

(19) HU

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)
199381 B



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(22) Bejelentés napja: 1985.03.27. (21) 1152/85
(30) Bejelentés elsőbbsége:
P 34 12 335.0 84.04.03. DE

(51) Int.Cl.₅
C 07 C 45/50
C 07 C 47/02

(41) (42) Közzététel napja: 1986.10.28.
(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.02.28.



(72) Feltalálók:
dr. BAHRMANN Helmut, Hamminkeln,
dr. CORNILS Boy, Dinslaken,
dr. KONKOL Werner,
dr. LIPPS Wolfgang, Oberhausen (DE)

(73) Szabadalmas:
Ruhrchemie AG., Oberhausen (DE)

(54) ELJÁRÁS ALDEHIDEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

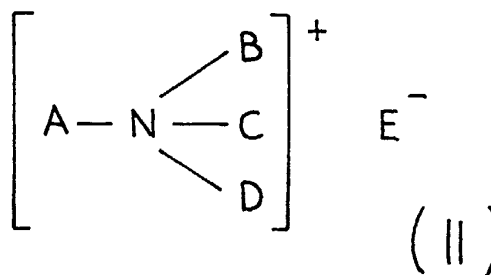
A találmány szerinti eljárás segítségével aldehideket olefinek, szén-monoxid és hidrogén reakciójával állítanak elő. A reakciót folyékony fázisban, víz jelenlétében végzik el. Katalizátorként triszulfonált trifenil-foszfint tartalmazó ródiium-komplex-vegyületeket alkalmaznak. A reakcióközeg oldásközvetítőt tartalmaz. E célra 8—20 szénatomos karbonsavak sói, magasabb szénatomszámú alkoholok, polialkilénglikolok, szulfolán vagy (II) általános képletű vegyületek alkalmazhatók (mely képletben

A jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 12—16 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport;

B, C és D jelentése metil- vagy etilcsoport; vagy

A, B, C és D a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, piridíniumcsoportot képeznek és

E jelentése halogenid, metosulfát, laktát vagy benzolszulfonát-anion).



HU 199381 B

A leírás terjedelme: 8 oldal, 2 képlet

Találmányunk tárgya eljárás aldehidek előállítására olefineknek vízzoldható ródiump-komplex-katalizátorok jelenlétében történő hidroformilezése útján.

Ismeretes, hogy aldehidek és alkoholok oly módon állíthatók elő, hogy olefineket szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatnak. A reakciót hidrido-fém-karbonilok — előnyösen a periódusos rendszer 8. csoportjába tartozó fémek vegyületei — katalizálják. Katalizátorként a legnagyobb mennyiségben kobaltot alkalmaznak, azonban az utóbbi időben a ródiump is egyre nagyobb mértékben felhasználásra kerül. A kobalttal ellentétben ugyanis ródiump jelenlétében a reakció alacsony nyomáson is elvégezhető és ennek következtében elsősorban az előnyös egyenesláncú n-aldehidek keletkeznek, míg az izo-aldehidek csak alárendelt mennyiségben képződnek. Ezenkívül az olefinek telített szénhidrogénekké történő hidrálása ródiump-katalizátor jelenlétében lényegesen kevésbé játszódik le, mint kobalt-katalizátorok alkalmazása esetén.

A gyakorlatban a ródiumpot általában olyan módosított hidrido-ródiump-karbonilok alakjában alkalmazzák, amelyek ligandokat is tartalmaznak, adott esetben főlegesen. Ligandként különösen előnyösen foszfinok és foszfitok alkalmazhatók. E ligandok segítségével a reakciónyomás (300 bar) $30 \cdot 10^3$ kPa érték alá csökkenthető.

A fenti eljárásnál problémát jelent a reakciótermékek elválasztása és a reakciótermékben homogénen oldott katalizátorok visszanyerése. E célból a reakcióterméket a reakcióelegyből általában ledesztillálják. A gyakorlatban ez a módszer a képződő aldehidek és alkoholok hőérzékenysége miatt csupán alacsony szénatomszámú olefinek (azaz legfeljebb 5 szénatomos olefinek) hidroformilezésére alkalmazható. További hátrány, hogy a desztillált termék hőterhelése a ródiump-komplex-vegyületek bomlása révén jelentős katalizátor-vesztésekhez vezet.

A fenti hátrányok kiküszöbölése céljából vízzoldható katalizátor-rendszereket alkalmaznak. Ilyen katalizátorok pl. a 2 627 354 sz. német szövetségi köztársasági szabadalmi leírásban kerültek ismertetésre. A ródiump-komplex-vegyületek oldékonyságát szulfonált triaril-foszfinok — mint komplex-komponensek — alkalmazásával biztosítják. A hidroformilezési reakció befejeződése után a katalizátort a reakcióterméktől egyszerűen választják el oly módon, hogy a vizes és szerves fázist elválasztják; ezt a műveletet desztilláció és további termikus lépések nélkül hajtják végre. Vízzoldható ródiump-vegyületek komplex-komponenseként szulfonált triaril-foszfinok mellett karboxilcsoportokat tartalmazó triaril-foszfinokat is alkalmaznak.

Az ismert eljárások kitűnően alkalmasak kis szénatomszámú olefinek — különösen etilén és propilén — hidroformilezésére. Nagyobb szénatomszámú olefinek (pl. hexén, oktén

vagy decén) alkalmazása esetén azonban az átalakulás jelentős mértékben leromlik és az eljárás ipari körülmények között már nem gazdaságos. A hozam romlását az okozza, hogy a nagyobb szénatomszámú olefinek vízzoldhatósága gyengébb; márpedig a reakció vizes fázisban játszódik le a reagensek között.

A 3 135 127 sz. német szövetségi köztársasági szabadalmi leírásból ismeretes, hogy olefin-szerkezetű vegyületek hidroformilezése vizes fázis és ezzel nem vagy csak kevésbé elegyedő szerves fázis jelenlétében, oldásközvetítő felhasználásával is elvégezhető.

A fenti eljárás gyakorlati végrehajtása azonban kizárólag olyan ródiump-komplex-vegyületek alkalmazására korlátozott, amelyek komponensként monoszulfonált, illetve monokarboxilezett triaril-foszfinokat tartalmaznak. Különösen monoszulfonált trifenil-foszfinok esetében azonban azt találták, hogy az élettartam alacsony és ezért ezek a katalizátorok ismételt felhasználásra nem alkalmazhatók.

Találmányunk célkitűzése az ismert eljárások fenti hátrányainak kiküszöbölése és olyan eljárás kidolgozása, melynek segítségével vizes katalizátor-oldatból és szerves kiindulási anyagokból és adott esetben reakciótermékekből továbbá gázalakú reagensekből álló többfázisú rendszerben nagyobb szénatomszámú olefinek is hidroformilezhetők.

Találmányunk segítségével a fenti célkitűzést oldjuk meg.

Ennek megfelelően találmányunk tárgya eljárás aldehidek előállítására olefinek, szén-monoxid és hidrogén folyékony fázisban, víz és vízzoldható ródiump-foszfin-komplex-vegyületek jelenlétében 20—150°C-os hőmérsékleten és 100 kPa és 20 MPa közötti nyomáson történő reagáltatása útján, oly módon, hogy katalizátorként trifenil-foszfin-triszulfonátokat tartalmazó ródiump-komplex vegyületeket — előnyösen valamely (I) általános képletű vegyületet

(mely képletben

Ar^1 , Ar^2 és Ar^3 jelentése fenilcsoport;

Y^1 , Y^2 és Y^3 jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport, alkoxicsoprot, halogénatom, hidroxil-, ciano-, nitro- vagy R^1R^2N -csoport, ahol R^1 és R^2 jelentése külön-külön egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport;

X^1 , X^2 és X^3 jelentése szulfonát (SO_3^-) maradék;

n_1 , n_2 és n_3 azonos vagy különböző és jelentésük 0—5;

M jelentése alkálifém-ion, ekvivalens mennyiségű alkáliföldfém- vagy cink-ion, ammónium-ion vagy $N(R^3R^4R^5R^6)^+$ általános képletű kvaterner ammónium-ion, ahol R^3 , R^4 , R^5 és R^6 jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport) — alkalmazunk és a reakcióközeg olvadásközvetítőként valamely 8—20 szénatomos karbon-

sav sóját, valamely polialkilénglikolt, magasabb szénatomszámú alkoholt, szulfolánt vagy egy (II) általános képletű vegyületet tartalmaz

(mely képletben

A jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 12—16 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport;

B, C és D jelentése metil- vagy etilcsoport; vagy

A, B, C és D a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, piridíniumcsoportot képeznek és

E jelentése halogenid, metosulfát, laktát vagy benzolsulfonát-anion).

Meglepő módon azt találtuk, hogy amennyiben az olefinok hidroformilezését olyan ródium-komplex-vegyületek jelenlétében végezzük el, amelyek komponensként triszulfonált trifenil-foszfínek tartalmaznak, a reakció oldásközvetítő jelenlétében tartósan magas átalakulási fokkal és nagyfokú szelektivitással végezhető el és a gyors katalizátor-bomlás által okozott átalakulás-csökkenés nem lép fel.

Katalizátorként előnyösen olyan ródium-vegyületeket alkalmazhatunk, amelyek komplex kötésben (I) általános képletű triszulfonált triaril-foszfínek tartalmaznak

(mely képletben

Ar¹, Ar² és Ar³ jelentése fenilcsoport;

Y¹, Y² és Y³ jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkil-

csoport, alkoxics csoport, halogénatom, hidroxil-, ciano-, nitro- vagy R¹R²N-csoport, ahol R¹ és R² jelentése külön-külön egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport;

X¹, X² és X³ jelentése szulfonát (SO₃⁻) maradék;

n₁, n₂ és n₃ azonos vagy különböző és jelentésük 0—5;

M jelentése alkálifém-ion, ekvivalens mennyiségű alkáliföldfém- vagy cink-ion, ammónium-ion vagy N(R³R⁴R⁵R⁶)⁺ általános képletű kvaterner ammónium-ion, ahol R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport).

Az „oldásközvetítő” kifejezésen olyan anyagok vagy anyagkeverékeket értünk, amelyek a vizes és szerves fázissal egyaránt kompatibilisak és mindkét fázisban — különösen magasabb hőmérsékleten — oldódnak. Az ilyen anyagok ismertek és megjelölésükre a fázistranszfer, felületaktív vagy amfifil reagens vagy tenzid kifejezés is szolgál.

Az oldásközvetítők hatása abban nyilvánul meg, hogy a határfelületek fizikai tulajdonságait a két folyékony fázis között megváltoztatják és ezáltal megkönnyítik a szerves reaktánsoknak a vizes katalizátor-fázisba történő átmenetét.

Ezzel kapcsolatban különösen jelentős az a körülmény, hogy az oldásközvetítő a katali-

tikus hatású fém aktivitását egyáltalán nem rontja le.

Kémiai felépítésük szerint anionos, kationos és nem-ionos oldásközvetítőket különböztetünk meg.

A találmányunk tárgyát képező eljárásnál felhasználható anionos oldásközvetítők példaként az alábbi vegyületeket említjük meg: 8—20 szénatomos — előnyösen 12—18 szénatomos — telített zsírsavak (pl. laurinsav, mirisztinsav és sztearinsav) sói, alkil- és alkil-aril-szulfonátok (pl. alkil-benzol-szulfonátok és alkil-naftalin-szulfonátok).

A neutrális vagy nem-ionogén oldásközvetítők példaként az alábbi anyagokat említjük meg:

Etilén-oxid adduktjai, pl. alkil-poli(etilén-glikolok); ezeket oly módon állítják elő, hogy etilén-oxidra nagymolekulású alkoholokat addicionálnak; alkil-fenil-poli(etilén-glikolok), ezek fenolok etilén-oxidra történő addíciójával állíthatók elő; és acil-poli(etilén-glikolok), ezek zsírsavak etilén-oxidra történő addíciójával állíthatók elő.

Kationos oldásközvetítőként különösen előnyösen kvaterner oniumvegyületek, elsősorban ammóniumsók alkalmazhatók. Ezek a vegyületek a (II) általános képletnek felelnek meg

(mely képletben

A jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 12—16 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport;

B, C és D jelentése metil- vagy etilcsoport; vagy

A, B, C és D a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak piridíniumcsoportot képeznek és

E jelentése halogenid, metosulfát, laktát vagy benzolsulfonát-anion).

A fenti ionok közül kevésbé korrozív viselkedésük miatt különösen a metosulfát-, szulfonát-, laktát-anion bizonyult előnyösnek.

A (II) általános képletű vegyületek kationja előnyösen sztearil-trimetil-ammónium-, fenil-trimetil-ammónium-, trimetil-1-fenil-ammónium-, benzil-trimetil-ammónium-, cetil-trimetil-ammónium-, mirisztal-trimetil-ammónium-, dodecil-piridínium-, sztearil-amido-metil-piridínium-, lauril-dimetil-ammónium-, benzil-trietil-ammónium-, N-(3-trimetil-ammónium-propil)-n-heptánsavamid-metosulfát, dodecil-trisz-β-hidroxi-etil-ammónium- vagy N-(3-trimetil-ammónium-propil)-n-nonánsavamid-metosulfát lehet.

Az oldásközvetítő koncentrációja a vizes katalizátor-oldatban 0,5—10 tömeg% (a katalizátor-oldatra vonatkoztatva).

Az olefin, hidrogén és szén-monoxid reakcióját 20—150°C-os hőmérsékleten — különösen 50—120°C-on — és 1—200 bar (10—20·10³ kPa) — előnyösen 10—100 bar (előnyösen 1·10³—10·10³) — nyomáson végezzük el.

A reakciórendszerhez előformázott katalizátort is adhatunk. A katalizátor azonban hasonlóan jó eredménnyel a ródiumból vagy ródiium-vegyületből és a szulfonált vagy karboxilezett triaril-foszfin vizes oldatából, az adott reakciókörülmények között magában a reakcióelegyben — tehát az olefin jelenlétében — is előállítható. Finomeloszlású fém-ródiumon kívül ródiium-forrásként továbbá vízdoldható ródiumsók — pl. ródiium-klorid, ródiium-szulfát, ródiium-acetát — vagy szerves közegekben oldható ródiium-vegyületek — pl. ródiium-2-etil-hexanoát — vagy oldhatatlan ródiium-vegyületek — pl. ródiium-oxidok — alkalmazhatók.

A vizes katalizátor-oldat ródiium-koncentrációja 10—2000 ppm — az oldatra vonatkoztatva. A szulfonált, illetve karboxilezett foszfin olyan mennyiségben alkalmazhatjuk, amely 1 gramm-atom ródiumra vonatkoztatva 1—100 mól — előnyösen 2—300 mól — foszfin-vegyületnek felel meg.

A vizes katalizátor-oldat pH-ja 2 értéknél kisebb nem lehet; a pH-t általában 2—13 — előnyösen 4—10 — értékre állítjuk be.

A szintézisgáz összetétele — azaz a szén-monoxid és hidrogén aránya — tág határon belül változtatható. Általában 1:1 vagy ettől nem lényegesen eltérő arányú szén-monoxid/hidrogén elegyeket alkalmazhatunk.

A reakciót szakaszosan vagy folyamatosan egyaránt elvégezhetjük.

A találmányunk szerinti eljárást négy vagy több — előnyösen hat vagy több — szénatomot tartalmazó, egyenes- vagy elágazóláncú olefinek hidroformilezésére alkalmazhatjuk előnyösen. A kettőskötést végállásban vagy a láncban belül tartalmazó olefineket egyaránt alkalmazhatunk.

Eljárásunk további részleteit az alábbi példákban ismertetjük anélkül, hogy találmányunkat a példákra korlátoznánk. A katalizátor teljesítőképességének jellemzése céljából az n-aldehid és izoaldehid aránya mellett az alábbi mérőszámokat alkalmazzuk:

$$\text{Aktivitás} = \frac{\text{mól aldehidek}}{\text{g-atom ródiium} \cdot \text{perc}}$$

1. Táblázat

Hidroformilezések száma	1	2	3	4	Ø
Átalakulás /% gázkromatográfia szerint/	22	18	18	16	18
n/i arány	98/2	98/2	98/2	98/2	98/2
Szerves fázis /g/	153	167	172	175	167
Vizes fázis tömege a reaktorban /g/	346	344	343	342	344

g-aldehidek

$$\text{Termelékenység} = \frac{\text{cm}^3 \text{ katalizátor-oldat} \cdot \text{óra}}$$

Az alkohol és szénhidrogénképződés minimális.

Az 1. példa összehasonlító kísérlet, amelyet oldásközvetítő alkalmazása nélkül végzünk el.

1. példa (összehasonlító példa)

a) A katalizátor előzetes kialakítása

Merülőcsonkokkal ellátott 1 literes autoklávba 345 ml vizes trinátrium-tri-(m-szulfó-fenil)-foszfin-oldatot mérünk be, amely 20,4 tömeg% sót és 400 ppm ródiumot (ródiium-acetát alakjában) tartalmaz. Az autoklávot szintézisgázzal (CO/H₂ térfogatarány=1:1) 25 bar nyomásra (2,5·10³ kPa) töltjük fel. A reakció-oldatot keverés közben 3 órán át 125°C-on szintézisgázzal kezeljük; ekkor aktív katalizátor képződik. Az autokláv tartalmát kb. 30°C-ra hűtjük, a keverést leállítjuk és 15 perces ülepedési idő után a főlös mennyiségű oldatot (kb. 10 g) a merülőcsonkon át kinyomatjuk és megelemezük. A maradék oldat az autoklávban marad.

b) Hidroformilezés

Az a) bekezdés szerint előállított oldatba keverés közben 170 g n-hexén-1-t szivattyúzunk. Az elegyet 25 bar (2,5·10³ kPa) állandó nyomáson 125°C-ra melegítjük és 3 órán át ezen a hőmérsékleten keverjük. Az elegyet 30°C-ra hűtjük és ülepedni hagyjuk. A felül elhelyezkedő szerves fázist a merülőcsonkon át kinyomatjuk; ezt a fázist lemérjük (lásd 1. Táblázat) és gázkromatográfias vizsgálatnak vetjük alá.

A b) lépést összesen háromszor megismételjük, lényegében azonos eredményeket kapunk. Az 1. Táblázatban megadott aktivitás és termelékenység értékek az autoklávban levő vizes és szerves fázis mennyiségére vonatkoznak. A vizes fázis fajsúlya 1,1304.

Táblázat (folyt.)

Hidroformilezések száma	1	2	3	4	Ø
Aktivitás					
$\left[\frac{\text{mól C}_7\text{-aldehidek}}{\text{g-atom ródium} \cdot \text{perc}} \right]$	1,22	1,09	1,13	1,02	1,11
Termelékenység					
$\left[\frac{\text{g-C}_7\text{-aldehidek}}{\text{cm}^3 \text{ katal.-oldat} \cdot \text{óra}} \right]$	0,037	0,033	0,034	0,031	0,033

2. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást azzal a változtatással végezzük el, hogy a vizes katalizátor-oldathoz találmányunk értelmében

9,75 g (2,5 tömeg%) tetradecil-trimetil-ammonium-metoszulfátot adunk. A katalizátor-oldat sűrűsége 1,171.

A kísérleti eredményeket a 2. Táblázatban foglaljuk össze.

2. Táblázat

Hidroformilezések száma	1	2	3	4	5	Ø
Átalakulás /% gázkromatográfia szerint/	41	47	48	35	42	43
n/1 arány	95/5	96/4	96/4	96/4	96/4	96/4
Szerves fázis /g/	168	175	185	220	176	185
Vizes fázis tömege a reaktorban /g/	374	352	341	336	306	342
Aktivitás						
$\left[\frac{\text{mól C}_7\text{-aldehidek}}{\text{g-atom ródium} \cdot \text{perc}} \right]$	2,31	2,93	3,23	2,87	3,02	2,87
Termelékenység						
$\left[\frac{\text{g-C}_7\text{-aldehidek}}{\text{cm}^3 \text{ katal.-oldat} \cdot \text{óra}} \right]$	0,072	0,091	0,102	0,089	0,094	0,090

A 2. Táblázat igazolja, hogy az oldásközvetítő hozzáadásának hatására az aktivitás és termelékenység a szelektivitás számottevő romlása nélkül lényegesen javul.

A foszfor és ródium eltávozásának meghatározása céljából a 2. példa szerinti szerves termékeket egyesítjük, majd bepárlás után

megfelelmezük. A szerves termékek ródiumtartalma 0,3 ppm és foszfortartalma 4 ppm.

A 3—9. példában különböző oldásközvetítők hatását mutatjuk be. Azonos katalizátor-oldattal végzett öt-öt hidroformilezés átlagértékeit a 3. Táblázatban tüntetjük fel. A kísérleti körülmények az 1. és 2. példában megadottakkal azonosak.

3. Táblázat

Példa száma - illetve adalék /lásd a Táblázat alatt/	1	3	4	5	6	7	8	9
Mennyiség /%/	-	1	1	1	2,5	2,5	2,5	2,5
Átalakulás /% gázkromatográfia szerint/	18	23	25	27	30	30	35	33
Aktivitás	1,07	1,43	1,58	1,74	1,88	2,28	2,41	2,36
$\left[\frac{\text{mól C}_7\text{-aldehidek}}{\text{g-atom ródiium . perc}} \right]$								
termelékenység	0,032	0,045	0,049	0,054	0,056	0,069	0,072	0,071
$\left[\frac{\text{g-C}_7\text{-aldehidek}}{\text{cm}^2 \text{ katal.-oldat} \cdot \text{óra}} \right]$								

3. Oleilalkohol /HD-Ocenol 150/170, gyártó cég: Henkel KG/

4. Lauril-trimetil-ammónium-klorid

5. Lauril-piridinium-klorid

6. Benzil-trimetil-ammónium-szulfát

7. Dodecil-trimetil-ammónium-metoszulfonát

8. Benzil-trimetil-ammónium-laktát

9. Dimetil-etil-hexadecil-ammónium-benzolszulfonát

Az alábbi példákban a vízdoldható triszulfonált foszfin koncentrációját oly módon csökkentjük, hogy a tri-(m-szulfo-fenil)-foszfin-nátrium-só mennyisége 12,2 tömeg%. Egyéb-

ként az 1. és 2. példa szerint járunk el. Öt-öt hidroformilezés azonos katalizátor-oldattal kapott átlag-értékeit a 4. Táblázatban foglaljuk össze.

4. Táblázat

Példa száma - illetve adalék /lásd a Táblázat alatt/	10	11	12 ^{a/}	13	14	15	16	17
Koncentráció %/	-	5	2,5	0,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Átalakulás % gázkromatográfia szerint/	36	43	86	43	43,5	39	42	50
Aktivitás	1,94	3,40	6,1	2,7	2,8	2,47	3,3	3,8
[mól C ₇ -aldehidek g-atom ródium · perc]								
Termelékenység	0,065	0,098	0,200	0,087	0,088	0,072	0,097	0,112
[g-C ₇ -aldehidek cm ³ katal.-oldat · óra]								

- a/ 30 kísérlet átlaga
 10. Oldásközvetítő nélkül
 11. Poliglikol 200 /gyártó cég: Hoechst AG/
 12. Trimetil-hexadecil-ammónium-bromid
 13. Trimetil-hexadecil-ammónium-bromid
 14. Trietilenglikol
 15. Olajsav-nátriumsó
 16. Szulfolán
 17. Tributyl-hexadecil-ammónium-laktát

A 3. és 4. Táblázatból látható a foszfor-ródium aránynak a hidroformilezés átalakulási fokára kifejtett hatása. A Táblázatokból kitűnik, hogy már az aktivitás alap-értéke (azaz kb. 2) alacsony Rh/P arány mellett (kb. 1:50; lásd 4. Táblázat) mintegy kétszerese az 1:100 arány mellett (3. Táblázat) mért értéknek (azaz 1). Alacsony P/Rh arány mellett a találmányunk szerint hozzáadott oldásközvetítő hatására még nagyobb az átalakulás-emelkedés.

A foszfor és ródium eltávozásának meghatározása céljából a 12. példa szerinti szerves termékeket egyesítjük és bepárlás után meg-elemezük. A szerves termék ródium-tartalma 0,41 ppm és foszfor-tartalma 6,63 ppm.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás aldehidek előállítására olefinék szén-monoxid és hidrogén folyékony fázisban víz és vízdoldható ródium-foszfin-komplex-vegyületek jelenlétében 20—150°C-os hőmérsékleten és 100 KPa és 20 MPa közötti nyomáson történő reagáltatása útján, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként trifenil-foszfin-triszulfonátokat tartalmazó ródium-komplex vegyületeket — előnyösen valamely (I) általános képletű vegyületet (mely képletben

Ar¹, Ar² és Ar³ jelentése fenilcsoport;
 Y¹, Y² és Y³ jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport, alkoxycsoport, halogénatom, hidroxil-, ciano-, nitro- vagy R¹R²N-csoport, ahol R¹ és R² jelentése külön-külön egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport;
 X¹, X² és X³ jelentése szulfonát (SO₃⁻) maradék;

n₁, n₂ és n₃ azonos vagy különböző és jelentésük 0—5;

50 M jelentése alkálifém-ion, ekvivalens mennyiségű alkáliföldfém- vagy cink-ion, ammónium-ion vagy N(R³R⁴R⁵R⁶)⁺ általános képletű kvaterner ammónium-ion, ahol R³, R⁴, R⁵ és R⁶ jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 1—4 szénatomos alkilcsoport) — alkalmazunk és a reakcióközeg oldásközvetítőként valamely 8—20 szénatomos karbonsav sóját, valamely polialkilenglikolt, magasabb szénatomszámú alkoholt, szulfolánt vagy egy (II) általános képletű vegyületet tartalmaz (mely képletben

A jelentése egyenes- vagy elágazóláncú 12—16 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport;

65 B, C és D jelentése metil- vagy etilcsoport; vagy

- A, B, C és D a nitrogénatommal együtt, amelyhez kapcsolódnak, piridíniumcsoportot képeznek és
 E jelentése halogenid, metosulfát, laktát vagy benzolszulfonát-anion).

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldásközvetítőt a vizes katalizátor-oldatban 0,5—10 tömeg% koncentrációban — a katalizátor-oldatra vonatkoztatva — alkalmazzuk.

1 lap rajz képletekkel

Int.Cl.₅ C 07 C 45/50; C 07 C 47/02

