



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

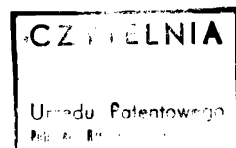
Zgłoszono: 30.03.79 (P. 214584)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983

Int. Cl.³ C07C 27/22
C07C 45/50
C07C 47/02



Twórcy wynalazku: Włodzimierz Kotowski, Lidia Jakubowicz, Zofia Pokorska,
Renata Fiszer, Ryszard Górski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania aldehydów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aldehydów, zwłaszcza aldehydu masłowego, w reakcji hydroformylowania olefin, szczególnie propylenu, w obecności kompleksu rodowego jako katalizatora procesu.

Znane są metody wytwarzania aldehydów w reakcji hydroformylowania olefin w obecności katalizatora rodowego. Ogólnie proces wytwarzania aldehydów z olefin polega na prowadzeniu reakcji w środowisku ciekłym zawierającym rozpuszczony katalizator. Ciekłe środowisko reakcji tworzy ciecz kontaktowa stanowiąca różnego rodzaju rozpuszczalniki z rozpuszczonym w niej katalizatorem. W syntezie okso stosowane są różne wysokowrzące rozpuszczalniki na przykład glikole znane z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3821311, czy toluen (opis patentowy CSRS nr 168191), lub dwupodstawione amidy alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego (opis patentowy brytyjski nr 1224740). Opis patentowy RFN nr 2052703 podaje zastosowanie jako rozpuszczalnika produktów polikondensacji głównego produktu reakcji.

Przez ciecz kontaktową przepuszcza się mieszaninę olefiny, tlenku węgla i wodoru. Teoretycznie do powstania aldehydu potrzebny jest stosunek molowy wodoru do tlenku węgla jak 1 : 1 w praktyce stosuje się stosunki od 4 : 1 do 1 : 4. Temperatura reakcji może być różna rzędu 80–120°C przy ciśnieniu w przedziale 0,6–2,4 MPa lub rzędu 20–250°C przy normalnym ciśnieniu (opis patentowy brytyjski nr 1224740). W procesie tym najistotniejszą rolę odgrywają katalizatory, wśród których katalizatory rodowe zajmują poczesne miejsce.

Znane metody wytwarzania aldehydów w obecności katalizatorów zawierających rod polegają bądź na stosowaniu katalizatora rodowego niemodyfikowanego, bądź na stosowaniu kompleksów rodowych, w których w miejsce grup karbonylowych wprowadza się ligandy typu fosfiny, aminy i temu podobne. Znane są liczne katalizatory reakcji hydroformylowania olefin, będące różnymi kompleksami rodu, przy czym jako najaktywniejsze i najbardziej selektywne uważane są kompleksy rodu z trójfenylofosfiną i chlorem o ogólnym wzorze $(C_6H_5)_3P)_2 RhCOCl$ znane z opisu patentowego Francji nr 1601798. Dalszym udoskonaleniem katalizatora rodowego, a tym samym i metody wytwarzania aldehydów z olefin, było zastosowanie w tej reakcji wodorowej postaci kompleksu rodowego o ogólnym wzorze $RhH/CO[P(C_6H_5)_3]_x$ (znanej między innymi z opisu

patentowego francuskiego nr 2072146). Tego typu katalizator przygotowuje się wstępnie i wprowadza do środowiska reakcji prowadząc proces w układzie homogenym w rozpuszczalniku najkorzystniej w ciekłym nietłym produkcie syntezy OKSO (opis patentowy RFN nr 2062703). Odmianą procesu jest naniesienie na nośnik pochodnej chlorowej lub wodorowej katalizatora i prowadzenie reakcji w fazie gazowej. (opisy patentowe RFN nr nr 2047748). Zastosowanie w roli katalizatora procesu pochodnej wodorowej w miejsce pochodnej chlorowej eliminuje powstawanie w środowisku reakcji chlorowodoru, co wpływa z kolei na zmniejszenie korodującego działania środowiska reakcji na aparaturę.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1224740 znany jest katalizator o ogólnym wzorze $Rh(R, RR^2P)_2(CO)A-$ gdzie R' , R i R^2 mogą być jakąkolwiek grupą alkilową lub arylową A jest β dwu-ketonianem na przykład acetyloacetonianem lub 3-alkyloacetyloacetonianem. Katalizator ten nadaje się szczególnie do hydroformylowania olefin w kierunku otrzymywania aldehydów.

Reakcję hydroformylowania według tego opisu prowadzi się w obecności takich rozpuszczalników, które dają możliwość prowadzenia reakcji pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności dwu podstawionych amidów kwasów na przykład karboksylowych, takich jak N,N -dwumetyloformamid lub dwuetyloformamid, N,N' -dwumetyloacetamid, N,N -dwumetylobenzamid. Ciśnienie może być zwiększone, temperatura reakcji powinna wynosić $20-230^\circ C$, najkorzystniej $60-120^\circ C$.

Dla powstania aldehydu potrzebny jest stosunek molowy wodoru do tlenku węgla jak 1:1. Najczęściej stosuje się od 4:1 do 1:4. Najodpowiedniejsze olefiny to te, które zawierają 2 do 11 atomów węgla w łańcuchu. Stosunek molowy olefiny do katalizatora nie jest decydujący i może wynosić 1:360000, najkorzystniej od 1:30000 do 1:36000. Z analizy opisu powyższego patentu brytyjskiego wynika, że układ katalityczny, w którym odbywa się reakcja hydroformylowania stanowi roztwór wyżej podanych katalizatorów w wyżej podanych rozpuszczalnikach.

Prowadząc proces hydroformylowania w obecności takiego układu katalitycznego osiąga się wprawdzie już w niskiej temperaturze oraz pod ciśnieniem atmosferycznym średni stopień konwersji olefiny, jednakże przy niekorzystnym stosunku normalnego aldehydu do izoaldehydu. Selektywność procesu do normalnego aldehydu wynosi 68-73%, zaś konwersję olefin (oktenu-1) 34% osiąga się stosując układ katalityczny połączenia $Ph(Bu_3P)_2(CO)C_2H_5-COO$ w dwuetyloformamidzie oraz prowadząc proces przy ciśnieniu normalnym. Przy ciśnieniu podwyższonym selektywność procesu nie poprawia się.

Istotą sposobu według wynalazku jest wytwarzanie aldehydów zwłaszcza aldehydu masłowego, w reakcji hydroformylowania olefin w taki sposób, że olefinę tlenek węgla i wodór w proporcji molowej 1-4:1:1-4 przepuszcza się przez ciecz kontaktową zawierającą rozpuszczalnik stanowiący nietłne związki chemiczne stosowane do wytwarzania katalizatora lub pochodne tych związków, lub produkty aldolizacji aldehydów, zwłaszcza aldehydu masłowego o niskiej prężności par, trójfenylofosfinę i katalizator w postaci kompleksu rodowego o ogólnym wzorze $R-Rh(CO)P(C_6H_5)_3/x$, w którym R stanowi resztę kwasu organicznego od 2 do 18 atomach węgla, resztę pochodnych kwasowych lub resztę innego połączenia organicznego posiadającego aktywny wodór, a X wynosi 1 do 3 i zależy od charakteru chemicznego reszty R i wynosi 1 lub 2, jeśli reszta R posiada charakter anionu, albo 2 lub 3 w przypadku gdy R posiada charakter kationu, a proces prowadzi się w ten sposób aby temperatura utrzymywała się na poziomie $90-150^\circ C$ a ciśnienie na poziomie 0,5-7 MPa.

W sposobie według wynalazku korzystnie jest stosować katalizator w takiej ilości, aby stężenie atomów rodu w cieczy kontaktowej wynosiło 100-1000 ppm. Sposobem według wynalazku, korzystnie jest wytwarzać aldehyd masłowy z propylenu.

W sposobie według wynalazku, mieszanina ciecz kontaktowa, katalizator rodowy i trójfenylofosfina spełniają w zasadzie rolę ciekłego układu katalitycznego w którym zachodzi reakcja hydroformylowania. Jako rozpuszczalnik w którym dodatkowo umieszcza się katalizator oraz trójfenylofosfonę stosować można wysokodrobinowe kwasy tłuszczowe lub korzystniej estry tych kwasów, stosować można również produkty aldolizacji aldehydów.

Zastosowany w sposobie według wynalazku układ katalityczny nie powoduje korozji aparatury. W obecności układu katalitycznego według wynalazku osiąga się wysoką konwersję i selektywność procesu. Może on być prowadzony z większymi obciążeniami niż w znanych metodach, co prowadzi do zwiększenia zdolności produkcyjnej instalacji. Możliwość prowadzenia procesu

hydroformylowania przy stosowaniu w charakterze rozpuszczalnika nielotnych związków chemicznych wchodzących w skład stosowanego katalizatora lub pochodnych tych związków znacznie ułatwia rozruch instalacji, wykluczając konieczność wstępnego wyprodukowania produktów autaldolizacji aldehydów.

Syntezę aldehydów prowadzono w warunkach standardowych w reaktorze ciśnieniowym, wyposażonym w mieszadło, płaszcz grzejny termometr, manometr, chłodnicę, zawory redukcyjne, oraz w króćce do wprowadzania substratów i katalizatora i do wyprowadzania produktów.

Przykład I. Do reaktora wprowadzono 100 ml ciekłego produktu autaldolizacji aldehydu masłowego stanowiącej mieszaninę trimeru, tetrameru i wyższych połączeń aldolizacji aldehydu masłowego otrzymaną przez kilkudziesięcio-godzinne wygrzewanie aldehydu masłowego. Do tej cieczy wprowadzono 10 g trójfenylofosfiny oraz katalizator o wzorze $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ w takiej ilości, aby stężenie atomów rodu w otrzymanej cieczy kontaktowej wynosiło 500 ppm. Następnie przez rurę węglaną wprowadzono ciekły propylen, wodór i tlenek węgla w stosunku molowym $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{CO} : \text{H}_2$ jak 2 : 1 : 4 aż do momentu osiągnięcia ciśnienia na poziomie 0,8 MPa. Zawartość reaktora mieszano i szybko ogrzano do temperatury 100°C i na tym poziomie utrzymywano temperaturę w reaktorze. Ciśnienie w reaktorze wzrosło do 1,1 MPa a następnie powoli spadało. Po uzyskaniu ciśnienia 0,7 MPa mieszaninę reakcyjną szybko schłodzono do temperatury 30°C. Gazy z reaktora wyprowadzano.

Aktywność układu katalitycznego charakteryzowano czasem spadku ciśnienia z 1,1 MPa do 0,7 MPa, konwersją olefiny oraz selektywnością procesu wyrażoną stosunkiem molowym powstającym aldehydów (aldehydu masłowego do izomasłowego). W czasie procesu hydroformylowania następuje ubytek składników gazowych o wysokiej prężności par reagujących do aldehydu o niższej prężności par. Im reakcja szybciej przebiega (przy czym szybkość reakcji zależy od stosowanego układu katalitycznego) tym szybszy będzie ubytek składników gazowych a tym samym szybszy będzie spadek ciśnienia w środowisku reakcji w dobranych standardowych warunkach.

Przykład II–V. W analogiczny sposób jak w przykładzie I przeprowadzono syntezę aldehydu masłowego przy zastosowaniu tej samej cieczy oraz takiej samej ilości trójfenylofosfiny, stosując zaś różne katalizatory różniące się między sobą resztą R, katalizatorów w których R stanowiło kolejno:

- w przykładzie II — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CDO}^-$ (poz. 2 tab. 1)
- w przykładzie III — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ (poz. 3 tab. 1)
- w przykładzie IV — $\text{CH}_3\text{CO/CHCOCH}_3$ (poz. 4 tab. 1)
- w przykładzie V — $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO}^-$ (poz. 5 tab. 1)

Dla porównania aktywności stosowanych układów katalitycznych przeprowadzono w tych samych warunkach syntezę aldehydu masłowego przy zastosowaniu w charakterze katalizatora formy wodorowej znanego katalizatora o wzorze $\text{R}(\text{Rh})\text{CO/P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (poz. 6 tabeli), zachowując tę samą ciecz oraz taką samą ilość trójfenylofosfiny w cieczy. W celach porównawczych dla stwierdzenia wpływu układu katalitycznego stanowiącego katalizator i ciecz jak w przykładzie I ale bez dodatku trójfenylofosfiny sporządzono układ katalityczny jak w przykładzie I ale z pominięciem dodatku 10 g trójfenylofosfiny. Prowadząc proces w analogicznych warunkach jak w przykładzie I, stwierdzono, że czas spadku ciśnienia wynosił 550 minut. Stosunek molowy n : izo aldehydu masłowego wynosił 8,5.

W celach porównawczych wykonano próbę syntezy aldehydu masłowego w warunkach jak w przykl. I. z tą jednak różnicą, że jako katalizator dozowano zgodnie z opisem patentu brytyjskiego 1224740, połączenie $\text{CH}_3/\text{CH}_3/\text{COORh/CO/P/C}_6\text{H}_5/\text{P}$ stosując w charakterze rozpuszczalnika dwuetyloformamid. Do otrzymanego roztworu nie wprowadzono trójfenylofosfiny. Prowadząc proces hydroformylowania w warunkach podanych w przykładzie I, stwierdzono, że czas spadku ciśnienia z 1,1 MPa do 0,7 MPa wynosił 850 minut. Stosunek aldehydu n-masłowego do izomasłowego wynosił 7,2, był więc zgodny z wynikami podanymi w opisie brytyjskim 1224740. Aktywność i selektywność powyższego układu katalitycznego były na znacznie niższym poziomie niż dla układów katalitycznych według przykładów I–V niniejszego wynalazku.

T a b e l a 1

Reszta R-i X w badanym katalizatorze R-/Rh/ /P Ph ₃ / _x	Czas spadku ciś- nienia z 1,1 MPa do 0,7 MPa /min/	Konwersja propyle- nu po zakończeniu reakcji /%/	Stosunek molowy n : izoaldehydu masłowego
1. CH ₃ /CH ₂ / ₃ COO— X = 2	270	69	10
2. CH ₃ /CH ₂ / ₄ COO— X = 2	290	71	11,5
3. CH ₃ /CH ₂ / ₁₆ COO— X = 1	35	65	9
4. CH ₃ COCHCOCH ₃ X = 1	250	75	11,5
5. C ₁₀ H ₇ COO— X = 3	300	72	11
6. porównanie H/Rh/ /CO/ /PPh ₃ / ₃	290	70	10

W tabeli podano dla poszczególnych przykładów czas spadku ciśnienia, konwersję propylenu i stosunek molowy powstałego aldehydu masłowego do aldehydu izomasłowego. Z danych zawartych w tabeli wynika, że w przypadku stosowania w użytych katalizatorach reszty R kwasów tłuszczowych o niskim i średnim ciężarze drobinowym, jak również reszty acetyloacetonu osiągnięto przynajmniej tą samą lub wyższą selektywność procesu do aldehydu n-masłowego oraz porównywalny lub krótszy czas reakcji jak w przypadku zastosowania formy wodorowej, natomiast gorsze wyniki uzyskano w przypadku zastosowania wysokodrobinowego kwasu tłuszczowego w składzie katalizatora.

Przykład VI. Próbe prowadzono sposobem ciągłym. Do reaktora wprowadzono 5l estru oktylowego kwasu CH₃(CH₂)₁₆COOH, dodano 10% wag. fenylofosfiny i katalizatora rodowego, w którym R stanowi resztę CH₃(CH₂)₁₆COO⁻ w takiej ilości, aby stężenie atomów rodu wynosiło 500 ppm. Przez ciecz kontaktową w sposób ciągły przepuszczono mieszaninę propylenu, tlenu węgla i wodoru w proporcji 2 mole : 1 mola : 4 moli. Propylen przepuszczano z prędkością 310 NI/godz, tlenek węgla z prędkością 155 NI/godz, wodór z prędkością 620 NI/godz wodoru. Temperaturę w reaktorze utrzymywano na poziomie 130°C a ciśnienie 2,0 MPa. W gazach poreakcyjnych nie stwierdzono obecności rodu.

Dla porównania przeprowadzono próbę sposobem ciągłym z zastosowaniem wodorowej formy katalizatora o ogólnym wzorze HRh(CO)P(C₆H₅)₃ przy stosowaniu w charakterze tych samych połączeń cieczy jak w przykładzie I. W gazach poreakcyjnych stwierdzono ślady rodu.

Przykład VII. Próbe hydroformylowania propylenu prowadzono identycznie jak w przykładzie VI tylko z tą różnicą, że zamiast estru oktylowego kwasu CH₃(CH₂)₁₆COOH stosowano wolny kwas CH₃(CH₂)₁₆COOH w charakterze rozpuszczalnika. W gazach poreakcyjnych stwierdzono śladowe ilości stosowanego kwasu tłuszczowego, zaś pozostałe wyniki prowadzenia procesu były na podobnym poziomie jak w przykładzie VI. Uznano, że korzystniejszym rozpuszczalnikiem są estry kwasów tłuszczowych z wyższymi alkoholami z uwagi na ich niższą lotność oraz niższe działanie korozyjne na aparaturę produkcyjną.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania aldehydów, zwłaszcza aldehydu masłowego w reakcji hydroformylowania olefin, szczególnie propylenu w obecności kompleksu rodowego z tlenkiem węgla i trójfenylofosfiną, w proporcji molowej propylenu; tlenu węgla i wodoru jak 1-4 : 1 : 1-4, w temperaturze

90–150°C przy ciśnieniu 0,5–7,0 MPa, **znamienny tym**, że olefinę, tlenek węgla i wodór przepuszcza się przez ciecz kontaktową zawierającą rozpuszczalnik, stanowiący nielotne związki chemiczne stosowane do wytwarzania katalizatora lub pochodne tych związków lub produkty aldolizacji aldehydów, zwłaszcza aldehydu masłowego o niskiej prężności par, trójfenylofosfinę i katalizator, przy czym katalizator wprowadza się do środowiska reakcji w postaci kompleksu rodowego o ogólnym wzorze $R-Rh(CO)P(C_6H_5)_3)_x$ w którym R stanowi resztę kwasu organicznego o 2 do 18 atomach węgla, resztę pochodnych kwasowych lub resztę innego połączenia organicznego zawierającego aktywny wodór a x wynosi od 1 do 3.

2. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator w takiej ilości aby stężenie atomów rodu w cieczy kontaktowej wynosiło 100–1000 ppm.