

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

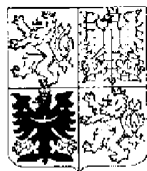
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

853-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29. 08. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 17.09.96

(31) Číslo prioritní přihlášky: 96/19637895

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/04703**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/12164**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 41/00
C 07 C 43/00

(71) Přihlášovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Kanand Jürgen, Bad Dürkheim, DE;
Röper Michael, Wachenheim, DE;

(74) Zástupce:

Svorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby n-butylalkyletherů

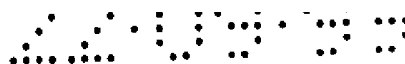
(57) Anotace:

Způsob zahrnuje: a/ reakcí 1,3-butadienu nebo butadien obsahující uhlovodíkové směsi s alkoholem obecného vzorce /1/ROH, kde zbytek R představuje C₂₋₂₀-alkylovou, alkenylovou, cykloalkylovou nebo cykloalkenylovou skupinu, přičemž každá z nich může být nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo dvěma C₁₋₁₀-alkoxy nebo hydroxy skupinami, C₆₋₁₀-arylovou skupinou nebo C₇₋₁₁-aralkylovou skupinou nebo methylovou skupinou, při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku v přítomnosti Brønstedovy kyseliny nebo v přítomnosti komplexu prvku ze skupiny Ib, VIIb nebo VIIIb periodické tabulky prvků s ligandy obsahujícími fosfor nebo dusík pro přípravu směsi aduktů obecného vzorce II a obecného vzorce III, kde R má výše uvedený význam; b/ separaci aduktů obecných vzorců II a III; c/ isomeraci aduktu III v přítomnosti katalyzátoru jak bylo uvedeno v a/ na adukt II a d/ hydrogenaci aduktu II v kapalně fázi v přítomnosti homogenního nebo heterogenního katalyzátoru, obsahujícího přechodový kov nebo v plynné fázi v přítomnosti heterogenního katalyzátoru, obsahujícího přechodový kov

pro získání n-butylalkyletheru obecného vzorce IV.



CZ 853-99 A3



Způsob výroby n-butylalkyletherů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby n-butylalkyletherů reakcí butadienu s alkoholy pro získání směsi 1- a 3-alkoxybutenu, isomerací 3-alkoxybutenu pro získání 1-alkoxybutenu a hydrogenací 1-alkoxybutenu.

Dosavadní stav techniky

n-butylalkylethery jsou produkty chemického průmyslu a mají mnoho různých použití. Tak například di-n-butylether je používán jako rozpouštědlo pro různé přírodní i syntetické pryskyřice, tuky, oleje a při Grignardových reakcích. Di-n-butylether smíchaný s ethanolem nebo butanolem se také používá pro rozpouštění ethylcelulózy.

Průmyslově je di-n-butylether vyráběn v podstatě výhradně dehydratací n-butanolu různými způsoby, ve kterých je reakce prováděna například v přítomnosti kyseliny sírové nebo katalyzátorů jako je chlorid železitý, síran měďnatý, silikagel nebo oxid hlinitý (Kirk-Othmer: Encyklopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Volume 9, str. 860 - 876, John Wiley & Sons, New York 1992; Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 10, str. 23 - 34, Verlag Chemie Weinheim). Tyto způsoby, obzvláště dehydratace s pomocí heterogenních katalyzátorů, vyžaduje vysoké reakční teploty, které vedou k sekundárním reakcím. Kromě toho pouze alkoholy, které mají krátkou délku řetězce



(C₁-C₃) mohou být úspěšně dehydratovány v homogenních způsobech, používajících kyselinu sírovou nebo soli kovů.

Nesymetrické n-butylalkylethery, například 2-(n-butoxy)ethanol nebo 1-(n-butoxy)propan-2-ol, které slouží jako rozpouštědla v průmyslu povrchových vrstev, jsou obvykle vyráběny reakcí n-butanolu s ethylenoxidem nebo propylenoxidem (Encyklopedia of Chemical Processing and Design, Volume 20, str. 258-274, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel 1984). Z US 4 843 180 je například známo, že dieny reagují s hydroxy sloučeniny a tím se získají nesaturované butylethery, které mohou být hydrogenovány v další etapě a tím se získají směsi lineárních a hlavně rozvětvených nasycených etherů.

Předložený vynález se proto snaží navrhnout způsob výroby n-butylalkyletherů, vycházející ze snadno dostupného butadienu. Ačkoliv 1,3-butadien je dostupný ve velkých množstvích a je to velmi laciná surovina, nebyl dosud znám žádný průmyslově použitelný způsob výroby n-butylalkyletherů z 1,3-butadienu nebo butadien obsahujících směsí uhlovodíků.

Důvodem k tomu je jak tendence 1,3-butadienu podstupovat dimerizační a polymerační reakce a vytvářet směsi 1,2- a 1,4-aduktů v adičních reakcích. Důvodem tohoto chemického chování je přítomnost dvou konjugovaných dvojných vazeb v 1,3-butadienové molekule ((Kirk-Othmer: Encyklopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Volume 4, str. 676-683, John Wiley & Sons, New York 1992).

Reakce butadienu s alkoholy a také hydrogenace butenyletherů byla popsána v četných publikacích, aniž by až do dnešní doby byl nalezen průmyslově využitelný způsob.

Například WO 95/19334 přináší a detailně popisuje adici alkoholů na butadien pro získání alkylbutenyletherů a isomeraci 3-alkoxybut-1-enové sloučeniny. Avšak pro získání enoetheru se v této publikaci provádí další izomerace. Hydrogenace 1-alkoxybut-2-enů není uvažována ani popsána.

Pouze několik příkladů je známo pro hydrogenaci obecných allyletherů na n-butylalkylethery. US 3 769 352, US 3 670 029 a US 4 843 180 pouze zmiňují, že nenasycené ethery mohou být hydrogenovány.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká průmyslově použitelného a ekonomického způsobu výroby n-butylalkyletherů, který umožňuje výrobu těchto produktů s vysokým výtěžkem a s vysokou selektivitou.

Bylo zjištěno, že tohoto cíle je možno dosáhnout způsobem výroby n-butylalkyletherů, který zahrnuje

a) reakci 1,3-butadienu nebo butadien obsahující uhlovodíkové směsi s alkoholem obecného vzorce I

ROH

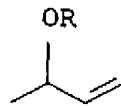
I,

kde zbytek R představuje C₂-C₂₀-alkylovou, alkenylovou, cykloalkylovou nebo cykloalkenylovou skupina, přičemž každá z nich může být nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo dvěma C₁-C₁₀-alkoxy nebo hydroxy skupinami, C₅-C₁₀-arylovou skupinou nebo C₇-C₁₁-aralkylovou skupinou nebo methylovou skupinou, při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku v přítomnosti Brønstedovy kyseliny nebo v přítomnosti komplexu prvku ze skupiny Ib, VIIb nebo VIIIb periodické tabulky prvků s ligandy obsahujícími fosfor nebo dusík pro přípravu směsi aduktů obecného vzorce II



II

a obecného vzorce III



III ,

kde R má výše uvedený význam,

b) separace aduktů obecných vzorců II a III,

c) isomeraci aduktu III v přítomnosti katalyzátoru jako

bylo uvedeno v (a) na adukt II a

d) hydrogenaci aduktu II v kapaln  fázi v přitomnosti homogenního nebo heterogenního katalyzátoru, obsahujícího p echodov y kov nebo v plynné fázi v přitomnosti heterogenního katalyzátoru, obsahujícího p echodov y kov pro z isk n  n-butylalkyletheru obecného vzorce IV



IV.

Způsob podle předloženého vynálezu tedy zahrnuje 4 etapy, přičemž subreakce (a) a (c) mohou být podle volby prováděny individu ln  a v posloupnosti nebo sou asn  nebo jednom kroku způsobu. V posledním připadá isomerace aduktu III na adukt II podle subreakce c) probíhá po návratu aduktu III do procesn  etapy, ve které se alkohol ROH přidává k 1,3-butadienu sou asn  se adicí podle subreakce (a).

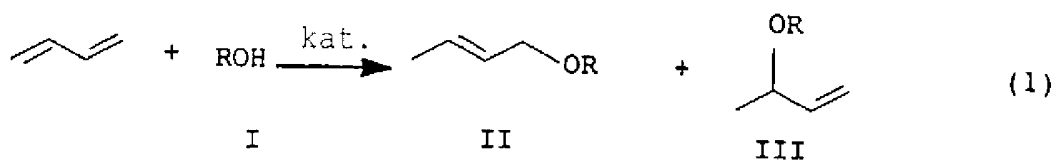
Obecně je katalyzátor, pou ivan y v jedné v robn  jednotce subreakce (a), schopn  za zde pou ivan ch reakčních podmínek katalyzovat jak isomeraci aduktu III na adukt II, tak i adicí alkoholu I k 1,3-butadienu, takže neexistuje striktn  prostorov  odd len  těchto subreakc . V robn  jednotka pro reakci (a) může obsahovat buď jednoduch y reaktor nebo více reaktorů, spojených do série, kter  jsou naplněny stejn m katalyzátorem nebo, pokud je to

požadováno, různými katalyzátory a pracují stejným operačním způsobem za stejných nebo rozdílných teplotních a tlakových podmínek.

V tomto kontextu je operační způsob v každé z dílčích způsobů operace v kapalně fázi s použitím homogenního katalyzátoru nebo heterogenního katalyzátoru nebo, ve výjimečných případech, operace v plynné fázi.

Způsob podle předloženého vynálezu je detailněji vyložen dále:

V etapě (a) 1,3-butadien nebo butadien obsahující směs uhlovodíků reaguje s alkoholem ROH I podle rovnice (1)



v přítomnosti katalyzátoru pro získání 1,4-adiktu obecného vzorce II a 1,2-adiktu obecného vzorce III. Ve vytvořeném 1,4-adiktu II může dvojná vazba být buď v cis nebo trans konfiguraci, což ale není důležité pro další postup způsobu výroby. Aduktů II a III jsou obecně vytvořeny v molárním poměru od 1:1 do 1:3 v závislosti na reakčních podmínkách a použitým katalyzátoru.

Typ alkoholu ROH I, použitý v reakci, obecně není kritický pro provádění způsobu. Je možno použít buď primární nebo sekundární alkoholy, ale výhodné je použití primárních alkoholů. Je možné používat buď alifatické, cykloalifatické, aromatické nebo aralifatické alkoholy, přičemž výhodné je používání alifatických a aralifatických alkoholů. Obecně jsou alkoholy ROH I, používané ve způsobu výroby podle předloženého vynálezu ty alkoholy, ve kterých R představuje C₁-C₂₀-alkylovou skupinu, a C₂-C₁₀-alkenylovou skupinu, například 2-butenylovou skupinu, výhodně C₁-C₄-alkylovou skupinu, obzvláště n-butylovou skupinu, a C₆-C₁₀-arylovou skupinu, výhodně fenylovou skupinu nebo C₇-C₁₁-aralkylovou skupinu, výhodně benzylovou skupinu. Zbytky R mohou být nesubstituované nebo substituované substituenty jako jsou C₁-C₁₀-alkoxy a/nebo hydroxylové skupiny. Alkoholy ROH I, které tudíž mohou být použity, zahrnují dioly, výhodně ethylenglykol nebo 1,2-propandiol nebo trioly nebo alkoxyalkoholy. Je pochopitelně možné použít alkoholy, které mají větší počet atomů uhlíku. Jelikož takovéto vyšší alkoholy jsou obecně dražší než nižší alkoholy, použití nižších alkoholů je výhodné z ekonomických důvodů. Z výše uvedených alkoholů je pro výrobu di-n-butyletheru výhodný n-butanol.

V etapě (a) může být použito mnoho katalyzátorů, například Brönstedovy kyseliny nebo komplexy přechodových kovů ze skupin Ib, VIIB a VIIIB periodické tabulky prvků, obzvláště paládium a nikl.

Vhodné Brönstedovy kyseliny jsou například obvyklé neoxidující Brönstedovy kyseliny jako jsou halogenovodíkové

kyseliny, například kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina chloristá, kyselina fluorovodíková, kyselina tetrafluorboritá, kyselina methansulfonová nebo kyselina toluensulfonová, ale výhodně pevné Brønstedovy kyseliny, obzvláště organické nebo anorganické měniče kationtů.

Komplexy, obzvláště fosfinové komplexy, představující katalyzátory s přechodovými kovy, kterými jsou prvky skupiny Ib, VIIB a VIIIB periodické tabulky prvků, například měď, nikl, rhodium, paládium, platina, rhenium nebo iridium, výhodně paládium nebo nikl, mohou být homogenně rozpuštěny v reakčním médiu nebo být přítomny v heterogenní formě.

Alkylbutenylethery jsou obecně vyráběny způsobem podle WO 95/19334 jako co do použitých katalyzátorů, tak i reakčních podmínek, takže tato reference a výše citovaná literatura jsou v této přihlášce výslovně zahrnuty jako reference.

Molární poměr alkohol/1,3-butadien může být zvolen v širokém rozmezí. Obecně je používán molární poměr alkohol ROH/1,3-butadien v rozmezí od 0,5:1 do 10:1, výhodně od 1:1 do 3,0:1 a obzvláště výhodně od 1,5:1 do 2,5:1. Alkohol ROH je výhodně vždy používán alespoň jednomolárním přebytkem, neboť tak je možno dosáhnout vysokého výtěžku. Reakce alkoholu ROH I s 1,3-butadienem se obecně provádí při teplotě v rozmezí od 20 do 150 °C, výhodně od 50 do 120 °C, obzvláště od 60 do 110 °C a za tlaku, který je obecně v rozmezí od 1 do 100 baru, výhodně od 5 do 50 baru, obzvláště od 10 do 30 baru, pokud je způsob výroby prováděn

v kapaln  fázi. Tlak je v hodn  zvolen tak, aby 1,3-butadien nebo butadien obsahující uhlovod kov  směs byla kapaln  při pou it  reakční teplotě. Je mo n  pou it  vysokého tlaku. Pou it  reakční teplota je v hodn  optimalizována vzhledem ke konkrétnímu katalyzátoru, použitému v p edb hn m experimentu.

Obecně směs alkohol ROH/1,3-butadien prochází nejprve přes pevn  katalyz torov  lože prostorovou rychlostí od 0,01 do 0,5 g/cm³.h, v hodn  od 0,05 do 0,4 g/cm³.h a obzvl st  v hodn  od 0,10 do 0,25 g/cm³.h. Je mo n  přidání rozpouštědla do reakční směsi, ale obecně to není nutn , neboť pou it  alkohol stejn  tak jako adukty II a III mohou také působit jako rozpouštědlo. Doba pobytu směsi alkohol ROH/1,3-butadien v reaktoru je obecně od 1 do 6 hodin a zpravidla je z visl  na pou it  reakční teplotě.

Jestliže adice alkoholu ROH I na 1,3-butadien nebo butadien obsahující směs uhlovodíků se provádí v plynné fázi, Je obvykl  pou ivat teploty ni  i než 120  C a tlak, kter  je obecně ni  i než 20 barů. Je-li to požadováno, reakční plyn může být míchán s plynem, kter  je inertní za reakčních podmínek, nap říklad dusík, ale reakční plyn je obecně pou iv n nez red n .

Namísto čistého 1,3-butadienu je také možno pou ivat jako surovinu 1,3-butadien obsahující směs uhlovodíků. Takov  uhlovod kov  směsi jsou vytvořeny nap říklad jako C₄ frakce v parn ch krakovacích za izen ch. Před pou it m jsou tyto uhlovod kov  směsi v hodn  zbaveny jakýchkoli acetylenových nebo allenick ch uhlovodíků, kter  jsou v nich p itomny,



částečnou hydrogenací těchto uhlovodíkových směsí (Weissermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 3rd Edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988) a, pokud je to požadováno, také zbaveny isobutenu. 1,3-butadien obsahující směs uhlovodíků může potom být přivedena do subreakce (a) podobným způsobem jako čistý 1,3-butadien. Nasycené nebo monoolefinické uhlovodíky, přítomné v těchto uhlovodíkových směsích, které nezreagují v subreakci (a) jsou výhodně odebrány z reakčního produktu, například pomocí plynově/kapalinové separace nebo tlakové destilace. Adukty obecných vzorců II a III získané v reakci těchto uhlovodíkových směsí v subreakci (a) mohou být dále zpracovány na n-butylalkylethery stejným způsobem jako adukty II a III vytvořené v subreakci (a) při použití čistého 1,3-butadienu.

Reakční produkt vzniklý ze subreakce (a) způsobu podle předloženého vynálezu obecně obsahují kromě nezreagovaného 1,3-butadienu nebo olefinických uhlovodíků adukty obecných vzorců II a III a stejně tak je možné, že obsahují, obzvláště pokud jsou použity Brønstedovy kyseliny jako katalyzátory, množství isomerů odpovídajících alkoxyoktadienů, které budou v dalším textu souhrnně nazývány výrazem alkoxyoktadien. Alkoxyoktadien se vytvoří adicí alkoholu ROH I na 1,3-butadien v sekundární reakci, ve které 1,3-butadien nejprve dimerizuje na oktatrien na který je potom připojen alkohol ROH I za vytvoření alkoxyoktadienu. Kromě těchto složek reakční produkty vzniklé ze subreakce (a) mohou také obsahovat malé množství dalších vedlejších produktů, například oktatrien, vinylcyklohexen, alkoxydodekatrieny, vytvořené trimerizací



1,3-butadienu na dodekatetraen a následnou adicí alkoholu ROH a také dodekatetraen a dialkoxybutan. Vytváření těchto vedlejších produktů může být ovlivněno a v případě potřeby minimalizováno způsobem, kterým je subreakce (a) prováděna, například volbou poměru 1,3-butadien/alkohol ROH, to jest přebytkem butanolu, v reakční směsi, volbou reakční teploty a tlaku.

Adukt obecného vzorce II potřebný při výrobě n-butylalkyletherů se separuje od svého isomeru 3-alkoxybut-1-enu obecného vzorce III, který je přítomen v reakčním produktu v přibližně stejném množství, v destilačním kroku (b) a nežádoucí isomer 3-alkoxybut-1-en III se přemění na požadovaný 1-alkoxybut-2-en II.

Separace aduktu III může být výhodně provedena frakcionací reakčního produktu subreakce (a), frakční destilací po předchozím odstranění nezreagovaného 1,3-butadienu, například v plynově/kapalinovém separátoru nebo tlakovou destilací.

V této frakční destilaci mohou být vedlejší produkty přítomné v reakčním produktu subreakce (a), to jest 1,3-butadienové dimery a trimery a také jejich adukty s alkoholem ROH I a případně vícenásobně alkoxylované vedlejší produkty, stejně tak jako přebytek alkoholu ROH I, také separovány od aduktu II. Protože tyto vedlejší produkty obecně neinterferují v průběhu dalších kroků způsobu výroby, mohou v této fázi být ponechány v produktu a odebrány až při destilaci alkylbutyletheru. Destilace může také být prováděna tak, aby se kromě aduktu III



odseparovaly také některé další vedlejší produkty, obzvláště olefinické 1,3-butadienové dimery a trimery a také vícenásobně alkoxylované vedlejší produkty, zatímco jiné vedlejší produkty, obzvláště alkoxyoktadien a, je-li to požadováno, i alkoxydodekatrien, jsou dále zpracovávány spolu s aduktem II v následných subreakcích, přičemž tyto vedlejší produkty subreakce (a) vytvoří oktyl- nebo dodecylalkylethery jako konečné produkty.

Ve výhodném provedení způsobu výroby podle předloženého vynálezu se adukt III separovaný od požadovaného aduktu stejně tak jako nezreagovaný 1,3-butadien výhodně vracejí do subreakce (a), kde isomerace aduktu III na adukt II probíhá současně s adiční reakcí nebo vrácený materiál vede k potlačení nového vytváření nežádoucího aduktu III, takže pokud je používán tento cyklický způsob výroby, v zásadě pouze požadovaný adukt II, ale nikoliv jeho nežádoucí isomer III, se objeví ve výsledném produktu.

Namísto navrácení do subreakce (a) může být adukt III také isomerizován v oddělené isomerační etapě (c) tak, že se adukt III oddělený od aduktu II nechá procházet například reaktorem, obsahujícím isomerační katalyzátor, obecně katalyzátor používaný v subreakci (a), frakcionuje se produkt z tohoto reaktoru, což zahrnuje isomeraci směsi aduktu III a adukt II tam vytvořeného, na adukt II a adukt III, například destilací, další zpracování nově vytvořeného aduktu II na n-butylalkylether a navrácení aduktu III do isomeračního reaktoru.



Isomerace aduktu III na adukt II může být prováděna v přítomnosti nebo nepřítomnosti rozpouštědla; výhodné je provádění reakce bez rozpouštědla. Pokud je isomerace prováděna v přítomnosti rozpouštědla, obecně se používají snadno vroucí rozpouštědla jako jsou ethery, například diethylen nebo triethylen glykol dimethylether, diethylen nebo triethylen glykol dibutylether, sulfoxidy, jako jsou dimethylsulfoxid nebo sulfony jako je sulfolan, snadno vroucí aromatické nebo alifatické uhlovodíky nebo halogenovaná alifatická nebo aromatická rozpouštědla, například dichlorbenzen. Použití nesychných vroucích rozpouštědel je také možné, ale obecně vyžaduje zvýšené náklady při destilační separaci produktu z isomeračního reaktoru na adukty II a III.

Isomerace 3-alkoxybut-1-enů na 1-alkoxybut-2-eny se také provádí obecně podle způsobu popsaného ve WO 95/19334, takže vzhledem ke katalyzátorům a způsobu provádění je tento dokument výslovně zahrnut v předložené přihlášce jako reference.

Ve výhodném provedení se adice v etapě (a) a isomerace v etapě (c) provádí v přítomnosti až 20 % hmotnostních, například od 0,0001 do 20 % hmotnostních, výhodně od 0,001 do 10 % hmotnostních a obzvláště od 0,01 do 5 % hmotnostních vody.

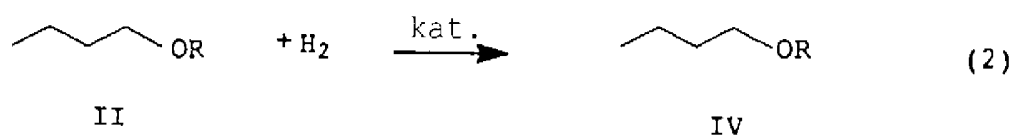
Toto opatření zvyšuje výtěžek požadovaných alkylbutenyletherů.

Voda může být přidána v kterékoli z etap (a) až (c) nebo



tím, že se neprovádí odstraňování vody z iontoměniče, jak je ostatně obvyklé. Při separaci isomerů II a III destilací se obecně vytváří azeotropy etheru, alkoholu a vody takže navrácení azeotropu, obsahujícího 3-alkylbutenylether zajišťuje jistý obsah vody v etapě 1. Tento obsah vody je obecně dostatečný. Je-li to požadováno, obsah vody může být dále zvýšen přidáním dalšího množství vody. Optimální obsah vody může být výhodně určen, v závislosti na typu katalyzátoru, předběžným experimentem. Například pokud je používán PUROLITE® CT 175 (od společnosti Purolite, Deutschland GmbH Ratingen), jedná se o množství vody v rozmezí od 0,5 do 2 % hmotnostních.

Ve čtvrtém kroku (d) se adukt II katalyticky hydrogenuje použitím katalyzátorů, které jsou samy o sobě známy, na ether obecného vzorce IV.



Hydrogenace aduktu III na n-butylalkylether IV může být prováděna v kapalně fázi nebo výhodně v plynné fázi. Pokud provádění tohoto reakčního kroku probíhá v kapalně fázi, je možné používat buď homogenní nebo heterogenní katalyzátory. Pokud je hydrogenace prováděna v plynné fázi, heterogenní katalyzátory jsou obecně preferovány.



Jako homogenní katalyzátory pro hydrogenaci aduktu II na n-butylalkylether IV je možné použít mnoho sloučenin přechodových kovů, obzvláště těch, které obsahují kovy z přechodových skupin V, VI, VII a VIII periodické tabulky prvků.

Organokovové sloučeniny přechodových kovů, které jsou výhodně používány jako homogenní katalyzátory pro provádění subreakce (d) jsou například karbonylové komplexy jako jsou $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$, $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RUH}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RuH}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_2$ nebo $\text{RuC}_{12}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$.

Vhodné fosfinové ligandy jsou například stejné fosfinové ligandy, jaké byly uvedeny pro provádění subreakce (a), na které je tímto prováděna reference. Vhodné 2,2'-bipyridinové nebo 1,10-fenanthrolinové ligandy jsou například stejné ligandy, jaké byly uvedeny pro provádění (a) a také jejich výše uvedené deriváty a strukturální analogy, na které je tímto prováděna reference.

Vhodné fosforitanové ligandy jsou například trialkylfosforitany, alkyldiarylfosforitany, triarylfosforitany, alkyldifosforitany, aryldifosforitany, alkylaryldifosforitany. Alkyl nesoucí fosforitanové ligandy mohou obsahovat stejné nebo různé C_1 - C_{10} -, výhodně C_1 - C_6 -alkylové nebo cykloalkylové skupiny. Aryl nesoucí fosforitanové ligandy mohou obsahovat stejné nebo různé C_6 - C_{12} -arylové skupiny, obzvláště fenylovou nebo naftylovou skupinu ale také bifenylovou skupinu. Kromě toho mohou být přechodové kovy komplexovány použitím fosforitanových



ligandů, které nesou heterocykloalifatické skupiny jako jsou pyrrolidinové, imidazolidinové, piperidinové, morfolinové, oxazolidinové, piperazinové nebo triazolidinové skupiny nebo heteroaromatické skupiny jako jsou pyrrolové, imidazolové, oxazolové, indolové, pyridinové, chinolinové, pyrimidinové, pyrazolové, pyrazinové, pyridazinové nebo chinoxazolinové skupiny spolu s dalšími alkylovými nebo arylovými skupinami. Alkylové nebo arylové skupiny fosforitanových ligandů mohou být nesubstituované nebo nést substituenty, které jsou inertní za reakčních podmínek, například C_1 - C_4 -alkoxylové, di- C_1 - C_4 -alkylaminové, C_1 - C_6 -alkylové nebo hydroxylové skupiny a skupiny, nitro, kyano nebo sulfonátové skupiny. Sulfonátové substituované fosforitanové ligandy a jejich komplexy jsou obecně rozpustné ve vodě. Vhodné fosforitanové ligandy jsou například trimethylfosforitan, triethylfosforitan, tripropylfosforitan, triisopropylfosforitan, tributylfosforitan, tricyklopentylfosforitan, tricyklohexylfosforitan, trifenylfosforitan a také monofosforitanové a difosforitanové ligandy popsané v dokumentech EP-A 472 071, EP-A 213 639, EP-A 214 622, DE-A 27 33 796, EP-A 2 261, EP-A 2 821, EP-A 9 115, EP-A 155 508, EP-A 353 770, US-A 4 318 845, US-A 4 204 997 a US-A 4 362 830.

Při hydrogenaci (d) používající fosfinové nebo fosforitanové komplexy homogenně rozpustné v reakčním prostředí jako katalyzátory, se může ukázat jako výhodné dodatečně přidat fosfin nebo fosforitan, výhodně fosfin nebo fosforitan sloužící jako ligand v použitém homogenním katalyzátoru a/nebo kyselinu jako je alkanová kyselina, například kyselina octová, kyselina ethylhexanová nebo



kyselina dekanová nebo kyselina toluensulfonová, nebo fenol do reakční směs. Taková adice může prodloužit životnost homogenního katalyzátoru a kromě toho zlepšit selektivitu reakce aduktu II pro vytváření n-butylalkylether IV a tím zlepšit selektivitu celého způsobu výroby. Podobného výhodného účinku může být dosaženo přidáním oxidu uhelnatého do reakční směsi, obzvláště pokud jsou jako homogenní katalyzátory používány karbonyly obsahující komplex přechodových kovů.

Pro dosažení výše uvedených účinků se fosfin nebo fosforitan obecně přidává v molárním množství, které je v rozmezí od 1 do 100 násobku, výhodně od 1 do 20 násobku a obzvláště výhodně od 1 do 5 násobku molárního množství fosfinového nebo fosforitanového komplexu přechodového kovu. Pokud komplex přechodového kovu, sloužící jako homogenní katalyzátor, je vytvářen in situ v reakční směsi, je vhodné používat vysoký přebytek fosfinového nebo fosforitanového ligandu, vztaženo k odpovídajícímu přechodovému kovu.

Katalyzátory s přechodovým kovem, které jsou homogenně rozpustné v reakčním prostředí jsou obecně používány v množství, které je výhodně v rozsahu od 0,02 do 0,2 % molárních, vztazeno k množství adukt II přivedeného do reaktoru. Optimální množství homogenního katalyzátoru, používaného v každém případě, se výhodně určí v předběžném experimentu.

Hydrogenace (d) s pomocí výše uvedených homogenních katalyzátorů může být prováděn dávkově, například míchaných



reaktorech nebo kontinuálně například ve smyčkových reaktorech, probublávacích kolonách nebo kaskádách míchaných reaktorů, obecně při teplotách vyšších než 60 °C a při tlaku, který je obecně v rozmezí od 5 do 100 baru, výhodně od 10 do 60 baru. Reakce aduktu II na n-butylalkylether IV může být prováděna v přítomnosti nebo v nepřítomnosti přidaného rozpouštědla jako jsou alifatické nebo aromatické uhlovodíky, například toluen, benzen, xylen nebo cyklohexan, alkoholy jako jsou butanoly, vyšší mastné alkoholy nebo glykoly, ethery jako jsou tetrahydrofuran, dioxan nebo polyalkylenglykoly a nízkou molekulovou hmotností, halogenované alifatické nebo aromatické uhlovodíky jako je chloroform, dichloromethan, chlorobenzen nebo dichlorobenzen, sulfoxidy nebo sulfony jako je dimethylsulfoxid nebo sulfolan.

Jestliže nejsou při hydrogenaci použita žádná rozpouštědla, pak samotné reaktanty, to jest adukt II a n-butylalkylether IV, také slouží pro rozpuštění homogenních katalyzátorů.

Pro hydrogenaci aduktu II se vodík smíchá v molární poměru, vztaženo k množství aduktu II přivedeného do reaktoru, který je obecně v rozmezí od 1:1 do 100:1, výhodně od 1:1 do 50:1 a obzvláště výhodně od 1:1 to 10:1. Pokud je způsob výroby prováděn dávkově, toto smíchání může být prováděno injektováním potřebného množství vodíku do reaktoru nebo disperzí vodíku v reakčním prostředí, například prostřednictvím probublávacích kolon nebo prostřednictvím smyčkových reaktorů, obsahujících trysky pro přivádění vodíku. Vmíchávání vodíku je obecně prováděno při plnění reaktoru aduktem II a homogenním katalyzátorem, ale může



být také výhodně přiváděn do reakčního zařízení později. Který z těchto způsobů je zvolen závisí obecně na použitém katalyzátoru a tlakových a teplotních podmínkách, použitých v daném případě stejně tak jako na konstrukci reaktoru. Optimální provedení se výhodně zjistí předběžným experimentem. V případě kontinuální hydrogenace, například v trubkovém reaktoru, reaktoru tvořeném probublávací kolonou nebo náplňovou kolonou může být vodík do reaktoru přiváděn kontinuálním způsobem spolu s dalšími reaktanty nebo odděleně.

Po ukončení reakce se reakční produkt obecně zpracovává destilací, kdy se použitý homogenní katalyzátor odebírá ze spodní části destilačního zařízení a může být recyklován, pokud je to požadováno. Je-li požadována recyklace katalyzátoru při provádění způsobu výroby podle předloženého vynálezu, další rozpouštědlo, výhodně rozpouštědlo které vře při vyšší teplotě než n-butylalkylether, může být výhodně přidáno do reakční směs. Pokud je použitý homogenní katalyzátor chemicky a tepelně stabilní za podmínek, při kterých probíhá destilace, přidání rozpouštědla s vysokou teplotou varu může být vypuštěno a homogenní katalyzátor může být navrácen v pevné formě reakční směsi.

V dalším výhodném provedení způsobu výroby podle předloženého vynálezu se hydrogenace aduktu II na n-butylalkylether IV provádí použitím heterogenního katalyzátoru s tím, že způsob výroby je prováděn buď v kapalně fázi nebo výhodně v plynné fázi.



Mezi těmito hydrogenačními katalyzátory jsou výhodné ty, které obsahují jeden nebo více prvků skupin Ib, VIb, VIIb a VIIIb, popřípadě v kombinaci s jedním nebo více prvky skupiny Vb periodické tabulky prvků, obzvláště měď, zinek, chrom, molybden, wolfram, rhenium, ruthenium, kobalt, nikl, rhodium, iridium, paládium a/nebo platina, popřípadě v kombinaci s železem.

Obzvláště účinné hydrogenační katalyzátory jako je nikl, kobalt nebo platina mohou být výhodně dopovány prvky z hlavní skupiny, které působí jako katalyzátorový jed a tímto způsobem být částečně otráveny. Toto opatření umožňuje dosažení vyšší selektivity při hydrogenaci na n-butylalkylethery. Vhodná hlavní skupina prvků jsou například chalkogeny jako je síra, selen a telur a také prvky jako je fosfor, arsen, antimon, vismuth, cín, olovo a thárium.

Jako heterogenní katalyzátory je možno používat například precipitované katalyzátory. Takové katalyzátory jsou připraveny precipitací jejich katalyticky účinných složek z roztoků odpovídajících solí, obzvláště z roztoků dusičnanů a/nebo octanů účinných složek, například přidáním roztoků hydroxidů a/nebo uhličitánů alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin jako jsou například těžce rozpustné hydroxidy, hydratované oxidy, bázičké soli nebo uhličitany, následující sušení precipitovaných látek a potom jejich žihání při teplotách obecně v rozsahu od 300 do 700 °C, obzvláště od 40° do 600 °C na relevantní oxidy, smíšené oxidy a/nebo oxidy se smíšeným mocenstvím, které se



redukují na odpovídající kovové a/nebo oxidové sloučeniny v nízkém oxidačním stupni a přeměněny na katalyticky účinnou formu například působením redukčními činidly jako je vodík nebo plyny, obsahující vodík, obecně při teplotách od 50 do 700 °C, obzvláště od 100 do 400 °C. Redukce obecně pokračuje, dokud se již nevytváří žádná voda. Při výrobě precipitovaných katalyzátorů obsahujících nosič může být precipitace katalyticky účinných složek prováděna v přítomnosti odpovídajícího nosičového materiálu. Katalyticky účinné složky však také mohou být výhodně precipitovány současně s nosičových materiálů z odpovídajících roztoků solí.

Výhodné je použití hydrogenačních katalyzátorů, které mají hydrogenaci katalyzující kov nebo sloučeninu kovu nanesenou na nosičový materiál. Kromě výše uvedených precipitovaných katalyzátorů, obsahujících kromě katalyticky účinné složky také nosičový materiál, jsou pro hydrogenaci (d) obecně vhodné ty katalyzátory, ve kterých byla katalyticky účinná složka nanesená na nosičový materiál například napouštěním.

Způsob, kterým jsou katalyticky aktivní kovy nanášeny na nosič obecně není kritický a může být prováděn řadou různých způsobů. Katalyticky aktivní kovy může být nanášen na tyto nosičové materiály například jejich napouštěním roztoky nebo suspenzemi solí nebo oxidů uvažovaných prvků, sušením a následnou redukcí sloučenin kovů na odpovídající kovy nebo sloučeniny v nízkém oxidačním stupni pomocí redukčních činidel, výhodně prostřednictvím vodíků, plynů obsahujících vodík nebo hydrazinem. Jiný možný způsob



aplikace katalyticky aktivních kovů na nosiče je napouštění nosičů roztoky solí, které jsou snadno tepelně dekomponovatelné, například dusičnany nebo komplexy, které jsou snadno tepelně dekomponovatelné, například karbonylové nebo hydridové komplexy katalyticky aktivních kovů a zahřívát vzniklý napuštěný nosič na teplotu v rozmezí od 300 do 600 °C, aby došlo k tepelné dekompozici absorbovaných sloučenin kovů. Tato tepelná dekompozice se výhodně provádí pod ochrannou plynovou atmosférou. Vhodnými ochrannými plyny jsou například, dusík, oxid uhličitý, vodík nebo ušlechtilé plyny. Kromě toho mohou být katalyticky aktivní kovy nanášeny na katalyzátorový nosič parním nanášením nebo rozprašováním plamenem.

Obsah katalyticky aktivního kovu v katalyzátorech na nosičích není obecně kritický pro úspěch způsobu výroby podle předloženého vynálezu, přičemž vysoký obsah katalyticky aktivních kovů v těchto katalyzátorech na nosičích přirozeně zpravidla vede k vyšší přeměně v daném objemu a časovém intervalu, než je tomu v případě nízkého obsahu kovu. Obecně se však připravují katalyzátory na nosiči, ve kterých je obsah katalyticky aktivních kovů v rozmezí od 0,1 do 80 % hmotnostních, výhodně od 0,5 do 50 % hmotnostních, vztaženo k celkovému množství katalyzátoru. Je pochopitelně také možné, aby bylo nanášeno na odpovídající nosičový materiál více různých katalyticky aktivních kovů. Kromě toho mohou být katalyticky aktivní kovy nanášeny na nosič například způsobem, popsáním v dokumentech DE-A 2519817, EP-A 147219 a EP-A 285420. V případě katalyzátorů, popsáných ve výše uvedených dokumentech jsou katalyticky aktivní kovy přítomny ve formě



slitin, které se získají tepelným zpracováním a/nebo redukcí solí nebo komplexů výše uvedených kovů, nanesených na nosič například napouštěním nosiče.

Aktivace jak precipitovaných katalyzátorů, tak i katalyzátorů na nosičích může také být dosažena in situ v reakční směsi vodíkem, který je v ní přítomen. Uvedené katalyzátory jsou však výhodně aktivovány před použitím.

Nosičové materiály, které mohou být používány, jsou v obecnosti oxidy hliníku a titanu, oxid zirkoničitý, oxid křemičitý, křemelina, silikagel, jíly, například montmorilonity, křemičitany, jako je křemičitan hořečnatý nebo hlinitý, zeolity, jako jsou ZSM-5 nebo ZSM-10 zeolity a také aktivní uhlí. Výhodné nosičové materiály jsou oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý a aktivní uhlí.

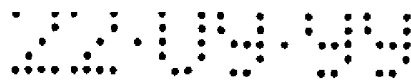
Příklady možných heterogenních katalyzátorů jsou následující katalyzátory: oxid platiničitý, paládium na oxidu hlinitém, paládium oxidu křemičitém, paládium na síranu barnatém, rhodium na aktivním uhlí, rhodium na oxidu hlinitém, ruthenium na oxidu křemičitém nebo aktivním uhlí, nikl na oxidu křemičitém, nikl na oxidu hlinitém, nikl na oxidu zirkoničitém, kobalt na oxidu křemičitém, kobalt na oxidu hlinitém, kobalt/molybden na oxidu hlinitém, karbonylové práškové železo, rheniové saze, Raney rhenium, rhenium na aktivním uhlí, rhenium-paládium na aktivním uhlí, rhenium-platina na aktivním uhlí, měď na oxidu křemičitém, měď na oxidu hlinitém, měď na aktivním uhlí, měď na křemelině, měď na silikagelu, měď na oxidu titaničitém, měď na oxidu zirkoničitém, měď na křemičitanu



hořečnatém, měď na křemičitanu hlinitém, měď na montmorilonitu, měď na zeolitu, měď/zinek na oxidu hlinitém, Raney měď, směsi oxidů platiny/rhodia, platina-paládium na aktivním uhlí, chromitan měďnatý, chromitan barnatý, oxid niklu a chromu na oxidu hlinitém, Raney nikl, sirníky kobaltu a niklu, sirník molybdenový, katalyzátory složené z oxidů mědi a molybden(VI)/oxidu křemičitého/oxidu hlinitého, paládium na aktivním uhlí, katalyzátory částečně otrávené selenem nebo olovem a také katalyzátory popsané v dokumentech DE-A 39 32 332, US-A 3 449 445, EP-A 44 444, EP-A 147 219, DE-A 39 04 083, DE-A 23 21 101, EP-A 415 202, DE-A 23 66 264 a EP-A 100 406.

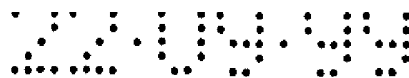
Hydrogenační katalyzátory obsahující centra, které představují Brönstedovy a/nebo Lewisovy kyseliny nebo bázičká centra mohou být také výhodně používány ve způsobu výroby podle předloženého vynálezu. Pokud jsou používány takové katalyzátory, další přidávání Brönstedovy nebo Lewisovy kyselina nebo bázi do reakční směsi není obecně nutné.

Katalyticky aktivní kovy samy o sobě mohou například působit jako centra, představovaná Brönstedovými nebo Lewisovými kyselinami, pokud nejsou úplně redukovány na odpovídající kovy při aktivaci katalyzátoru vodíkem nebo plyny, obsahujícími vodík. To platí například v případě rhenium a chromitan obsahujících katalyzátorů, jako jsou rheniové katalyzátory na nosiči a chromitan měďnatý. V případě rheniových katalyzátorů na nosiči je rhenium přítomno jako směs kovového rhenia s rheniovými sloučeninami ve vyšších oxidačních stupních, přičemž



posledně jmenované sloučeniny působí jako Lewisovy nebo Brönstedovy kyseliny. Kromě toho taková centra, představovaná Lewisovými nebo Brönstedovými kyselinami nebo bázičká centra mohou být vložena do katalyzátoru prostřednictvím použitého nosičového materiálu. Příklady nosičových materiálů, obsahujících centra, představovaná Lewisovými nebo Brönstedovými kyselinami, jsou oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, oxid křemičitý, křemičitany, jíly, zeolity a aktivní uhlí.

Z tohoto důvodu hydrogenační katalyzátory, používané ve způsobu výroby podle předloženého vynálezu, jsou výhodně katalyzátory na nosiči, obsahující prvky přechodových skupin I, VI, VII a/nebo VIII periodické tabulky prvků, obzvláště prvky přechodových skupin I, VII a VIII periodické tabulky prvků, nanesené na nosičový materiál, který působí jako Brönstedova nebo Lewisova kyselina. Obzvláště výhodné katalyzátory jsou například katalyzátory, které tvoří měď na aktivním uhlí, měď na oxidu křemičitém, měď na křemelině, měď na silikagelu, měď na oxidu titaničitém, měď na oxidu zirkoničitém, měď na křemičitanu hořečnatém, měď na křemičitanu hlinitém, měď na bělicí hlince, měď na zeolitu, ruthenium na aktivním uhlí, ruthenium na oxidu hlinitém, ruthenium na oxidu křemičitém, ruthenium na oxidu hořečnatém, ruthenium na oxidu zirkoničitém, ruthenium na oxidu titaničitém, paládium na oxidu hlinitém, paládium na oxidu křemičitém, paládium na síranu barnatém a paládium na aktivním uhlí a jsou částečně otráveny selenem nebo olovem, platina na oxidu hlinitém, platina na oxidu křemičitém, nikl na oxidu zirkoničitém, nikl na oxidu křemičitém, nikl na oxidu hlinitém, nikl-měď

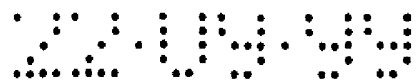


na oxidu hlinitém, kobalt na oxidu křemičitém, kobalt na oxidu hlinitém, kobalt-molybden na oxidu hlinitém.

Hydrogenační katalyzátory, které samy o sobě nemají taková centra, působící jako Brønstedova nebo Lewisova kyselina, mohou obsahovat složky, představující Lewisovy nebo Brønstedovy kyseliny, jako jsou zeolity, oxidy hliníku a křemíku, kyselina fosforečná nebo kyselina sírová, které jsou k nim přidány. Tyto látky jsou obecně přidány v množstvích, která jsou v rozmezí od 0,01 do 5 % hmotnostních, výhodně od 0,05 do 0,5 % hmotnostních a obzvláště výhodně od 0,1 do 0,4 % hmotnostních, vztaženo k hmotnosti použitého katalyzátoru.

Další katalyzátory, které jsou vhodné pro hydrogenaci adukt II na n-butylalkylether IV jsou heterogenní katalyzátory, které obsahují komplexy přechodových kovů ze skupin VIb, VIIb a VIIIb periodické tabulky prvků, které mohou být použity pro homogenní katalýzu této etapy způsobu výroby v heterogenizované formě, například takové katalyzátory, ve kterých je uvažovaný přechodový kov fixován na polymerovou matici.

Takové polymerové matrice mohou být představovány pryskyřicemi jako jsou styren-divinylbenzenové pryskyřice nebo fenol-formaldehydové pryskyřice, ke kterým jsou odpovídající ligandy, sloužící pro komplexaci přechodového kovu, výhodně kovalentně vázány a samy vytvářejí komplexy s uvažovanými přechodovými kovy a účinně je tímto způsobem imobilizují.



Při použití uvedených heterogenních katalyzátorů může být hydrogenace aduktu II na n-butylalkylether IV prováděna buď kontinuálně nebo dávkově.

Jestliže je tato reakce prováděna v kapalně fázi, heterogenní katalyzátor může být buďto suspendován v kapalném reakčním prostředí nebo výhodně umístěn ve pevném loži nebo soustavě pevných loží. Pokud se používají heterogenní katalyzátory, suspendované v kapalném reakčním prostředí, způsob výroby podle předloženého vynálezu může být prováděn například v míchané reaktory nebo smyčkový reaktory. Pokud je používán heterogenní katalyzátor uložený ve pevném loži, reakční směs obecně přechází přes katalyzátorové lože směrem vzhůru nebo směrem dolů.

Hydrogenace může být prováděna v adiabaticky nebo izotermicky pracujících reaktorech. Kapalná reakční směs obecně přechází přes katalyzátor prostorovou rychlostí v rozmezí od 0,01 do 10, výhodně od 0,05 do 6 a obzvláště výhodně od 0,08 do 3 kg reakční směsi na jeden litr katalyzátoru. Pokud jsou používány heterogenní katalyzátory, reakce může být prováděna v přítomnosti nebo v nepřítomnosti rozpouštědla. Rozpouštědla, která mohou být používány, jsou též rozpouštědla, která mohou být také používány, pokud je způsob výroby prováděn pomocí homogenní katalýzy.

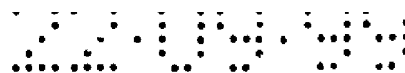
V případě heterogenní katalýzy se vodík obecně přidává v molárním poměru k aduktu II, přiváděného do reaktoru, který je v rozmezí od 1 do 100, výhodně od 1,5 do 80, obzvláště



od 2 do 40. Hydrogenace aduktu II na n-butylalkylether IV na heterogenních katalyzátorech v kapalné fázi je obecně prováděna při teplotě v rozmezí od 20 do 400 °C, výhodně od 30 do 350 °C a obzvláště výhodně od 80 do 250 °C a při tlaku, který je obecně v rozmezí od 1 do 300 baru, výhodně od 5 do 250 baru, obzvláště od 20 do 200 baru.

Kapalný reakční produkt z etapy (d) je obecně zpracováván destilací, jak již bylo obecně popsáno pro případ homogenních katalyzátorů.

Hydrogenace může také být prováděna v plynné fázi. Pro tento účel je možné používat reaktor, které jsou samy o sobě obvyklé pro reakce v plynné fázi, například takové reaktory, ve kterých je katalyzátor přítomen ve pevném loži nebo ve fluidním loži. Reaktory mohou pracovat adiabaticky nebo isotermicky. Pokud je používáno uspořádání katalyzátoru ve pevném loži, katalyzátor může být uložen v jednom pevném loži nebo výhodně, aby se zlepšila disipace reakčního tepla, ve více pevných ložích, například v 2 až 10, výhodně 2 až 5 pevných ložích. Pokud je používáno více pevných katalyzátorových loží nebo pokud reaktor pracuje adiabatickým způsobem, může být pro zvýšení selektivity reakce výhodné snižovat teplotu reakčního plynu, odcházejícího z předchozího pevného lože před jeho vstupem do následujícího pevného lože ochlazováním reakčního plynu mezi loži a/nebo injekcí dodatečného množství chladných reaktantů jako je vodík nebo adukt II mezi pevnými ložemi. Pokud je používáno větší množství pevných loží, reakce v jednotlivých pevných ložích před posledním pevným ložem se výhodně provádění pouze na částečnou konverzi, například na



konverzi v rozmezí od 50 do 98 %. Je-li to požadováno, reakční plyny mohou být zředěny plynem, který je inertní za reakčních podmínek, například dusík, nasycené uhlovodíky nebo argon.

Při hydrogenaci v plynné fázi se vodík přidává v molárním poměru k aduktu II, přiváděném do reaktoru, který je obecně v rozmezí od 1 do 200, výhodně od 1,5 do 80 a obzvláště výhodně od 2 do 40. Vodík může být do reaktoru přiváděn spolu s aduktem II a/nebo rozdělen do více proudů, přiváděných ve více místech reaktoru. Obecně reakční plyn, obsahující v zásadě adukt II, vodík a, pokud je to požadováno, také inertní plyn, přechází přes katalyzátor prostorovou rychlostí v rozmezí od 0,01 do 10, výhodně od 0,05 do 5, obzvláště od 0,07 do 3 kg reakčního plynu na jeden litr katalyzátoru za hodinu. Reakce je obecně prováděna při teplotách v rozmezí od 20 do 400 °C, výhodně od 100 do 350 °C a obzvláště výhodně od 150 do 250 °C a za tlaku, který je obecně v rozmezí od 0,5 do 100 baru, výhodně od 0,9 do 50 baru, obzvláště výhodně od 1 do 20 baru.

Pro následné zpracování reakčního produktu může být, je-li to požadováno, po snížení tlaku na atmosférický tlak, produkt přiveden přímo do destilačního zařízení a zde frakcionován na své složky destilací.

Při provádění hydrogenace v plynné fázi je možné používat v zásadě stejné heterogenní katalyzátory, které je také možno používat pro reakce v kapalně fázi. Při provádění způsobu v plynné fázi je výhodné používání čistě anorganických



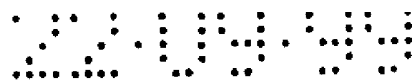
minerálních katalyzátorů. Výhodné katalyzátory jsou například katalyzátory na nosiči, obsahující prvky přechodových skupin I, VI, VII a/nebo VIII, popřípadě v kombinaci s jedním nebo více prvky z přechodové skupiny V periodické tabulky prvků, obzvláště prvky z přechodových skupin I, VII a VIII periodické tabulky prvků, nanesené na nosičový materiál představující Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny nebo na bážický nosičový materiál. Výhodné katalyzátory jsou například katalyzátory, které tvoří měď na aktivním uhlí, měď na oxidu křemičitém, měď na křemelině, měď na silikagelu, měď na oxidu titaničitém, měď na oxidu zirkoničitém, měď na křemičitanu hořečnatém, měď na křemičitanu hlinitém, měď na bělicí hlince, měď na zeolitu, ruthenium na aktivním uhlí, ruthenium na oxidu hlinitém, ruthenium na oxidu křemičitém, ruthenium na oxidu hořečnatém, ruthenium na oxidu zirkoničitém, ruthenium na oxidu titaničitém, paládium na oxidu hlinitém, paládium na oxidu křemičitém, paládium na síranu barnatém a paládium na aktivním uhlí a jsou částečně otráveny selenem nebo olovem a dále platina na oxidu hlinitém, platina na oxidu křemičitém, nikl na oxidu zirkoničitém, nikl na oxidu křemičitém, nikl na oxidu hlinitém, nikl-měď na oxidu hlinitém, kobalt na oxidu křemičitém, kobalt na oxidu hlinitém, kobalt-molybden na oxidu hlinitém.

Přehled obrázků na výkresech

Způsob výroby podle předloženého vynálezu je detailněji vysvětlen pomocí blokového diagramu, který schematicky ukazuje výhodné provedení způsobu výroby podle předloženého vynálezu.



Přívodním potrubím 1 se směs 1,3-butadienu nebo butadien obsahující směsi uhlovodíků 3 a alkohol ROH I 4, výhodně n-butanol, přivádí do reaktoru 2. V reaktoru 2 se alkohol ROH I katalyticky slučuje s 1,3-butadienem a vytváří se směs aduktu II a aduktu III. Reakční produkt z reaktoru 2, která obsahuje v zásadě adukty II a III, vysokovroucí butadienové deriváty a nezreagovaný 1,3-butadien a alkohol ROH I, se přivádí potrubím 5 do plynově/kapalinového separátoru 6 ve kterém se plyný 1,3-butadien odděluje od kapalných složek reakčního produktu a je buďto navrácen potrubími 7, 8 do reaktoru 2 nebo je odváděn potrubím 9. Kapalná směs, získaná ze separátoru 6 se převádí potrubím 10 do destilační kolony 11, ve které se těkavější adukt III separuje destilací od méně těkavého aduktu II a také od veškerého alkoholu ROH I, který je stále přítomen a od vysokovroucích butadienových derivátů. Adukt III, nezreagovaný alkohol ROH I a nezreagovaný 1,3-butadien, které jsou ještě přítomny, jsou následně vraceny zpět potrubím 12 do reaktoru 2, kde adukt III je isomerizován v přítomnosti čerstvě přivedeného 1,3-butadienu a alkoholu ROH I pro vytváření aduktu II. V alternativním provedení však může také být nezreagovaný alkohol přiváděn spolu s aduktem II potrubím 13 do reaktoru 14. Nízkovroucí složky, například vinyicyklohexen, přiváděné spolu s výstupem reaktoru 2 do kolony 11 jsou, je-li to požadováno, spolu s reziduálním butadienem odseparovány v koloně 11 a odváděny výstupem 26 ze systému. Namísto jediné destilační kolony 11 je také možno použít více destilačních kolon, spojených do série. To umožňuje odseparovat reakční produkty s vysokou teplotou varu, například alkoxyoktadieny nebo

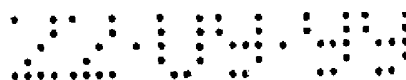


alkoxydodekatrieny, přítomné ve výstupu z reaktoru 2, od aduktu II a odvést ze systému. Jelikož tyto sloučeniny ale neinterferují s hydrogenací (d), separace také může být vynechána a alkoxyoktadieny nebo alkoxydodekatrieny mohou být přiváděny spolu s aduktem II potrubím 13 to hydrogenačního reaktoru 14.

Kapalný výstup z kolony 11, který byl zbaven těkavějšího aduktu III vedlejších produkt s nízkou a popřípadě i vysokou teplotou varu, se, popřípadě spolu s nezreagovaným alkoholem ROH I, přivádí potrubím 13 do hydrogenačního reaktoru 14, kde se adukt II hydrogenuje v přítomnosti homogenního nebo heterogenního katalyzátoru s přechodovým kovem na n-butylalkylether IV. Požadovaný vodík se přivádí potrubím 15 nebo 16.

Reakční produkt z reaktoru 14, který v zásadě obsahuje n-butylalkylether, butadienové deriváty s vysokou teplotou varu, například oktylalkylether nebo dodecylalkylether a, pokud je v reaktor 14 použit homogenní katalyzátor, také katalyzátorový roztok, je přiváděn potrubím 17 do destilační kolony 18. Nezreagovaný vodík se převážně odvádí potrubím 19 a buď se vrací potrubími 15 nebo 16 do reakce nebo se odvádí ze systému. Je-li to požadováno, vodík také může být odseparován prostřednictvím plynově/kapalinového separátoru, nainstalovaného mezi reaktor 14 a destilační kolonu 18 a, jak bylo naznačeno výše, recyklován.

V destilační koloně 18 se hydrogenační produkt z reaktoru 14 rozdělí do svých složek destilací. Vedlejší produkty s nízkou teplotou varu jsou odváděny horním potrubím 20 a



jsou dále čištěny v dodatečném destilačním kroku, který na obrázku není znázorněn. n-butylalkylethery jsou odváděny z kolony potrubím 21, produkty s vysokou teplotou varu, například oktylalkylethery a dodecylalkylethery, jsou odváděny množstvím vývodů 22 ve spodní části kolony 18. Jestliže byl v reaktoru 14 použit homogenní katalyzátor, roztok katalyzátoru je odváděn ze dna kolony 18 potrubím 23 a, je-li to požadováno, po odvedení vedlejšího proudu použitého katalyzátoru, potrubím 24 a úpravě čerstvým roztokem katalyzátoru, potrubím 25 zpět do reaktoru 14.

I když je již známo z US 2 922 822 (Příklad 1) a z WO 95/19334, že isomerace může být prováděna separací aduktů alkoholů a butadienu a recyklací, aby byl produkován pouze jediný ze dvou isomerů, žádný z těchto dokumentů neuvádí nebo nenaznačuje, že by alkylbutylethery mohly být úspěšně vyráběny novým a průmyslově velmi výhodným způsobem, který je kombinací adiční reakce, separace, isomerace a hydrogenace.



Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

(adice alkoholu na butadien a isomerace)

(Subreakce a)

Výroba butylbutenyletherové směsi (3-butoxybut-1-en a 1-butoxybut-2-en) byla prováděna způsobem, který je popsán v Příkladech 1 až 4 a 8 až 11, uvedených v dokumentu WO 95/19334.

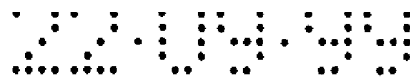
Isomerace aduktu III na adukt II v odděleném isomeračním kroku nebo návrat aduktu obecného vzorce III do kroku (a) byly prováděny způsobem, popsaným v Příkladu 5, uvedeném v WO 95/19334 .

Příklad 2

(Hydrogenace aduktu II pomocí homogenní katalýzy)

a) Autokláv byl naplněn 0,25 g katalyzátoru $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ a 26,95 g (210 mmol) 1-butoxybut-2-enu a směs byla míchána při teplotě 150 °C po dobu 6 hodin za tlaku 18 barů vodíku. Reakční směs byla následně analyzována kalibrovanou plynovou chromatografií. Při konverzi 92 % byl di-n-butylether získán se selektivitou 90 %, 1-butoxybut-1-en se selektivitou 3 % a 1,1-dibutoxybutan se selektivitou 4 %.

b) Autokláv byl naplněn 0,24 g katalyzátoru $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ a 26,95 g (210 mmol) 1-butoxybut-2-enu a směs byla míchána při teplotě 150 °C po dobu 6 hodin za tlaku 18 barů



vodíku. Reakční směs byla následně analyzována kalibrovanou plynovou chromatografií. Při konverzi 82 %, byl di-n-butylether získán se selektivitou 76 %, 1-butoxybut-1-en se selektivitou 13 % a 1,1-dibutoxybutan se selektivitou 8 %.

Příklad 3

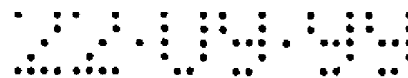
(Hydrogenace aduktu II prostřednictvím heterogenní katalýzy v kapalně fázi)

Skleněný autokláv byl naplněn 0,1 g katalyzátoru, tvořeného paládiem na aktivním uhlí (10%) a 7,0 g (54 mmol) 1-butoxybut-2-enu. Po uplynutí reakční doby 3 hodin při teplotě 100 °C za tlaku 12 barů vodíku byla reakční směs analyzována kalibrovanou plynovou chromatografií. Při konverzi 99 % byl di-n-butylether získán se selektivitou 82 %.

Příklad 4

(Hydrogenace aduktu II prostřednictvím heterogenní katalýzy v plynné fázi)

Reaktor byl naplněn 100 ml katalyzátoru, tvořeného směsí nikl/měď/oxid hlinitý s obsahem nikl, počítáno jako NiO, 50 % hmotnostních a obsahem mědi, počítáno jako CuO, 17 % hmotnostních. Teplota katalyzátorové lože byla zvýšena na 200 °C v průběhu 2 hodin v přítomnosti aktivačního plynu (2 % vodík) za atmosférického tlaku. Obsah vodíku byl následně zvýšen na 25 %, 50 % a 100 % v intervalech 2 hodin.

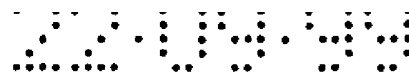


Reaktor byl potom ochlazen na 170 °C a 24 g/h 1-butoxybut-2-enu bylo ponecháno procházet reaktorem za atmosférického tlaku. Současně s tím byl do reaktoru přiváděn proud vodíku 9,5 l/h.

Po ochlazení byl jednofázový kapalný výstup z reaktoru analyzován kalibrovanou plynovou chromatografií. Při konverzi 99 % byl di-n-butylether vytvořen se selektivitou 99 %.

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby n-butylalkyletherů, *vyznačující se tím*, že zahrnuje

a) reakci 1,3-butadienu nebo butadien obsahující uhlovodíkové směsi s alkoholem obecného vzorce I

ROH

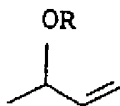
I,

kde zbytek R představuje C₂-C₂₀-alkylovou, alkenylovou, cykloalkylovou nebo cykloalkenylovou skupina, přičemž každá z nich může být nesubstituovaná nebo substituovaná jednou nebo dvěma C₁-C₁₀-alkoxy nebo hydroxy skupinami, C₆-C₁₀-arylovou skupinou nebo C₇-C₁₁-aralkylovou skupinou nebo methylovou skupinou, při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku v přítomnosti Brønstedovy kyseliny nebo v přítomnosti komplexu prvku ze skupiny Ib, VIIB nebo VIIIB periodické tabulky prvků s ligandy obsahujícími fosfor nebo dusík pro přípravu směsi aduktů obecného vzorce II



II

a obecného vzorce III



III ,

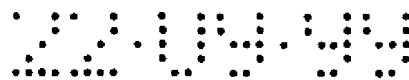
kde R má výše uvedený význam,

- b) separaci aduktů obecných vzorců II a III,
- c) isomeraci aduktu III v přítomnosti katalyzátoru jako bylo uvedeno v (a) na adukt II a
- d) hydrogenaci aduktu II v kapalně fázi v přítomnosti homogenního nebo heterogenního katalyzátoru, obsahujícího přechodový kov nebo v plynné fázi v přítomnosti heterogenního katalyzátoru, obsahujícího přechodový kov pro získání n-butylalkyletheru obecného vzorce IV



IV.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reakce 1,3-butadienu nebo butadien obsahující směsi uhlovodíků s alkoholem ROH I se provádí v přítomnosti kyselého iontoměniče.



3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reakce 1,3-butadienu nebo butadien obsahující směsi uhlovodíků s alkoholem ROH I se provádí v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího alkylfosfinový, arylfosfinový nebo arylalkylfosfinový komplex přechodového kovu ze skupiny VIIb nebo VIIIb periodické tabulky prvků.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reakce 1,3-butadienu nebo butadien obsahující směsi uhlovodíků s alkoholem ROH I se provádí v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího alkylfosfinový, arylfosfinový nebo arylalkylfosfinový komplex paládia.
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že isomerace aduktu III na adukt II se provádí v přítomnosti katalyzátoru, který je používán pro adici alkoholu ROH I v subreakci (a), nebo se adukt III vrací přímo zpět do subreakce (a) a isomeruje se na adukt II.
6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydrogenace (d) se provádí v kapalně fázi nebo plynné fázi na heterogenním hydrogenačním katalyzátoru.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydrogenace (d) se provádí v plynné fázi v přítomnosti alespoň jednoho heterogenního katalyzátoru, obsahujícího jeden nebo více prvků skupin Ib, VIb, VIIb a/nebo VIIIb periodické tabulky prvků.

8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydrogenace (d) se provádí v přítomnosti alespoň jednoho heterogenního katalyzátoru, obsahujícího paládium, nikl nebo měď nebo směs těchto prvků na nosičovém materiálu.
9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že použitý alkohol ROH I je n-butanol a je v kroku (a) použit v alespoň jednomolárním přebytku.
10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reakce, přinejmenším v krocích (a) až (c), se provádí v přítomnosti až do 20 % hmotnostních vody, vztaženo k hmotnosti reakční směsi.

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík

