

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.XI.1968 (P 129 926)

Pierwszeństwo: 07.XI.1967 dla zastrz.
18, 19, 20
Republika
Federalna
Niemiec02.IX.1968 dla zastrz.
2—16 i 21
Austria

Opublikowano: 1.07.1974

Kl. 120,7/03

MKP C07c 45/10

Współtwórcy wynalazku: Jurgen Falbe, Hans Timmes, Jurgen Weber

Właściciel patentu: Ruhrchemie AG., Oberhausen-Holteln (Niemiecka Republika
Federalna)

Sposób wytwarzania aldehydów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aldehydów przez reakcję olefin z tlenkiem węgla i wodorem w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności katalizatorów zawierających metal o zmiennej wartościowości z VIII podgrupy układu okresowego.

Wytwarzanie aldehydów z olefin przez reakcję z tlenkiem węgla i wodorem w obecności katalizatora, prowadzącą do otrzymania aldehydów, zawierających o 1 atom węgla w cząsteczce więcej niż wyjściowe olefiny, jest znane (porówn. J. Fable, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, 1967, strona 3 i następne). Najkorzystniejszym katalizatorem tej reakcji, która jest znana w technice wielkoprzemysłowej jako synteza oxo, jest kobalt, który można stosować w różnych postaciach (porówn. Falbe, loc. cit., strona 13 i następne). Jest także znany sposób prowadzenia syntezy oxo w obecności innych metali, np. rodu, rutenu lub żelaza (porówn. Falbe, loc. cit., strona 21 i następne).

W warunkach reakcji podczas syntezy oxo tworzy się przy pracy z kobaltem aktywny katalizator, a mianowicie czterokarbonyłokobaltowodor. Na ogół pracuje się w temperaturze 100—200°C i pod łącznym ciśnieniem 100—400 atm.

Jako produkty podczas syntezy oxo otrzymuje się w wyniku reakcji wtórnych i ubocznych obok pierwotnie utworzonych aldehydów, stanowiących główny produkt reakcji także znaczne ilości produktów ubocznych, na przykład alkoholi, przez uwodornienie utworzonych aldehydów; poza tym powstają estry kwasu

2

mrówkowego oraz wyżej wrzące produkty kondensacji pierwotnie utworzonych aldehydów i inne substancje. Część wprowadzonych jako produkty wyjściowe związków olefinowych uwodarnia się także do odpowiednich nasyconych węglowodorów.

Przy hydroformylowaniu większości olefinowych produktów wyjściowych (o ile nie są one symetryczne i niezdolne do izomeryzacji przez zmianę położenia wiązania podwójnego, jak na przykład etylen i cyklopenten) następnie w warunkach reakcji izomeryzacja kompleksów utworzonych jako produkty pośrednie ze związku olefinowego i karbonylku, wskutek czego otrzymuje się na ogół mieszaniny izomerycznych produktów reakcji.

Znany jest sposób prowadzenia syntezy oxo, w którym jako katalizatory stosuje się kompleksy określonych fosfin, tlenku węgla i metali o zmiennej wartościowości, jak kobalt, rod itp. (porówn. opisy patentowe NRF DAS nr nr 1 186 455 i 1 212 953). Według tego znanego sposobu reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 35—150 atm w temperaturze 160—200°C. Jeżeli jako substrat stosuje się olefiny o łańcuchu węglowym nierozgałęzionym, to otrzymuje się większe wartości stosunku ilości aldehydów o łańcuchu węglowym nierozgałęzionym do ilości aldehydów o łańcuchu rozgałęzionym i/lub ilości alkoholi o łańcuchu węglowym nierozgałęzionym do ilości alkoholi o łańcuchu rozgałęzionym niż przy stosowaniu katalizatorów metalicznych, a zwłaszcza katalizatorów kobaltowych, nie zawierających dodatku fosfin. Poza tym w opisanym

sposobie większa ilość pierwotnie utworzonych aldehydów ulega uwodornieniu do alkoholi. Niepożądane powstawanie wyżej wrzących produktów kondensacji ulega natomiast zmniejszeniu w porównaniu ze sposobem, w którym stosuje się katalizatory kobaltowe bez dodatku fosfin.

Niekorzystne w tym sposobie prowadzenia syntezy oxo jest to, że z reguły uwodornieniu do nasyconych produktów reakcji ulega ponad 10% wyjściowych olefin, również przy tym następuje znaczne zmniejszenie szybkości reakcji. Wskutek tego sposób ten wymaga użycia większych reaktorów, jeżeli mają być uzyskiwane takie same wydajności, jak przy stosowaniu katalizatorów nie zawierających fosfin.

Znane są również sposoby, w których zamiast fosfin stosuje się takie fosforyny jako katalizatory dodatkowe do katalizatora kobaltowego (porówn. opisy patentowe NRF DAS nr nr 1 146 468 i 1 230 010). Przez dodatek fosforynów uzyskuje się znaczne zmniejszenie uwodornienia utworzonych pierwotnie aldehydów do odpowiednich alkoholi, ale jednakże powoduje to wyraźne zmniejszenie szybkości reakcji w porównaniu z syntezą przy użyciu katalizatorów kobaltowych nie zawierających dodatku fosfin lub fosforynów.

Sposób według wynalazku umożliwia przeprowadzanie olefin w obecności katalizatorów syntezy oxo, zawierających dodatek odpowiednich związków fosforu, z wysokimi wydajnościami w aldehydy, przy czym również udaje się w znacznym stopniu uniknąć zmniejszenia szybkości reakcji.

Sposobem według wynalazku aldehydy wytwarza się przez reakcję olefin z tlenkiem węgla i wodorem w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności katalizatorów, zawierających metal o zmiennej wartościowości z VIII podgrupy układu okresowego, uzyskując bardzo dobre wyniki dzięki dodaniu do katalizatora związku, powstającego przez reakcję dwuestrów kwasu malonowego z takimi związkami trójwartościowego fosforu, które zawierają co najmniej dwa atomy chlorowca związane bezpośrednio z atomem fosforu zdolne do reakcji z reaktywnymi atomami wodoru.

Szczególnie korzystne jako dodatki do katalizatora okazały się związki o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 i R_6 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają nie podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną, cykloalifatyczną, heterocykliczną lub aromatyczną. A_1 i A_2 oznaczają jednakowe lub różne atomy łączące, a mianowicie dowolnie tlen, siarkę, azot lub fosfor, zaś n wynosi 0 lub 1, a w przypadku gdy A_1 i A_2 oznaczają siarkę, azot lub fosfor n może także wynosić 2.

Jako dodatki do katalizatora wprowadza się korzystnie związki o wzorach ogólnych 2 lub 3, przy czym R_1 , R_2 i R_3 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają nie podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną, cykloalifatyczną, heterocykliczną lub aromatyczną albo stosuje się związki o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 i R_2 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają nie podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną, heterocykliczną lub aromatyczną.

W warunkach syntezy oxo z katalizatorów zawierających metal o zmiennej wartościowości z VIII

podgrupy układu okresowego tworzą się związki karbonylkowe, które ze związkami fosforu dodanymi zgodnie ze sposobem według wynalazku tworzą trwalsze pod względem termicznym i mniej lotne kompleksy w porównaniu ze zwykłymi karbonylkowymi związkami metali stosowanymi w znanych sposobach.

Dodatki do katalizatora stosowane w sposobie według wynalazku powodują, że tworzenie się aldehydów przebiega ze zwiększoną selektywnością. Okazało się, że uwodornienie wprowadzonych olefin do węglowodorów nasyconych jest prawie całkowicie wyeliminowane, a dalsze uwodornienie aldehydów z syntezy oxo do alkoholi praktycznie nie zachodzi. Poza tym także tworzenie się wyżej wrzących produktów kondensacji i innych niepożądanych produktów ubocznych, jak na przykład estry kwasu mrówkowego, zmniejsza się wyraźnie w znacznym stopniu w porównaniu ze znanymi sposobami.

Dalsze zwiększanie wydajności aldehydów otrzymanych sposobem według wynalazku, które w niektórych przypadkach jest jednak związane ze zmniejszeniem szybkości reakcji, można osiągnąć przez dodanie wodorotlenku metalu alkalicznego, albo przez dodatek aminy trzeciorzędowej, ewentualnie przez dodatek aminy łącznie z wodorotlenkiem metalu alkalicznego.

Godne uwagi jest zwłaszcza to, że związki fosforu, stosowane jako dodatki do katalizatora w sposobie według wynalazku, nie wpływają lub wpływają tylko nieznacznie na szybkość reakcji hydroformylowania w porównaniu z hydroformylowaniem olefin przy użyciu znanych katalizatorów bez innych dodatków, jak związki typu karbonylków kobaltu.

Szczególnie dobre wyniki w sposobie według wynalazku uzyskuje się przy stosowaniu związków zawierających fosfor łącznie z katalizatorami zawierającymi kobalt, rod, ruten lub żelazo.

Typowe przykłady związków stosowanych jako dodatki do katalizatora w syntezie oxo podano poniżej:

a) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwufenylo-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

b) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-2-dwu-(4'-chlorofenylo)-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

c) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(4'-metylofenylo)-(dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

d) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(4'-dwumetyloamino-fenylo)-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

e) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(4'-fluorofenylo)-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

f) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(2'-trzec. butylo-fenoksy)-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

g) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(2',5'-dwumetylofenylo)-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

h) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(N-metyloanilino)-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

i) ester trójmetrylowy kwasu 1-metoksy-1,2-dwufenylo-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)- 3,3,5-trójkarboksylowego,

j) ester trój-(trzec. butylowy) kwasu 1-trzec. butoksy-1,2-dwufenylo-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)- 3,3,5-trójkarboksylowego,

k) ester trój-(trzec. butylowy) kwasu 1-trzec. butoksy-1,2-dwu- (4'-dwumetylo-amino-fenylo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego,

l) ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-n-butylo-(1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)- 3,3,5-trójkarboksylowego.

Wymienione powyżej pochodne 1,2-dwufosfacyklopenten-5-onu-4 wytwarza się na przykład przez reakcję dwuistrów kwasu malonowego z takimi związkami fosforu trójwartościowego, które zawierają co najmniej dwa atomy chlorowca związane bezpośrednio z atomem fosforu i zdolne do reakcji z atomem wodoru, przy czym przez dodanie zasady, na przykład aminy trzeciorzędowej, zapewnia się usuwanie na bieżąco powstającego podczas reakcji chlorowcowodoru. Reakcja między składnikami wyjściowymi przebiega już w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej. Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze 40–60°C. W szczególnych przypadkach, na przykład przy użyciu substancji wyjściowych z zawadą przestrzenną, może być konieczne zastosowanie wyższych temperatur.

Katalizatory dodaje się w ilościach stosowanych zazwyczaj w syntezie oxo. Tak na przykład kobalt i ruten stosuje się w stężeniu około 0,01–5% wagowych, a najkorzystniej 0,1–1,5% wagowych metalu w przeliczeniu na związek olefinowy. Rod stosuje się zazwyczaj w stężeniu 0,00001–0,5% wagowych, a najkorzystniej 0,001–0,1% wagowego Rh w przeliczeniu na związek olefinowy, który ma przereagować. Stosunek atomowy metalu do fosforu wynosi na ogół 1:0,5 do 1:10, a najkorzystniej 1:0,5 do 1:3. Metal i fosfor można jednak także stosować ewentualnie w stosunkach atomowych leżących powyżej lub poniżej podanych wartości.

Syntezę sposobem według wynalazku prowadzi się pod ciśnieniem 50–400 atm, a najkorzystniej 150–300 atm, przy czym utrzymuje się stosunek molowy tlenku węgla do wodoru 1:5 do 5:1, a najkorzystniej 1:1. Temperatura reakcji wynosi 70–250°C, a najkorzystniej 90–180°C. Ponadto należy uwzględnić to, że wydajność aldehydu jest zależna od temperatury. Obniżenie temperatury reakcji powoduje wzrost udziału aldehydu w produktach reakcji (w przeliczeniu na wprowadzony związek olefinowy). Jednocześnie obserwuje się jednak zmniejszenie szybkości reakcji. Prowadzenie reakcji w niższych temperaturach jest szczególnie korzystne wówczas, gdy należy przeprowadzić olefiny o nierozgałęzionych łańcuchach w produkty reakcji również o nierozgałęzionych łańcuchach węglowych.

Reakcję olefin z tlenkiem węgla i wodorem sposobem według wynalazku prowadzi się ewentualnie w obecności obojętnych rozpuszczalników lub rozcieńczalników. Jako rozpuszczalniki stosuje się na przykład węglowodany alifatyczne, cykloalifatyczne lub aromatyczne etery, estry, ketony lub produkty reakcji w całości względnie jego część na przykład wyżej wrzącą pozostałość. Szczególnie korzystne są następujące roz-

puszczalniki: heksan, oktan, cykloheksan, benzen, toluen, ksylen, eter fenylowy, czterowodorofuran lub ich mieszaniny.

Proces prowadzi się w sposób periodyczny lub najkorzystniej w sposób ciągły. Z powodu trwałości termicznej i niewielkiej lotności kompleksów tworzących się w mieszaninie reakcyjnej z karbonylków metali i związków zawierających fosfor można w prosty sposób oddzielić produkt reakcji od katalizatora przez destylację. Proces prowadzi się w taki sposób, że katalizator pozostaje w postaci gęstej zawiesiny i zwraca się go do obiegu po ewentualnym uzupełnieniu niewielkich strat przez dodanie świeżego katalizatora.

W poniższych przykładach I–XVIII opisano periodyczne hydroformylowanie olefin sposobem według wynalazku; przykłady I–XVII dotyczą reakcji w obecności katalizatorów kobaltowych, natomiast w przykładzie XVIII zastosowano katalizator zawierający rod. Ciągły sposób prowadzenia hydroformylowania opisano w przykładach XIX i XX.

Przykłady I–XVII. W reaktorze o pojemności 2,1 l ze stali szlachetnej (V4A) z przesuwym mieszanym magnetycznym umieszcza się każdorazowo 300 g benzenu, 3,45 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oraz — z wyjątkiem przykładu I, który stanowi próbę porównawczą — odpowiednie podane w tabeli dodatkowe katalizatory zawierające fosfor, a także ewentualnie KOH. Związek fosforu stosuje się przy tym w takiej ilości, że stosunek atomowy Co:P wynosi 1:1,1.

Zawartość autoklawu ogrzewa się z CO i H_2 w stosunku 1:1 pod ciśnieniem 250 atm do temperatur podanych w tabeli. Za pomocą pompy dozującej wprowadza się następnie do autoklawu 150 g heksenu-1. Zużyty podczas reakcji gaz syntezowy uzupełnia się w sposób ciągły przy automatycznej regulacji ciśnienia, tak że w autoklawie nie następuje spadek ciśnienia.

Przebieg reakcji kontroluje się przez regularne pobieranie próbek i wykonywanie analiz metodą chromatografii gazowej. Po zakończeniu reakcji opróżnia się autoklaw i oznacza się skład produktów reakcji przez destylację próżniową i analizę metodą chromatografii gazowej.

Wyniki prób zestawiono w poniższej tabeli, przy czym związki fosforu stosowane jako dodatki do katalizatora oznaczono literami zgodnymi z podanymi w powyższym wykazie związków wymienionych jako typowe przykłady stosowanych dodatków.

Tablica

Hydroformylowanie heksenu-1

Warunki reakcji:

Ciśnienie	250 atm
Stosunek molowy CO:H ₂	1:1
Rozpuszczalnik	benzen
Stężenie CO	0,8% wagowego w przeliczeniu na wprowadzoną olefinę
Stosunek atomowy Co:P	1:1,1
Stosunek wagowy	
rozpuszczalnik: olefina	2:1

Tablica 7

Przykład	Katalizator	Temperatura °C	Wydajności: ze 100 g heksenu - 1 otrzymano (w gramach)					Czas reakcji do uzyskania przereagowania 95%, godz
			Aldehydy	Alkohole	Estry kwasu mrówko- wego	Parafiny	Składniki wyżej wrzące	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	CO ₂ (CO) ₈	170	74,2	25,0	11,1	2,5	23,0	1
II	CO ₂ (CO) ₈ +fosforyn trójfenylowy	170	115,8	6,8	4,1	2,2	7,3	3
III	CO ₂ (CO) ₈ +trójbutylofosfina	170	63,8	43,8	16,2	8,2	5,1	2
IV	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu a/	170	123,4	2,6	1,3	2,3	5,9	1,5
V	CO ₂ (CO) ₈ +trójbutylofosfina + +1 mol KOH/gramoatom P	170	61,1	29,5	33,1	10,2	6,0	> 5
VI	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu a/+ +1 mol KOH/gramoatom P	170	126,7	1,8	0,9	2,0	4,0	3
VII	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu a/+ +2 mole KOH/gramoatom P	170	129,6	1,4	0,8	1,4	2,3	3
VIII	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu c/	170	120,8	3,1	2,9	2,3	6,5	1,5
IX	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu c/+ +1 mol KOH/gramoatom P	170	125,0	4,2	1,5	2,7	1,7	1,5
X	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu b/	170	115,3	8,0	3,4	2,1	7,1	2,5
XI	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu b/+ +1 mol KOH/gramoatom P	170	119,4	6,4	2,1	2,9	4,6	3,5
XII	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu g/	170	120,0	2,6	2,5	2,6	6,8	1
XIII	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu d/	170	125,5	1,8	1,4	2,8	3,0	1,2
XIV	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu k/	170	122	2,3	2,1	3,2	5,3	1
XV	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu l/	150	123,0	1,5	1,8	2,2	6,3	1
XVI	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu a/	120	127,3	0,8	1,5	1,6	4,0	2
XVII	CO ₂ (CO) ₈ +związek fosforu a/	90	131,0	0,2	1,4	1,1	2,1	6,5

Przykład XVIII. W autoklawie o pojemności 4 l ze stali szlachetnej (V4A) z przesuwym mieszałem magnetycznym ogrzewa się 800 g toluenu, 0,4 g rodu (w postaci soli kwasu 1-etylopentylokarboksylowego) i 0,2 g estru trójetylowego kwasu 1-etoksy-1,2-dwufenylo- (1,2- dwufosfacyklopenten-5-on-4)- 3,3,5-trójkarboksylowego z CO i H₂ wziętymi w stosunku 1:1 ogrzewa się pod ciśnieniem 250 atm do temperatury 170°C. Za pomocą pompy dozującej wprowadza się następnie do autoklawu 400 g heksenu-1. Zużyty podczas reakcji gaz syntezowy uzupełnia się w sposób ciągły przy automatycznej regulacji ciśnienia, tak że w autoklawie nie następuje spadek ciśnienia. Przebieg reakcji kontroluje się przez ciągłe pobieranie próbek i wykonywanie analiz metodą chromatografii gazowej. Po czasie reakcji wynoszącym 2 godziny opróżnia się autoklaw i oznacza się skład produktu reakcji przez destylację próżniową i analizę metodą chromatografii gazowej. Powyżej 95% przereagowanego heksenu-1 uzyskuje się w postaci n-heptanalu względnie izo-heptanalu.

W przykładach XIX i XX przedstawiono ciągłe prowadzenie hydroformylowania sposobem według wynalazku, przy czym stosuje się aparaturę opisaną poniżej i przedstawioną na rysunku.

Do reaktora 4 doprowadza się przewodami 1, 2 i 3 związek olefinowy, gaz syntezowy (stosunek CO:H₂ = 1:1) i katalizator. Produkty reakcji opuszczają reaktor przewodem 5 i dostają się do przestrzeni szlamowej 7 kolumny destylacyjnej 6. Oddestylowane składniki produktu reakcji prowadzi się przez chłodnicę 8 do separatora 9 i albo zawraca przez pompę 10 jako odciek na głowicę 11 kolumny 6 albo odprowadza

w punkcie 12. W przestrzeni szlamowej 7 kolumny 6 pozostaje katalizator hydroformylowania w wysokowrzących składnikach produktu reakcji. Podaje się go z powrotem pompą 13 do reaktora 4. Przewód 16 służy do doprowadzania świeżego katalizatora. Gaz odlotowy z kolumny destylacyjnej 6 albo wypuszcza się przez przewód 17 albo zawraca się pompą obiegową 14 do przestrzeni szlamowej 7. W czasie trwania próby utrzymuje się stały poziom cieczy w przestrzeni szlamowej 7 przez stałe odbieranie szlamowatego produktu przez przewód 15.

Przykład XIX. W reaktorze 4 poddaje się reakcji 3,5 kg/godz handlowego propyleny (co odpowiada średniemu czasowi przebywania w reaktorze: 45 minut) z tlenkiem węgla i wodorem (w stosunku 1:1) w temperaturze 160°C pod ciśnieniem 240 atm w obecności CO₂(CO)₈ i estru trójetylowego kwasu 1-etoksy-1,2-dwufenylo- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)- 3,3,5-trójkarboksylowego. Stosunek atomowy Co:P w układzie katalizującym wynosi 1:1,1. Katalizator jest rozpuszczony w wyżej wrzących składnikach produktu reakcji (stężenie 4,1 g Co/l); katalizator krąży w układzie w ilości 9 l roztworu/godz. Konieczne uzupełnienie za pomocą świeżego katalizatora wynosi 0,03% Co w przeliczeniu na wprowadzony propylen. Surowy produkt hydroformylowania rozkłada się w kolumnie destylacyjnej 6 przy temperaturze szlamu wynoszącej 156°C, przy ciśnieniu destylacji wynoszącym 10 atm i przepływie gazu w obiegu wynoszącym 13 Nm³. Jako produkt reakcji otrzymuje się około 5 kg/godz. destylatu o następującym składzie:

aldehydy	90,8%
estry kwasu mrówkowego	0,4%
alkohole	4,0%
wyżej wrzące składniki	4,8%

Przykład XX. Do reaktora 4 wprowadza się 1,0 kg/godz handlowego propylenu i poddaje się go reakcji w temperaturze 110°C i pod ciśnieniem 250 atm z tlenkiem węgla i wodorem (w stosunku 1:1) w obecności $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ i estru trójetylowego kwasu 1-etoksy-1,2-dwu- (4'-dwumetyloamino-fenilo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego. Stosunek atomowy kobaltu do fosforu w układzie katalizującym wynosi 1:1. Katalizator jest rozpuszczony w wyżej wrzających składnikach produktu reakcji (stężenie: 4,4 g Co/l); katalizator krąży w układzie w ilości 12,5 l roztworu/godz. Konieczne uzupełnienie za pomocą świeżego katalizatora wynosi 0,007% w przeliczeniu na wprowadzony propylen. Surowy produkt hydroformylowania przerabia się jak w przykładzie XIX, ale przepływ gazu w obiegu wynosi 4 Nm^3/godz . Jako produkt reakcji otrzymuje się około 1,5 kg/godz destylatu o następującym składzie:

aldehydy	91,6%
estry kwasu mrówkowego	1,0%
alkohole	3,1%
wyżej wrzące składniki	4,3%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aldehydów przez reakcję olefin z tlenkiem węgla i wodorem w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności katalizatorów, zawierających metal o zmiennej wartościowości z VIII podgrupy układu okresowego oraz dodatek związku zawierającego fosfor **znamienny tym**, że jako dodatek do katalizatora stosuje się związek fosforu otrzymany przez reakcję dwuustrów kwasu malonowego z takimi związkami fosforu trójwartościowego, które zawierają dwa atomy chlorowca związane bezpośrednio z atomem fosforu i zdolne do reakcji z reaktywnymi atomami wodoru, stanowiący pochodną 1,2-dwufosfacyklopenten-5-onu-4 o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 i R_6 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają nie podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną, cykloalifatyczną, heterocykliczną lub aromatyczną, A_1 i A_2 oznaczają jednakowe lub różne atomy łączące, a mianowicie tlen, siarkę, azot lub fosfor, zaś n wynosi 0 lub 1, a w przypadku gdy A_1 i A_2 oznaczają atomy siarki, azotu lub fosforu n może także wynosić 2.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek do katalizatora stosuje się pochodną 1,2-dwufosfacyklopenten-5-onu-4 o wzorze ogólnym 2 lub 3, w których R_1 , R_2 i R_3 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają nie podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną, cykloalifatyczną, heterocykliczną lub aromatyczną.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek do katalizatora stosuje się pochodną 1,2-dwufosfacyklopenten-5-onu-4, o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 i R_2 mogą być jednakowe lub różne i ozna-

czają nie podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną, heterocykliczną lub aromatyczną.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwufenilo- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu- (4'-chlorofenilo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu- (4'-metylofenilo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu- (4'-dwumetyloamino-fenilo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu (4'-fluorofenilo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(2'-trzec. butylo-fenoksy)-1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-dwu. (2',5'-dwumetylofenilo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-(N-metyloanilino)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwufenilo- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trój-(III rzęd. butyloowy) kwasu 1-III rzęd. butylo-1,2-dwufenilo- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trój-(III rzęd. butyloowy) kwasu 1-III rzęd. butoksy-1,2-dwu(4'-dwumetyloamino-fenilo)- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się ester trójetylowy kwasu 1-etoksy-1,2-dwu-n-butylo- (1,2-dwufosfacyklopenten-5-on-4)-3,3,5-trójkarboksylowego.

16. Sposób według zastrz. 1—16, **znamienny tym**, że do katalizatora oprócz związku fosforu dodaje się jeszcze wodorotlenek metalu alkalicznego.

17. Sposób według zastrz. 1—17, **znamienny tym**, że do katalizatora oprócz związku fosforu dodaje się co najmniej jedną aminę trzeciorzędową, zwłaszcza trójetyloaminę.

18. Sposób według zastrz. 1—18, **znamienny tym**, że jako katalizator zawierający metal o zmiennej wartościowości stosuje się kobalt.

19. Sposób według zastrz. 1—18, **znamienny tym**, że jako katalizator zawierający metal o zmiennej wartościowości stosuje się rad.

20. Sposób według zastrz. 1—19, znamienny tym, że jako katalizator zawierający metal o zmiennej wartościowości stosuje się ruten.

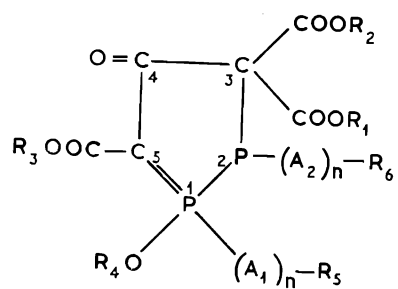
21. Sposób według zastrz. 1—21, znamienny tym, że

stosuje się katalizator, który zawiera metal o zmiennej wartościowości w takiej ilości, że jego stosunek atomowy do fosforu zawartego w związku fosforowym wynosi od 1 : 0,5 do 1 : 10, najkorzystniej od 1 : 0,5 do 1 : 1,5.

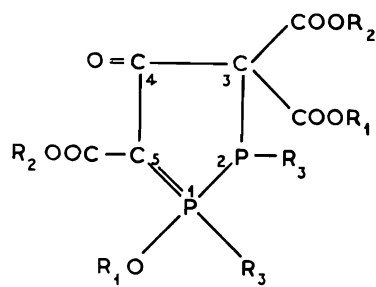
Errata

Na stronie 2, w łamie 3, w wierszu 62 od góry
jest: podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną, hetero-
powinno być: podstawioną lub podstawioną grupę alifatyczną,
cykloalifatyczną, hetero-

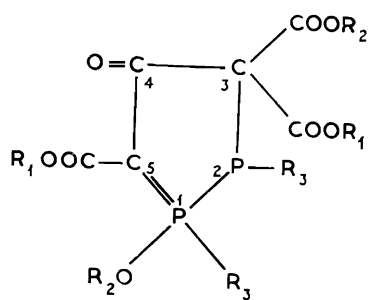
W zastrzeżeniu patentowym w łamie 10, w wierszu 2 od góry
jest: tyczną, heterocykliczną lub aromatyczną
powinno być: tyczną, cykloalifatyczną, heterocykliczną lub aro-
matyczną



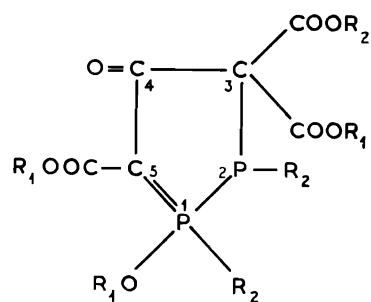
WZÓR 1



WZÓR 3



WZÓR 2



WZÓR 4

