

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 921149 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 921149

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J 31/40
C07C 45/49

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 17.03.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 17.03.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 19.09.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

18.03.1991 US 670874

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Union Carbide Chemical & Plastics, 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bryant, David Robert, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Babin, James Edward, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •Nicholson, James Clair, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •Weintritt, Jr., Donald John, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Hydroformylointikatalyyttien uudelleenaktivointi
Reaktivering av hydroformyleringskatalysatorer

Hydroformylointikatalyyttien uudelleenaktivointi

Reaktivering av hydroformyleringskatalysatorer

Oheisen keksinnön kohteena on menetelmä liukoiseen muotoon saatettujen, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvien hydroformylointikatalyyttien katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi sen jälkeen, kun nämä katalyytit ovat deaktivoituneet osittain halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena.

Menetelmät aldehydituotteiden muodostamiseksi olefiiniyhdisteen, hiilimonoksidin ja vedyn välisellä hydroformylointireaktiolla rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvien hydroformylointikatalyyttien läsnäollessa ovat alalla hyvin tunnettuja. Erityisen mielenkiintoisia ovat ne hydroformylointireaktiot, joiden avulla aldehydejä voidaan tuottaa pienissä paineissa, ja joita on kuvattu esimerkiksi patenttijulkaisuissa US 3 527 809; US 4 148 830 ja 4 247 486. Rodiummetallin arvokkuudesta johtuen katalyytin käyttöikä ja mahdollisuus aktivoida uudestaan osittain deaktivoituneita katalyyttejä on olennaisen tärkeitä kaupallisen hydroformyloinnin menestymiselle.

Kokemus on osoittanut, että ulkopuoliset katalyyttimyrkyt kuten halogenidi- ja karboksyylihappoyhdisteet deaktivoivat rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvia hydroformylointikatalyyttejä. Tällaista katalyytin aktiivisuuden menetystä ei tule sekoittaa sisäiseen (luontaiseen) deaktivoitumiseen, eli katalyyttisen aktiivisuuden menetykseen, jota esiintyy väistämättä ajan kuluessa jatkuvan pitkäaikaisen hydroformyloinnin aikana myös ulkopuolisten myrkyjen puuttuessa. Tällaisen sisäisen deaktivoitumisen oletetaan johtuvan inaktiivisten rodiumkompleksikasaantumien muodostumisesta, jota käytettyjen prosessiolosuhteiden vaikutukset jollain tavalla yhdessä aiheuttavat. Esimerkiksi patenttijulkaisussa US 4 861 918 kuvatuilla menetelmillä tällaisen sisäisen deaktivoitumisen kumoamiseksi on todettu olevan vain

hyvin vähäistä vaikutusta, mikäli lainkaan, halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisestä johtuvan katalyytin deaktivoitumisen kumoamiseen. Katalyytin tällaisen ulkoisen myrkyttymisen uskotaan johtuvan inaktiivisten halogenidi-rodium- ja/tai karboksyylihappo-rodium-kompleksien muodostumisesta, jota tällaisten halogenidien ja/tai karboksyylihappojen läsnäolo hydroformylointireaktion väliaineessa aiheuttaa.

Näin ollen tällaisten ulkoisten myrkkyjen läsnäoloa hydroformylointireaktion väliaineessa tulee välttää, mikä ei ole aina kuitenkaan mahdollista. Tällaisia halogenidi- tai karboksyylihappomyrkkyjä saattaa esimerkiksi joutua hydroformylointireaktion väliaineeseen sen seurauksena, että niitä on läsnä epäpuhtauksina jossakin reaktantissa, esimerkiksi olefiinisyötössä. Epätoivottua karboksyylihappoa saattaa olla myös läsnä hydroformyloinnin tai reaktioväliaineen säilyttämisen aikana tapahtuvan aldehydin ja/tai aldehydikondensaation sivutuotteiden hapettumisen seurauksena, tämän hapettumisen johtuessa reaktioväliaineen kontaminoitumisesta ilmalla (siis hapella). Lisäksi tällaisia myrkkyjä saattaa kerääntyä ajan mittaan ja ne voivat lopulta johtaa katalyytin aktiivisuuden pienenemiseen siinä määrin, ettei hydroformylointiprosessin käyttäminen ole enää toivottavaa, jolloin katalyytti on joko aktivoitava uudestaan tai hylättävä ja korvattava uudella katalyytillä. Näin ollen tällaisten ulkopuolisesti myrkyttyneiden rodiumkompleksikatalyyttien uudelleenaktivointi on erittäin tärkeätä tekniikan nykytason mukaisille ratkaisuille.

Patenttijulkaisussa US 3 555 098 ehdotetaan rodiumkatalyytin aktiivisuuden säilyttämistä tai parantamista hydroformylointireaktiossa pesemällä katalyytin sisältävä nestemäinen väliaine kokonaan tai osittain alkalisella vesiliuoksella hydroformyloinnin aikana muodostuneen sivutuotehapon, esimerkiksi karboksyylihapon poistamiseksi. Tällainen menetelmä edellyttää kuitenkin lukuisia muita vesipesuja alkalikäsittelyn jälkeen käytetyn alkalin täydellisen poistamisen takaamiseksi. Tällaisten alkaliyhdisteiden hyvinkin pienet, katalyyttiliuokseen

jäljelle jääneet määrät saattavat katalysoida voimakkaasti aldehydikondensaation sivutuotteiden muodostumista hydroformyloinnin aikana, uudelleen aktivoitua katalyyttiliuosta käytettäessä, ja tämä saattaa olla erittäin haitallista jatkuville hydroformylointiprosesseille.

Näin ollen alalla on olemassa edelleen tarve saada aikaan yksinkertainen menetelmä, jonka avulla halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena deaktivoituneen rodiumkatalyytin aktiivisuus voidaan palauttaa ilman välttämättömyyttä monimutkaista käsittelyä tai prosessitoimenpiteitä ja haitallisia sivureaktioita samalla aiheuttamatta.

Nyt on todettu, että liukoiseen muotoon saatetun, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin, joka on deaktivoitunut osittain halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, aktiivisuutta voidaan parantaa käsittelemällä tätä liukoiseen muotoon saatettua, osittain deaktivoitunutta, rodiumin ja tertiäärisen fosfiinin väliseen kompleksiin perustuvaa katalyyttiä tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksella.

Niinpä oheisen keksinnön tavoitteena on saada aikaan menetelmä tällaisten osittain deaktivoituneiden, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvien hydroformylointikatalyyttien katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi. Keksinnön muut tavoitteet ja edut ovat vaivatta ilmeisiä seuraavan kuvauksen ja liitteinä olevien patenttivaatimusten perusteella.

Täten keksinnön yleinen piirre voidaan kuvata menetelmäksi liukoiseen muotoon saatetun, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin, joka on deaktivoitunut osittain halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi, tämän menetelmän koostuessa olennaisesti vaiheista, joissa:

- (1) liukoiseen muotoon saatetun, osittain deaktivoituneen, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin sisältävään orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen sekoitetaan hydroformyloinnin olosuhteista poikkeavissa olosuhteissa vesiliuosta, joka sisältää noin 1-25 paino-% tertiääristä alkanoliamiinia, tämän tertiäärisen alkanoliamiinin ja halogenidin ja/tai karboksyylihapon välisen vesiliukoisen suolan muodostamiseksi;
- (2) tuloksena olevan seoksen annetaan asettua kahdeksi erilliseksi nestefaasiksi;
- (3) mainitun suolan sisältävä vesifaasi erotetaan orgaanisesta faasista, joka sisältää vaiheista (1) ja (2) peräisin olevan, liukoiseen muotoon saatetun, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin; ja
- (4) vaiheesta (3) saatu, vettä sisältämätön orgaaninen faasi pestään vedellä, minkä jälkeen talteen saadaan liukoiseen muotoon saatettu, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti, jonka katalyyttinen aktiivisuus on suurempi kuin lähtöaineena toimineen osittain deaktivoituneen, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin aktiivisuus.

Kuten edellä on mainittu, liukoiseen muotoon saatettu, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti, joka voidaan aktivoida uudelleen oheisen keksinnön mukaisesti, on sellainen hydroformylointikatalyytti, joka on deaktivoitunut osittain halogenidillä ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena. Näin ollen keksinnön mukaisella menetelmällä saavutettava parantunut katalyyttinen aktiivisuus on seurausta halogenidillä ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisestä johtuvan katalyytin deaktivoitumisen kumoutumisesta, eikä edellä tarkastellusta ilmiöstä eli sisäisestä deaktivoitumisesta johtuvan katalyytin mahdollisen deaktivoitumisen kumoutumisesta. Oheisen keksinnön mukaisella uudelleenaktivointimenetelmällä on vain vähäistä

vaikutusta, mikäli lainkaan, katalyytin tällaisen sisäisen deaktivoitumisen kumoutumiseen.

Esimerkkeinä tällaisista halogenidimyrkyistä voidaan mainita halogeenit, eli kloori, bromi, jodi tai fluori sekä halogenidiyhdisteet, jotka kykenevät muodostamaan komplekseja katalyytissä läsnäolevan rodiumin kanssa katalyyttiä tällä tavalla deaktivoiden. Kaikkein tavallisin halogenidimyrkky on kloori. Karboksyylihappomyrkkijä ovat esimerkiksi karboksyylihappoyhdisteet, esimerkiksi sellaiset yhdisteet, joita voi muodostua hydroformylointireaktion aikana aldehydituotteiden ja/tai korkeammassa lämpötilassa kiehuvien aldehydikondensaation sivutuotteiden epätoivotun hapettumisen seurauksena, ja jotka voivat myös muodostaa komplekseja katalyytin rodiumin kanssa sitä tällä tavalla deaktivoiden. Tällaisten myrkkijien läsnäolo hydroformylointireaktion väliaineessa saattaa johtua reaktanttien kontaminoituneista syöttövirroista, esimerkiksi halogeenia sisältävästä olefiinisyöttöreaktantista ja/tai hapella tai halogeenilla kontaminoituneesta synteesikaasuvirrasta. Keksinnön mukaisen menetelmän kannalta on kuitenkin yhdenmukaista, mistä syystä tällaisia halogenideja ja/tai karboksyylihapoja on läsnä. Keksinnön tavoitteita ajatellen riittävä on se pelkkä tieto, että oheisen keksinnön mukaisesti käsiteltävä, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti on deaktivoitunut osittain halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena. Lisäksi keksinnön mukaisesti käsiteltävän, lähtöaineena käytetyn katalyytin katalyyttisen deaktivoitumisen (tai katalyyttisen aktiivisuuden) aste voidaan selvittää määrittämällä hydroformylointireaktion väliaineessa läsnäolevan halogenidin ja/tai karboksyylihapon määrä ja/tai vertaamalla tällaisten myrkyttyneiden katalyyttien läsnäollessa aldehydituotteeseen johtavan hydroformylointikonversion nopeutta siihen konversionopeuteen, johon päästään samankaltaista hydroformylointikatalyyttiä sisältävällä reaktioväliaineella, josta tällaiset myrkyt kuitenkin puuttuvat. Esimerkiksi arvellaan, että noin yksi miljoonaa kloridia, vapaana kloorina laskien, riittää inaktivoimaan noin kolme miljoonaa rodiumia, vapaana me-

tallina laskien. Niinpä oletetaan, että noin 10 miljoonaaosaa kloridia deaktivoi noin 30 % hydroformylointireaktion väliaineessa, joka sisältää noin 100 miljoonaaosaa rodiumia, läsnäolevan katalyytin aktiivisesta rodiumista.

Keksinnön mukaisesti käsiteltävä, orgaanisen nestemäisen väliaineen sisältämä, liukoiseen muotoon saatettu, osittain deaktivoitunut, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva katalyytti on edullisesti mikä tahansa sellainen katalyyttikompleksi, joka on peräisin vettä olennaisesti sisältämättömästä hydroformylointiprosessista, jolla on tarkoitus valmistaa aldehydejä olefiinisen yhdisteen, hiilimonoksidin ja vedyn välisellä hydroformyloinnilla liukoiseen muotoon saatetun, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti on deaktivoitunut osittain pääasiassa halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena. Erityisemmin, oheisessa keksinnössä käyttökelpoinen, edullinen, liukoiseen muotoon saatettu, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti on katalyytti, joka on deaktivoitunut pääasiassa halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena (eli vähintään yli 50 % tämän katalyytin kokonaisdeaktivoitumisesta johtuu halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisestä), ollen edullisemmin katalyytti, joka on deaktivoitunut vähintään 20-prosenttisesti ja edullisimmin vähintään noin 30-prosenttisesti tällaisen halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena. Luonnollisestikin on selvää, että tällaisten myrkkyjen vaikutuksesta vähäisemmässä määrin deaktivoituneiden katalyyttien uudelleenaktivointi keksinnön mukaisella menetelmällä on myös mahdollista ja varmasti edullista. Nämä edut ovat kuitenkin suhteellisesti vähäisempiä asiaan liittyviä taloudellisia tekijöitä ajatellen, ja tästä syystä tällaisten vähemmän deaktivoituneiden katalyyttien uudelleenaktivointi ei ole niin suositeltavaa kuin keksinnön edullisten piirteiden tapauksessa.

Oheisen keksinnön mukaisesti uudelleenaktivoitava, osittain deaktivoitunut, liukoiseen muotoon saatettu, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva katalyytti voi olla läsnä missä tahansa sopivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa, joka ei vaikuta sopimattoman haitallisesti oheisen keksinnön perustavoitteisiin. Lisäksi, koska keksinnön mukaisessa menetelmässä katalyyttiä sisältävään orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen sekoitetaan tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuos, mitä seuraa orgaanisen ja vesipitoisen nestemäisen kerroksen faasierotus, niin on tärkeätä, että lähtöaineena käytettävä orgaaninen, nestemäinen väliaine on sellaista, että mainittu faasierotus voidaan toteuttaa helposti ja vaivattomasti, ja että orgaanisen ja vesipitoisen nesteen välinen emulsion muodostuminen vältetään. Ollaan todettu, että tällaiseen edulliseen faasierotukseen voidaan päästä ja emulsionmuodostumisvaara voidaan välttää, kun mainittua käsiteltävää, liukoiseen muotoon saatettua, osittain deaktivoitunutta katalyyttiä sisältävä orgaaninen nestemäinen väliaine sisältää myös aldehydiä sopivana pitoisuutena. Esimerkiksi, mikäli orgaanisen faasin ja vesifaasin tiheydet ovat lähes samat, niin tällöin faasien erottumiseen johtava pakotevoima on hyvin pieni. Toisaalta, koska aldehydien tiheys eroaa suhteellisen paljon veden tiheydestä, niin aldehydipitoisuuden suureneminen oheisen keksinnön mukaisessa menetelmässä lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa johtaa orgaanisen nestekerroksen ja vesipitoisen nestekerroksen faasierottumisen helpottumiseen. Niinpä yleisesti keksinnössä lähtöaineena käyttökelpoiset, orgaaniset nestemäiset väliaineet sisältävät edullisesti vähintään noin 30 paino-% aldehydiä ja edullisemmin vähintään noin 45 paino-% aldehydiä. Lisäksi nämä aldehydit vastaavat edullisessa tapauksessa sen vettä olennaisesti sisältämättömän hydroformylointiprosessin aldehydituotetta, josta prosessista keksinnön lähtömateriaaleina toimivat edulliset, orgaaniset, nestemäiset väliaineet ovat peräisin. Täten, kaikkein edullisimmassa tapauksessa keksinnössä käyttökelpoiset orgaaniset, nestemäiset väliaineet voivat käsittää tällaiset hydroformylointireaktion väliaineet kokonaisuudessaan tai niiden minkä tahansa osan ja/tai vastaa-

van hydroformylointiprosessin nestemäiset, katalyytin kierrätykseen käytetyt väliaineet kokonaisuudessaan tai niiden minkä tahansa osan, tämän väliaineen sisältäessä myös keksinnön mukaisella menetelmällä käsiteltävän, osittain deaktivoituneen, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin sekä sopivan määrän aldehydituotetta edellä tarkastellulla tavalla.

Kuten edellä tekniikan nykytason yhteydessä on korostettu, menetelmät aldehydien tuottamiseksi olefiiniyhdisteiden hydroformyloinnilla, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvaa katalyyttiä käyttäen, ovat alalla hyvin tunnettuja. Täten lienee selvää, etteivät erityinen, vettä sisältämätön hydroformylointiprosessi aldehydien tuottamiseksi olefiinisestä yhdisteestä eikä myöskään tämän hydroformylointiprosessin reaktio-olosuhteet tai komponentit, jotka muodostavat oheisen keksinnön lähtömateriaalina toimivan, orgaanisen nestemäisen väliaineen, ole oheisen keksinnön kriittisiä piirteitä.

Yleisesti, edullisissa hydroformylointiprosesseissa olefiiniyhdiste saatetaan reagoimaan hiilimonoksidin ja vedyn kanssa reaktioastiassa hydroformylointireaktion väliaineen läsnäollessa, joka väliaine käsittää aldehydituotteet, liukoiseen muotoon saatetun, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin, vapaata tertiääristä organofosfiiniligandia sekä korkeammassa lämpötilassa kiehuvia, aldehydikondensaation sivutuotteita, jotka edesauttavat myös mainittujen katalyyttien saattamista liukoiseen muotoon. Jatkuviissa hydroformylointireaktioissa aldehydituotetta poistetaan tasaisesti, jolloin rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva katalyytti joko jää reaktorissa olevaan hydroformylointireaktion väliaineeseen, kuten asianlaita on kaasua kierrättävässä toiminnassa [esim. patenttijulkaisu US 4 247 486 sekä R.M. Tudor:in julkaistu paperi, jonka otsikkona on "Oxo Alcohol Plant Debottlenecking Using New Rhodium Technology" (Manchester, Englanti, 22. toukokuuta 1979), julkaisija: Institution of Chemical Engi-

neers, North Western Branch, Symposium Papers, sivut 6.1-6.11, 1979, No. 3], tai se kierrätetään takaisin reaktoriin sen jälkeen, kun osa reaktorin nestemäisestä väliaineesta on poistettu reaktorista ja kun aldehydituote on poistettu väliaineesta, kuten asianlaita on nestemäistä katalyyttiä kierrättävässä toiminnassa (esim. patenttijulkaisu US 4 148 830). Täten ohessa lähtöaineena käyttökelpoinen orgaaninen nestemäinen väliaine voi olla edullisesti peräisin mistä tahansa tällaisesta perinteisestä, olennaisesti vedettömästä hydroformylointiprosessista.

Näin ollen ohessa lähtömateriaalina käyttökelpoinen orgaaninen nestemäinen väliaine sisältää edullisesti vähintään jonkin määrän neljää erilaista pääaineosaa tai -komponenttia, jotka ovat siis rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti, joka on deaktivoitunut osittain pääasiassa halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, vapaa tertiäärinen organofosfiiniligandi, sopiva määrä aldehydiä edellä kuvatulla tavalla sekä korkeammassa lämpötilassa kiehuvia aldehydikondensaation sivutuotteita, näiden aineosien vastatessa edullisesti siinä hydroformylointiprosessissa, josta tämä lähtöaineena toimiva, orgaaninen nestemäinen väliaine saattaa olla peräisin, käytettyjä ja/tai sillä tuotettuja aineita.

Edelleen selvää on luonnollisestikin se, että tässä keksinnössä lähtöaineena toimiva, orgaaninen, nestemäinen väliaine voi myös sisältää pieniä määriä muita aineosia, esimerkiksi aineita, joita on joko käytetty tarkoituksellisesti hydroformylointiprosessissa, tai joita on muodostunut tässä prosessissa in situ. Esimerkkeinä tällaisista, mahdollisesti läsnäolevista aineosista voidaan mainita reagoimatta jäänyt olefiini, lähtömateriaali sekä in situ-muodostuneiden aineiden tyyppiset tuotteet kuten reagoimatta jäänyt, isomeroitunut olefiini, hydrautunut olefiini (esim. vastaavat tyydyttyneet hiilivedyt tai paraffiini-sivutuotteet); sekä in situ-tyyppiset alkyylisubstituoituneet fosfiiniligandisivutuotteet (joita on kuvattu esimerkiksi patenttijulkaisussa US 4 260 828).

Näin ollen oheisen keksinnön tavoitteita ajatellen lienee riittävää ymmärtää, että kaikkia niitä yhdisteitä, joita on läsnä siinä hydroformylointiprosessissa, josta keksinnön lähtöaineena toimiva orgaaninen, nestemäinen väliaine on peräisin, voi olla myös vastaavasti läsnä keksinnössä lähtöaineena käytettävässä orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa.

Täten erityinen, osittain deaktivoitunut, myrkyttynyt, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti, jota on läsnä keksinnön mukaisesti käsiteltävässä, lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa, voi olla mikä tahansa tavallinen, rodiumia sisältävä hydroformylointikatalyytti, joka on deaktivoitunut osittain pääasiassa halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, ja jota on käytetty hydroformylointireaktiossa. Niinpä erityinen, osittain deaktivoitunut, myrkyttynyt, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti sekä sen määrä kyseisessä, keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa, orgaanisessa, nestemäisessä väliaineessa voivat ilmeisestikin vastata sitä erityistä rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvaa hydroformylointikatalyyttia, jota on käytetty kyseisessä hydroformylointireaktiossa, josta keksinnön mukaisesti käsiteltävä, lähtöaineena toimiva, orgaaninen nestemäinen väliaine on peräisin, ja/tai jota on muodostunut tämän reaktion reaktio-olosuhteissa, tai riippua yksinomaan siitä. Sopivia, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvia katalyytteja ja hydroformylointireaktioita ovat esimerkiksi ne, jotka on esitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 527 809; 4 148 830; 4 247 486; 4 283 562; 4 400 548; 4 491 675; 4 593 127; sekä PCT-hakemuksessa, jonka julkaisunumero on WO 80/01690 (julkaistu elokuussa 1980), sekä muut vastaavat, joiden julkaisujen koko sisältö liitetään oheen tällä viittauksella. Käyttökelpoisia ovat luonnollisestikin myös erilaisten katalyyttien sekä organofosfiiniligandien seokset. Lisäksi, kuten mainituissa viitteissä on huomautettu, nämä

hydroformylointiprosessit toteutetaan yleensä edullisesti vapaan tertiäärisen organofosfiiniligandin, eli ligandin, joka ei ole muodostanut kompleksia käytetyn rodiumkompleksikatalyytin kanssa, läsnäollessa. Vaikka yleensä onkin edullista, että tämä vapaa ligandi on sama kuin rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvassa katalyytissa läsnäoleva tertiäärinen organofosfiiniligandi, niin tämä ei ole kuitenkaan välttämätöntä. Näin ollen on selvää, että rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin tapauksessa sekä vapaan tertiäärisen organofosfiiniligandin tapauksessa käyttökelpoisia ovat mitkä tahansa tavanomaiset tertiääriset organofosfiiniligandit, joita on tähänkin saakka käytetty hydroformyloinnissa, ja joita on mainittu esimerkiksi edellä esitetyissä kirjallisuusviitteissä.

Täten esimerkkeinä tertiäärisistä organofosfiineista, joita voidaan käyttää joko vapaana ligandina ja/tai rodiumkompleksikatalyytin ligandina, voidaan mainita esimerkiksi trialkyylifosfiinit, alkyylidiaryylifosfiinit, dialkyyliaryylifosfiinit, disykloalkyyliaryylifosfiinit, sykloalkyyliaryylifosfiinit, triaralkyylifosfiinit, trisykloalkyylifosfiinit ja triaryylifosfiinit, alkyyli- ja/tai aryylibifosfiinit sekä bisfosfiini-mono-oksidit ja muut vastaavat. Luonnollisestikin tällaisten tertiääristen organofosfiinien hiilivetyradikaalit voivat toivottaessa olla substituotuneita millä tahansa sopivalla substituentilla, joka ei vaikuta sopimattoman haitallisesti keksinnön mukaisen menetelmän toivottuihin tuloksiin. Esimerkkejä substituentteista, joita voi olla läsnä hiilivetyradikaaleissa luonnollisestikin vastaavien hiilivetyradikaalien kuten alkyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli- ja sykloheksyyli-substituenttien ohella, voidaan mainita esimerkiksi silyyliradikaalit kuten $-\text{Si}(\text{R}^\circ)_3$; aminoradikaalit kuten $-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; asyyliiradikaalit kuten $-\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$, asyylioksiradikaalit kuten $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^\circ$; aminoradikaalit kuten $-\text{CON}(\text{R}^\circ)_2$ sekä $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{COR}^\circ$; sulfonyyliiradikaalit kuten $-\text{SO}_2\text{R}^\circ$, alkoksiradikaalit kuten $-\text{OR}^\circ$; tionyyliiradikaalit kuten $-\text{SR}^\circ$, fosfonyyliiradikaalit kuten $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^\circ)_2$ sekä halogeeni-, nitro-, syano-, trifluorime-

tyyli-, hydroksiradikaalit ja muut vastaavat, missä kukin R° tarkoittaa muista riippumatta samanlaista tai erilaista yksiarvoista hiilivetyradikaalia, jossa on 1-18 hiiliatomia (esim. alkyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli- ja sykloheksyyli-radikaaleja), edellyttäen, että aminosubstituenteissa kuten $-N(R^{\circ})_2$ -ryhmässä, kumpikin R° voivat myös tarkoittaa yhdessä kaksiarvoista siltaryhmää, joka muodostaa heterosyklisen radikaalin tyypiatomin kanssa, ja että amidosubstituenteissa kuten ryhmissä $-C(O)N(R^{\circ})_2$ ja $-N(R^{\circ})COR^{\circ}$ kukin tyypeen N sitoutunut R° voi olla myös vety. Luonnollisestikin on selvää, että mikä tahansa substituotunut tai substituotumaton hiilivetyradikaali, joka muodostaa erityisen tietyn tertiäärisen organofosfiinin, voi olla samanlainen tai erilainen.

Tällaiset tertiääriset organofosfiinit ja vastaavat, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvat katalyytit ja/tai menetelmät niiden valmistamiseksi ovat hyvin tunnettuja, mikä nähdään esimerkiksi edellä mainituista kirjallisuusviitteistä. Edullisia tertiäärisiä organofosfiineja ovat triorganofosfiinit, joilla on kaava $(R^{1\circ})_3P$, missä kukin $R^{1\circ}$ tarkoittaa muista riippumatta yksiarvoista, 1-18 hiiliatomia käsittävää hiilivetyradikaalia, joka on valittu alkyyli-, aralkyyli-, alkaryyli-, sykloalkyyli- ja aryyli-radikaalien joukosta patenttijulkaisuissa US 3 527 809 ja 4 283 562 sekä muissa vastaavissa kuvatulla tavalla.

Edullisempia tertiäärisiä organofosfiineja ovat trifenyylifosfiini, propyyli-difenyylifosfiini, t-butyli-difenyylifosfiini, n-butyli-difenyylifosfiini, n-heksyyli-difenyylifosfiini, sykloheksyyli-difenyylifosfiini, disykloheksyyli-difenyylifosfiini, trisykloheksyyli-difenyylifosfiini, tribentsyyli-difenyylifosfiini, 2,2'-bis(difenyylifosfinometyyli)-1,1'-bifenyyl ja muut vastaavat. Kaikkein edullisin ligandi on trifenyylifosfiini (TPP), kun taas kaikkein edullisin katalyytti on rodium-TPP-kompleksi.

Kuten edellä mainituista hydroformylointiviitteistä nähdään, rodiumkompleksikatalyyttien katsotaan yleisesti koostuvan olennaisesti rodiumista, joka on muodostanut kompleksin hiili-

monoksidin ja tertiäärisen organofosfiinin kanssa (joka organofosfiini vastaa yleensä reaktioväliaineessa myös normaalisti läsnäolevaa vapaata tertiääristä organofosfiiniligandia). Katalyytteihin liittyvä sanonta "koostuu olennaisesti" voi myös sisältää muita ligandeja, jotka ovat muodostaneet kompleksin rodiumin kanssa, esimerkiksi vetyä hiilimonoksidin ja tertiäärisen organofosfiinin lisäksi, tämän vedyn ollessa peräisin hydroformylointireaktion vetykaasusta, mikäli sitä ei ole jo läsnä katalyytin esiasteessa. Tällaisia hydroformylointikatalyytteja voi muodostua in situ hydroformylointireaktion aikana tai niitä voidaan muodostaa etukäteen alalla tunnetuilla menetelmillä. Esimerkiksi edeltäkäsien muodostettuja rodiumhydridokarbonyyli-tris(tertiäärisiä organofosfiineja) voidaan sisällyttää hydroformylointireaktion reaktioväliaineeseen. Vaihtoehtoisesti rodiumkatalyytin esiasteita kuten rodiumkarbonyyli-tertiäärinen organofosfiini-asetyyliasetonaatteja, yhdisteitä Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ tai rodiumdikarbonyyliasetyyliasetonaattia ja muita vastaavia voidaan sisällyttää hydroformylointireaktion reaktioväliaineeseen. Joka tapauksessa aktiivista rodiumkompleksiin perustuvaa hydroformylointikatalyyttiä on läsnä hydroformylointireaktion väliaineessa hydroformyloinnin olosuhteissa.

Huomattakoon kuitenkin, ettei tämän keksinnön onnistunut toteuttaminen riipu aktiivisen rodiumkompleksikatalyyttilajin täsmällisestä rakenteesta eikä hydroformyloinnissa käytetyn, osittain deaktivoituneen rodiumkatalyyttilajin, joka on voinut muodostua tällaisen halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, täsmällisestä rakenteesta tai luonteesta eikä perustu mihinkään tämän täsmällisen rakenteen tai luonteen selityksiin. Keksinnön ymmärtämistä ajatellen on selvästi riittävää korostaa, että oheisen keksinnön lähtömaterialina toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäoleva, osittain deaktivoitunut, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti voi olla mikä tahansa sellainen rodiumkompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti, joka on deaktivoitunut osittain tällaisen halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla

myrkyttymisen seurauksena. Yleensä tässä keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa orgaanisessa, nestemäisessä väliaineessa läsnäoleva, tällaisen osittain deaktivoituneen rodiumkompleksikatalyytin määrä vastaa rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin sitä määrää, jota on käytetty sen hydroformylointiprosessin hydroformylointireaktion väliaineessa, josta prosessista lähtöaineena toimiva orgaaninen, nestemäinen väliaine saattaa olla peräisin, ja tällaiset määrät ilmoitetaan yleisesti läsnäolevana rodiummääränä rodiummetallina laskien. Yleensä noin alueella 25-1500 ppm olevien hydroformyloinnin rodiumpitoisuuksien, rodiummetallina laskien, tulisi riittää useimpiin tarkoituksiin, noin alueella 50 ppm:sta korkeintaan 700 ppm:aan olevien rodiumpitoisuuksien, rodiummetallina laskien, ollessa edullisia. Luonnollisestikin keksinnön lähtöateriaalina toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine voi sisältää myös suurempia rodiumpitoisuuksia kuin joita on läsnä hydroformylointireaktion väliaineessa, ja tähän voidaan päästä yksinkertaisesti esimerkiksi väkevöimällä rodiumkatalyyttiä sisältävä hydroformylointiväliaine ennen sen käyttämistä keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivana nestemäisenä väliaineena.

Kuten edellä on mainittu, ohessa määritellyjä tertiäärisiä organofosfiiniligandeja käytetään tässä keksinnössä sekä rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin ligandina että vapaana tertiäärisenä fosfiiniligandina, jota on myös läsnä keksinnön lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa. Tietyissä tilanteissa tällaiset rodium-fosfiinikompleksit ja vapaat fosfiiniligandit vastaavat luonnollisestikin siinä hydroformylointiprosessissa, josta nämä nestemäiset väliaineet voivat olla peräisin, käytettyjä komplekseja ja ligandeja. Lisäksi on selvää, että vaikka rodiumkompleksikatalyytin tertiäärinen organofosfiini ja vapaa tertiäärinen organofosfiiniligandi, joita on läsnä tietyn hydroformylointiprosessin reaktioväliaineessa, ovatkin normaalisti samanlaisia, niin kuitenkin myös erilaisia tertiäärisiä organofosfiiniligandeja sekä kahden tai

useamman erilaisen tertiäärisen organofosfiiniligandin seoksia voidaan toivottaessa käyttää kuhunkin yksittäiseen tarkoitukseen. Kuten asianlaita on käytetyn rodiumkompleksikatalyytin määrien tapauksessa, samoin myös tietyssä keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäoleva vapaan tertiäärisen organofosfiiniligandin määrä vastaa yleensä vastaavan vapaan ligandin määrää hydroformylointiprosessissa, josta mainittu nestemäinen väliaine voi olla peräisin. Esimerkiksi, koska hydroformylointiprosessi voidaan toteuttaa käyttäen vapaan tertiäärisen organofosfiiniligandin mitä tahansa toivottua ylimäärää, esimerkiksi vähintään yhtä moolia vapaata tertiääristä organofosfiiniligandia kutakin reaktioväliaineessa läsnäolevaa rodiummoolia kohden, niin keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäoleva vapaan tertiäärisen organofosfiiniligandin määrä voi myös olla mikä tahansa vastaava ylimäärä, esimerkiksi vähintään yksi mooli vapaata tertiääristä organofosfiiniligandia kutakin lähtöaineena toimivassa nestemäisessä väliaineessa läsnäolevaa rodiummetallin moolia kohden.

Yleensä vapaan tertiäärisen organofosfiiniligandin määrän, joka on noin 2-300 moolia, edullisesti noin 5-200 moolia kutakin reaktioväliaineessa läsnäolevaa rodiummetallimoolia kohden, tulisi olla sopiva useimmissa hydroformylointiprosesseissa. Näin ollen vapaan tertiäärisen organofosfiiniligandin vastaavia määriä voi olla läsnä keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa.

Keksinnön mukaisena lähtöaineena toimiva, orgaaninen nestemäinen väliaine voi myös sisältää korkeammassa lämpötilassa kiehuvia aldehydikondensaation sivutuotteita, jotka toimivat osaltaan katalyytin liuottimena, ja joita muodostuu in situ hydroformyloinnin aikana patenttijulkaisuissa US 4 148 830 ja 4 247 486 kuvatulla tavalla.

Yleensä keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäolevien, korkeammassa

lämpötilassa kiehuvien aldehydikondensaation sivutuotteiden määrät voivat vaihdella noin alueella 5-70 paino-%, edullisemmin noin alueella 5-30 paino-% lähtöaineena toimivan orgaanisen nestemäisen väliaineen kokonaispainosta laskien. Edullisemmin, näiden korkeammassa lämpötilassa kiehuvien aldehydikondensaation sivutuotteiden määrät voivat vastata näiden yhdisteiden sitä määrää, joka on läsnä reaktioväliaineessa tai sen hydroformylointiprosessin, josta keksinnön mukaisena lähtöaineena toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine on peräisin, katalyyttiä sisältävässä kierrätysväliaineessa.

Lopuksi, kuten edellä on mainittu, keksinnön mukaisena lähtöaineena toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine sisältää myös edullisesti noin 30-95 paino-%, edullisemmin noin 45-95 paino-% tai enemmän aldehydiä, lähtöaineena toimivan orgaanisen nestemäisen väliaineen kokonaispainosta laskien. Nämä aldehydit vastaavat edullisesti siitä hydroformylointiprosessista saatua aldehydituotetta, josta prosessista mainittu, lähtöaineena toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine voi olla peräisin. Nämä aldehydit voivat sisältää 3-31 hiiliatomia, ja niihin kuuluvat hydroformyloinnin vastaavat aldehydituotteet, joita saadaan hydroformyloimalla 2-30 hiiliatomia käsittäviä olefiiniyhdisteitä. Nämä olefiiniyhdisteet voivat olla tyydyttymättömiä yhdisteen päätteestä tai sen sisältä ja niillä voi olla suoraketjuinen, haaraketjuinen tai syklinen rakenne, ja ne voivat olla olefiiniseoksia, joita saadaan esimerkiksi propeenina, buteenina, isobuteenina ja muita vastaavia oligome-roimalla (ja joista voidaan mainita niinkutsuttu dimeerinen, trimeerinen tai tetrameerinen propyleeni ja muut vastaavat, esimerkiksi patenttijulkaisuissa US 4 518 809 ja 4 528 403 kuvatulla tavalla). Lisäksi tällaiset olefiiniset yhdisteet voivat sisältää lisäksi yhden tai useamman etyleenisesti tyydyttymättömän ryhmän, ja luonnollisestikin hydroformyloinnin lähtömaterialina voidaan toivottaessa käyttää kahden tai useamman erilaisen olefiiniyhdisteen seoksia. Edelleen, tällaiset olefiiniyhdisteet ja niistä saadut vastaavat aldehydituotteet voivat myös sisältää yhden tai useamman ryhmän tai substituentin, joka ei vaikuta sopimattoman haitallisesti hydroformy-

lointiprosessiin tai tämän keksinnön mukaiseen prosessiin, kuten esimerkiksi patenttijulkaisussa US 3 527 809 ja vastaavissa on kuvattu.

Havainnollistavina esimerkkeinä olefiinisesti tyydyttymättömistä yhdisteistä voidaan mainita alfa-olefiinit, sisäiset olefiinit, alkyylialkenoaatit, alkenyylialkenoaatit, alkenyylialkyylieetterit, alkenolit ja muut vastaavat, esimerkiksi eteeni, propeeni, 1-buteeni, 1-hekseeni-, 1-okteeni-, 1-noneeni, 1-dekeeni, 1-undekeeni, 1-dodekeeni, 1-tridekeeni, 1-tetradেকেeni, 1-pentadekeeni, 1-heksadekeeni, 1-heptadekeeni, 1-oktadekeeni, 1-nonadekeeni, 1-eikoseeni, 2-buteeni, 2-metyylipropeeni (isobuteeni), 2-penteeni, 2-hekseeni, 2-hepteeni, propeenidimeerit, propeenitrimeerit, propeenitetrameerit, 2-etyylihekseeni, 2-okteeni, styreeni, 3-fenyyli-1-propeeni, 1,4-heksadieeni, 1,7-oktadieeni, 3-sykloheksyyli-1-buteeni, allylibutyraatti, metyylietakrylaatti, vinyylietyylieetteri, vinyylimetyylieetteri, allylietyylieetteri, n-propyyli-7-oktenoaatti, 3-buteeninitriili, 5-hekseenihamidi, 4-metyylistyreeni, 4-isopropyylistyreeni, 4-tert.-butyylistyreeni, alfa-metyylistyreeni, 4-tert.-butyyli-alfa-metyylistyreeni, 1,3-diisopropenyli-bentseeni, eugenoli, isoeugenoli, safroli, isosafroli, anetoli, 4-allylianisoli, indeeni, limoneeni, beeta-pineeni, disyklopentadieeni, syklo-oktadieeni, kamfeeni, linalooli ja muut vastaavat.

Näin ollen havainnollistavina esimerkkeinä aldehydituotteista voidaan mainita esim. propionaldehydi, n-butyraldehydi, isobutyraldehydi, n-valeraldehydi,

2-metyyli-1-butyraldehydi, heksanaali,

2-metyylivaleraldehydi, heptanaali,

2-metyyli-1-heksanaali, oktanaali,

2-metyyli-1-heptanaali, nonanaali,

2-metyyli-1-oktanaali, dekanaali,

2-metyyli-1-nonanaali, undekanaali,

2-metyyli-1-dekanaali, dodekanaali,

2-metyyli-1-undekanaali, tridekanaali,

2-metyyli-1-tridekanaali, pentadekanaali,

2-metyyli-1-tetradekanaali, heksadekanaali,
 2-metyyli-1-pentadekanaali, heptadekanaali,
 2-metyyli-1-heksadekanaali, oktadekanaali,
 2-metyyli-1-heptadekanaali, nonadekanaali,
 2-metyyli-1-oktadekanaali, eikosanaali,
 2-metyyli-1-nonadekanaali, heneikosanaali,
 2-metyyli-1-eikosanaali, trikosanaali,
 2-metyyli-1-dokosanaali, tetrakosanaali,
 2-metyyli-1-trikosanaali, pentakosanaali,
 2-metyyli-1-tetrakosanaali, heptakosanaali,
 2-metyyli-1-oktakosanaali, nonakosanaali,
 2-metyyli-1-oktakosanaali, hentriakontanaali,
 2-metyyli-1-triakontanaali ja muut vastaavat.

Luonnollisestikin on selvää, että alfa-olefiinin aldehydituote on normaalisti normaalin suoraketjuisen aldehydin ja sen haaraketjuisen aldehydi-isomeerin seos, joka saadaan mainittua olefiinia hydroformyloimalla. Lisäksi keksinnön mukaisena lähtöaineena käyttökelpoisessa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa voi olla läsnä myös täysin erilaisten aldehydituotteiden seoksia, esimerkiksi silloin, kun tällaiset orgaaniset nestemäiset väliaineet ovat peräisin prosessista, jossa hydroformyloidaan täysin erilaisten olefiiniyhdisteiden seoksia, esimerkiksi alfa-olefiinien ja sisäisten olefiinien seoksia tai kahden erilaisen alfa-olefiinin seoksia. Keksinnössä käyttökelpoisessa hydroformylointireaktion tuotekoostumuksessa edullisesti läsnäolevat aldehydituotteet ovat sellaisia, jotka on saatu hydroformyloimalla alfaolefiineja, sisäisiä olefiineja ja tällaisten alfa-olefiinien ja sisäisten olefiinien seoksia.

Edullisemmat lähtömateriaaleina käytetyt olefiinit ovat alfa-olefiineja, jotka sisältävät 2-20 hiiliatomia, edullisemmin 2-14 hiiliatomia. Luonnollisestikin tulee ymmärtää, että 4 hiiliatomia tai enemmän sisältävät kaupalliset alfa-olefiinit voivat myös sisältää vähäisiä määriä vastaavia sisäisiä olefiineja ja/tai niitä vastaavia tyydyttyneitä hiilivetyjä, ja ettei tällaisia kaupallisia olefiineja tarvitse välttämättä

puhdistaa näistä yhdisteistä ennen niiden hydroformyloimista.

Täten edullisesti keksinnön mukaisina lähtöaineina toimivat orgaaniset nestemäiset väliaineet voivat vastata ohessa kuvattun hydroformylointiprosessin reaktioväliainetta joko kokonaisuudessaan tai osittain, tai ne voivat vastata joko kokonaisuudessaan tai osittain tällaisen hydroformylointiprosessin nestemäistä katalyyttiä sisältävää kierrätettävää väliainetta (eli sitä nestemäistä katalyyttiä sisältävää liuosta, joka saadaan sen jälkeen, kun toivottu määrä aldehydituotetta on poistettu hydroformylointireaktion tuoteväliaineesta hydroformylointireaktorin tai hydroformylointivyöhykkeen ulkopuolella), jota kierrätetään takaisin reaktoriin jatkuvan, katalyyttiä kierrättävän hydroformylointiprosessin aikaansaamiseksi.

Luonnollisestikin tulee edelleen ymmärtää, että keksinnön mukaisena lähtöaineena toimiva, orgaaninen, nestemäinen väliaine voi myös sisältää muita aineosia, jotka vastaavat sellaisia aineita, joita on joko käytetty tarkoituksellisesti siinä hydroformylointiprosessissa, josta tämä lähtöaineena toimiva nestemäinen väliaine saattaa olla peräisin, tai jotka ovat muodostuneet in situ hydroformylointiprosessin aikana. Esimerkiksi, olefiinista lähtömateriaalia hydroformyloitaessa tämän keksinnön mukaisena lähtöaineena toimiva nestemäinen väliaine voi sisältää ilmeisesti myös jonkin verran lähtöaineena käytettyä, reagoimatta jäänyttä olefiinia. Yleensä reagoimatta jääneen olefiinin määrät voivat vaihdella alueella 0-20 % lähtöaineena toimivan orgaanisen nestemäisen väliaineen painosta.

Samoin pieniä määriä in situ-tyyppisiä sivutuotteita, joita on saattanut muodostua hydroformylointiprosessin aikana, esim. reagoimatta jäänyttä, isomeroitunutta olefiinia ja hydrautunutta olefiinia (esim. vastaavia tyydyttyneitä hiilivetyjä tai paraffiinisivutuotteita), voi olla vastaavasti läsnä keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa nestemäisessä väliaineessa, ja läsnä voi olla jopa myös mahdollisesti vähän in situ-tyyppistä, alkyylillä substituoitunutta fosforiligandisivutuotetta. Edelleen, pieniä määriä muita ylimääräisiä oheisliuottimen

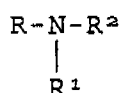
tyyppisiä laimentimia tai lisäaineita, mikäli niitä on käytetty hydroformylointiprosessissa, voi olla vastaavasti läsnä keksinnön mukaisena lähtöaineena toimivassa nestemäisessä väliaineessa. Näin ollen keksinnön tavoitteiden kannalta on riittävää ymmärtää, että olipa hydroformylointiprosessin, josta keksinnön mukaisena lähtöaineena toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine on peräisin, hydroformylointireaktion väliaineessa läsnä mitä tahansa yhdisteitä, niin niitä voi olla myös vastaavasti läsnä mainitussa lähtömateriaalina toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa.

Tällaisten hydroformylointiprosessien toteuttamiseen tarvittavat reaktio-olosuhteet ovat perinteisesti tunnettuja, kuten edellä mainittujen kirjallisuusviitteiden perusteella voidaan todeta, ja nämä reaktio-olosuhteet voivat käsittää noin alueella 45-200 °C olevan reaktiolämpötilan sekä noin alueella 1-10000 psia (absoluuttinen paine noin 0,069-690 bar) olevan paineen. Vaikka nämä hydroformylointireaktion olosuhteet eivät olekaan kriittisiä keksinnön mukaiselle menetelmälle, niin edullista on kuitenkin, että lähtömateriaalina toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine on peräisin matalassa paineessa toteutetusta hydroformylointiprosessista, eli sellaisesta prosessista, jossa vedyn, hiilimonoksidin ja olefiinisesti tyydyttymättömän lähtöyhdisteen kokonaiskaasunpaine on vähemmän kuin noin 1500 psia (absoluuttinen paine noin 103 bar) ja edullisemmin vähemmän kuin noin 500 psia (absoluuttinen paine noin 34 bar).

Edelleen on selvää, että vaikka oheisen keksinnön kohteena on edullisesti suoraan hydroformylointiprosessista saadun orgaanisen nestemäisen väliaineen käsittely, niin tämän keksinnön mukaisena lähtöaineena toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine voi olla kuitenkin myös mikä tahansa myöhempi orgaaninen nestemäinen väliaine, joka on peräisin tällä tavalla saadusta alkuperäisestä orgaanisesta nestemäisestä väliaineesta, kunhan vain mainittu myöhemmin saatu orgaaninen nestemäinen väliaine sisältää myös vähintään jonkin määrän kutakin neljää edellä määritettyä pääasiallista aineosaa, eli osittain deaktivoitu-

nutta, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvaa katalyyttiä, vapaata tertiääristä organofosfiiniligandia, aldehydituotetta sekä mainittuja, korkeammas-
sa lämpötilassa kiehuvia aldehydikondensaation sivutuotteita.

Kuten edellä on korostettu, tertiäärisen alkanoliamiinin 1-25-painoprosenttista vesiliuosta voidaan käyttää halogenidi- ja/tai karboksyylihapponmyrkyn poistamiseksi keksinnön mukaisesta orgaanisesta nestemäisestä lähtöaineesta. Tällaisia tertiäärisiä alkanoliamiineja ovat mm. yhdisteet, joilla on kaava:



missä R on 2-4 hiiliatomia sisältävä hydroksialkyyliradikaali; ja missä sekä R¹ että R² on valittu toisistaan riippumatta 1-4 hiiliatomia sisältävien alkyyliradikaalien, 2-4 hiiliatomia sisältävien hydroksialkyyliradikaalien sekä fenyyli- ja fenyyliradikaalin joukosta. Edullisempia tertiäärisiä alkanoliamiineja ovat trialkanoliamiinit (eli yhdisteet, joissa kukin R-, R¹- ja R²-ryhmä on 2-4 hiiliatomia sisältävä hydroksialkyyliradikaali). Havainnollistavina esimerkkeinä tertiäärisistä alkanoliamiineista voidaan mainita trietanoliamiini, tri-isopropanoliamiini, tri-sek.-butanoliamiini, dietyylietanoliamiini, dime-
tyylietanoliamiini, dibutylietanoliamiini, fenyylietyylietanoliamiini, metyylidietanoliamiini, etyylidietanoliamiini, fenyylidietanoliamiini, dimetyyli-isopropanoliamiini, di-isopropanolietanoliamiini ja muut vastaavat. Luonnollisestikin ohessa käyttökelpoinen tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuos voi myös toivottaessa sisältää kahden tai useamman tällaisen tertiäärisen alkanoliamiinin seoksen. Kaikkein edullinen tertiäärinen alkanoliamiini on trietanoliamiini.

Näin ollen tämän keksinnön mukainen uusi prosessi koostuu olennaisesti vaiheista, joissa edellä määriteltäyn orgaaniseen nestemäiseen lähtömateriaaliin sekoitetaan tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuos, minkä jälkeen saadun seoksen annetaan

laskeutua kahdeksi erilliseksi faasiksi ja sitten vastaavalla tavalla muodostuneet, mainitun tertiäärisen alkanoliamiinin ja mainitun halogenidi- ja/tai karboksyylihappomyrkköjen väliset vesiliukoiset suolat sisältävä (alempi) vesifaasi erotetaan (ylemmästä) orgaanisesta faasista, joka sisältää uudelleenaktivoituneen, liukoisessa muodossa olevan, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin sekä loput lähtöaineena toimineesta orgaanisesta nestemäisestä väliaineesta, eli aldehydituotteen, vapaan organofosfiiniligan-
din ja korkeammassa lämpötilassa kiehuvat aldehydikondensaati-
on sivutuotteet, minkä jälkeen tällä tavalla saatu orgaaninen faasi pestään mainitun tertiäärisen alkanoliamiinin ja/tai mainittujen muodostuneiden amiinisuolojen mahdollisten pienten määrien, jotka ovat saattaneet jäädä jäljelle orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen, poistamiseksi edelleen ennen saadun, liukoisessa muodossa olevaa, uudelleenaktivoitua, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvaa katalyyttiä sisältävän liuoksen käyttämistä jälleen uudestaan käynnistetyssä tai kokonaan uudessa hydroformylointiprosessissa.

Erityisemmin, oheisen keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan muissa kuin hydroformyloinnin olosuhteissa, eli synteetikaasun ($\text{CO} + \text{H}_2$) puuttuessa olennaisesti, ja menetelmän vaihe (1) toteutetaan siten, että tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuos sekoitetaan yksinkertaisesti toivottuun, lähtöaineena toimivaan orgaaniseen, nestemäiseen väliaineeseen mainitun tertiäärisen alkanoliamiinin ja lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäolevan halogenidi- ja/tai karboksyylihappomyrkyin välisten vesiliukoisten suolojen saamiseksi. Tämä tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksen sekoittaminen lähtöaineena toimivaan orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen voidaan toteuttaa millä tahansa tavanomaisella tavalla, käyttäen mitä tahansa sopivaa laitteistoa ja tekniikkaa, edullisen tuloksen ollessa vain tertiäärisen alkanoliamiinin huolellinen sekoittuminen orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen siten, että muodostuu mahdollisimman paljon tämän tertiäärisen alkanoliamiinin ja halogenidi-

ja/tai karboksyylihappomyrkyn välisiä vesiliukoisia suolatuotteita. Tämän toivotun tuloksen saavuttamiseen riittää yleensä, että tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuosta pelkästään sekoitetaan orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen, saatua liuosta heikosti hämmentäen tai sekoittaen. Luonnollisestikin liian voimakasta sekoittamista tulee välttää, koska se saattaisi johtaa osaltaan epätoivotuun emulsion muodostumiseen, joka voi puolestaan estää vesifaasin ja orgaanisen faasin toivotun faasierottumisen ja/tai vaikuttaa siihen sopimattoman haitallisesti. Yleensä oheisen keksinnön mukaisen menetelmän vaihe (1) voidaan toteuttaa noin alueella 10-150 °C, edullisemmin noin alueella 40-100 °C olevassa nesteen lämpötilassa, noin alueella 45-75 °C olevien lämpötilojen ollessa kaikkein edullisimpia. Edelleen yleisesti edullista on toteuttaa mainittu käsittely ilmakehän (ympäristön) paineessa, vaikka toivottaessa voidaanakin käyttää myös suurempia tai pienempiä paineita. Huomattakoon, että mitä suurempi lämpötila on, sitä suurempi on se mahdollisuus, että vaiheen (1) aikana aldehydikondensaat-ion sivutuotteiden muodostuminen lisääntyy epätoivotulla tavalla, kun taas mitä pienempi lämpötila on, sitä suurempi epätoivotun emulsionmuodostuksen vaara johtuen kasvaneesta liukoisuudesta aldehydin ja veden välillä. Näin ollen mikäli todetaan, että emulsiota alkaa muodostua keksinnön mukaisen prosessin vaiheessa (1), niin sitä vastaan voidaan vaikuttaa lisäämällä enemmän aldehydiä lähtöaineena toimivaan orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen. Ilmeistä on luonnollisestikin se, että tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksen ja kyseessä olevan orgaanisen nestemäisen väliaineen välinen kosketusaika voi vaihdella minuuteista muutamaan tuntiin. Edullisin lämpötila ja kosketusaika saadaan selville kokemuksen perusteella.

Oheisen keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan muissa kuin hydroformyloinnin olosuhteissa, mikä tarkoittaa sitä, että se toteutetaan synteetikaasun ($\text{CO} + \text{H}_2$) puuttuessa olennaisesti, ja millä vältetään mahdollinen samanaikainen, haitallinen hydroformylointi tai muut epätoivotut sivureaktiot. Edullisessa tapauksessa keksinnön mukainen prosessi toteutetaan typpi-ilmakehässä, vaikka typen ja minkä tahansa muun kaasun (paitsi

synteesikaasun) seoksia voidaan myös käyttää, kunhan vain nämä seokset eivät vaikuta asiattoman haitallisesti keksinnön toivottuihin tavoitteisiin.

Tertiäärisen alkanoliamiinin pitoisuuden vesiliuoksessa, jota käytetään keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa (1), tarvitsee vastata vain se vähimmäismäärää, jonka avulla lähtömateriaalina toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäolevan, osittain deaktivoituneen, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin hydroformylointiaktiivisuus saadaan paranemaan ainakin jonkin verran. Tertiäärisen alkanoliamiinin käytetty määrä riittää edullisesti neutraloimaan (muodostamaan suolan) vähintään 10 % lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäolevasta halogenidi- ja/tai karboksyylihappomyrkystä, tämän määrän riittäessä edullisemmin neutraloimaan tämä myrkky teoreettisesti täydellisesti. Yleensä noin 1-25 paino-% tertiääristä alkanoliamiinia sisältävien vesiliuosten tulisi olla riittäviä useimpiin tarkoituksiin, edullisten vesiliuosten sisältäessä noin 4-15 paino-% tertiääristä alkanoliamiinia.

Yleisesti, vaikka tämän keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa (1) voidaankin käyttää noin 0,5-20 tilavuusekvivalenttia lähtöaineena toimivaa orgaanista nestemäistä väliainetta tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksen tilavuusekvivalenttia kohden, niin kuitenkin edullisesti orgaanisen nesteen ja vesipitoisen nesteen välinen suhde on noin 1-5 tilavuusekvivalenttia, edullisemmin noin 1-3 tilavuusekvivalenttia mainittua, lähtöaineena toimivaa orgaanista nestemäistä väliainetta tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksen tilavuusekvivalenttia kohden.

Keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa (2) toteutetaan pelkästään vaiheessa (1) tuloksena saadun liuosseoksen laskeutus kahdeksi erilliseksi nestefaasiksi, eli (ylemmäksi) orgaaniseksi faasiksi, joka sisältää katalyytin, aldehydin ja lähtöaineena toimineessa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa läsnäolleet muut veteen liukenemattomat aineosat, sekä (alem-

maksi) vesifaasiksi, joka sisältää muodostuneet, tertiäärisen alkanoliamiinin ja lähtöaineena toimineessa orgaanisessa neste-mäisessä väliaineessa läsnäolleiden halogenidi- ja/tai karbok-syylihappomyrkköjen väliset vesiliukoiset suolat. Mainittuun faasierotukseen välttämättömällä laskeutumisajalla ei ole mitään vaikutusta katalyytin aktiivisuuteen, vaan tämä aika riippuu yksinomaan siitä, miten helposti orgaaninen faasi ja vesifaasi erottuvat tällä tavalla toisistaan. Edullisessa tapauksessa tällainen erottuminen on täydellistä vuorokaudes-sa, ja edullisemmassa tapauksessa se tapahtuu muutamassa tun-nissa tai vain minuuteissa.

Oheisen keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa (3) toteute-taan pelkästään vaiheessa (1) ja vaiheessa (2) muodostuneen vesifaasin ja orgaanisen faasin fysikaalinen erottaminen, ja tällainen erottaminen voidaan toteuttaa millä tahansa tavanomaisella tavalla kuten valuttamalla alempi kerros pois tai de-kantoimalla ylempi kerros tai muulla vastaavalla tavalla.

Keksinnön mukaisen menetelmän vaiheessa (4) toteutetaan olen-naisesti vain vaiheessa (3) tuloksena saadun orgaanisen faasin pesu vedellä, jolla pyritään poistamaan orgaaniseen faasiin mahdollisesti jääneet tertiäärisen alkanoliamiinin ja/tai syntyneiden amiinisuolojen jäännösmäärät. Tämä vesipesu voi-daan toteuttaa millä tahansa tavanomaisella ja sopivalla ta-valla. Tavallista vesijohtovettä voidaan käyttää, vaikka io-nittomaksi tehty vesi tai tislattu vesi tai höyrylauhde ovat-kin edullisia. Vaiheessa (4) voidaan käyttää samaa yleistä tyyppiä olevia ja edullisia käsittelyolosuhteita kuin joita käytetään edellä vaiheissa (1), (2) ja (3), esimerkiksi käsit-tely voidaan toteuttaa muissa kuin hydroformyloinnin olosuh-teissa ja inertissä ilmakehässä ja käyttäen edullisesti orgaa-nisen nesteen ja veden välisenä tilavuussuhteena noin 1-5, edullisemmin noin 1-3 tilavuusekvivalenttia orgaanista nestet-tä veden yhtä tilavuusekvivalenttia kohden. Lisäksi mainittu vesipesu toteutetaan edullisesti ilmakehän (ympäristön) pai-neessa ja noin alueella 40-100 °C, edullisemmin noin 45-75 °C olevassa nesteen lämpötilassa. Näin ollen saattaa olla edul-

lista lämmittää saatu orgaaninen väliaine tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksella käsittelyn jälkeen näiden vesipesun kannalta suositeltavien lämpötilojen saavuttamiseksi. Vaihtoehtoisesti pesussa voidaan käyttää kuumaa vettä tai höyrylauhdetta. Orgaanisen faasin, joka sisältää liukoisessa muodossa olevan, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin, joka on katalyyttisesti aktiivisempaa kuin keksinnön mukaisessa menetelmässä lähtöaineena toimiva alkuperäinen, osittain deaktivoitunut, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva hydroformylointikatalyytti, talteenotto mainitusta vesipesusta (vaihe 4) voidaan toteuttaa samalla tavalla kuin mitä on kuvattu edellä vaiheissa (2) ja (3) tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksella toteutettavan käsittelyn yhteydessä. Esimerkiksi sopivan sekoitusvaiheen jälkeen vesikerroksen ja orgaanisen kerroksen annetaan faasi-erottua (laskeutua), ja nämä kaksi nestekerrosta erotetaan toisistaan valuttamalla alempi faasi pois ja/tai dekanttoimalla ylempi faasi.

Oheisen keksinnön ainutlaatuisen edullinen piirre on se, ettei keksinnön mukaisessa menetelmässä tarvita toistuvia vesipesuja, jotka ovat tavallisia poistettaessa väliaineesta happoja tavanomaiseen tapaan alkalisella vesiliuoksella pesemällä. Tertiääriset alkanoliamiinit ja erityisesti trietanoliamiini ovat huomattavasti heikompia katalyytteja korkeammassa lämpötilassa kiehuvien aldehydikondensaation sivutuotteiden muodostumista ajatellen kuin alkaliyhdisteet, ja näin ollen tertiäärisen alkanoliamiinin ja/tai suolojen tällaisten pienten jäännösmäärien, joita on saattanut jäädä jäljelle orgaaniseen väliaineeseen tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksella toteutetun alustavan käsittelyn jälkeen, poistaminen ei ole läheskään yhtä tärkeätä kuin siinä tilanteessa, jossa pesukäsittely on toteutettu alkalien vesiliuoksella. Niinpä on suositeltavaa, että keksinnön mukaisen menetelmän vaihe (4) koostuu vain yhdestä tällaisesta vesipesusta. Vaikka toistetut vesipesut ovatkin mahdollisia, niin niitä pidetään tarpeettomina, eivätkä ne ole suositeltavia. Keksintöä toteutettaessa tällaiset

toistetut vesipesut lisäävät vain epätoivotun emulsionmuodostuksen vaaraa.

Täten tulisi olla selvää, että tässä keksinnössä optimaalisten olosuhteiden valinta parhaiden tulosten saavuttamiseksi riippuu oheisen keksinnön toteutuksesta saadusta kokemuksesta, ja näin ollen vain tietyt rutiinikokeet lienevät välttämättömiä tietyssä tilanteessa optimaalisten olosuhteiden varmistamiseksi, mikä ilmenee oheisesta kuvauksesta ja esimerkeistä. Lisäksi tulisi olla myös selvää, että eräs tähän keksintöön liittyvä edullinen tekijä on se menetelmän sallima suuri vapaus, jonka puitteissa voidaan valita olosuhteiden sopiva yhdistelmä ajatellen erityisesti toivotun tuloksen tai tarpeen saavuttamista tai vähintään sen mahdollisimman hyvää lähestymistä.

Oheisen keksinnön mukaisesti saadun rodiumkompleksikatalyytin parantunut, elpyvyt, hydroformylointia katalysoiva aktiivisuus voidaan määrittää millä tahansa sopivalla menetelmällä, esimerkiksi mittaamalla reaktionopeus, joka saavutetaan toisaalta vaiheessa (1) lähtöaineena toimivassa nestemäisessä väliaineessa läsnäolevalla, osittain deaktivoituneella rodiumkompleksikatalyytillä, sekä toisaalta tämän keksinnön mukaisesti saadulla, uudelleenaktivoitulla rodiumkompleksikatalyytillä, verrattuna samalla tavalla käytetyn, tuoreen rodiumkompleksikatalyytin (eli deaktivoitumattoman katalyytin) aktiivisuuteen. Tämä vaikutus voidaan määrittää helposti toteuttamalla hydroformylointireaktioita ja seuraamalla jatkuvasti hydroformyloinnin nopeutta. Tämän jälkeen hydroformylointinopeuden eroa (tai katalyyttisen aktiivisuuden eroa) voidaan seurata laboratorio-oloissa tarkoituksenmukaista aikakehystä käyttäen, esimerkiksi muodossa muodostuneen aldehydituotteen gramma-moolia/litra/tunti.

Näin ollen oheisen keksinnön mukainen menetelmä on erinomainen keino liukoisessa muodossa olevan, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksin perustuvan hydroformylointikatalyytin, joka on deaktivoitunut osittain halogenidil-

la ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, hydroformyloivan katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi, esimerkiksi käsittelemällä tällaisen prosessi hydroformylointireaktion väliaine kokonaisuudessaan tai osittain tai käsittelemällä tällaisen prosessin nestemäisen kierrätysväliaineen sisältämä katalyyttikompleksi kokonaisuudessaan tai osittain.

Esimerkiksi tämän keksinnön erityisen hyvän ja edullisen piirteen mukaisesti rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin välisen yhdistelmän katalysoima, jatkuva hydroformylointireaktio voidaan pelkästään pysäyttää ja siitä peräisin oleva hydroformylointireaktion väliaine käsitellään tämän keksinnön mukaisella menetelmällä siten, että reaktioväliaine pysyy hydroformylointireaktorissa toivotun, uudelleenaktivoituneen hydroformylointikatalyytin saamiseksi, joka saatu katalyytti on katalyyttisesti aktiivisempaa kuin mainitun lähtöaineena toimineen reaktioväliaineen sisältämä, osittain deaktivoitunut, halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttynyt katalyytti. Hydroformylointireaktio voidaan ilmeisesti pysäyttää millä tahansa tarkoituksenmukaisella tavalla, esimerkiksi yksinkertaisesti pysäyttämällä reaktanttikaasujen (olefiinin, hiilimonoksidin ja vedyn) syöttö reaktioastiaan, antaen kuitenkin reaktorin vielä sisältämien reaktanttien reagoida loppuun saakka, minkä jälkeen reaktioastiassa toteutettu reaktio sammutetaan. Sitten-jatkuvatoimisen reaktiojärjestelmän kierrätyslinjat voidaan puhdistaa millä tahansa tarkoituksenmukaisella tavalla ja saatu hydroformylointiväliaine käsitellään keksinnön mukaisella menetelmällä. Mikäli reaktori tai reaktioastia on olennaisesti täynnä nestemäistä aldehydituotetta sisältävää hydroformylointireaktion väliainetta, niin tällöin saattaa olla välttämätöntä pienentää ensin reaktorissa olevan orgaanisen nestemäisen väliaineentilavuutta poistamalla osa aldehydituotteesta, jotta keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksen tilavuudelle jäisi tarpeeksi tilaa. Tämä voidaan toteuttaa erottamalla mikä tahansa toivotu määrä aldehydiä reaktorista sen jälkeen, kun kaasujen syöttäminen on lopetettu. Tämä erotuksen jälkeen on kuitenkin suositeltavaa, että väliaineessa on läsnä aldehydiä olennaisena

pitoisuutena. Esimerkiksi on suositeltavaa välttää tällaisten orgaanisten, nestemäisten hydroformylointireaktion väliaineiden sellaista väkevöintiä, joka johtaa alle 30 % oleviin aldehydipitoisuuksiin, koska kokemus on osoittanut, että kun aldehydipitoisuus pienenee lähtöaineena toimivassa orgaanisessa nestemäisessä väliaineessa, niin orgaanisen kerroksen ja vesikerroksen välinen faasierottuminen vaikeutuu ja emulsionmuodotuksen vaara kasvaa. Yleisesti, useimmissa tapauksissa lienee sopivaa, että orgaanisen, nestemäisen hydroformylointiväliaineen pitoisuus täydessä reaktorissa on noin 70 %. Luonnollisesti, jos reaktioastia ei ole olennaisen täynnä nestemäistä, aldehydituotetta sisältävää hydroformylointireaktion väliainetta, ja jos reaktioastiaan mahtuu suoraan sopiva määrä tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuosta, niin tällöin hydroformylointireaktion väliaineen väkevöinti ei ole lainkaan välttämätöntä. Tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuos, joka valmistetaan edullisesti erillisessä astiassa, ja jonka analyysillä taataan sellaisten mahdollisten kontaminanttien kuten raudan, halogeenidin, alkalimetallin ja primäärien ja sekundääristen alkanoliamiinien puuttuminen, voidaan lisätä reaktorissa olevaan orgaaniseen nestemäiseen väliaineeseen millä tahansa tavanomaisella sopivalla tavalla kuten syöttämällä tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuos paineen avulla reaktoriin sopivasta paineen alaisesta säiliöstä. Tertiäärisen alkanoliamiinin vesiliuoksen lisäämisen jälkeen reaktioliuoksia sekoitetaan varoen näiden kahden faasin riittäväksi sekoittumiseksi siten, että saadaan yksi teoreettinen vaihe. Kloorirodiuminkompleksien reaktio veden kanssa tapahtuu nopeasti ja etenee loppuun lähes välittömästi sen jälkeen, kun vesifaasi ja orgaaninen faasi on saatettu keskenään kosketukseen. Reaktioseoksen sekoittaminen noin yhden tunnin ajan riittää useimpiin tarkoituksiin. Sekoittamisen jälkeen seoksen annetaan erottua (esim. noin neljän tunnin pituisen ajanjakson ajan) kahdeksi erilliseksi nestefaasiksi. Vesifaasi laskeutuu reaktioastian pohjalle ja se voidaan valuttaa pois reaktioprosessin mistä tahansa sopivan matalalla sijaitsevasta pisteestä, johon on vapaa pääsy. Vesikerroksen poistamisen jälkeen se tulisi säilyttää sen epätodennäköisen tilanteen varalta, että sen sisältämä rodiumpitoisuus

on odotettua suurempi. Suositeltavaa on liuoksen tarkkailu näköhavainnon avulla siten, että voidaan todeta vesikerroksen täydellinen poistuminen reaktioastiasta, minkä jälkeen alkaa orgaanisen liuoksen valuminen. Nestepinnan ilmaisimen avulla voidaan myös määrittää se, milloin rajapinta lähestyy poistoventtiiliä, mutta edullisena pidetään kuitenkin näköhavaintoon perustuvaa läheistä seuranta. Laboratoriokokeissa vesikerros on ulkonäöltään samea ja maidonvalkoinen, kun taas uudelleenaktivoitua katalyyttiä sisältävä orgaaninen liuos on kirkkaan ruskeata. Tertiäärisen alkanoliamiinin ja amiinisuolojen jäänösmäärien poistamiseksi uudelleenaktivoitua katalyyttiä sisältävästä orgaanisesta liuoksesta, tämä orgaaninen liuos voidaan pestä vedellä tässä samassa reaktioastiassa. Ennen tämän pesukäsittelyn koko vesifaasin poistamista reaktorista, on suositeltavaa mitata rodiumpitoisuus vesifaasista otetusta näytteestä, millä estetään rodiumin asiattomat häviöt riittämättömän laskeutusajan seurauksena. Talteenotetuissa, tertiäärillä alkanoliamiinilla toteutetun käsittelyn ja vesipesun vesifaaseissa läsnäolevat vähäiset rodiummäärät voidaan ottaa talteen uuttamalla rodium vesifaasista aldehydiä, esimerkiksi butyraldehydiä lisäämällä.

Mitään erityisiä varotoimenpiteitä ei tarvitse ottaa huomioon käynnistettäessä uudelleen jatkuvaa hydroformylointireaktiota, jossa käytetään saatua, reaktorissa olevaa uudelleenaktivoitua katalyyttiä sisältävää liuosta. Reaktioastiaan keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamisen jälkeen mahdollisesti jääneet veden ja/tai tertiäärisen alkanoliamiinin vähäisistä määristä ei tarvitse juurikaan välittää, kuten edellä on mainittu. Nämä määrät poistuvat vähitellen uudelleenkäynnistetystä hydroformyloinnista aldehydituotetta höyrystävän laitteen kautta.

Toisin kuin eräissä tekniikan nykytason mukaisissa uudelleenaktivoitointitoimenpiteissä, joissa on lisättävä korvaavia määriä aktiivista rodiumkatalyyttiä, liuotinta ja/tai triaryylifosfinia ennen käsittelyn katalyytin uudelleenkäyttöä, oheisen keksinnön mukainen menetelmä on ainutlaatuinen siinä suhteessa, että koska keksinnön mukainen käsittely voidaan toteuttaa

samassa reaktioastiassa kuin hydroformylointireaktio, niin riittää, että olefiiniyhdisteen, vedyn ja hiilimonoksidin syöttö keksinnön mukaisesti käsiteltyyn hydroformylointireaktion väliaineeseen aloitetaan uudestaan, ja että jatkuva hydroformylointireaktio käynnistetään uudestaan tarvitsematta lisätä reaktioväliaineen muita komponentteja ennen reaktion uudelleenkäynnistämistä. Lisäksi, mikäli tässä jatkuvassa hydroformylointireaktiossa käytetään useampaa kuin yhtä reaktioastiaa, niin tällöin kaikissa reaktioastioissa tapahtuvaa reaktiota ei tarvitse keskeyttää, vaan riittää, että reaktio keskeytetään vain siinä reaktioastiassa, joka sisältää käsiteltävää hydroformyloinnin väliainetta. Vaihtoehtoisesti tulee ymmärtää, että toivottaessa keksinnön kohteena olevan menetelmän mukaisesti käsiteltävä hydroformylointireaktion väliaine voidaan poistaa täydellisesti hydroformylointireaktion reaktioastiasta toiseen astiaan, minkä jälkeen toivotulla tavalla mainittu väliaine kokonaisuudessaan tai suhteellinen osa siitä käsitellään tässä erillisessä astiassa. Tällaisen valinnaisen toimenpiteen avulla tyhjää hydroformylointireaktioastiaa voidaan käyttää mihin tahansa muuhun tarkoitukseen, esimerkiksi jonkin toisen, alkuperäisessä hydroformylointireaktiossa, josta käsiteltävä väliaine on saatu, käytetystä olefiiniyhdisteestä eroavan olefiiniyhdisteen hydroformylointiin. Tällöin käsiteltävää väliainetta tai tällä tavalla käsiteltyä väliainetta voitaisiin säilyttää siihen asti, kunnes sen uudelleenkäyttö on toivottavaa. Vaihtoehtoisesti, tämän keksinnön erään toisen edullisen piirteen ja edun mukaisesti tällaisesta jatkuvatoimisesta hydroformylointiprosessista peräisin oleva, nestemäisen katalyytin sisältävä kierrätettävä väliaine käsitellään kokonaisuudessaan tai osittain tertiäärisen alkano-liamiinin vesiliuoksella, minkä jälkeen täten käsitelty, katalyytin sisältävä kierrätettävä väliaine palautetaan takaisin jatkuvatoimisen hydroformylointiprosessin reaktorissa olevaan reaktioväliaineeseen. Tämä voidaan toteuttaa millä tahansa sopivalla menetelmällä, esimerkiksi poistamalla osa kierrätettävästä väliaineesta sopivaan astiaan, käsittelemällä se ja palauttamalla käsitelty väliaine reaktoriin, jatkuvaa hydroformylointia tällöin kuitenkin pysäyttämättä tai keskeyttämättä.

Luonnollisestikin samalla tavalla osa itse hydroformylointireaktion väliaineesta voidaan poistaa reaktorista ja käsitellä myös tällä tavalla ja palauttaa reaktoriin samalla tavalla, mikäli näin toivotaan, jatkuvaa hydroformylointia tällöin kuitenkin pysäyttämättä tai keskeyttämättä, kuten edellä on huomautettu.

Edelleen sen lisäksi, että keksinnön tuotteena oleva, uudelleenaktivoitu, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin välinen kompleksi voidaan palauttaa helposti takaisin sen saman hydroformylointiprosessin, josta vaiheessa (1) lähtöaineena toimiva, osittain deaktivoitunut, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuva katalyytti saattaa olla peräisin, reaktioväliaineeseen tai käyttää siinä, tätä keksinnön tuotteena olevaa, uudelleenaktivoitua katalyyttiä voidaan toivottaessa käyttää katalyyttisenä lähtöaineena tai katalyyttisenä tehostajana missä tahansa erilaisessa tavanno- maisessa hydroformylointiprosessissa.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä sitä kuitenkaan rajoittamatta. Huomautettakoon, että kaikki ohessa ja liitteenä olevissa patenttivaatimuksissa mainitut osuudet, prosentuaaliset osuudet ja suhteet on laskettu painosta, mikäli toisin ei olla mainittu.

Esimerkki 1

Kloorilla myrkytetyn, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin liuos valmistettiin sekoittamalla tyypellä pestyssä pullossa noin 0,2393 g hydridokarbonyylirodium-trifenyylifosfiiniasetyyli-asetonaattia ja noin 0,5592 g hydridorodiumtetrakis(trifenyylifosfiinia), noin 5,5 g vapaata trifenyylifosfiinia, noin 20 g butyraldehydiä, noin 24,05 g Texanol[®]-tuotetta (butyraldehyditri-merien seos) sekä noin 41 µl väkevää suolahappoa (HCl). Sit-ten pulloon johdettiin synteesikaasua, jonka paine oli nostet- tu noin arvoon 60 psig (noin 4,1 baarin ylipaine), ja seos kuumennettiin 70 °C:n lämpötilaan noin 30 minuutiksi. Valmis-

tettu katalyyttikoostumus sisälsi noin 1000 ppm rodiumia, noin 11,3 paino-% trifenyylifosfiiniligandia, noin 35 paino-% butyraldehydiä ja noin 53,7 paino-% Texanol[®]-tuotetta sekä muita korkeammassa lämpötilassa kiehuvia aineita.

Osa tästä tällä tavalla valmistetusta, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin liuoksesta (noin 15 ml) laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, minkä jälkeen määritettiin hydroformyloinnin nopeus muodossa syntyneen aldehydin gramma-moolia/litra/tunti hydroformyloitaessa propeenin butyraldehydiksi noin 100 °C:n lämpötilassa, hiilimonoksidin, vedyn ja propeenin, joita käytettiin moolisuhteessa 1:1:1, kokonaispaineen ollessa noin 95 psig (noin 6,6 baarin ylipaine). Katalyytin aktiivisuuden todettiin olevan vain noin 26 % verrattuna tunnettuun, tuoreella (deaktivoitumattomalla), rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvalla hydroformylointikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa saavutettavaan aktiivisuuteen.

Noin 25 g jäljellä olevasta, kuvatulla tavalla valmistetusta, kloridilla myrkytetystä, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin liuoksesta sekoitettiin noin 10 grammaan vesiliuosta, joka sisälsi noin 15 p-% trietanoliamia, ja liuosta sekoitettiin varovasti noin 10 minuutin ajan noin 100 °C:ssa. Liuosseoksen annettiin sitten laskeutua kahdeksi erilliseksi faasiksi eli vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi (erottumisen tapahtuessa helposti noin 5 minutissa) ja nämä kaksi nestefaasikerrosta erotettiin dekantomalla. Täten saatu orgaaninen faasiliuos pestiin sitten vain kerran tislattulla vedellä, käyttäen olennaisesti samoja sekoitus-, laskeutus- ja erotusolosuhteita kuin noita käytettiin edellä, trietanolia sisältävällä vesiliuoksella käsiteltäessä.

Noin 15 ml tätä liukoisessa muodossa olevan, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin orgaanista liuosta, jota saatiin mainitun vesipesukäsittelyn jälkeen, laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, jossa määritet-

tiin hydroformyloinnin nopeus hydroformyloitaessa propeenä edellä kuvatuissa olosuhteissa. Katalyytin aktiivisuuden todettiin parantuneen noin 79 %:iin tunnetusta, tuoreella (deaktivoitumattomalla), rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvalla hydroformylointikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa saavutettavasta aktiivisuudesta.

Esimerkki 2

Kloorilla myrkytetyn, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin liuos valmistettiin sekoittamalla tyypellä pestyssä pullossa noin 0,0308 g hydridorodiumtetrakis(trifenyylifosfiinia), noin 6 g vapaata trifenyylifosfiinia, noin 49 g butyraldehydiä ja noin 2,2 µl väkevää suolahappoa (HCl). Sitten pulloon johdettiin synteetikaasua, jonka paine oli nostettu noin arvoon 60 psig (noin 4,1 baarin ylipaine), ja seos kuumennettiin 70 °C:n lämpötilaan noin 30 minuutiksi. Valmistettu katalyyttikoostumus sisälsi noin 50 ppm rodiumia, noin 9,5 paino-% trifenyylifosfiiniliganidia ja noin 90,5 paino-% butyraldehydiä sekä muita korkeammasa lämpötilassa kiehuvia aineita.

Osa tästä tällä tavalla valmistetusta, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin liuoksesta (noin 15 ml) laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, minkä jälkeen määritettiin hydroformyloinnin nopeus muodossa syntyneen aldehydin gramma-moolia/litra/tunti hydroformyloitaessa propeenä butyraldehydiksi noin 100 °C:n lämpötilassa, hiilimonoksidin, vedyn ja propeenin, joita käytettiin moolisuhteessa 1:1:1, kokonaispaineen ollessa noin 95 psig (noin 6,6 baarin ylipaine). Katalyytin aktiivisuuden todettiin olevan vain noin 53 % verrattuna tunnettuun, tuoreella (deaktivoitumattomalla), rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvalla hydroformylointikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa saavutettavaan aktiivisuuteen.

Noin 25 g jäljellä olevasta, kuvatulla tavalla valmistetusta, kloridilla myrkytetystä, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väli-

seen kompleksiin perustuvan katalyytin liuoksesta sekoitettiin noin 10 grammaan vesiliuosta, joka sisälsi noin 3 p-% trietanoliamiinia, ja liuosta sekoitettiin varovasti noin 10 minuutin ajan noin 40 °C:ssa. Liuosseoksen annettiin sitten laskeutua kahdeksi erilliseksi faasiksi eli vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi (erottumisen tapahtuessa helposti noin 5 minuutissa) ja nämä kaksi nestefaasikerrosta erotettiin dekantoimalla. Täten saatu orgaaninen faasiliuos pestiin sitten tislattulla vedellä, käyttäen olennaisesti samoja sekoitus-, laskeutus- ja erotusolosuhteita kuin noita käytettiin edellä, trietanolia sisältävällä vesiliuoksella käsiteltäessä.

Noin 15 ml tätä liukoisessa muodossa olevan, rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin orgaanista liuosta, jota saatiin mainitun vesipesukäsittelyn jälkeen, laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, jossa määritettiin hydroformyloinnin nopeus hydroformyloitaessa propeenilla edellä kuvatuissa olosuhteissa. Katalyytin aktiivisuuden todettiin parantuneen noin 83 %:iin tunnetusta, tuoreella (deaktivoitumattomalla), rodiumin ja trifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvalla hydroformylointikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa saavutettavasta aktiivisuudesta.

Esimerkki 3

Rodiumin ja [2,2'-bis(difenyylifosfiinometyyli)-1,1'-dibentsyylin] väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin liuos valmistettiin sekoittamalla tyypellä pestyssä pullossa noin 0,0549 g rodiumdikarbonyyliasetyyli-asetonaattia ja noin 0,75 g vapaata [2,2'-bis(difenyylifosfiinometyyli)-1,1'-dibentsyyli]-ligandia, noin 52,5 g butyraldehydiä ja noin 21,7 g Texanol[®]-tuotetta. Valmistettu katalyyttikoostumus sisälsi noin 301 ppm rodiumia, noin 1,0 paino-% [2,2'-bis(difenyylifosfiinometyyli)-1,1'-dibentsyyli]-ligandia, noin 70 paino-% butyraldehydiä ja noin 29 paino-% Texanol[®]-tuotetta. Noin 25 g tätä liuosta poistettiin toiseen pulloon ja osa (noin 15 ml) tästä kuvatulla tavalla valmistetusta, rodiumin ja [2,2'-bis(difenyylifosfiinometyyli)-1,1'-dibentsyylin] väliseen komplek-

siin perustuvan hydroformylointikatalyytin liuoksesta laitettiin lasiseen pikkureaktoriin 100-prosenttisen aktiivisuustason määrittämiseksi hydroformyloinnin nopeudelle muodossa syntyneen aldehydin gramma-moolia/litra/tunti hydroformyloitaessa propeenaa butyraldehydiksi noin 100 °C:n lämpötilassa, hiilimonoksidin, vedyn ja propeenin, joita käytettiin moolisuhteessa 1:1:1, kokonaispaineen ollessa noin 95 psig (noin 6,6 baarin ylipaineessa) tätä tuoretta (deaktivoitumatonta) katalyyttiä käytettäessä.

Noin 12 µl väkevää suolahappoa HCl lisättiin sitten jäljellä olevaan 50 g:aan alunperin valmistettua rodiumkompleksikatalyytin liuosta katalyytin myrkyttämiseksi ja pulloon johdettiin synteetikaasua, jonka paine oli nostettu noin arvoon 60 psig (noin 4,1 baarin ylipaine), ja lämmitettiin sitten 70 °C:n lämpötilaan noin 30 minuutiksi. Osa tästä tällä tavalla valmistetusta, kloridilla myrkytetyn, rodiumkompleksikatalyytin liuoksesta (noin 15 ml) laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, minkä jälkeen määritettiin hydroformyloinnin nopeus muodossa syntyneen aldehydin gramma-moolia/litra/tunti hydroformyloitaessa propeenaa butyraldehydiksi noin 100 °C:n lämpötilassa, hiilimonoksidin, vedyn ja propeenin, joita käytettiin moolisuhteessa 1:1:1, kokonaispaineen ollessa noin 95 psig (noin 6,6 baarin ylipaine). Katalyytin aktiivisuuden todettiin olevan vain noin 54 % verrattuna aikaisempaan, edellä kuvatulla tavalla määritettyyn aktiivisuuteen, joka saatiin siis tuoreella (deaktivoitumattomalla tai kloridilla myrkyttymättömällä) rodiumkompleksikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa.

Noin 25 g jäljellä olevasta, kuvatulla tavalla valmistetusta, kloridilla myrkytetyn, rodium-[2,2'-bis(difenyyli)fosfiinometyyli]-1,1'-dibentsyyli]-kompleksiin perustuvan katalyytin liuoksesta sekoitettiin noin 10 grammaan vesiliuosta, joka sisälsi noin 5 p-% trietanoliamiinia, ja liuosta sekoitettiin varovasti noin 10 minuutin ajan noin 60 °C:ssa. Liuosseoksen annettiin sitten laskeutua kahdeksi erilliseksi faasiksi eli vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi (erottumisen tapahtuessa no-

peasti noin 5 minuutissa) ja nämä kaksi nestefaasikerrosta erotettiin dekantoimalla. Täten saatu orgaaninen faasiliuos pestiin sitten vain kertaalleen tislatussa vedellä, käyttäen olennaisesti samoja sekoitus-, laskeutus- ja erotusolosuhteita kuin noita käytettiin edellä, trietanolia sisältävällä vesiliuoksella käsiteltäessä.

Noin 15 ml tätä liukoisessa muodossa olevan, rodium-[2,2'-bis-(difenyylifosfiinometyyli)-1,1'-dibentsyyli]-kompleksiin perustuvan katalyytin orgaanista liuosta, jota saatiin mainitun vesipesukäsittelyn jälkeen, laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, jossa määritettiin hydroformyloinnin nopeus hydroformyloitaessa propeenaa edellä kuvatuissa olosuhteissa. Katalyytin aktiivisuuden todettiin parantuneen noin 98 %:iin aikaisemmasta, edellä kuvatulla tavalla saadusta aktiivisuudesta, joka saatiin siis tuoreella (deaktivoitumattomalla tai kloridilla myrkyttymättömällä) rodiumkompleksikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa.

Esimerkki 4

Rodiumin ja sykloheksyylidifenyylifosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin liuos valmistettiin sekoittamalla tyypellä pestyssä pullossa noin 0,549 g rodiumdikarbonyyliasetyyli-asetonaattia ja noin 4,5 g vapaata sykloheksyylidifenyylifosfiini-ligandia, noin 52,5 g butyraldehydiä ja noin 18 g Texanol[®]-tuotetta. Valmistettu katalyyttikoostumus sisälsi noin 315 ppm rodiumia, noin 6 paino-% sykloheksyylidifenyylifosfiini-ligandia, noin 70 paino-% butyraldehydiä ja noin 24 paino-% Texanol[®]-tuotetta. Noin 25 g tätä liuosta poistettiin toiseen pulloon ja osa (noin 15 ml) tästä poistetusta, kuvatulla tavalla valmistetusta, rodiumin ja sykloheksyylidifenyylifosfiini-ligandin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin liuoksesta laitettiin lasiseen pikkureaktoriin 100-prosenttisen aktiivisuustason määrittämiseksi hydroformyloinnin nopeudelle muodossa syntyneen aldehydin gramma-moolia/litra/tunti hydroformyloitaessa propeenaa butyraldehydiksi noin 100 °C:n lämpötilassa, hiilimonoksidin, vedyn ja propee-

nin, joita käytettiin moolisuhteessa 1:1:1, kokonaispaineen ollessa noin 95 psig (noin 6,6 baarin ylipaineessa) tätä tuoretta (deaktivoitumatonta) katalyyttiä käytettäessä.

Noin 12 µl väkevää suolahappoa HCl lisättiin sitten jäljellä olevaan 50 g:aan alunperin valmistettua rodiumkompleksikatalyytin liuosta katalyytin myrkyttämiseksi ja pulloon johdettiin synteesikaasua, jonka paine oli nostettu noin arvoon 60 psig (noin 4,1 baarin ylipaine), ja lämmitettiin sitten 70 °C:n lämpötilaan noin 30 minuutiksi. Osa tästä tällä tavalla valmistetusta, kloridilla myrkytetyn, rodiumkompleksikatalyytin liuoksesta (noin 15 ml) laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, minkä jälkeen määritettiin hydroformyloinnin nopeus muodossa syntyneen aldehydin gramma-moolia/litra/tunti hydroformyloitaessa propeenin butyraldehydiksi noin 100 °C:n lämpötilassa, hiilimonoksidin, vedyn ja propeenin, joita käytettiin moolisuhteessa 1:1:1, kokonaispaineen ollessa noin 95 psig (noin 6,6 baarin ylipaine). Katalyytin aktiivisuuden todettiin olevan vain noin 42 % verrattuna aikaisempaan, edellä kuvatulla tavalla määritettyyn aktiivisuuteen, joka saatiin siis tuoreella (deaktivoitumattomalla tai kloridilla myrkyttymättömällä) rodiumkompleksikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa.

Noin 25 g jäljellä olevasta, kuvatulla tavalla valmistetusta, kloridilla myrkytetyn, rodium-sykloheksyylidifenyyli-*fosfiini*-kompleksiin perustuvan katalyytin liuoksesta sekoitettiin noin 10 grammaan vesiliuosta, joka sisälsi noin 5 p-% trietanoli-amiinia, ja liuosta sekoitettiin varovasti noin 10 minuutin ajan noin 60 °C:ssa. Liuosseoksen annettiin sitten laskeutua kahdeksi erilliseksi faasiksi eli vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi (erottumisen tapahtuessa nopeasti noin 5 minuutissa) ja nämä kaksi nestefaasikerrosta erotettiin dekantoimalla. Täten saatu orgaaninen faasiliuos pestiin sitten vain kertaalleen tislatusella vedellä, käyttäen olennaisesti samoja sekoitus-, laskeutus- ja erotusolosuhteita kuin noita käytettiin edellä, trietanolia sisältävällä vesiliuoksella käsiteltäessä.

Noin 15 ml tätä liukoisessa muodossa olevan, rodium-sykloheksyyliidifenyyliifosfiini-kompleksiin perustuvan katalyytin orgaanista liuosta, jota saatiin mainitun vesipesukäsittelyn jälkeen, laitettiin lasiseen pikkureaktoriin, jossa määritettiin hydroformyloinnin nopeus hydroformyloitaessa propeenaa edellä kuvatuissa olosuhteissa. Katalyytin aktiivisuuden todettiin parantuneen noin 86 %:iin aikaisemmasta, edellä kuvatulla tavalla saadusta aktiivisuudesta, joka saatiin siis tuoreella (deaktivoitumattomalla tai kloridilla myrkyttymättömällä) rodiumkompleksikatalyytillä muuten samoissa olosuhteissa.

Esimerkki 5

Lähtöaineena toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine saatiin kaupallisesta, jatkuvatoimisesta kaasumaisesta hydroformylointireaktiosta, jossa käytettiin kahta reaktoria, ja jossa propeenaa hydroformyloitiin butyraldehydiksi saattamalla propeeni, hiilimonoksidi ja vety reagoimaan keskenään hydroformylointireaktion väliaineen läsnäollessa mainituissa reaktoreissa, minkä jälkeen reaktanttikaasujen syöttö katkaistiin, hydroformylointireaktio pysäytettiin ja reaktanttikaasut poistettiin olennaisen täydellisesti (yli 99,5-prosenttisesti) reaktioastiasta ja järjestelmän kiertolinjoista. Hydroformylointireaktion väliaineet sisälsivät keskimäärin noin 75 paino-% butyraldehydituotteita, noin 14 paino-% korkeammassa lämpötilassa kiehuvia aldehydikondensaation sivutuotteita ja muita korkeassa lämpötilassa kiehuvia aineita, noin 11 paino-% vapaata trifenyyliifosfiiniligandia ja liukoisessa muodossa olevaa, rodiumkompleksiin perustuvaa hydroformylointikatalyyttiä, joka koostui olennaisesti hiilimonoksidin ja trifenyyliifosfiinin kanssa kompleksoituneesta rodiumista sellaisena riittävänä määränä, että rodiumpitoisuudeksi saatiin noin 340 ppm. Tämän hydroformylointireaktion väliaineen katalyyttinen aktiivisuus oli deaktivoitunut keskimäärin noin 50 %:iin tuoreen katalyytin aktiivisuudesta, tämän aktiivisuuden heikkenemisen johtuessa ensisijaisesti kloridimyrkyn tahattomasta muodostumisesta, propeenin syöttövarastojen toimiessa kloridilähteenä. Katalyyttisen aktiivisuuden pienenemisestä vähintään noin 40 prosentin ar-

veltiin johtuvan kloridin läsnäolosta noin 50 ppm olevana pitoisuutena (vapaana kloorina laskettuna), minkä oletettiin johtavan siihen, että noin 40 % hydroformylointireaktion väliaineiden sisältämän katalyyttijärjestelmän rodiumista on läsnä inaktiivisena kloorirodiumkompleksina. Lisäksi, kuusi viikkoa kestäneen säilytyksen jälkeen todettiin, että mainitun, kloridilla myrkyttyneiden hydroformylointireaktion väliaineiden katalyyttinen aktiivisuus oli heikentynyt edelleen (eli heikentynyt edellä mainitusta aktiivisuudesta, joka oli 50 % tuoreen rodiumkatalyytin aktiivisuudesta) noin 20 %:iin tuoreen rodiumkatalyytin aktiivisuudesta. Tämän aktiivisuuden lisäheikkenemisen oletetaan johtuvan muiden voimakkaiden happo-inhibiittoreiden muodostumisesta, jota saattaa esiintyä aldehydin ja/tai korkeammassa lämpötilassa kiehuvien aldehydikondensaation sivutuotteiden hapettumisen seurauksena, hydroformylointireaktion väliaineiden säilytyksen aikana.

Näissä reaktoreissa olevista hydroformylointireaktion väliaineista, jotka sisälsivät saadut myrkyttyneet, rodium-trifenyyllifosfiini-kompleksiin perustuvat katalyytit, joiden aktiivisuus oli vain noin 20 % tuoreen rodiumkatalyytin aktiivisuudesta, kuten edellä on mainittu, tislattiin noin 30 paino-% aldehydiä ja matalammassa lämpötilassa kiehuvia komponentteja kuten propeenaa, propaania ja muita vastaavia. Tämän ajanjakson aikana reaktori jäähdytti noin 70 °C:n lämpötilaan. Trietanoliamiinin 5-%:sta vesiliuosta valmistettiin erillisessä katalyytin sekoitussäiliössä sellainen määrä, joka vastasi noin 47 paino-%ia (noin 38 tilavuusprosenttia) tislattujen hydroformylointireaktion väliaineiden kokonaispainosta, ja sitten tämä liuos lämmitettiin noin 60 °C:n lämpötilaan. Sitten tämä trietanoliamiinin vesiliuos siirrettiin (paineistettiin) osittain (puolet kumpaankin reaktoriin) näihin kahteen reaktoriin noin 12 tunnin pituisen ajanjakson aikana, ja vesiliuoksen siirtämisen jälkeen kumpaakin reaktoria sekoitettiin yhden tunnin ajan. Yhden reaktorin sisältämän sekoitetun liuoksen annettiin laskeutua (erottua) kahdeksi erilliseksi faasiksi eli vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi 4 tunnin aikana, kun taas toisen reaktorin sisältämän sekoitetun liuoksen annet-

tiin laskeutua (erottua) kahdeksi erilliseksi faasiksi eli vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi 2 tunnin aikana. Tämän jälkeen vesifaasit valutettiin pois hydroformylointireaktion prosessijärjestelmästä reaktoreiden alla sijaitsevilla poistolinjoissa olevien ulostuloventtiilien kautta. Mainitun trietanolikäsittelyn ja vesifaasin poistamisen jälkeen ensimmäinen reaktori kuumennettiin uudestaan noin 100 °C:n lämpötilaan vesipesua varten, kun taas toisen reaktorin lämpötila säilytettiin arvossa 70 °C. Puhdasta vettä (eli höyrylaudetta) siirrettiin (paineistettiin) kumpaankin reaktoriin käyttäen noin 6 tunnin pituista siirtoaikaa sekä sellaista määrää, joka vastasi noin 38 % rodium-trifenyylifosfiini-kompleksiin perustuvan katalyytin sisältävän orgaanisen nestefaasikoostumuksen, joka oli jäljellä kummassakin reaktorissa mainitun trietanoliämiinikäsittelyn jälkeen, painosta. Sitten kumpaakin reaktoria sekoitettiin tunnin ajan ja sekoitettujen liuosten annettiin laskeutua kahdeksi erilliseksi faasiksi eli vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi 4 tunnin aikana. Sitten kummankin reaktorin sisältämä vesifaasi valutettiin pois hydroformylointireaktion prosessijärjestelmästä edellä kuvatulla tavalla.

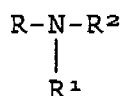
Vesifaasien poistamisen jälkeen reaktorit kuumennettiin noin alueella 80-85 °C olevaan lämpötilaan, ja propeenin hydroformylointi käynnistettiin uudestaan syöttämällä reaktoreihin propeenin- ja synteetikaasureaktantteja butyraldehydin kaupallisessa tuotannossa tavalliseen tapaan. Käsitellyissä hydroformylointireaktion väliaineissa läsnäolevan, rodium-trifenyylifosfiini-kompleksiin perustuvan katalyytin aktiivisuuden todettiin parantuneen noin 63-65 %:iin tuoreen rodiumkatalyytin aktiivisuudesta välittömästi hydroformylointiprosessin mainitun uudelleenkäynnistämisen jälkeen. Lisäksi todettiin, että hydroformylointireaktion väliaineiden kloridipitoisuus oli pienentynyt noin arvosta 50 ppm noin arvoon 10 ppm.

Oheisen keksinnön erilaiset muunnokset ja muutokset ovat ilmeisiä alan asiantuntijalle, ja on selvää, että tämä hakemus sekä liitteinä olevat patenttivaatimukset kattavat nämä muunnokset ja muutokset.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä liukoisessa muodossa olevan, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin, joka on deaktivoitunut osittain halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, katalyyttisen aktiivisuuden parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmä koostuu olennaisesti vaiheista, joissa:

- (1) liukoisessa muodossa olevan, osittain myrkyttyneen, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan katalyytin sisältävä orgaaninen nestemäinen väliaine sekoitetaan hydroformyloinnin olosuhteista poikkeavissa olosuhteissa vesiliuoksen kanssa, joka vesiliuos sisältää noin 1-25 paino-% tertiääristä alkanoliamiinia, jolla on kaava:



missä R tarkoittaa 2-4 hiiliatomia sisältävää hydroksialkyyliiradikaalia; ja missä R¹ ja R² tarkoittavat toisistaan riippumatta 1-4 hiiliatomia käsittävien alkyyliiradikaalien, 2-4 hiiliatomia käsittävien hydroksialkyyliiradikaalien ja fenyyliiradikaalin joukosta valittua radikaalia, tämän tertiäärisen alkanoliamiinin ja halogenidin ja/tai karboksyylihapon välisen vesiliukoisen suolan muodostamiseksi;

- (2) tuloksena olevan seoksen annetaan laskeutua kahdeksi erilliseksi nestefaasiksi;
- (3) suolan sisältävä vesifaasi erotetaan orgaanisesta faasista, joka sisältää vaiheista (1) ja (2) peräisin olevan, liukoisessa muodossa olevan, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin; ja
- (4) vaiheesta (3) erottamalla saatu orgaaninen faasi pestään vedellä, ja talteenotetaan liukoisessa muodossa oleva, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen komplek-

siin perustuva hydroformylointikatalyytti, jonka katalyyttinen aktiivisuus on suurempi kuin lähtöaineena toimineen, osittain deaktivoituneen, rodiumin ja tertiäärisen organofosfiinin väliseen kompleksiin perustuvan hydroformylointikatalyytin aktiivisuus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekä R^1 että R^2 tarkoittavat 2-4 hiiliatomia käsittävää hydroksialkyyli-*radikaalia*.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liukoisessa muodossa oleva, osittain deaktivoitunut katalyytti on deaktivoitunut vähintään 25-prosenttisesti halogenidilla ja/tai karboksyylihapolla myrkyttymisen seurauksena, ja että tertiäärinen alkanoliamiini on trietanoliamiini.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenidi on kloridi.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (1) lähtömateriaalina toimiva orgaaninen nestemäinen väliaine käsittää jatkuvatoimisen, vettä sisältämättömän hydroformylointiprosessin hydroformylointireaktion väliaineen kokonaisuudessaan tai osittain.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (1) toteutetaan hydroformylointiprosessin hydroformylointireaktorissa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineena toimiva, orgaaninen nestemäinen väliaine sisältää rodium-trifenyyli-*fosfiini*-kompleksiin perustuvan katalyytin sekä vähintään noin 30 paino-% aldehydiä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aldehydi on n-butyraldehydin ja isobutyraldehydin seos.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (1) toteutetaan noin alueella 45-75 °C olevassa lämpötilassa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (4) koostuu olennaisesti vain yhdestä vesipesusta.