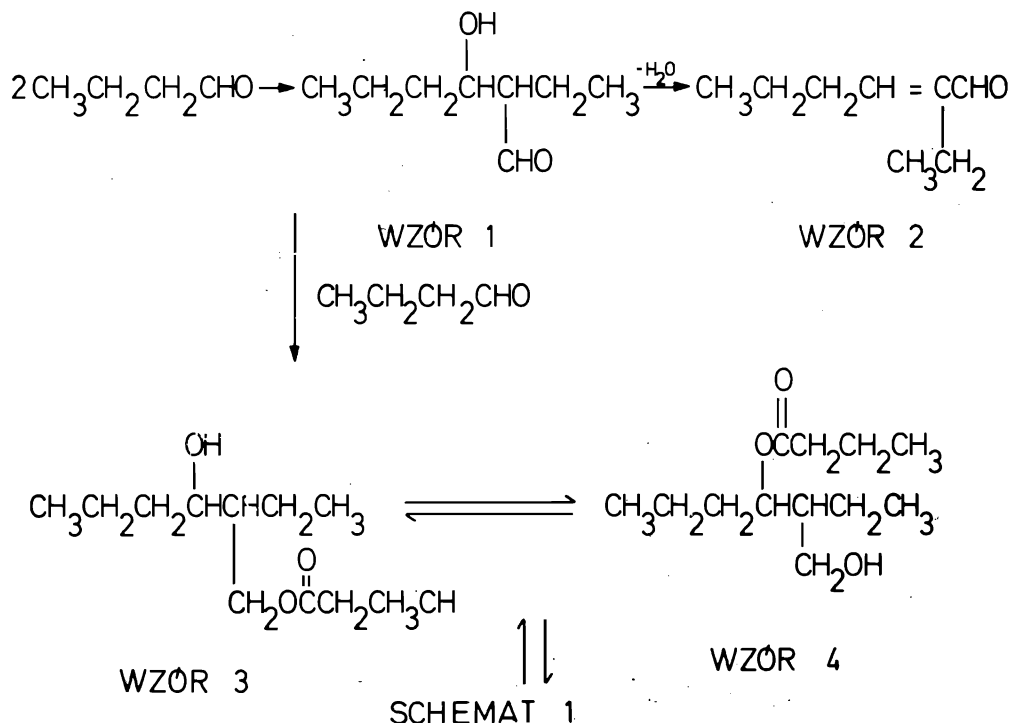
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alfa-olefinę stosuje się etylen.

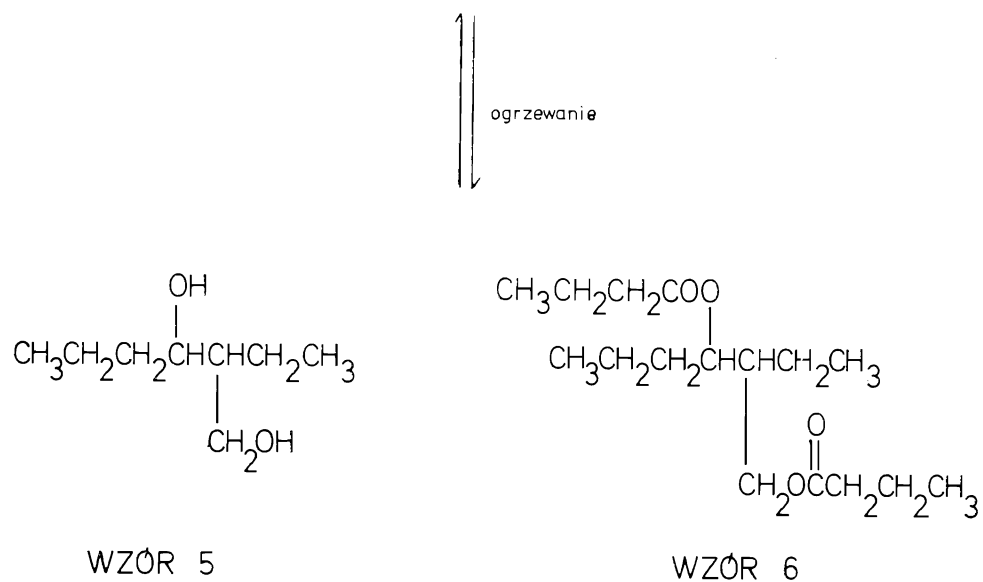
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się kwas aminowielokarboksylowy.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się kwas etylenodwuaminoczwartooctowy lub jego sól sodową.

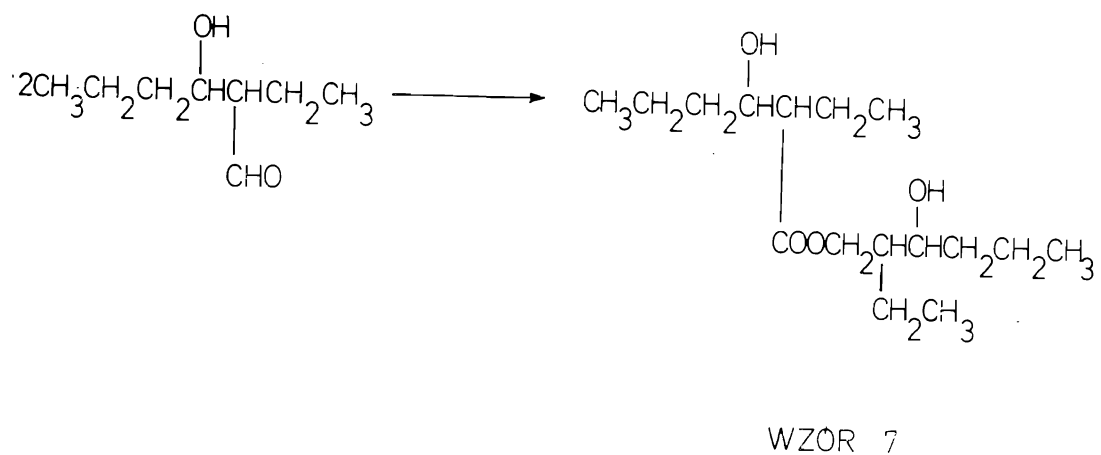
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się skondensowany fosforan.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako środek wiążący stosuje się pirofosforan sodu.

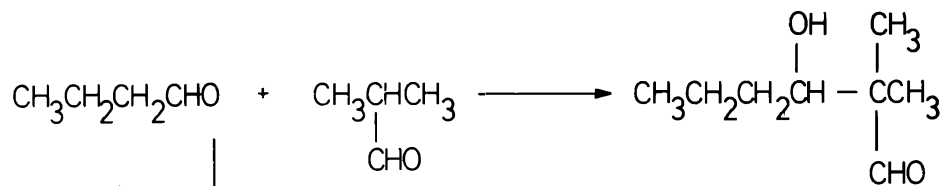




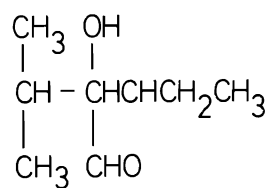
cd. SCHEMAT 1



SCHEMAT 2

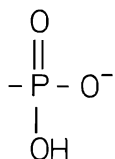


WZÓR 8

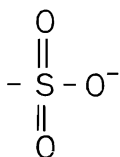


WZÓR 9

SCHEMAT 3



WZÓR 10



WZÓR 11

FIG. 1

