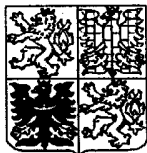


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 904

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997 - 1932**

(22) Přihlášeno: **22.12.1995**

(30) Právo přednosti:
22.12.1994 GB 1994/9425911

(40) Zveřejněno: **18.02.1998**

(Věstník č. 2/1998)

(47) Uděleno: **26.07.2001**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12.09.2001**
(Věstník č. 9/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/GB95/03021**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/19434**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 C 67/38

C 07 C 69/24

B 01 J 31/24

(73) Majitel patentu:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC,
London, GB;

(72) Původce vynálezu:

Tooze Robert Paul, Stockton, GB;
Eastham Graham Ronald, Darlington, GB;
Whiston Keith, Darlington, GB;
Wang Xiao Lan, Middlesbrough, GB;

(74) Zástupce:

Hakr Tomáš Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob karbonylace ethylenu a katalytický
systém schopný katalyzovat karbonylaci
ethylenu**

(57) Anotace:

Popisuje se katalytický systém schopný katalyzovat karbonylaci ethylenu a způsob karbonylace ethylenu, který využívá takový systém. Tento katalytický systém tvoří kov ze skupiny VIII periodické tabulky, například palladium, nebo jeho sloučenina, a bidentátní fosfin, například bis(diterc.butylfosfino)-o-xylen.

CZ 288904 B6

Způsob karbonylace ethylenu a katalytický systém schopný katalyzovat karbonylaci ethylenu

Oblast techniky

5

Vynález se týká karbonylace ethylenu za použití oxidu uhelnatého za přítomnosti katalytického systému, a tohoto katalytického systému.

Dosavadní stav techniky

10

Karbonylace ethylenu za použití oxidu uhelnatého za přítomnosti alkoholu nebo vody a katalytického systému obsahujícího kov ze skupiny VIII periodické tabulky, například palladium, a fosfinový ligand, například alkylfosfin, cykloalkylfosfin, arylfosfin, pyridylfosfin nebo bidentátní fosfin je popsána v řadě evropských patentů a evropských patentových přihlášek, například EP-A-0055875, EP-A-04489472, EP-A-0106379, EP-A-0235864, EP-A-0274795, EP-A-0499329, EP-A-0386833, EP-A-0441447, EP-A-0489472, EP-A-0282142, EP-A-0227160, EP-A-0495547 a EP-A-0495548. Zejména v EP-A-0227160, EP-A-0495547 a EP-A-0495548 se uvádí, že za použití bidentátních fosfinových ligandů lze získat katalytické systémy, které umožňují dosažení vyšších reakčních rychlostí.

20

Hlavním problémem spojeným s dříve popsanými katalytickými systémy je, že ačkoli lze dosáhnout relativně vysokých reakčních rychlostí, katalyzátor na bázi palladia se rychle vyčerpává, v důsledku čehož je nutné časté doplňování katalyzátoru, což vede k tomu, že je tento způsob průmyslově nezajímavý.

25

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že při použití konkrétní skupiny bidentátních fosfinových sloučenin lze získat pozoruhodně stabilní katalyzátory, které je potřeba doplňovat v malém množství nebo vůbec ne, že při použití takových bidentátních katalyzátorů se dosáhne reakčních rychlostí, které jsou podstatně vyšší než reakční rychlosti popsané dříve, a že je produkováno malé množství nečistot nebo žádné nečistoty s vysokým stupněm konverze.

30

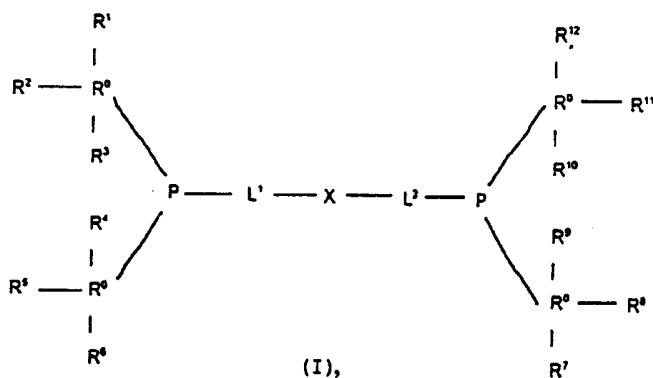
V souladu s tím vynález popisuje způsob karbonylace ethylenu, přičemž tento způsob zahrnuje reakci ethylenu s oxidem uhelnatým za přítomnosti zdroje hydroxylových skupin a katalytického systému, přičemž katalytický systém se získá smícháním:

35

- kovu ze skupiny VIII periodické tabulky nebo jeho sloučeniny, a
- bidentátního fosfinu obecného vzorce I

40

ve kterém



R^0 představuje terciární atom uhlíku,

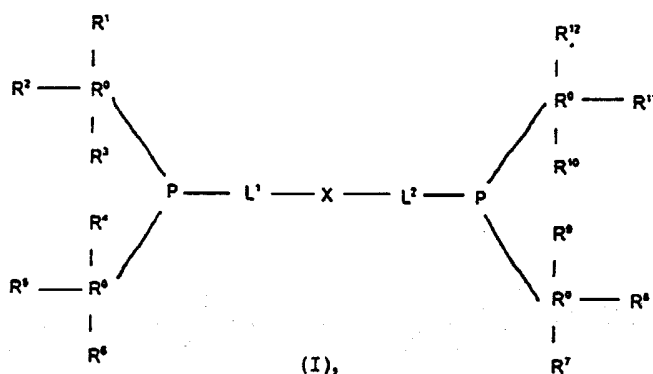
symboly $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ a R^{12} nezávisle na sobě znamenají vždy popřípadě substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

symboly L^1 a L^2 nezávisle na sobě představují vždy spojovací skupinu, vybranou ze souboru zahrnujícího popřípadě substituované alkylenové řetězce s 1 až 4 atomy uhlíku, spojující odpovídající atom fosforu se skupinou X, a

X znamená můstkovou skupinu obsahující popřípadě substituovaný arylový zbytek, na který jsou atomy fosforu napojeny na dostupných sousedících atomech uhlíku.

Podle druhého provedení vynález popisuje katalytický systém schopný katalyzovat karbonylaci ethylenu, přičemž tento katalytický systém tvoří

- kov ze skupiny VIII periodické tabulky nebo jeho sloučenina, a
- bidentátní fosfin obecného vzorce I



ve kterém

R^0 představuje terciární atom uhlíku,

symboly $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ a R^{12} nezávisle na sobě znamenají vždy popřípadě substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

symboly L^1 a L^2 nezávisle na sobě představují vždy spojovací skupinu, vybranou ze souboru zahrnujícího popřípadě substituované alkylenové řetězce s 1 až 4 atomy uhlíku, spojující odpovídající atom fosforu se skupinou X, a

X znamená můstkovou skupinu obsahující popřípadě substituovaný arylový zbytek, na který jsou atomy fosforu napojeny na dostupných sousedících atomech uhlíku.

Alkylové skupiny ve významu symbolů $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ a R^{12} , mohou být nezávisle na sobě rozvětvené nebo lineární.

Zejména výhodné je, pokud organické skupiny, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ a R^{12} , pokud jsou spojeny s jejich odpovídajícím atomem uhlíku R^0 , tvoří složené skupiny, které jsou alespoň tak stericky bránící jako terc.butyl. Sterické bránění má v tomto kontextu význam rozebraný na straně 14 a násl. práce „Homogenous Transition Metal Catalysis - A Gentle Art“, kterou napsal C. Masters, a publikovali ji Chapman a Hall, 1981.

Spojovací skupiny, L^1 a L^2 , jsou nezávisle na sobě vybrány ze souboru zahrnujícího popřípadě substituované, zejména nižší alkylovou skupinou, například s 1 až 4 atomy uhlíku, substituované,

alkylenové řetězce s 1 až 4 atomy uhlíku. Zejména výhodné je, pokud oba symboly L^1 a L^2 znamenají vždy methylenovou skupinu.

Můstkovou skupinou X je arylový zbytek, například fenylový zbytek, který může být popřípadě substituován, s tím, že dva atomy fosforu přítomné ve sloučenině jsou napojeny na sousedící atomy uhlíku, například v polohách 1 a 2 fenylové skupiny. Popřípadě přítomnými substituenty arylového zbytku mohou být jiné organické skupiny, například alkylové skupiny, zejména s 1 až 8 atomy uhlíku, arylové skupiny, alkoxy skupiny, alkoxykarbonylové skupiny, atomy halogenů, nitroskupina, trihalogenmethylové skupiny a kyanoskupina. Dále může být arylovým zbytkem kondenzovaná polycyklická skupina, například naftalenová, bifenylenová nebo indenová skupina.

Mezi příklady vhodných bidentátních ligandů patří bis(diterc.butylfosfino)-o-xylen (rovněž známý jako 2,2-bis-(diterc.butylfosfinomethyl)benzen), bis(diterc.neopentylfosfino)-o-xylen a bis-1,2-(diterc.butylfosfino)naftalen. Kromě toho může být bidentátní fosfin navázán na vhodný polymerní substrát přes alespoň jednu skupinu vybranou ze souboru zahrnujícího můstkovou skupinu X, spojovací skupinu L^1 a spojovací skupinu L^2 , například může být bis(diterc.butylfosfino)-o-xylen navázán přes xylenovou skupinu a polystyren, za vzniku nepohyblivého heterogenního katalyzátoru.

Množství použitého bidentátního ligandu může kolísat ve velmi širokém rozmezí. Výhodně je bidentátní ligand přítomný v takovém množství, že poměr počtu molů přítomného bidentátního ligandu k počtu molů přítomného kovu ze skupiny VIII periodické tabulky je od 1 do 50, například od 1 do 10 a zejména od 1 do 5 mol na mol.

Oxid uhelnatý lze použít za přítomnosti dalších plynů, které jsou při reakci inertní. Mezi příklady takových plynů patří vodík, dusík, oxid uhličitý a vzácné plyny jako je argon.

Způsob podle vynálezu se výhodně provádí při teplotě od 20 do 250 °C, zejména od 40 do 150 °C a zejména od 70 do 120 °C.

Tento způsob lze provádět za celkového tlaku od 0,1 do 10 MPa a zejména od 0,5 do 5 MPa.

Mezi vhodné kovy ze skupiny VIII periodické tabulky patří kobalt, nikl, palladium, rhodium a platina. Zejména výhodné je palladium. Mezi vhodné sloučeniny těchto kovů ze skupiny VIII periodické tabulky patří soli těchto kovů s kyselinou dusičnou, kyselinou sírovou, nižšími alkanovými kyselinami (obsahujícími do 12 atomů uhlíku), jako je kyselina octová a kyselina propionová, sulfonovými kyselinami, jako je kyselina methansulfonová, kyselina chlorsulfonová, kyselina fluorsulfonová, kyselina trifluormethansulfonová, kyselina benzensulfonová, kyselina naftalensulfonová, kyseliny toluensulfonové, například kyselina p-toluensulfonová, kyselina terc.butylsulfonová a kyselina 2-hydroxypropansulfonová, sulfonovanými iontoměničovými pryskyřicemi, kyselinami obsahujícími halogen v oxidačním stupni 7, jako je kyselina chloristá, perhalogenovanými kyselinami jako je kyselina trichloroctová a kyselina trifluoroctová, orthofosforečnou kyselinou, fosfonovými kyselinami, jako je kyselina benzenfosfonová, a kyselinami získanými interakcemi mezi Lewisovými kyselinami a Broenstedovými kyselinami, nebo sloučeniny obsahující slabě koordinované anionty odvozené od výše uvedených kyselin. Mezi další zdroje, které mohou poskytnout vhodné anionty, patří tetrafenylborátové deriváty. Kromě toho lze použít sloučeniny palladia s valencí 0 s labilními ligandy, například tri(dibenzylidenaceton)dipalladium.

Katalytický systém podle vynálezu lze použít homogenně nebo heterogenně. Výhodně se katalytický systém používá homogenně.

Katalytický systém podle vynálezu se výhodně používá v kapalně fázi, kterou může tvořit jeden nebo několik reaktantů nebo kterou lze vytvořit použitím vhodného rozpouštědla.

Mezi vhodná rozpouštědla, která lze použít ve spojení s katalytickým systémem podle vynálezu, patří jedno nebo více aprotických rozpouštědel, jako jsou ethery, například diethylether, dimethylether, dimethylether diethylenglykolu, anisol a difenylether; aromatické sloučeniny, včetně halogenovaných variant takových sloučenin, například benzen, toluen, ethylbenzen, o-xylen, m-xylen, p-xylen, chlorbenzen, o-dichlorbenzen, m-dichlorbenzen a p-dichlorbenzen; alkany, včetně halogenovaných variant takových sloučenin, například hexen, heptan, 2,2,3-trimethylpentan, methylenchlorid a tetrachlormethan; nitrily, například benzonitril a acetonitril; estery, například methylbenzoát, methylacetát a dimethylftalát; sulfony, například diethylsulfon a tetrahydrothiofen-1,1-dioxid; a amidy, včetně halogenovaných variant takových sloučenin, například dimethylformamid a N-methylpyrrolidon.

Katalytický systém podle vynálezu je vhodný zejména pro karbonylaci ethylenu. S překvapením bylo zjištěno, že propen je obtížné karbonylovat do takové míry, že katalytický systém podle vynálezu lze považovat za katalytický systém neschopný karbonylovat propen.

Co je konečným produktem reakce je dáno alespoň zčásti použitým zdrojem hydroxylových skupin. Při použití vody vzniká odpovídající karboxylová kyselina, zatímco použití alkanolu vede ke vzniku odpovídajícího esteru. Mezi vhodné alkanoly patří alkanoly s 1 až 30 atomy uhlíku, popřípadě substituované jedním nebo několika substituenty, jako jsou atomy halogenů, kyano-skupina, karbonylová skupina, alkoxy skupiny nebo arylové skupiny. Mezi vhodné alkanoly patří methanol, ethanol, propanol, 2-propanol, 2-butanol, terc.butylalkohol a chlorkaprylalkohol. Zejména vhodné jsou methanol a ethanol.

Molární poměr množství ethylenu použitého v reakci k množství sloučeniny poskytující hydroxylové skupiny není rozhodující a může se pohybovat v širokém rozmezí, například od 0,001 : 1 do 100 : 1 mol/mol.

Reakční produkt lze oddělit od dalších komponent pomocí libovolného vhodného způsobu. Výhodou katalytického systému podle vynálezu však je, že se vytváří podstatně méně vedlejších produktů a tím se snižuje potřeba dalšího čištění po počátečním oddělení produktu, o čemž svědčí celkově podstatně vyšší selektivita. Další výhodou je, že další komponenty, které obsahují katalytický systém, lze recyklovat nebo/a znovu použít v dalších reakcích s minimálním doplňováním čerstvého katalyzátoru.

Vynález dále ilustrují následující příklady, přičemž příklady 2, 7, 8, 9, 10, 11 a 12 jsou příklady srovnávací.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V tomto příkladu se připraví methylpropionát z oxidu uhelnatého a ethylenu za použití methanolu jako zdroje hydroxylových skupin.

Z autoklávu s mechanickým mícháním o objemu 2 litry se vyčerpá vzduch a poté se do něj vnese katalytický systém, který tvoří:

methanol	300 cm ³
palladium-acetát	0,1 mmol
bidentátní sloučenina*	0,3 mmol
methansulfonová kyselina	0,24 mmol

* bidentátní sloučenina = bis(diterc.butylfosfino)-o-xylen

Do autoklávu se uvádí oxid uhelnatý a ethylen v ekvimolárním poměru, až se dosáhne tlaku 3 MPa. Teplota reaktoru se zvýší na 100 °C a udržuje se na této hodnotě. Jak reakce pokračuje, přidává se dostatečné množství dalšího methanolu, aby se vyrovnalo množství, které bylo spotřebováno, a přidává se další oxid uhelnatý a ethylen (v ekvimolárním poměru) pro udržování tlaku. Není pozorována žádná precipitace palladia.

Příklad 2 – srovnávací

- 10 Příklad 1 se opakuje s tím rozdílem, že se použije propanový analog bidentátního derivátu o-xylenu. Precipitace palladia, s následující deaktivací katalyzátoru, se zjistí během dvou hodin.

- 15 Rychlost reakce (vyjádřená jako mol ethylenů na mol palladia za hodinu), selektivita pro methylpropionát (% stanovené plynovou chromatografií) a číslo přeměny vztažené na fosfin (vyjádřené jako mol methylpropionátu na mol fosfinu) pro oba katalytické systémy popsané v příkladech 1 a 2 je uvedeno níže v tabulce 1.

Tabulka 1

20

fosfinový ligand	reakční rychlost	selektivita	číslo přeměny
bis(diterc.butyl– fosfino)–o–xylén	40 000	99,95	>50 000
bis(diterc.butyl– fosfino)propan	15 000	98,00	1 700

Je tedy vidět, že katalytický systém podle vynálezu je stabilnější, reaktivnější a více selektivní než běžné bidentátní systémy.

25

Příklad 3

- Katalytický systém z příkladu 1 se na konci postupu extrahuje a znovu se použije s čerstvým methanolem a methansulfonovou kyselinou. Aktivita znovu použitého katalyzátoru je stejná jako katalyzátoru původního. Katalytický systém z příkladu 2 není možné znovu použít v důsledku precipitace palladia.

30

Příklad 4

35

Příklad 1 se opakuje za použití 4-nitrosubstituovaného analogu bidentátního ligandu, který se připraví přes fosfoniovou sůl vytvořenou reakcí odpovídajícího sekundárního fosfinu s odpovídajícím aromatickým dihalogenidem.

40

Příklad 5

Příklad 4 se opakuje za použití 4-methoxysubstituovaného analogu.

- 45 Výsledky příkladů 4 a 5 jsou následující:

fosfinový ligand	reakční rychlost	selektivita	číslo přeměny
4-nitroderivát	36 000	99,9	>25 000
4-methoxyderivát	37 000	99,9	>25 000

Příklad 6

Příklad 1 se opakuje s tím rozdílem, že se použije alternativní zdroj palladia. Katalyzátor se připraví smícháním bidentátního fosfinu, tris(dibenzylidenaceton)-dipalladia, známého pod zkratkou dba, a sulfonové kyseliny v molárním poměru 2 : 1 : 3. Fosfin a tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium se spolu smíchají před přidáním kyseliny.

Reakce se provádí za použití ekvimolární směsi methanolu a methylpropionátu při celkovém tlaku 1,6 MPa (za použití směsi oxidu uhelnatého a ethylenu v poměru 1 : 1). Reakční teplota činí 80 °C.

Příklad 7

Příklad 6 se opakuje s tím rozdílem, že se použije ligand ve kterém je jedna z terc.butylových skupin na každém atomu fosforu nahrazena cyklohexylovou skupinou.

Příklad 8

Příklad 6 se opakuje s tím rozdílem, že se použije ligand ve kterém jsou terc.butylové skupiny nahrazeny cyklohexylovými skupinami.

Příklad 9

Příklad 6 se opakuje s tím rozdílem, že se použije ligand ve kterém jsou terc.butylové skupiny nahrazeny isopropylovými skupinami.

Příklad 10

Příklad 6 se opakuje s tím rozdílem, že se použije ligand ve kterém jsou terc.butylové skupiny nahrazeny fenylovými skupinami.

Příklad 11

Příklad 6 se opakuje s tím rozdílem, že se použije ligand ve kterém jsou obě spojovací methylenové skupiny nahrazeny atomy kyslíku. Fosfinit se syntetizuje z aromatického diolu a chlordi-(terc.butyl)fosfinu.

Příklad 12

Příklad 11 se opakuje s tím rozdílem, že se použije 4-terc.butylsubstituovaný ligand.

Výsledky příkladů 6 až 12 jsou následující:

fosfinový ligand	reakční rychlost	selektivita	číslo přeměny
z příkladu 6	12 000	99,95	>250 000
z příkladu 7	500	30	>1500
z příkladu 8	200	25	>600
z příkladu 9	200	20	500
z příkladu 10	400	20	>1200
z příkladu 11	100	30	<300
z příkladu 12	100	30	<300

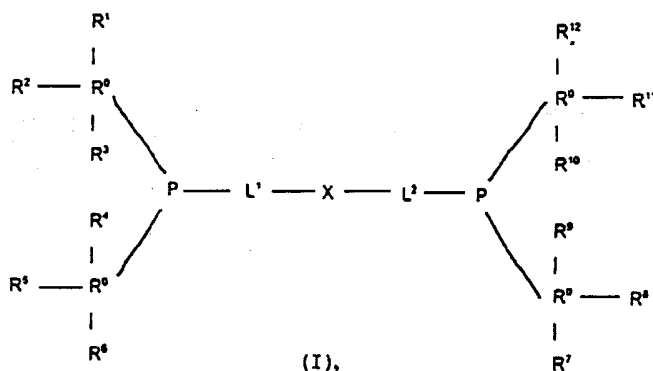
5

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob karbonylace ethyleny, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se nechá reagovat ethylen s oxidem uhelnatým za přítomnosti zdroje hydroxylových skupin a katalytického systému, přičemž katalytický systém tvoří

- a) kov ze skupiny VIII periodické tabulky nebo jeho sloučeniny, a
b) bidentátní fosfin obecného vzorce I

15



ve kterém

20 R^0 představuje terciární atom uhlíku,

symbolsy R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} a R^{12} nezávisle na sobě znamenají vždy popřípadě substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

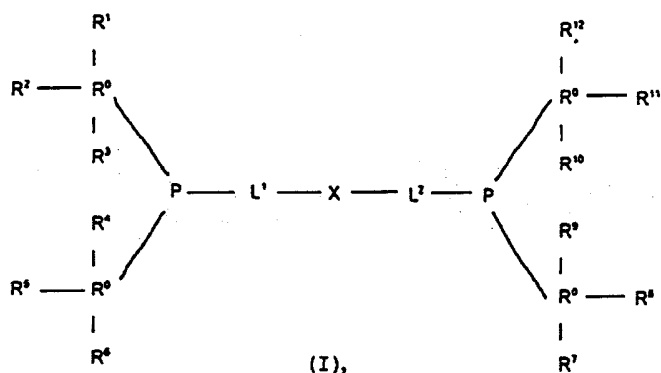
25 symbolsy L^1 a L^2 nezávisle na sobě představují vždy spojovací skupinu, vybranou ze souboru zahrnujícího popřípadě substituované alkylenové řetězce s 1 až 4 atomy uhlíku, spojující odpovídající atom fosforu se skupinou X, a

30 X znamená můstkovou skupinu obsahující popřípadě substituovaný arylový zbytek, na který jsou atomy fosforu napojeny na dostupných sousedících atomech uhlíku.

2. Katalytický systém schopný katalyzovat způsob karbonylace ethyleny podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jej tvoří

35 a) kov ze skupiny VIII periodické tabulky nebo jeho sloučenina, a

b) bidentátní fosfin obecného vzorce I



5

ve kterém

R^0 představuje terciární atom uhlíku,

10 symboly $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ a R^{12} nezávisle na sobě znamenají vždy popřípadě substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

15 symboly L^1 a L^2 nezávisle na sobě představují vždy spojovací skupinu, vybranou ze souboru zahrnujícího popřípadě substituované alkylenové řetězce s 1 až 4 atomy uhlíku, spojující odpovídající atom fosforu se skupinou X, a

X znamená můstkovou skupinu obsahující popřípadě substituovaný arylový zbytek, na který jsou atomy fosforu napojeny na dostupných sousedících atomech uhlíku.

20 3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že organické skupiny, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ a R^{12} , jsou spojeny s jejich odpovídajícím atomem uhlíku R^0 tak, že tvoří složené skupiny, které jsou alespoň tak stéricky bránící jako terc.butyl.

25 4. Katalytický systém podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že organické skupiny, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ a R^{12} , jsou spojeny s jejich odpovídajícím atomem uhlíku R^0 tak, že tvoří složené skupiny, které jsou alespoň tak stéricky bránící jako terc.butyl.

30 5. Způsob podle nároků 1 nebo 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že oba symboly L^1 a L^2 znamenají vždy methylenovou skupinu.

6. Katalytický systém podle nároků 2 nebo 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že oba symboly L^1 a L^2 znamenají vždy methylenovou skupinu.

35

Konec dokumentu
