

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802326 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802326

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.07.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.07.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

15.11.1979 US 091,241

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Fiato, Rocco Anthony, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Parannettu homologointimenetelmä etanolin valmistamiseksi metanolista.

Förbättrad homologeringsmetod för framställning av etanol ur metanol.

Union Carbide Corporation, New York, USA

Homologinen menetelmä etanolin
valmistamiseksi metanolista
Homologt förfarande för framställning
av etanol ur metanol

Raakaöljyn hinnan jatkuvasti noustessa ja raakaöljyn saannin tullessa yhä kyseenalaisemmaksi on etanolista tullut hiilivetyihin perustuvien polttoaineiden ja kemikaalien yhä tärkeämpi lähde. Etanolia on kauan valmistettu tunnettua käymismenetelmää soveltamalla. Eräs toinen nykyaikaisempi menetelmä etanolin valmistamiseksi perustuu metanolin reaktioon vedyn ja hiilimonoksidin (syn-kaasun) kanssa. Tällä menetelmällä on merkityksellisiä etuja, koska käytetään suhteellisen halpahintaisia reaktiokomponentteja, mutta menetelmässä on käytettävä katalysaattoria taloudellisesti hyväksyttävien tulosten saavuttamiseksi. Tästä syystä on paljon huomiota kiinnitetty parempien katalysaattorien kehittämiseen tätä erittäin tärkeää reaktiota varten.

On olemassa kolme merkityksellistä ja tärkeää perusparametriä eli kriteeriä, joiden perusteella katalysaattoreita arvostellaan: stabiilius, aktiviteetti ja selektiivisyys. Stabiiliudesta riippuu, miten kauan katalysaattori pysyy toimintakelpoisena ennen kuin se turmeltuu. Aktiviteetista riippuu, miten paljon reaktiokomponentteja katalysaattori voi muuttaa aikayksikössä. Selektiivisyydestä riippuu, miten paljon haluttua tuotetta muodostuu katalysoidussa reaktiossa, suhteessa haitallisiin sivutuotteisiin. Yleensä katalysaattorit, jotka parantavat jotain näistä parametreista, pyrkivät vaikuttamaan haitallisesti johonkin muuhun näistä parametreista, minkä seurauksena on, että minkä

tahansa muun parametrin huonotessa kärsii yleensä reaktiossa saadun halutun tuotteen tuotos.

On kauan tiedetty, että vesiliukoinen kobolttikatalysaattori ja jodiin perustuva katalysaattorin joudutin vaikuttavat katalyyttisesti metanolin, vedyn ja hiilimonoksidin reaktioon etanolin muodostamiseksi. Tälle katalysaattorijärjestelmälle on kuitenkin usein ollut tunnusomaista etanolin pienet tuotokset huonon selektiivisyyden takia. Tätä peruskatalysaattorijärjestelmää on monta kertaa yritetty parantaa. Niinpä US-patentissa 3.248.432 ehdotetaan metanoliin liukoisen fosforiyhdisteen lisäämistä peruskatalysaattorijärjestelmään. US-patentissa 3.285.948 ehdotetaan ruteeni- tai osmiumhalogenidien käyttämistä katalysaattorin toisena jouduttimena yhdessä koboltti- ja jodikatalysaattorijärjestelmän kanssa. NL-patenttijulkaisussa no 76 06138 on selitetty tertiääristen fosfiinien ja ei-polaaristen liuottimien käyttäminen koboltti-jodikatalysaattorijärjestelmän lisänä, ja tässä patentissa on edelleen esitetty, että ei-polaarinen liuotin on kriittinen tekijä suuren selektiivisyyden saavuttamisessa. US-patentissa 4.133.966 on selitetty nelikomponenttinen katalysaattorijärjestelmä, joka koostuu kobolttiasetyyliasetonaatista, orgaanisesta tertiääristä ryhmän VA-yhdisteestä, jodijouduttimesta ja toisena jouduttimena käytetystä ruteeniyhdisteestä.

On tunnettua, että sen reaktion selektiivisyyttä, jossa metanolista, vedystä ja hiilimonoksidista muodostuu etanolia, voidaan parantaa suurentamalla vedyn moolisuhdetta hiilimonoksidiin. Tämä moolisuhteen suurentaminen johtaa valitettavasti katalysaattorin huonoon stabiiliuteen, koska koboltti pyrkii saostumaan metallina. On myös yleisesti tunnettua, että stabiiliusongelmaa voidaan jossain määrin lieventää käyttämällä orgaanista, tertiääristä, ryhmän VA-ligandia. Tämä on esitetty esim. US-patentissa 4.133.936. Tämä on kuitenkin aiheuttanut toisen ongelman, sillä suurennettaessa tertiäärisen fosforiyhdisteen pitoisuutta suhteessa katalysaattorin muihin komponentteihin, pienenee katalysaattorin aktiviteetti. Tämä rajoittaa etanolin saavutettavissa olevaa kokonaistuotosta. Olisi eduksi saada käyttöön menetelmä, joka sallii ryhmän VA-ligandin suurempien määrien käyttämistä vaikuttamatta haitallisesti katalysaattorin aktiviteettiin niin, että katalysaattorin stabiilius voi pysyä hyvänä siinäkin tapauksessa, että vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhdetta suurennetaan suuremman selektiivisyyden saavuttamiseksi.

Nyt on todettu, että suoritettaessa metanolin, vedyn ja hiilimonoksidin reaktio etanolin muodostamiseksi, ja käytettäessä reaktion katalysaattorina nelikomponenttista järjestelmää, joka sisältää kobolttia, ruteenia, jodiyhdistettä ja orgaanista fosfiinia, voidaan orgaanisen fosfiinin määrä reaktioseoksessa suurentaa konsentraatioihin, joita tätä ennen ei ole voitu saavuttaa katalysaattorin aktiviteettia silti vakavasti menettämättä. Tähän tulokseen on päästy suurentamalla fosfiiniyhdisteen konsentraatiota yhdessä koko halogenidikonsentraation kanssa siten, että fosfiinin ja halogenidin moolisuhte ja konsentraatio pysytetään kriittisellä alueella. Tämän uuden menetelmän mukaan voidaan käyttää vedyn ja hiilimonoksidin suurempia moolisuhteita ja täten suurentaa selektiivisyyttä, mutta katalysaattorin stabiiliuteen haitallisesti vaikuttamatta, mikä tähän asti on ollut mahdotonta väistää. Suuri selektiivisyys etanoliin nähden saavutetaan käyttämättä ei-polaarista mukana olevaa liuotinta.

Keksintönä on siis parantunut katalyyttinen menetelmä etanolin valmistamiseksi selektiivisesti metanolista, vedystä ja hiilimonoksidista. Lisäksi voidaan käyttää mitä tahansa sellaisia yhdisteitä, jotka muodostavat vetyä ja hiilimonoksidia, esim. veden ja hiilimonoksidin seosta tai vedyn ja hiilidioksidin seosta, korvaamaan sitä vedyn ja hiilimonoksidin seosta, jota tässä käytetään keksinnön kuvaamiseksi esimerkkinä.

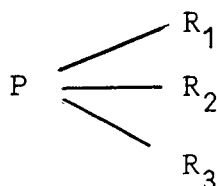
Keksinnön mukaisen parannetun menetelmän katalysaattorijärjestelmä koostuu neljästä komponentista: 1) koboltti, 2) ruteeni, 3) jodiyhdiste ja 4) orgaaninen fosfiini.

Katalysaattorin kobolttikomponentti voi olla kotoisin monenlaisista lähteistä, esim. mistä tahansa tunnetusta kobolttikarboksilaatista, kuten kobolttiformiaatista, kobolttiasetaatista, kobolttipropionaatista, kobolttibutyraatista, kobolttivalerianaatista, kobolttiheksanoaatista, jne. Edelleen mainittakoon tunnetut kobolttikarbonyyliyhdisteet, kuten di-koboltti-oktakarbonyyli, metyylikobolttitetra-karbonyyli, asetyylikobolttitetra-karbonyyli, jne., tai näiden analogiset substituoidut fosfiinit, joista monet ovat ammattimiehen tunte-mia, ja edelleen kobolttioksidi ja kobolttihydroksidi, kobolttikarbonaatti ja kobolttibikarbonaatti, ja liukoiset kobolttihalogenidit, kuten kobolttijodidi, kobolttibromidi ja kobolttikloridi. Koboltti-asetaatti on koboltin edullinen lähde.

Vaikka lukuisia liukoisia halogenideja voidaan käyttää jouduttimena katalysaattorijärjestelmässä, käytetään edullisimmin jodia tai sen johdannaisia. Jodiatomilähteinä mainittakoon jodi alkuaineena, kobolttijodi, jodivety, alkyyljodidit, joissa on 1...10 hiiliatomia, esim. metyylijodi, etyylijodi, propyylijodi, 2-etyyliheksyylijodi, n-desyylijodi, jne. Katalysaattorin jouduttimena voidaan käyttää mitä tahansa muuta jodilähdettä, joka ionoituu vapaiden jodi-ionien muodostamiseksi reaktioväliaineessa. Voidaan myös käyttää mitä tahansa sellaista orgaanista jodiyhdistettä, joka luovuttaa jodia reaktioväliaineeseen. Voidaan myös käyttää jodin ja/tai jodiyhdisteidен seoksia. Jodin edullisena lähteenä mainittakoon alkuaineena käytetty jodi.

Nelikomponenttisessa katalysaattorijärjestelmässä käytettävä ruteeni voi olla kotoisin mistä tahansa lähteestä, joka kykenee muodostamaan liukoisia ruteeniatomeja reaktiossa. Tällaisten ruteeniyhdisteidен esimerkkeinä mainittakoon ruteenitrikloridi, ruteenitribromidi, ruteenitrijodidi, ruteeniasetaatti, ruteeniasetyyliasetonaatti, ruteenipropionaatti, ruteenioktanoaatti, ruteenidioksidi, ruteenitetraoksidi, ruteenipentakarbonyyli, triruteenidodekakarbonyyli, jne. Sopivia ruteenilähteitä ovat ruteenitrikloridi ja triruteenidodekakarbonyyli.

Nelikomponenttisessa katalysaattorijärjestelmässä käytettävät orgaaniset fosfiinit ovat seuraavan kaavan mukaisia fosfiineja



jossa kaavassa R_1 , R_2 , R_3 erikseen tarkoittavat yksiarvoisia orgaanisia radikaaleja, jotka voivat joko olla erilaisia, tai joista mitkä tahansa kaksi radikaalia voivat olla samanlaisia, tai kaikki kolme voivat olla samanlaisia, tai mitkä tahansa niistä voivat yhdessä muodostaa orgaanisen kaksiarvoisen syklisen rengasjärjestelmän.

R_1 -, R_2 -, R_3 -ryhmät ovat tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä suora-
viivaisia tai haarautuneita alkyylejä, joissa on 1...20 hiiliatomia, edullisesti 4...10 hiiliatomia, tai aryyli-, aralkyyli- tai alkaryyli-

ryhmiä, joiden renkaassa on 6...10 hiiliatomia, edullisesti 6 hiiliatomia tai sykloalkyyli-ryhmiä, joiden renkaassa on 5...8 hiiliatomia, edullisesti 6 hiiliatomia. Katalysaattorijärjestelmässä käytettäviksi soveltuvien fosfiinien esimerkkeinä mainittakoon trietyylifosfiini, tributyylifosfiini, trifenyylifosfiini, tri-(4-metoksifenyyl)-fosfiini, tris-(4-tolueeni)-fosfiini, tris-(3-kloorifenyyl)-fosfiini, difenyylieksyylifosfiini, dimetyyli-(3-metoksifenyyl)-fosfiini, dibutyylistearyylifosfiini, tribentsyylifosfiini, sykloheksyyli-dibutyylifosfiini, trisykloheksyylifosfiini, jne. Trisykloheksyyli-fosfiini on edullinen fosfiini.

R-ryhmät voivat olla substituomattomia tai olla substituoidut happea, rikkiä tai tyyppiä sisältävillä ryhmillä, jotka eivät vaikuta haitallisesti reaktioon.

Vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde voi olla 5:1...1:5, jolloin edullinen moolisuhde on noin 2:1...noin 3:1. Yleensä reaktion selektiivisyys etanoliin nähden suurenee tämän moolisuhteen suurenessa.

Kobolttia, ruteenia, jodia ja fosfiinia sisältävää katalysaattorijärjestelmää on läsnä katalyyttisesti tehokkaana määränä, joka riittää reaktion katalysoimiseksi, edullisesti 1...20 paino-%, varsinkin 8...12 paino-% metanolin määrästä laskettuna.

Koboltin ja metanolin moolisuhde voi olla 1:5...1:50.000, edullisesti 1:50...1:500.

Koboltin ja ruteenin moolisuhde voi olla 1:0,003...1:3, edullisesti 1:0,03...1:0,3.

Koboltin ja fosfiinin moolisuhde voi olla 1:0,1...1:100, edullisesti 1:1,5...1:10. On edullista käyttää fosfiinin ja koboltin suurempia moolisuhteita katalysaattorin stabiiliuden parantamiseksi siinä tapauksessa, että käytetään vedyn ja hiilimonoksidin suurempia suhteita.

Fosfiiniyhdisteen ja koko halogenidimäärän moolisuhde voi olla 1:0,001...1:250, edullisesti 1:0,36...1:5. Käytettäessä fosfiinina triheksyylifosfiinia on edullinen alue rajoissa 1:1,5...1:2,5.

Koboltin ja koko halogenidimäärän moolisuhde voi olla 1:0,1...1:25, edullisesti 1:1...1:5.

Moolisuhteet koboltti:ruteeni:fosfiini:halogenidi ovat 1:0,003...3:0,1...100:0,1...25, edullisesti 1:0,03...0,3:1,5...10:1...5.

Keksintö perustuu siihen havaintoon, että yhä suurempia fosfiiniligandimääriä kuin mitä tähän asti on pidetty mahdollisena, voidaan lisätä katalysaattorijärjestelmään ja saavuttaa konsentraatioita, joita tähän asti ei ole voitu saavuttaa, ja tämän ansiosta parantaa reaktion tuloksia sillä ehdolla, että fosfiiniligandin konsentraatiota lisätään yhdessä halogenidikonsentraation kanssa siten, että fosfiiniligandin ja halogenidin moolisuhde ja konsentraatio pysyvät em. kriittisissä rajoissa. Kuten seuraavissa esimerkeissä on näytetty, johtaa ligandikonsentraation suurentaminen siten, että ligandin ja halogenidin suhde lankeaa näiden kriittisten rajojen ulkopuolelle, katalysaattorin huomponaan suorituskykyyn. Soveltamalla keksinnön mukaista parannettua menetelmää saadaan reaktion selektiivisyys etanolin muodostumiseen nähden merkityksellisesti korotetuksi siihen verrattuna, mikä tähän asti on ollut mahdollista tunnettujen menetelmien soveltamalla. Tämä aikaansaadaan metanolin suhteellisen suurilla muuttumisasteilla ja sellaisissa olosuhteissa, että katalysaattori pysyy stabiilina. Milloinkaan aikaisemmin ei katalysaattorin suorituskykyä osoittavia kolmea parametriä, siis stabiiliutta, aktiviteettiä ja selektiivisyyttä ole voitu parantaa kaikkia yhdessä.

Reaktio voidaan suorittaa 100...250 °C:ssa, edullisesti 150...200 °C:ssa.

Reaktion käyttöpaine voi olla 7...70 MPa, edullisesti 14...42 MPa. 70 MPa, varsinkin noin 100 MPa suurempien paineiden käyttäminen johtaa haitallisten mono- ja polyhydristen alkoholien muodostumiseen, mikä puolestaan voi johtaa hiilen epätehokkaaseen käyttöön, verrattuna haluttuun tuotteeseen.

Reaktioaika vaihtelee ja riippuu jossain määrin käytetyistä reaktioparametreista ja eri reaktiokomponenteista.

Laboratoriomittakaavassa suoritettun panosprosessin eräässä tyyppillisessä suoritustavassa metanolia lisätään reaktoriin yhdessä kataly-

saattorin kanssa, joka sisältää kobolttiyhdistettä, jodiyhdistettä, ruteeniyhdistettä ja fosfiiniligandia, ja reaktori puhalletaan tyhjäksi, minkä jälkeen siihen johdetaan vedyn ja hiilimonoksidin kaasuseosta, jolloin reaktori pidetään tiiviinä ja kuumennettuna, kunnes haluttu reaktio on sujunut loppuun. Teollisessa mittakaavassa tätä menetelmää, kuten tunnettua, voidaan soveltaa jatkuvana valmistuksena.

Keksinnön eräänä lisäetuna on, että erinomaisia tuloksia saavutetaan käyttämättä mitään inerttiä mukana olevaa liuotinta, kuten oktaania, tolueenia, dioksaania, jne. Tällä on merkityksellinen taloudellinen arvo.

Keksinnön mukainen parametrimenetelmä ja katalysaattori johtavat katalysaattorin merkityksellisesti parempaan suorituskykyyn ja selektiivisyyteen kuin tähän asti on ollut mahdollista saavuttaa. Keksinnön avulla voidaan selektiivisesti suurentaa etanolin tuotosta metanolin, vedyn ja hiilimonoksidin välisen reaktion tuloksena suurentamalla fosfiiniligandin konsentraatiota reaktioseoksessa niin, että täten voidaan käyttää vedyn ja hiilimonoksidin suurempia moolisuhteita ilman tähän asti väistämättömiä haitallisia vaikutuksia katalysaattorin stabiiliuteen ja selektiivisyyteen. Nämä edulliset tulokset olivat yllätyksellisiä eikä niitä voitu etukäteen odottaa.

On myös muistettava, että katalysaattorin suorituskyvyn kolmesta indikaattorista eli aktiviteetista, selektiivisyydestä ja stabiiliudesta on selektiivisyydellä käytännöllisistä syistä suurin merkitys. Näin on asian laita, koska reagoimaton reaktiokomponentti voidaan kierrättää uudelleen ja saostunut katalysaattori voidaan joko regeneroida tai hylätä ilman sanottavia kustannuksia. Sen sijaan haitalliseksi tuotteeksi muuttunut reaktiokomponentti menetetään, ja lisäksi aiheutetaan erottamis- ja muita ongelmia, mikä merkityksellisesti rasittaa järjestelmän taloudellisuutta. Tästä syystä on edullisinta maksimoida selektiivisyys ja samalla pysyttää aktiviteetti ja stabiilius hyväksyttävillä tasoilla. Tähän erittäin edulliseen tulokseen päästään nimenomaan keksinnön mukaisen parannetun menetelmän avulla.

Seuraavat esimerkit kuvaavat lähemmin keksintöä. Taulukoissa koboltin, ruteenin ja jodin konsentraatiot on esitetty gramma-atomikonsentraatioina eikä siis välttämättä niiden lähdeyhdisteen konsentraationa.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä sovellettiin seuraavaa menetelmää jokaisessa kahdessatoista koeajossa. Lasilla vuorattuun 500 ml autoklaaviin pantiin 50 ml reagenssilaatua olevaa metanolia, kobolttiasetaatti-tetrahydraattia, jodia, fosfiiniligandia ja ruteeniumtrikloridia tai triruteeniumdodekakarbonyyliä määrin, jotka on esitetty taulukossa I. Koeajoissa 1...8 ja 12 ruteenilähteenä oli ruteenitrikloridi ja ajoissa 9...11 triruteenidodekakarbonyyliä. Ajoissa 2...11 käytettiin fosfiiniligandina trisykloheksyylifosfiinia ja ajossa 12 trifenyylifosfiinia. Reaktori suljettiin ja puhallettiin puhtaaksi hiilimonoksidilla. Reaktori saatettiin 21 MPa paineenalaiseksi kaasuseoksella, jossa oli vetyä ja hiilimonoksidia moolisuhteessa 2:1, minkä jälkeen reaktori suljettiin ja reaktori ja sen sisältö lämmitettiin taulukossa I ilmoitettuun keskilämpötilaan ($\pm 3^\circ\text{C}$) kahden tunnin ajaksi, jolloin reaktoria heilutettiin perusteellisen sekoittumisen aikaansaamiseksi. Kahden tunnin kuluttua reaktori jäähdytettiin 25...30 $^\circ\text{C}$:een ja tuuletettiin, ja nestemäinen reaktioseos eristettiin.

Reaktioseos analysoitiin höyryfaasi-kaasukromatograafilla, jossa oli lämmönjohtokyvyn ilmaisin ja 3,2 mm x 180 cm kokoinen pylväs, johon oli sullottu piimaata ja 10 paino-% polyeteeniglykolia, jonka keskimolekyyllipaino oli noin 20.000. Tulokset verrattiin standardiliuosilla saatuihin tuloksiin ja mahdollisesti muodostunut kobolttimetalli eristettiin ja punnittiin. Tulokset on esitetty taulukossa I. Koboltti metallin arvostelu +2 vastaa huomattavan suurta saostunutta metallimäärää, +1 vastaa tähdemäärin saostunutta metallia ja tarkoittaa, että kobolttimetallia ei havaittu. Saostunut kobolttimäärä on katalyysaattorin stabiiliuden osoitus.

Taulukossa I ilmaistut metanolin muuttumisen ja etanolin selektiivisyyden prosenttiluvut määritettiin höyryfaasikromatografian piikki-analyysin avulla.

Taulukko I

Ajo	Co m- moolia	Ru m- moolia	J m- moolia	Fosfiini- ligaadia m-moolia	Ligandin ja haloge- nidin mooli- suhde	Ligandin ja kobol- tin mooli- suhde	T _{OC}	MeOH muuttu- misaste %	EtOH selek- tiivii- syys %	Co metal- lia
1	4,8	0,44	4,0	0	0	0	181	43	62	+2
2	4,8	0,44	4,0	2,0	0,38	0,42	180	47	65	+2
3	4,8	0,44	4,0	6,0	1,12	1,25	181	42	76	+1
4	4,8	0,44	4,0	8,0	1,50	1,67	183	36	78	--
5	4,8	0,44	4,0	12,0	2,26	2,50	180	31	80	--
6	4,8	0,44	4,0	16,0	3,00	3,33	180	6	37	--
7	4,8	0,44	8,0	6,0	0,64	1,25	183	57	69	--
8	4,8	0,44	8,0	16,0	1,71	3,33	181	43	80	--
9	8,0	0,66	10,0	30,0	3,00	3,75	180	8	42	--
10	4,8	0,48	5,4	12,0	2,22	2,50	187	43	78	--
11	4,8	0,48	9,5	16,0	1,68	3,33	182	45	78	--
12	4,8	0,44	8*	8	1	1,67	182	25	73	--

* Käyttämällä tetraetyyliammoniumjodidia

Ajo 1 kuvaa esimerkkinä reaktiota, jonka katalysaattorissa ei ollut fosfiiniligandia. Vedyn ja hiilimonoksidin suhteellisen suuri käytetty moolisuhde 2:1 sallii metanolin hyväksyttävissä rajoissa olevan muuttumisen ja varmistaa etanolin selektiivisyyden, mutta kobolttikatalysaattori oli täysin epästabiilia.

Ajot 2...6 kuvaavat esimerkkeinä fosfiiniligandin lisäämistä yhä suuremmin määrin. Ajossa 2 katalysaattori on yhä epästabiilia, koska fosfiinin ja koboltin suhde on pienempi kuin kriittiseksi todettu suhde. Ajossa 3 katalysaattorin stabiilius on suurentunut, mutta katalysaattori on yhä suhteellisen epästabiilia sen vuoksi, että fosfiinin ja koboltin suhde lankeaa kriittisen alueen ulkopuolella. Ajot 4, 5 ja 12 näyttävät sitä suurta selektiivisyyttä ja katalysaattorin hyvää stabiiliutta, joka saavutetaan suorittamalla reaktio siten, että toisaalta fosfiinin ja halogenidin ja toisaalta fosfiinin ja koboltin moolisuhteet ovat keksinnön mukaan kriittisiksi todetuilla alueilla. Ajo 6 kuvaa niitä huonoja tuloksia, jotka saatiin, kun fosfiinin ja halogenidin moolisuhde ylittää kriittiseksi todetun moolisuhteen.

Ajo 7 kuvaa sitä selvää paranemista, joka saavutettiin suurentamalla halogenidin kokonaiskonsentraatiota suhteessa fosfiiniligandin konsentraatioon, ja ajo 8 kuvaa sitä erinomaista selektiivisyyttä, joka saavutettiin, kun fosfiiniligandin konsentraatio suurennettiin yli ajossa 7 käytetyn arvon site, että fosfiinin ja koboltin suhde lankeaa kriittisiin rajoihin. Ajojen 6 ja 8 vertailu, joissa kummassakin ligandin ja koboltin moolisuhde oli 3,33:1, kuvaa dramaattisesti sitä suurta etua, joka saavutetaan suurentamalla ligandin konsentraatiota yhdessä halogenidin konsentraation kanssa, ja pysytetään ligandin ja halogenidin vakiosuhde, toisin sanoen tuloksena on suuri muuttumisaste ja selektiivisyys sekä stabiili katalysaattori. Ajo 7 näyttää, että yksistään halogenidikonsentraation suurentaminen ei ole yhtä tyydyttävä, vaikkakin tiettyä paranemista esiintyy. Ensiarvoisen tärkeää on käytännöllisenä seikkana todettava selektiivisyyden maksimoituminen hyväksyttävillä muuttumismäärillä.

Näin on asianlaita, koska muuttumaton reagenssi voidaan kierrättää uudelleen, kun taas ei-halutuksi tuotteeksi muuttunut reagenssi menetetään, minkä lisäksi tällöin esiintyy tämän tuotteen erottamisvaikeudet. Ajo 9 kuvaa jälleen sitä haitallista vaikutusta muuttumisasteeseen, joka esiintyy siinä tapauksessa, että ligandin konsentraatiota reaktioseoksessa suurennetaan ilman, että samalla myös suurennetaan

halogenidin konsentraatiota. Ajot 10 ja 11 kuvaavat edelleen sitä kokonaissuorituskyvyn paranemista suurillakin ligandin ja koboltin moolisuhteilla, mikä saavutetaan suurentamalla ligandin konsentraatiota yhdessä halogenidin konsentraation kanssa.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä seuraavaa menettelyä sovellettiin viidessä ajossa. Ruostumatonta terästä olevaan 150 ml:n reaktoriin pantiin 75 ml reagenssilaatua olevaa metanolia, kobolttiasetaattitetrahydraatin, tri-ruteeni-dodekakarbonyylin ja jodin esiseosta, ja ligandina trisykloheksyylifosfiinia taulukossa II mainituin määrin. Reaktori suljettiin, puhallettiin puhtaaksi ja täytettiin vedyn ja hiilimonoksidin kaasumaisella seoksella 2:1 moolisuhteessa, lämmitettiin 55 °C:een, pidettiin tässä lämpötilassa 10 minuuttia, minkä jälkeen 25 MPa paine kehitettiin reaktorissa samalla 2:1 kaasuseoksella, ja tämän jälkeen lämmitettiin 170 °C:een. Sekoittaminen aloitettiin magneettisekoittimella, lämpötila nostettiin 175 °C:een ja kaasuseosta syötettiin reaktoriin tarpeen mukaan siten, että paine pysyi arvossa noin 42 MPa. Reaktion annettiin jatkua, kunnes kaasun paine oli 70 MPa tai neljän tunnin ajan, riippuen siitä, kumpi raja esiintyi ensin.

Reaktion päätyttyä reaktori ja sen sisältö jäähdytettiin huoneenlämpöön, liikakaasu tuuletettiin pois ja reaktioseos eristettiin. Tämä reaktioseos analysoitiin kaasu-kromatografoimalla ja mahdollisesti muodostunut kobolttimetalli eristettiin. Tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Ajo	Co m- moolia	Ru m- moolia	J m- moolia	Fosfiini- ligandia m-moolia	Ligandin ja haloge- nidin mooli- suhde	Ligandin ja kobol- tin mooli- suhde	T °C	MeOH muuttu- misaste %	EtOH selek- tiiv- syys %	Co metal- lia
1	4,8	0,48	5,34	16,0	3,00	3,33	175	6	0	--
2	4,8	0,48	10,68	16,0	1,50	3,33	175	65	60	--
3	4,8	0,48	10,68	24,0	2,25	5,00	175	56	74	--
4	4,8	0,48	8,00	24,0	3,00	5,00	175	5	0	--
5	4,8	0,48	10,68	0	0	0	175	71	57	+1

Ajo 1 näyttää, että hyvin huonoja tuloksia saavutettiin siinä tapauksessa, että katalysaattorissa oli ligandin konsentraatio suuri suhteessa kobolttiin (3,33:1) ja halogenidiin (3:1). Ajot 2 ja 3 kuvaavat niitä erinomaisia tuloksia, jotka saavutettiin suurentamalla halogenidin konsentraatiota siten, että fosfiinin ja halogenidin suhde on keksinnön mukaisissa kriittisissä rajoissa. Suurentamalla ligandin konsentraatiota yhdessä halogenidin konsentraation kanssa saadaan erinomaisia tuloksia sellaisillakin ligandin ja koboltin moolisuhteilla, jotka aikaisemmin olivat johtaneet hyvin huonoihin tuloksiin. Tämä ilmiö havaitaan parhaiten ajossa 3, jossa erinomaisia tuloksia saadaan ligandin ja koboltin moolisuhteella noin 5:1, mikä suhde on paljon suurempi kuin tähän asti on ollut saavutettavissa ilman tämän keksinnön osoituksia. Ajot 4 ja 5 kuvaavat edelleen niitä vaikeuksia, joita esiintyy katalysaattorin suorituskykyä maksimoitaessa, ja niitä huonoja tuloksia, jotka saadaan siinä tapauksessa, että ei sovelleta keksinnön mukaista menetelmää. Ajo 4 kuvaa sitä merkityksellisesti pienempää muuttumisastetta ja selektiivisyyttä, joka syntyy siinä tapauksessa, että ligandin konsentraatiota suurennetaan ilman, että samalla suurennetaan halogenidin konsentraatiota. Ajon 4 katalysaattorijärjestelmässä ei ollut ligandia. Vaikkakin muuttumisaste on hyvä ja selektiivisyys melko hyvä, esiintyy katalysaattorissa epästabiiliutta.

Vertailuesimerkki A

Vertailun vuoksi esimerkissä 1 selitetty menetelmä toistettiin kahden toista ajon sarjassa käyttämällä katalysaattorijärjestelmää, joka erosi siitä katalysaattorijärjestelmästä, jota sovellettiin keksinnön mukaisessa menetelmässä. Ajoissa 1...4, 7, 8, 10, 11 ja 12 ei ollut läsnä fosfiinia, ja ajoissa 5 ja 6 oli fosfiinin ja koboltin moolisuhde kriittiseksi todetun alueen alapuolella, ajossa 9 fosfiinin ja halogenidin suhde lankesi keksinnön mukaan määritellyn kriittisen suhteen ulkopuolelle. Kaikissa ajoissa koboltilähteenä oli koboltti-asetatti ja ruteenilähteenä oli ruteenitrikloridi. Ajoissa 1...6 ja 11 jodilähteenä oli alkuaineena käytetty jodi, ajoissa 7, 9 ja 10 jodilähteenä oli tetraetyyli-ammoniumjodidi, ajossa 8 lähteenä oli mangaani jodidi ja ajossa 12 lähteenä oli trisykloheksyyylimetyyli-fosfonium-jodidi. Ajoissa 5 ja 6 käytettiin fosfiiniligandina trisykloheksyyli-fosfiinia, ja ajossa 9 trifenyylifosfiinia. Nämä olivat ainoat ajot, joissa fosfiiniligandia oli läsnä. Eri komponenttien konsentraatiot ja reaktio-olosuhteet samoin kuin tulokset on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

Ajo	Co m- moolia	Ru m- moolia	J m- moolia	Fosfiini- ligandia m-moolia	Ligandin ja haloge- nidin mooli- suhde	Ligandin ja kobolttin mooli- suhde	T OC	H ₂ /Co mooli- suhde	MeOH muuttu- misaste %	EtOH selek- tiiv- syys %	Co metal- lia
1	4,8	0	0,32	0	0	0	181	1:1	46	40	+1
2	4,8	0	4	0	0	0	181	1:1	74	17	-
3	4,8	0,44	4	0	0	0	181	1:2	53	50	-
4	4,8	0,44	4	0	0	0	180	1:1	64	45	+1
5	4,8	0,44	4	2	0,37	0,42	180	1:1	51	55	-
6	4,8	2	4	2	0,20	0,42	180	1:1	37	51	-
7	4,8	0,44	4	0	0	0	181	2:1	33	60	+2
8	4,8	0,44	4	0	0	0	180	2:1	39	63	+2
9	4,8	0,44	4	12	3	2,5	183	2:1	10,5	52	-
10	4,8	0,44	8	0	0	0	181	2:1	42	52	-
11	4,8	0,44	8	0	0	0	181	2:1	48	62	-
12	4,8	0,44	8	0	0	0	180	2:1	46	55	-

Tämän taulukon III tulokset kuvaavat niitä suhteellisen heikkoja tuloksia, jotka saavutettiin soveltamatta keksinnön mukaista menetelmää.

Ajo 1 kuvaa sitä yleisesti huonoa etanolin selektiivisyyttä ja katalysaattorin stabiiliutta, joka esiintyi syystä, että ei käytetty keksinnön mukaista katalysaattoria keksinnön mukaisessa menetelmässä. Ajo 2 on ajon 1 toisto lukuunottamatta, että halogenidin konsentraatio on suurennettu. Katalysaattorin stabiilius ja metanolin muuttumisaste ovat parantuneet, mutta etanoliksi muuttumisreaktion selektiivisyys on jyrkästi huonontunut. Ajoissa 1 ja 2 katalysaattorijärjestelmiin ei sisältynyt ruteenia eikä fosfiinia. Ajoissa 7, 10, 11 ja 12 havaittiin samanlainen trendi vaikkakin ruteenia oli läsnä. Kaikki kuusi ajoa lankeavat keksinnön ajatuksen ulkopuolelle, koska niissä ei käytetty fosfiinia. Halogenidin suurempia konsentraatioita käytettiin ajoissa 10, 11 ja 12.

Ajo 3 suoritettiin siten, että ruteenia oli läsnä mutta fosfiini puuttui. Vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde oli hyvin pieni (1:2) ja tästä aiheutui katalysaattorin hyvä stabiilius, mutta etanolin selektiivisyys oli ainoastaan marginaalinen. Ajo 4 oli ajon 3 toisto, paitsi että vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde suurennettiin arvoon 1:1. Katalysaattori oli menettänyt stabiiliuttaan. Vaikka vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhteen suurentaminen yleensä suurentaa etanoliksi muuttumisreaktion selektiivisyyttä, tämä selektiivisyys tässä tapauksessa pieneni hiukan. Tämä johtuu homogeenisen katalysaattorin koostumuksen muutoksista, jotka aiheutuivat katalysaattorin kobolttikomponentin erään osan menettämisestä liuoksesta sen takia, että vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde on suurentunut yli ajossa 3 käytetyn arvon.

Ajot 5, 6 ja 9 esittävät keksinnön mukaisen katalysaattorijärjestelmän kaikkien neljän komponentin käyttämistä, mutta moolisuhteet eivät olleet hyvän suorituskyvyn kannalta kriittisiksi todetuissa rajoissa. Vaikka katalysaattori on stabiili, on selektiivisyys etanoliin nähden vain kohtuullinen, mutta se on hiukan parantunut ajoissa 3 ja 4 saavutettuun selektiivisyyteen nähden. Metanolin muuttumisaste olisi hyväksyttävissä ajojen 5 ja 6 kohdalta, mutta ei ajon 9 kohdalta.

Ajot 7 ja 8 kuvaavat sitä vaikutusta, joka vedyn ja hiilimonoksidin suurentuneella moolisuhteella on reaktioon. Reaktion selektiivisyys paranee huomattavasti, mutta samalla esiintyy erittäin suuri negatiivi-

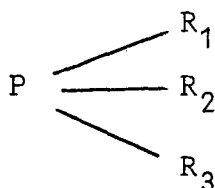
nen vaikutus katalysaattorin stabiiliuteen ja katalysaattorin aktiviteetin havaittavissa olevan pieneneminen.

Tämä koesarja havainnollistaa erästä niistä olennaisista ongelmista, joita esiintyy minkä tahansa alkoholin homologaatioreaktion soveltamisessa siten, että käytetään ryhmän VIII metallikatalysaattoria, jolloin toisin sanoen on vaikeaa samanaikaisesti suurentaa katalysaattorin aktiviteettia, selektiivisyyttä ja stabiiliutta.

Tämä tavoite on puolestaan toteutettu keksinnön mukaisessa menetelmässä. Vertailemalla edellä esitettyssä vertailukokeessa A saatuja tuloksia esimerkin 1 mukaisten ajojen 8, 10 ja 11 tuloksiin, voidaan helposti nähdä, että keksinnön mukainen parannettu menetelmä itse asiassa samanaikaisesti parantaa etanolin muodostamiseen käytetyn metanolin, vedyn ja hiilimonoksidin reaktion sekä aktiviteettia, selektiivisyyttä että stabiiliutta. Verrattaessa edelleen esimerkin 1 ajojen 8, 10 ja 11 tuloksia vertailukokeen A ajoihin 5 ja 6, nähdään helposti, että hyvän suorituksen saavuttamiseksi ei ole riittävää pelkästään käyttää katalysaattorijärjestelmän neljää komponenttia, eli kobolttia, ruteenia, jodia ja fosfiinia, vaan erittäin edullisten tulosten saavuttamiseksi on välttämätöntä soveltaa keksinnön mukaisessa menetelmässä määriteltäviä erikoisia kriittisiä moolisuhteita.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä etanolin valmistamiseksi metanolin, vedyn ja hiilimonoksidin välisen, pääasiallisesti ilman liuotinta suoritettun reaktion tuloksena siten, että reaktion katalysaattorina käytetään kobolttia, ruteenia, joditehostinta sekä fosfiiniligandia, jonka kaava on



jossa kaavassa P on fosfori, ja R_1 , R_2 ja R_3 erikseen tarkoittavat yksiarvoista alkyyliä, jossa on 1...20 hiiliatomia, aryyliä, aralkyyliä tai alkaryyliä, jonka renkaassa on 6...10 hiiliatomia, tai sykloalkyyliä, jonka renkaassa on 5...8 hiiliatomia, ja mitkä tahansa näistä parittain tarkoittavat kaksiarvoista alkyleeniä, jossa on 2...6 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että fosfiinin ja halogenidin moolisuhde pysytetään rajoissa 1:0,36...1:5, ja fosfiinin ja koboltin moolisuhde on suurempi kuin 1,5:1, minkä seurauksena etanolin valmistukseen käytetyn katalysaattorin aktiviteetti, stabiilius ja selektiivisyys paranevat.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiinin ja halogenidin moolisuhde on noin 1:0,45.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiinin ja halogenidin moolisuhde on noin 1:0,6.

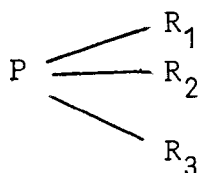
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiinin ja koboltin moolisuhde on noin 3,33:1.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiinin ja koboltin moolisuhde on noin 5:1.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde on 5:1...1:5.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde on noin 2:1.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kobolttiyhdisteenä on kobolttiasetaattitetrahydraatti.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että joditehostimena on alkuaineena käytetty jodi.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruteeniyhdisteenä on ruteenitrikloridi.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruteeniyhdisteenä on triruteeni-dodekakarbonyyli.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiiniligandina on trisykloheksyylifosfiini.
13. Katalysaattori etanolin valmistamiseksi metanolin, vedyn ja hiilimonoksidin reaktion avulla, jolloin vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde on noin 2:1 tai tätä suurempi, jossa katalysaattorissa on kobolttia, ruteenia, joditehostinta ja fosfiiniligandia, jonka kaava on



jossa kaavassa P on fosfori, ja R_1 , R_2 ja R_3 erikseen tarkoittavat yksiarvoista alkyyliä, jossa on 1...20 hiiliatomia, aryyliä, aralkyyliä tai alkaryyliä, jonka renkaassa on 6...10 hiiliatomia, tai sykloalkyyliä, jonka renkaassa on 5...8 hiiliatomia, ja mitkä tahansa näistä parittain tarkoittavat kaksiarvoista alkyleeniä, jossa on 2...6 hiiliatomia, t u n n e t t u siitä, että fosfiiniligandin ja koko halogenidimäärän moolisuhde on 1:0,36...1:5, ja fosfiiniligandin ja koboltin moolisuhde on suurempi kuin 1,5:1.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että ligandin ja koko halogenidimäärän moolisuhde on noin 1:0,45.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u

siitä, että ligandin ja koko halogenidimäärän moolisuhde on noin 1:0,6.

16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että ligandin ja koboltin moolisuhde on noin 3,33:1.

17. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että ligandin ja koboltin moolisuhde on noin 5:1.

18. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että kobolttina on kobolttiasetaattitetrahydraatti.

19. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että joditehostimena on alkuaineena käytetty jodi.

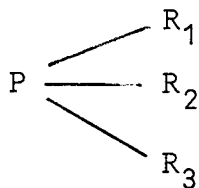
20. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että ruteenina on ruteenitrikloridi.

21. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että ruteenina on triruteeni-dodekakarbonyyli.

22. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että fosfiiniligandina on trisykloheksyylifosfiini.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av etanol genom en reaktion mellan metanol, väte och kolmonoxid väsentligen utan att använda lösningsmedel, varvid man som katalysator för reaktionen använder kobolt, rutenium, en jodpromotor och en fosfinligand med formeln

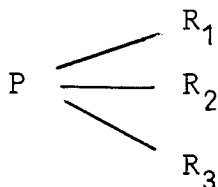


i vilken formel P är fosfor och R_1 , R_2 och R_3 individuellt betecknar en envärd alkyl med 1...20 kolatomer, en aryl, aralkyl eller alkaryl med 6...10 kolatomer i ringen, eller en cykloalkyl med 5...8 kolatomer

i ringen, och vilka som helst av dessa parvis utgör en tvåvärd alkylen med 2...6 kolatomer, k ä n n e t e c k n a t därav, att man upprätt-håller molförhållandet mellan fosfin och halogenid inom gränserna 1:0,36...1:5, medan molförhållandet mellan fosfin och kobolt överskrider 1,5:1, varigenom katalysatorns aktivitet, stabilitet och selektivitet för bildning av etanol förstoras.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan fosfin och halogenid är ca 1:0,45.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan fosfin och halogenid är ca 1:0,6.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan fosfin och kobolt är ca 3,33:1.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan fosfin och kobolt är ca 5:1.
6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan väte och kolmonoxid är 5:1...1:5.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet är ca 2:1.
8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att koboltföreningen är kobolt-acetat-tetrahydrat.
9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att jodpromotorn är grundämnet jod.
10. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ruteniumföreningen är ruteniumtriklorid.
11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ruteniumföreningen är trirutenium-dodekakarbonyl.
12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fosfinliganden är tricyklohexylfosfin.

13. Katalysator för framställning av etanol genom en reaktion mellan metanol, väte och kolmonoxid, varvid molförhållandet mellan väte och kolmonoxid är ca 2:1 eller mera, vilken katalysator innehåller kobolt, rutenium, en jodpromotor och en fosfinligand med formeln



i vilken formel P är fosfor och R_1 , R_2 och R_3 individuellt betecknar en envärd alkyl med 1...20 kolatomer, en aryl, aralkyl eller alkaryl med 6...10 kolatomer i ringen, eller en cykloalkyl med 5...8 kolatomer i ringen, och vilka som helst av dessa parvis utgör en tvåvärd alkyl med 2...6 kolatomer, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan fosfinliganden och halogenen är 1:0,36...1:5 och molförhållandet mellan fosfinliganden och kobolten är större än 1,5:1.

14. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan liganden och totala halogeniden är ca 1:0,45.

15. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan liganden och totala halogeniden är ca 1:0,6.

16. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan ligand och kobolt är ca 3,33:1.

17. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan ligand och kobolt är ca 5:1.

18. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att kobolten är kobolt-acetat-tetrahydrat.

19. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att jodpromotorn är grundämnet jod.

20. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d

därav, att ruteniumet är ruteniumtriklorid.

21. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d
därav, att ruteniumet är trirutenium-dodekakarbonyl.

22. Katalysator enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d
därav, att fosfinliganden är tricyklohexylfosfin.