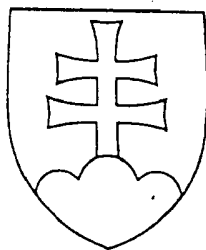


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) 26-93

(13) A3

(22) 22.01.93

(32) 24.01.92

(31) 7-825 083

(33) US

(40) 10.11.93

5(51) C 07 B 41/06, 63/04,
C 01 G 55/00,
C 07 F 9/50

(71) UNION CARBIDE CHEMICALS PLASTICS Technology Corporation, US;

(72) BABIN James Edward, Hurricane, West Virginia, US;
BRYANT David Robert, So. Charleston, West Virginia, US; HARRISON Arnold Myron, So. Charleston, West Virginia, US; MILLER David James, So. Charleston, West Virginia, US;

(54) Spôsob zlepšenia katalytickej aktivity

(57) Spôsob zlepšenia katalytickej aktivity u čiastočne deaktivovaného rozpusteného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfinového ligandu, pri ktorom sa v prvom stupni zmiešava organické kvapalné médium obsahujúce uvedený čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor s propargylalkoholom a karboxylovou kyselinou za nehydroformylačných podmienok za vzniku spracovaného produktu vo forme roztoku obsahujúceho rozpustený komplex ródia a terciálneho organofosfinového ligandu a v druhom stupni sa odstráni karboxylová kyselina za vzniku komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a organofosfinového ligandu, ktorý je katalyticky aktívnejší než uvedený čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a organofosfinu použitý ako východzí materiál v prvom stupni.

Spôsob reaktivácie hydroformylačných katalyzátorov

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu zlepšenia aktivity čiastočne deaktivovaných komplexných hydroformylačných katalyzátorov na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu

Súčasný stav techniky

Postupy prípravy aldehydických produktov hydroformylačnej reakcie olefinických zlúčenín s oxidom uhoľnatým a vodíkom za prítomnosti komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu sú zo súčasného stavu techniky bežne známe. Najmä je v súčasnej dobe pozornosť sústredená na hydroformylačné reakcie, určené na prípravu aldehydov pri nízkych teplotách, ako sú napríklad postupy uvedené v patentoch Spojených štátov amerických č. 3 527 809, 4 148 830, 4 247 468 a 4 731 486.

Skúsenosti s vykonávaním týchto postupov v priemyselnej praxi ukázali, že aj za situácie, kedy nie sú v podstate prítomné žiadne vonkajšie katalytické jedy, strácajú komplexné katalyzátory ródia a terciálneho organofosfínového ligandu počas kontinuálneho používania po dlhšom časovom intervale svoju aktivitu (to znamená, že sa stávajú čiastočne deaktivované), pričom tento jav sa všeobecne nazýva vnútorná (alebo vlastná) deaktivácia. Napriek tomu, že je veľmi ťažké presne určiť skutočné dôvody straty tejto aktivity, predpokladá sa, že k tejto vnútornej deaktivácii dochádza hlavne v dôsledku spoločného pôsobenia rôznych výrobných podmienok, ako je napríklad reakčná teplota, parciálny tlak reakčných zložiek, charakter fosfínového ligandu, mólový pomer ligandu ku ródiu a použitá koncentrácia ródia, čo vedie k tvorbe inaktívnych aglomerovaných častíc ródiového komplexu. Vzhľadom k tomu, že základné premenné parametre ovplyvňujú uvedenú nestabilitu katalyzátora sú taktiež dôležitými rozhodujúcimi parametrami pokiaľ sa týka vykonávania uvedenej hydroformylačnej reakcie, nie je možné obyčajne tejto deaktivácii predchádzať, aj keď je možné ju kontrolovať alebo minimalizovať. V tejto súvislosti treba poznamenať, že

v niektorých prípadoch ale aktivita katalyzátora klesne takým spôsobom, že daný hydroformylačný proces už nie je možné ďalej vykonávať, takže katalyzátor je nutné za tejto situácie buď reaktivovať alebo oddeliť od reakčnej zmesy a nahradiť ho čerstvým katalyzátorom. Z vyššie uvedeného je zrejmé, že reaktivovanie deaktivovaného ródiového komplexného katalyzátora je v tejto oblasti techniky vysoko dôležité, pretože cena ródia je vysoká, čo je možné potvrdiť tým, že v tomto odbore existuje podľa súčasného stavu techniky mnoho rôznych metód určených k minimalizovaniu alebo zabráneniu deaktivovania uvedených typov katalyzátorov alebo k reaktivovaniu čiastočne deaktivovaných komplexných hydroformylačných katalyzátorov na báze ródia.

Jedna z posledných metód reaktivovania uvedených deaktivovaných katalyzátorov je uvedená v patente USA č. 4 861 918, ktorej podstata spočíva v spracovaní rozpusteného deaktivovaného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu rôznymi organickými reakčnými činidlami, ako sú napríklad acetylenické zlúčeniny obsahujúce halogenové, karboxylové, sulfonátové alebo fosfoniové zvyšky a účelom tohto postupu je príprava hydroformylačného katalyzátora, ktorý by bol chemicky aktívnejší než pôvodný čiastočne deaktivovaný katalyzátor, z ktorého sa vychádzalo, pričom toto zvýšenie aktivity katalyzátora nastane v dôsledku odstránenia akýchkoľvek inhibítorov hydroformylačného katalyzátora, ktoré by sa mohli vytvoriť počas spracovania katalytického produktu. Ale v tejto súvislosti treba uviesť, že aj keď predstavuje vyššie uvedený spracovateľský postup prínos pokiaľ sa týka obnovenia katalytickej aktivity u vyššie uvedených čiastočne deaktivovaných ródiových katalyzátorov, nevýhodou tohto postupu je to, že až doposiaľ navrhované acetylenické reakčné látky používané v tomto procese, ako je napríklad propargylacetát, väčšinou nepredstavujú ľahko dostupné látky na trhu priemyselných surovín. Okrem toho je nutné uviesť, že až doposiaľ navrhnuté acetylenické reakčné látky predstavujú zlúčeniny, na ktorých prebiehajú vzhľadom k ich vysokej schopnosti viazať funkčné skupiny (to znamená vzhľadom k prítomnosti acetylenickej skupiny a skupiny predstavujúcej zvyšok soli) rôzne

nežiadúce bočné reakcie, ktoré môžu nepriaznivým spôsobom ovplyvňovať priebeh požadovaného procesu reaktívácie spracovaného katalyzátora alebo konečné použitie tohto katalyzátora. Z vyššie uvedeného je zrejmé, že v tomto odbore existuje nutnosť vyvinúť ďalšie metódy, pomocou ktorých by bolo možné obnoviť katalytickú aktivitu u čiastočne deaktivovaného ródiového katalyzátora pomocou takého organického reakčného činidla, ktoré by bolo na trhu priemyselných surovín dostupnejšie v porovnaní s uvedenými acetylenickými zlúčeninami, ako je napríklad propargylacetát, uvádzanými v patentovom spise USA č. 4 861 918.

Podstata vynálezu

Podľa uvedeného vynálezu bolo zistené, že aktivitu komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý bol čiastočne deaktivovaný v dôsledku jeho použitia pri hydroformylačnej reakcii, určenej na prípravu aldehydického produktu reakciou olefinickej zlúčeniny, oxidu uhoľnatého a vodíka za prítomnosti hydroformylačného reakčného média, obsahujúceho rozpustený komplexný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, je možné zlepšiť spracovaním tohto rozpusteného čiastočne deaktivovaného komplexného katalyzátora ródia a terciálneho fosfínového ligandu s propargylalkoholom a kyselinou karboxylovou, pričom potom nasleduje odstránenie tejto kyseliny karboxylovej zo spracovaného katalytického roztoku.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že cieľom uvedeného vynálezu je vyvinúť postup zlepšenia katalytickej aktivity u týchto čiastočne deaktivovaných komplexných hydroformylačných katalyzátorov ródia a terciálneho organofosfínového ligandu. Ďalšie ciele a výhody postupu podľa vynálezu budú zrejmé z nasledovného popisu a patentových nárokov.

Vo všeobecnom význame sa uvedený vynález týka postupu zlepšenia katalytickej aktivity u čiastočne rozpusteného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa:

(1) v prvom stupni zmiešava za nehydroformylačných podmienok organické kvapalné médium, obsahujúce uvedený rozpustený čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor s propargylalkoholom a karboxylovou kyselinou všeobecného vzorca:



v ktorom znamená:

R - atóm vodíka, alkylovú skupinu alebo arylovú skupinu, za vzniku spracovaného produktu vo forme roztoku, obsahujúceho rozpustený komplex ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a

(2) v druhom stupni sa odstráni z takto produkovaného roztoku karboxylová kyselina použitá v prvom stupni (1) za vzniku komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktorý je katalyticky aktívnejší než uvedený čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a organofosfínového ligandu.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že podstata uvedeného vynálezu spočíva v nájdení metódy, pomocou ktorej je možné zlepšiť katalytickú aktivitu komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý bol čiastočne deaktivovaný (prostredníctvom vnútornej alebo vlastnej deaktivácie) ako výsledok jeho kontinuálneho použitia v hydroformylačnej reakcii slúžiacej na prípravu aldehydických produktov reakciou olefinickej zlúčeniny, oxidu uhoľnatého a vodíka za prítomnosti nevodného, homogénneho hydroformylačného reakčného média, obsahujúceho rozpustený komplexný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu.

Týmto uvedeným rozpusteným, čiastočne deaktivovaným, komplexným katalyzátorom na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý je obsiahnutý v organickom kvapalnom médiu, ktorý je podrobený spracovávaníu postupom uvedeného vynálezu, môže byť ľubovoľný komplexný katalyzátor, ktorý sa odvádza z nevodného, homogénneho prostredia hydroformylačného procesu slúžiaceho k príprave aldehydických produktov hydroformyláciou olefinických zlúčenín za prítomnosti oxidu uhoľnatého a vodíka a za použitia komplexného katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu, pričom tento postup

bol vykonávaný v takom rozsahu, že pôvodne použitý komplexný katalyzátor sa zmenil na prínajmenšom čiastočne deaktivovaný katalyzátor, to znamená na katalyzátor, ktorý sa zmenil na menej reaktívny v porovnaní so zodpovedajúcou, pôvodne použitou formou. Mieru tejto katalytickej deaktivácie (alebo katalytickej aktivity) je možné určiť v ľubovoľnom časovom okamžiku porovnaním rýchlosti hydroformylačnej konverzie aldehydického produktu pri použití daného katalyzátora s konverznou rýchlosťou dosiahnutou pri použití čerstvého katalyzátora.

Ďalej je potrebné uviesť, že uvedený rozpustený, čiastočne deaktivovaný hydroformylačný komplexný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý je možné opäť aktivovať postupom podľa uvedeného vynálezu, môže byť prítomný v ľubovoľnom vhodnom organickom kvapalnom médiu, ktoré neovplyvňuje nepriaznivým spôsobom základný cieľ uvedeného vynálezu. Napríklad je možné uviesť, že toto organické kvapalné médium môže byť tvorené len uvedeným čiastočne deaktivovaným komplexným katalyzátorom na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a organickým rozpúšťadlom tohto komplexného katalyzátora. Vo vhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu obsahuje toto organické kvapalné médium celý podiel alebo ľubovoľnú časť hydroformylačného reakčného média alebo celý podiel alebo ľubovoľnú časť kvapalného katalytického recyklovaného média zodpovedajúceho danému hydroformylačnému postupu, v ktorom je produkován čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu.

Ako už bolo vyššie uvedené, sú tieto metódy hydroformylácie olefinických zlúčenín, pri ktorých sa pripravujú aldehydy, za prítomnosti komplexných katalyzátorov na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu zo súčasného stavu techniky dostatočne dobre známe. Z vyššie uvedeného je teda zrejmé, že konkrétny zvolený typ hydroformylačného procesu, prebiehajúci v nevhodnom homogénnom prostredí, k príprave aldehydov z olefinických zlúčenín a rovnako tak i reakčné podmienky a rekreačné zložky uvedeného hydroformylačného procesu, ktoré slúžia ako prostriedky na vytvorenie kvapalného média ako základného materiálu,

obsahujúceho rozpustený, čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, nepredstavujú podľa uvedeného vynálezu podstatné znaky.

Všeobecne je možné uviesť, že tieto hydroformylačné procesy obyčajne zahrňujú reakciu olefinickej zlúčeniny s oxidom uhoľnatým a vodíkom v reakčnej nádobe za prítomnosti nevodného hydroformylačného reakčného média, obsahujúceho aldehydické produkty, rozpustený komplexný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, voľný terciálny organofosfínový ligand a organické rozpúšťadlo uvedeného katalyzátora. Pri vykonávaní kontinuálneho hydroformylačného procesu sa aldehydické produkty trvale odstraňujú z hydroformylačnej reakcie, pričom komplexný katalyzátor ródia a organofosfínového ligandu buď zostáva v hydroformylačnom reakčnom médiu v reaktore, ako je to v prípade postupov s recyklovaným plynným podielom (viď napríklad patent USA č. 4 247 486) alebo sa recykluje späť do reaktora po odvedení určitého podielu kvapalného reakčného média z reaktora a oddelení aldehydického produktu z tohto podielu, ako je to v prípade postupov s recyklovaným kvapalným katalytickým podielom (viď napríklad patenty USA č. 4 148 830 a 4 731 486).

Uvedené "organické kvapalné médium" predstavujúce východziu látku, ako je to uvedené v texte tohto vynálezu, teda znamená nevodné organické kvapalné médium, obsahujúce čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, voľný terciálny organofosfínový ligand a organické rozpúšťadlo uvedeného komplexného katalyzátora a voľného ligandu, pričom toto kvapalné médium môže pochádzať z ľubovoľného bežne známeho a priemyslovo aplikovaného hydromorfylačného procesu prebiehajúceho v nevodnom homogénnom prostredí. Okrem toho je nutné poznamenať, že termínom "nevodné" prostredie, ktorý je použitý v texte tohto vynálezu, sa mieni také prostredie hydroformylačného postupu, ktoré pri vykonávaní tohto hydroformylačného postupu v podstate neobsahuje vodu, čo znamená, že prípadne prítomný podiel vody, ktorý je napriek tomu obsiahnutý v reakčnom prostredí, nepredstavuje také množstvo vody, ktoré by mohlo byť považované za dostatočné na

vytvorenie odelenej vodnej fázy alebo vodnej vrstvy okrem prítomnej organickej fázy či už v procese ako takom alebo v uvedenom médiu.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že organické kvapalné médium ako východzí materiál použitý v postupe podľa vynálezu vo výhodnom prevedení obsahuje prinajmenšom určitý podiel troch hlavných zložiek alebo látok použitých v tomto postupe, to znamená čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, voľné terciálne organofosfínové ligandy a organické rozpúšťadlo uvedeného komplexného katalyzátora a uvedeného vodného ligandu, pričom uvedené zložky vo výhodnom prevedení zodpovedajú zložkám použitým alebo produkovaným pri tomto hydroformylačnom postupe, z ktorého pochádza toto organické kvapalné médium predstavujúce východzí materiál.

Vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu uvedené organické kvapalné médium predstavujúce východzí materiál taktiež obsahuje prinajmenšom určitý podiel aldehydického produktu, zodpovedajúceho požadovanému aldehydickému produktu hydroformylačného procesu, z ktorého môže pochádzať toto organické kvapalné médium, aj keď je taktiež možné pri vykonávaní postupu podľa vynálezu odstraňovať celkový podiel tohto aldehydického produktu pred spracovávaním tohto organického kvapalného média. Taktiež sa predpokladá ako samozrejmé, že organické kvapalné médium predstavujúce východzí materiál podľa uvedeného vynálezu môže tiež obsahovať malé množstvo ďalších zložiek, ako sú napríklad látky, ktoré boli zámerne použité v tomto hydroformylačnom procese alebo ktoré boli vytvorené in situ počas vykonávania tohto hydroformylačného procesu. Ako príklad týchto ďalších látok, ktoré môžu byť taktiež prítomné v tomto organickom kvapalnom médiu, je možné uviesť nezreagované olefíny ako východzie látky tohto procesu a určité typy produktov vytvorených in situ, ako sú napríklad nezreagované izomerizované olefíny, hydrogenované olefíny (to znamená zodpovedajúce nasýtené uhlovodíky alebo parafinické vedľajšie produkty), ďalej typy vedľajších produktov, vytvorených in situ, odvodených od aldehydických produktov, ako sú napríklad aldehydické kondenzačné

vedľajšie produkty s vysokou teplotou varu (napríklad uvádzané v patentoch USA č.4 148 830 a 4 247 486) a typy fosfínových ligandov substituovaných alkylovými skupinami ako vedľajšie produkty vytvorené in situ (ktoré sú napríklad uvádzané v patente USA č.4 260 828).

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že pre účely uvedeného vynálezu postačí vysvetlenie, že ľubovoľné zlúčeniny, ktoré sú prítomné počas vykonávania hydroformylačného procesu z ktorého pochádza organické kvapalné médium ako východzí materiál postupu uvedeného vynálezu, môžu byť taktiež prítomné i v uvedenom organickom kvapalnom médiu ako východzom materiále postupu podľa vynálezu.

Takže konkrétnym uvedeným čiastočne deaktivovaným komplexným hydroformylačným katalyzátorom na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý je prítomný v organickom kvapalnom médiu, predstavujúcom východzí materiál, určený ku spracovávaní postupom podľa uvedeného vynálezu, môže byť ľubovoľný zodpovedajúci bežne používaný hydroformylačný katalyzátor podľa súčasného stavu techniky, ktorý bol použitý pri hydroformylačnej reakcii v takom rozsahu, že došlo k jeho čiastočnej deaktivácii (to znamená, ktorý bol vnútorne deaktivovaný). Vzhľadom k vyššie uvedenému, môže konkrétny čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a taktiež aj jeho množstvo v danom organickom kvapalnom médiu, predstavujúcom východzí materiál v postupe podľa uvedeného vynálezu, pochopiteľne zodpovedať danému komplexnému katalyzátoru na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a byť odvodený od tohto komplexného katalyzátora, použitého pri danej hydroformylačnej reakcii alebo vytvoreného za reakčných podmienok pri danej hydroformylačnej reakcii, z ktorej pochádza organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál, ktoré je spracovávané postupom podľa uvedeného vynálezu. Ako ilustračný príklad komplexných katalyzátorov na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a hydroformylačných reakcií je možné uviesť katalyzátory a postupy uvedené v patentoch USA č.3 527 809, 4 148 830, 4 247 486, 4 283 562, 4 400 548, 4 491 675, 4 593

127, 4 633 021, 4 716 250, 4 731 486, PCT publikovaná patentová prihláška WO 80/01690 (zverejnená v auguste 1980) a podobné ďalšie publikácie uvádzané tu ako odkazové materiály. Predpokladá sa ako samozrejmé, že je možné taktiež použiť v prípade potreby aj zmes rozdielnych katalyzátorov a organofosfínových ligandov. Okrem toho je nutné poznamenať, že vyššie uvedené citované hydroformylačné procesy sa obyčajne výhodne uskutočňujú za prítomnosti voľných terciálnych organofosfínových ligandov, to znamená ligandov, ktoré nie sú komplexne viazané na použitý komplexný ródiový katalyzátor. Aj keď je vo zvyčajnom prevedení výhodné, aby tento voľný ligand bol rovnaký ako je použitý terciálny organofosfínový ligand v uvedenom komplexnom katalyzátore na báze ródia a uvedeného terciálneho organofosfínového ligandu, toto riešenie nie je nutné. Vzhľadom k tomu, čo už bolo uvedené je zrejmé, že čo sa týka komplexného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a taktiež v prípade voľného terciálneho organofosfínového ligandu je možné podľa uvedeného vynálezu použiť ľubovoľný terciálny organofosfínový ligand bežne používaný podľa súčasného stavu techniky pre hydroformylačné účely, ktoré sú napríklad uvedené vo vyššie spomenutých odkazových materiáloch.

Ako ilustračný príklad týchto terciálnych organofosfínových ligandov, ktoré je možné použiť buď ako voľné ligandy alebo ako ligandy v ródiovom komplexnom katalyzátore, môžeme uviesť napríklad trialkylfosfíny, alkyldiarylfosfíny, dialkylarylfosfíny, dicykloalkylarylfosfíny, cykloalkyldiarylfosfíny, triaralkylfosfíny, tricykloalkylfosfíny a triarylfosfíny, ďalej alkyl alebo arylbisfosfíny a bisfosfínmonoxidy a taktiež aj iónové triorganofosfíny, obsahujúce prinajmenšom jednu iónovú časť, vybranú zo skupiny zahrňujúcej soli sulfónovej kyseliny, karboxylovej kyseliny, fosfónovej kyseliny a kvartérne amónne zlúčeniny a podobné ďalšie látky. Ľubovoľné z uvedených uhlovodíkových zvyškov v týchto terciálnych neiónových a iónových organofosfínových ligandoch môže byť samozrejme v prípade potreby substituovaný ľubovoľným vhodným substituentom, ktorý neovplyvňuje nepriaznivým spôsobom požadovaný výsledok daného hydroformylačného procesu podľa

vynálezu. Ako ilustračný príklad substituentov, ktoré môžu byť pripojené a uhlovodíkové zvyšky, samozrejme okrem zodpovedajúcich uhlovodíkových zvyškov, ako sú napríklad alkylové, arylové, aralkylové, alkarylové a cyklohexylové substituenty, je možno napríklad uviesť:

silylové skupiny, ako napríklad $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$,

aminové skupiny, ako napríklad $-\text{N}(\text{R}^9)_2$,

acylové skupiny, ako napríklad $-\text{C}(\text{O})\text{R}^9$,

acyloxyskupiny, ako napríklad $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$,

amidové skupiny, ako napríklad $-\text{CON}(\text{R}^9)_2$ a $-\text{N}(\text{R}^9)\text{COR}^9$,

bsulfonylové skupiny, ako napríklad $-\text{SO}_2\text{R}^9$,

alkoxyskupiny, ako napríklad $-\text{OR}^9$,

tionylové skupiny, ako napríklad $-\text{SR}^9$,

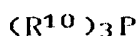
fosfonylové skupiny, ako napríklad $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^9)_2$, a taktiež

halogény, nitroskupinu, kyanovú skupinu, trifluormetylovú skupinu a podobné ďalšie skupiny,

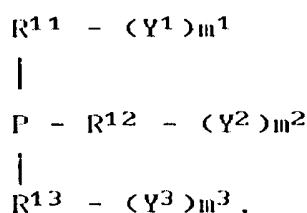
pričom v uvedených skupinách jednotlivo znamená R^9 rovnaký alebo odlišný jednoväzbový uhlovodíkový zvyšok, obsahujúci 1 až 18 atómov uhlíka (ako je napríklad alkylová skupina, aralkylová skupina, alkarylová skupina a cyklohexylová skupina), s tou podmienkou, že v prípade aminových substituentov, ako napríklad $-\text{N}(\text{R}^9)_2$, môžu substituenty R^9 spoločne rovnako predstavovať dvojväzbovú mostikovú skupinu, ktorá tvorí s atómom dusíka heterocyklický zvyšok a v prípade amidových substituentov, ako napríklad $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^9)_2$ a $-\text{N}(\text{R}^9)\text{COR}^9$, môže každý zo substituentov R^9 pripojených na dusík taktiež znamenať vodík. Taktiež sa predpokladá ako samozrejmé, že všetky z uvedených substituovaných alebo nesubstituovaných uhlovodíkových zvyškov, ktoré tvoria každý jednotlivý terciálny organofosfínový ligand, môžu byť rovnaké alebo odlišné.

Tieto terciálne organofosfíny a zodpovedajúce komplexné katalyzátory na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu alebo spôsoby ich prípravy sú zo súčasného stavu techniky dostatočne známe, čo je možné dokumentovať napríklad vyššie uvedenými odkazmi. Vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu sú uvedenými terciálnymi organofosfínovými ligandami neiónové a iónové fosfíny, ako sú napríklad neiónové triorganofosfíny

všeobecného vzorca:



v ktorom každý zo substituentov R^{10} jednotlivo znamená jednoväzbový uhlovodíkový zvyšok, obsahujúci 1 až 18 atómov uhlíka, ktorý je zvolený zo skupiny zahrňujúcej alkylové skupiny, aralkylové skupiny, alkarylové skupiny, cykloalkylové skupiny a arylové skupiny, pričom tieto látky sú uvádzané napríklad v patentoch USA č. 3 527 809 a 4 283 562 a v podobných ďalších publikáciach; a iónové triorganofosfíny všeobecného vzorca:



v ktorých znamená:

R^{11} , R^{12} , R^{13} a každý nezávisle jedno.... uhlovodíkový zvyšok, obsahujúci 1 až 18 atómov uhlíka, ktorý je vybraný zo skupiny zahrňujúcej alkylové skupiny, arylové skupiny, alkarylové skupiny, aralkylové skupiny a cykloalkylové skupiny,

Y^1 , Y^2 , Y^3 každý jednotlivo predstavuje iónovú skupinu celkovo neutrálneho náboja, ktorá je vybraná zo skupiny zahrňujúcej $-SO_3M$, $-PO_3M$ a $-COOM$, v ktorej M znamená anorganickú skupinu (ako je napríklad alkalický kov alebo kov zo skupiny alkalických zemín) alebo organickú skupinu (ako je napríklad kvartérna amónna skupina) a skupina $-N(R^{13})_3, Y^4$, v ktorej každý zo substituentov R^{13} predstavuje vodík alebo jednoväzbový zvyšok, obsahujúci 1 až 18 atómov uhlíka, vybraný zo skupiny, zahrňujúcej alkylové skupiny, arylové skupiny, alkarylové skupiny, aralkylové skupiny a cykloalkylové skupiny a Y^4 predstavuje anorganický alebo organický anión; a m^1 , m^2 a m^3 znamenajú čísla v rozsahu od 0 do 3, pričom prinajmenšom jeden zo symbolov m^1 , m^2 alebo m^3 má hodnotu prinajmenšom jedna, ktoré sú uvádzané v patentoch USA č. 4 633 021, 4 716 250 a 4 731 486 a v podobných ďalších publikáciach, najmä je treba citovať patent USA č. 4 731 486.

Podľa uvedeného vynálezu je možno do skupiny terciálnych organofosfínov a trifenylofosfínov zaradiť nasledujúce látky:

propyldifenylfosfín, t-butyldifenylfosfín n-butyldifenylfosfín, n-hexyldifenylfosfín, cyklohexyldifenylfosfín, dicyklohexylfenylfosfín, tricyklohexylfosfín a tribenzylfosfín, taktiež aj alkalické soli a soli alkalických zemín od sulfonovaných trifenylfosfínov, ako je napríklad (tri-m-sulfofenyl)fosfín a (m-sulfofenyl)-difenylfosfín a podobné ďalšie látky. Medzi najvýhodnejšie ligandy podľa uvedeného vynálezu patrí trifenylfosfín (TPP) a sodná soľ 3-(difenylfosfín)benzensulfónovej kyseliny (TPPMS-Na) pričom medzi najvýhodnejšie katalyzátory podľa vynálezu patria komplexy ródia a TPP a ródia a TPPMS-Na.

Ako už bolo vo vyššie uvedených citáciach, týkajúcich sa hydroformylácií uvedené, všeobecne sa predpokladá, že ródiové komplexné katalyzátory pozostávajú v podstate z ródia, komplexne spojeného s oxidom uhoľnatým a terciálnym organofosfínovým ligandom (ktorý obyčajne zodpovedá voľnému terciálnemu organofosfínovému ligandu, pričom tento ligand je taktiež bežne prítomný v reakčnom médiu). Týmto vyššie uvedeným termínom "pozostáva v podstate" nie je mienené to, že by bola vylúčená možnosť prítomnosti ďalších ligandov alebo aniónov, ktoré sú komplexne spojené s ródiom, ako je napríklad vodík, ktorý taktiež predstavuje ligand okrem uvedeného oxidu uhoľnatého a terciálneho organofosfínu, pričom tento vodík pochádza z plynného vodíku, ktorý je prítomný pri uskutočnení hydroformylačnej reakcie, ak nie je taktiež prítomný už v katalytickom prekurezore, ale skôr sa týmto termínom myslí to, že možnosť prítomnosti ďalších ligandov je v tomto termíne zahrnutá. Tieto hydroformylačné katalyzátory môžu byť vytvorené in situ počas uskutočnenia hydroformylačnej reakcie alebo môžu byť vopred pripravené za pomoci metód bežne známych zo súčasného stavu techniky. V tejto súvislosti je možné napríklad uviesť, že vopred pripravené ródium-hydridokarbonyl-tris(terciálne organofosfíny) je možné zaviesť do reakčného média hydroformylačnú reakciu. V alternatívnom prevedení je možné do reakčného média hydroformylačnej reakcie zavádzať ródiové katalytické prekurezory, ako sú napríklad ródiumkarbonyl-terc.-organofosfínacetylacetonáty, Rh_2O_3 .

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ alebo napríklad ródiumdikarbonylacetylacetonát a podobné iné látky. V každom prípade je aktívny hydroformylačný katalyzátor na báze ródiového komplexu prítomný v hydroformylačnom reakčnom médiu za podmienok hydroformylácie.

Treba ale poznamenať, že úspešné uskutočnenie postupu podľa uvedeného vynálezu v praktických podmienkach nezávisí a nie je ináč určované akýmkoľvek vysvetlením presnej štruktúry alebo povahy aktívneho ródiového komplexného katalyzátora ani presnou štruktúrou alebo povahou čiastočne deaktivovaného ródiového hydroformylačného katalyzátora, vytvoreného počas hydroformylačného procesu. Z hľadiska dostatočného vysvetlenia a porozumenia podstaty uvedeného vynálezu úplne postačí jednoduché konštatovanie, že uvedeným čiastočne deaktivovaným komplexným hydroformylačným katalyzátorom na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý je prítomný v kvapalnom médiu, predstavujúcim východzí materiál tohto procesu, môže byť ľubovoľná komplexná, čiastočne deaktivovaná katalytická zmes, vznikajúca pri použití zodpovedajúceho komplexného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu v hydroformylačnom reakčnom médiu pri uskutočnení hydroformylačného procesu, odkiaľ pochádza dané organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál pre postup podľa uvedeného vynálezu.

Množstvo čiastočne deaktivovaného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktorý je prítomný v organickom kvapalnom médiu, predstavujúcim východzí materiál postupu podľa vynálezu sa môže pohybovať v rozsahu od asi 1 diel na milión dielov (ppm) do asi 5000 dielov na milión dielov (ppm), alebo je možné použiť množstvo ešte vyššieho, vo vzťahu ku kovovému ródiu. Všeobecne je možné uviesť, že množstvo tohto čiastočne deaktivovaného ródiového komplexného katalyzátora, ktoré je prítomné v organickom kvapalnom médiu, predstavujúcim východzí materiál postupu podľa vynálezu, vo výhodnom prevedení zodpovedá množstvu komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktoré bolo použité

v hydroformylačnom médiu pri uskutočnení hydroformylačného postupu, odkiaľ pochádza toto organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál tohto postupu podľa vynálezu, pričom toto množstvo sa obyčajne vyjadruje ako množstvo prítomného ródia, mienené ako kovové ródium. Pri uskutočňovaní výhodných hydroformylačných procesov, ktoré prebiehajú pri nízkom tlaku, neprevyšuje koncentrácie ródia v hydroformylačnom médiu 500 ppm, vyjadrené ako kovové ródium, pričom pri ešte výhodnejších prevedeniach sa táto koncentrácia pohybuje v rozsahu od asi 50 do asi 300 ppm, vo vzťahu na kovové ródium. Je ale samozrejmé, že v organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál v postupe podľa vynálezu môžu byť prítomné aj vyššie koncentrácie tohto ródia v porovnaní s množstvom ródia, ktoré je prítomné v hydroformylačnom reakčnom médiu, čo je možno dosiahnuť napríklad jednoduchým zkoncentrovaním hydroformylačného média, obsahujúceho ródiový katalyzátor ešte pre použitím tohto hydroformylačného média ako organického kvapalného média predstavujúceho východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu. Proces tohto zkoncentrovávania môže napríklad predstavovať v najjednoduchšom prevedení iba odstránenie aldehydického produktu z tohto hydroformylačného média až sa môže jednať o prípravu veľmi viskózných koncentrátov, obsahujúcich ródium, ako je tomu napríklad v postupe podľa patentu USA č.4 297 239. Pre väčšinu uskutočňovaných hydroformylačných procesov stačí, ako sa použijú koncentrácie ródia v rozsahu od asi 5 ppm do asi 10 000 ppm, pričom podľa výhodného prevedenia postupu podľa uvedeného vynálezu sa táto koncentrácia pohybuje v rozsahu od asi 10 ppm do asi 1000 ppm ródia, vyjadrené ako kovové ródium a tieto zodpovedajúce množstvá sú vo výhodnom prevedení prítomné v organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu.

Ako už bolo vyššie uvedené, terciálne organofosfínové ligandy sú, definované v hore uvedenom texte, podľa vynálezu použité jednak ako ligandy komplexného katalyzátora na báze ródia a tohto organofosfínového ligandu a jednak ako voľné terciálne fosfínové ligandy, ktoré sú taktiež prítomné v kvapalnom médiu, predstavujúcom východzí materiál podľa uvedeného vynálezu. Za

danej situácie lieto ródium-fosfínové komplexné zlúčeniny a voľné fosfínové ligandy samozrejme zodpovedajú ródium-fosfínovým komplexom a voľným fosfínovým ligandom, použitým pri uskutočňovaní hydroformylačného postupu, z ktorého môže pochádzať uvedené organické kvapalné médium. V tejto súvislosti je nutné poznamenať, že aj keď je v bežnom prevedení terciálny organofosfínový ligand v komplexnom katalyzátore ródia rovnaký ako voľný terciálny organofosfínový ligand, ktorý je prítomný v reakčnom médiu daného hydroformylačného postupu, predpokladá sa ako samozrejmé, že je možné v prípade potreby použiť pre každý jednotlivý účel rôzne terciálne organofosfínové ligandy a taktiež aj zmesi dvoch alebo viac rôznych terciálnych organofosfínových ligandov. Rovnako ako to bolo v prípade množstva použitého ródiového komplexného katalyzátora aj v tomto prípade je možné uviesť, že v obvyklom prevedení množstvo voľného terciálneho organofosforového ligandu, ktorý je prítomný v danom organickom kvapalnom médiu ako východnom materiále postupu podľa vynálezu, zodpovedá množstvo voľného ligandu obsiahnutému v hydroformylačnom postupe, z ktorého pochádza toto uvedené organické kvapalné médium. Napríklad je možné uviesť, že vzhľadom na to, že hydroformylačný postup je možné uskutočňovať s ľubovoľným prebytkovým množstvom požadovaného voľného terciálneho organofosfínového ligandu, to znamená napríklad s množstvom zodpovedajúcim prinajmenšom jednému mólu voľného terciálneho organofosfínového ligandu na mol ródia, ktoré je prítomné v reakčnom médiu, môže aj v danom organickom kvapalnom médiu ako východnom materiále postupu podľa vynálezu množstvo voľného terciálneho organofosfínového ligandu predstavovať ľubovoľné zodpovedajúce prebytkové množstvo, to znamená napríklad prinajmenšom jeden mol voľného terciálneho organofosfínového ligandu na mol kovového ródia, ktoré je prítomné v organickom kvapalnom médiu ako východnom materiále tohto postupu.

Všeobecne je možné uviesť, že množstvo voľného terciálneho organofosfínového ligandu sa pohybuje v rozsahu od asi 2 do asi 300 mólov na mol kovového ródia, ktoré je prítomné v reakčnom médiu, pričom vo výhodnom prevedení sa toto množstvo pohybuje v rozsahu od asi 5 do asi 200 mólov uvedeného terciálneho

organofosfínového ligandu na mól kovového ródia. Toto množstvo je vhodné pre väčšinu hydroformylačných postupov. Vzhľadom k vyššie uvedenému môže byť v organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál postupu podľa vynálezu prítomné zodpovedajúce uvedené množstvo voľného terciálneho organofosfínového ligandu.

Uvedené organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu môže taktiež obsahovať organické rozpúšťadlo, ktoré obyčajne zodpovedá organickému rozpúšťadlu, použitému k rozpusteniu komplexného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a voľného terciálneho organofosfínového ligandu, ktoré sú prítomné v reakčnom médiu hydroformylačného postupu, z ktorého pochádza toto organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu. V tomto smere je možné použiť ľubovoľné vhodné rozpúšťadlo, ktoré neovplyvňuje nepriaznivým spôsobom postup podľa vynálezu. Tieto rozpúšťadlá sú zo súčasného stavu techniky bežne známe, pričom do skupiny týchto rozpúšťadiel je možné zaradiť ako polárne tak nepolárne organické rozpúšťadlá. Ako ilustračný príklad vhodných organických rozpúšťadiel je možné uviesť rozpúšťadlá, ktoré sú uvedené napríklad v patentoch USA č. 3 527 809, 4 148 830 a 4 731 486. V prípade potreby je možné samozrejme použiť aj zmes jedného alebo viac rôznych rozpúšťadiel. Okrem tohto je nutné uviesť, že ak sa uvažuje o forme, v ktorej sa používajú neiónové terciálne organofosfínové ligandy, rozpustné v organických rozpúšťadlách, potom je výhodné použiť ako rozpúšťadlá aldehydických zlúčenín, zodpovedajúcich aldehydickým produktom, vznikajúcim pri uskutočnení hydroformylačného postupu alebo aldehydickej kondenzácie vedľajšie produkty s vysokou teplotou varu, ktoré sú uvádzané napríklad v patentoch USA č. 4 148 830 a 4 247 486. V prípade formy, pri ktorej sa používajú iónové terciálne organofosfínové ligandy, kedy tieto ligandy obyčajne obsahujú iba jednu iónovú časť, potom sa v tomto prípade vo výhodnej forme podľa uvedeného vynálezu používajú polárne organické rozpúšťadlá, vybrané zo skupiny zahrňujúcej alkylénoxidové oligoméry, ktorých priemerná molekulová hmotnosť je prinajmenšom 150, organické neiónové povrchovo aktívne činidlá na báze monoolov, ktorých priemerná

molekulová hmotnosť je prinajmenšom 300 a polárne organické zlúčeniny, ktorých molekulová hmotnosť je menšia ako 150 a hodnota Hildebrandovej rozpustnosti je prinajmenšom 10 a rovnako tak aj zmesi týchto látok, ktoré sú napríklad uvádzané v patente USA č. 4 731 486. Výhodnými polárnymi organickými rozpúšťadlami pre iónové terciálne fosfínové ligandy a komplexné katalyzátory na báze ródia a iónového terciálneho fosfínového ligandu, ktoré sú rozpustné v organickom rozpúšťadle, sú amidy, sulfoxidy a sulfóny a taktiež zmesi týchto látok, pričom ešte výhodnejšie polárne organické rozpúšťadlá sú amidy, napríklad N-metylpyrolidón. Množstvo uvedeného organického rozpúšťadla, ktoré je prítomné v organickom kvapalnom médiu, ktoré predstavuje východzí materiál postupu podľa vynálezu, musí byť iba také, aby toto množstvo postačovalo na rozpustenie čiastočne deaktivovaného komplexného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu a voľného ligandu, ktorý je prítomný v uvedenom organickom kvapalnom médiu. Všeobecne je možné uviesť, že množstvo tohto organického rozpúšťadla zodpovedá množstvu organického rozpúšťadla, ktoré je obsiahnuté v reakčnom médiu alebo v recyklovanom médiu, obsahujúcom katalyzátor v danom hydroformylačnom postupe, z ktorého pochádza toto organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál podľa vynálezu.

Všeobecne je teda možné uviesť, že množstvo organického rozpúšťadla, ktoré je prítomné v organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál postupu podľa vynálezu, sa môže pohybovať v rozsahu od asi 5% hmotnostných do asi 95% hmotnostných, vzťahujúce sa na celkovú hmotnosť organického kvapalného média ako východzieho materiálu tohto postupu. Vhodné polárne organické rozpúšťadlo alebo rozpúšťadlá pre iónové terciálne organofosfíny a komplexné katalyzátory na báze ródia a iónového terciálneho organofosfínového ligandu, ktoré sú rozpustné v organickom rozpúšťadle, je vo výhodnej forme podľa vynálezu prítomné v hydroformylačnom reakčnom médiu v množstve maximálne 60% hmotnostných, vzťahujúco sa na hmotnosť tohto média.

Nakoniec je nutné ešte poznamenať, že ako už bolo uvedené vyššie, obsahuje organické kvapalné médium, predstavujúce

východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu, vo výhodnom prevedení taktiež prinajmenšom určitý podiel aldehydického produktu, ktorý zodpovedá aldehydickému produktu, získanému pri uskutočnení daného hydroformylačného postupu, z ktorého pochádza toto organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál postupu podľa vynálezu. Tieto aldehydy môžu obsahovať 3 až 31 atómov uhlíka, pričom do skupiny týchto látok patria taktiež zodpovedajúce hydroformylačné aldehydické produkty, získané po hydroformylácii olefinických zlúčenín, obsahujúcich 2 až 30 atómov uhlíka. Tieto olefinické zlúčeniny môžu obsahovať koncovú nenasýtenú skupinu alebo nenasýtenú skupinu vo vnútri reťazca a taktiež sa môže jednať o látky s priamym reťazcom s rozvetveným reťazcom alebo o cyklické štruktúry, pričom je možno tiež použiť pre daný účel aj zmes olefínov, ako je napríklad zmes získaná oligomeráciou propanu, butanu, izobutanu, atď. (ako je napríklad tzv. dimérny, trimérny alebo tetramérny propylén, ko-dibutylén a podobné látky, uvedené napríklad v patentoch USA č. 4 518 809 a 4 528 403). Okrem toho môžu tieto olefinické zlúčeniny ďalej obsahovať jednu alebo viac ethylenicky nenasýtených skupín a samozrejme je ich možné taktiež použiť v prípade potreby aj zmesí dvoch alebo viac rôznych olefinických zlúčenín ako východzieho materiálu pre hydroformylačný postup. Ďalej je treba uviesť, že tieto olefinické zlúčeniny a zodpovedajúce aldehydické produkty, odvodené od týchto zlúčenín, môžu obsahovať tiež jednu alebo viac skupín alebo substituentov, ktoré neovplyvňujú nepriaznivým spôsobom priebeh hydroformylačného postupu alebo postup podľa uvedeného vynálezu, pričom v tomto smere sú možné odkazy na patenty USA č. 3 527 809, 4 731 486 a podobne.

Ako ilustračný príklad týchto olefinických nenasýtených zlúčenín je možné uviesť alfa-olefíny, vnútorné olefíny (to znamená olefíny s nenasýtenou väzbou v prostriedku reťazca), alkylalkenoáty, alkenylalkanoáty, alkenylalkyethery, alenoly a podobné ďalšie látky, ako sú napríklad etylén, propylén, 1-butén, 1-hexén, 1-oktén, 1-nonén, 1-decén, 1-undecén, 1-tridecén, 1-tetradecén, 1-pentadecén, 1-hexadecén, 1-heptadecén, 1-oktadecén, 1-nonadecén, 1-ikezén, 2-butén, 2-metylpropén (izobutylén), 2-pentén, 2-hexén, 2-heptén,

propylénové diméry, propylénové triméry, propylénové tetraméry, 2-etylhexén, 2-oktén, styrén, 3-fenyl-1-propén, 1,4-hexadién, 1,7-oktadién, 3-cyklohexyl-1-butén, allylbutyrát, metylmetakrylát, vinyletyléter, vinylmetylether, allyletyléter, n-propyl-7-oktanoát, 3-butenitril, 5-hexanamid, 4-metylstyrén, 4-izopropylstyrén, 4-terc.butylstyrén, alfa-metylstyrén, 4-terc.butyl-alfa-metylstyrén, 1,3-diizopropenylbenzén, eugenol, izoeugenol, safrol, izosafrol, anetol, 4-allylanizol, indén, limonén, beta-pinén, dicyklopentadién, cyklooktadién, kamfén, linalool a podobné ďalšie látky.

Vzhľadom k vyššie uvedenému je možné ako ilustračný príklad aldehydických produktov uviesť napríklad propiónaldehyd, n-butyraldehyd, izobutyraldehyd, n-valeraldehyd, 2-metyl-1-butyraldehyd, hexanal, 2-metylvaleraldehyd, heptanal, 2-metyl-1-hexanal, oktanal, 2-metyl-1-heptanal, nonanal, 2-metyl-1-oktanal, 2-ethyl-1-heptanal, 3-propyl-1-hexanal, dekanal, 2-metyl-1-nonanal, undekanal, 2-metyl-1-dekanal, dodekanal, 2-metyl-1-undekanal, tridekanal, 2-metyl-1-tridekanal, 2-ethyl-1-dodekanal, 3-propyl-1-undekanal, pentadekanal, 2-metyl-1-tetradekanal, hexadekanal, 2-metyl-1-pentadekanal, heptadekanal, 2-metyl-1-hexadekanal, oktadekanal, 2-metyl-1-heptadekanal, dekanal, 2-metyl-1-oktadekanal, 2-ethyl-1-heptadekanal, 3-propyl-1-hexadekanal, okosanal, 2-metyl-1-nonadekanal, henikosanal, 2-metyl-1-ikosanal, trikosanal, 2-metyl-1-dokosanal, tetrakosanal, 2-metyl-1-trikosanal, pentakosanal, 2-metyl-1-tetrakosanal, 2-ethyl-1-trikosanal, 3-propyl-1-dokosanal, heptakosanal, 2-metyl-1-oktakosanal, nonakosanal, 2-metyl-1-oktakosanal, hentriakontanal, 2-metyl-1-trikontanal, a podobné ďalšie látky.

Predpokladá sa ako samozrejmé, že aldehydický produkt, pochádzajúci od alfa-olefínu bude vo zvyčajnej forme predstavovať zmes normálneho aldehydu s priamym reťazcom a izomerného aldehydu s rozvetveným reťazcom, ktorá sa získa po uskutočnení hydroformylácie uvedeného olefínu. Okrem toho je nutné poznamenať, že v organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál postupu podľa vynálezu, môžu byť obsiahnuté

zmesi úplne odlišných aldehydických produktov, ako je napríklad v prípade organických kvapalných médií, pochádzajúcich z postupu, pri ktorom boli hydroformylované zmesi úplne odlišných olefinických zlúčenín, ako napríklad zmesi alfa-olefínov a vnútorných olefínov alebo zmesi dvoch odlišných alfa-olefínov. Vo výhodnej forme podľa uvedeného vynálezu sú uvedenými aldehydickými produktami, ktoré sú prítomné v hydroformylacnej zmesi získanej po hydroformylácii použité ako východzí materiál v postupe podľa vynálezu, látky odvodené od alfa-olefínov, vnútorných olefínov a od zmesí týchto alfa-olefínov a vnútorných olefínov.

Podľa ešte výhodnejšej formy sú uvedenými východzími olefinickými materiálmi alfa-olefíny, obsahujúce 2 až 20 atómov uhlíka a ešte výhodnejšie alfa-olefíny obsahujúce 3 až 14 atómov uhlíka. Predpokladá sa, že bežne na priemyslovom trhu dostupné alfa-olefíny obsahujúce 4 alebo viac atómov uhlíka môžu samozrejme obsahovať malé množstvá vnútorných olefínov alebo im zodpovedajúcich nasýtených uhlovodíkov, takže tieto bežné na trhu dostupné olefíny nie je nutné čistiť od uvedených látok pred uskutočnením hydroformylačného postupu.

Množstvo aldehydického produktu, ktorý je prítomný v organickom kvapalnom médiu, použitom ako východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu, môže sa pohybovať v rozsahu od 0 do asi 90% hmotnostných, vzťahujúcich sa na hmotnosť organického kvapalného média, alebo je možné použiť aj vyššie množstvá. Všeobecne je možné uviesť, že toto množstvo bude závisieť od konkrétnych reakčných podmienok a od účinnosti hydroformylačného postupu, z ktorého pochádza toto organické kvapalné médium, predstavujúce východzí materiál postupu podľa vynálezu. Vo výhodnej forme je týmto hydroformylačným postupom taký proces, ktorý je schopný vyprodukovať hydroformylačné reakčné médium, obsahujúce asi 10 až asi 80% hmotnostných aldehydického produktu. Vo výhodnej forme podľa uvedeného vynálezu sa toto množstvo aldehydického produktu, ktorý je prítomný v organickom kvapalnom médiu, použitom ako východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu, pohybuje v rozsahu od 0 do asi 80 percent hmotnostných a podľa ešte výhodnejšej formy

sa toto množstvo pohybuje v rozsahu od asi 30% hmotnostných do asi 70% hmotnostných, vo vzťahu na hmotnosti organického kvapalného média. Okrem toho je nutné poznamenať, že v prípade ak stupeň (2) postupu podľa uvedeného vynálezu zahrňuje fázové oddelenie organickej kvapalnej fázy od vodnej kvapalnej fázy, potom vo výhodnej forme podľa vynálezu toto organické kvapalné médium ako východzí materiál obsahuje prinajmenšom asi 30% hmotnostných a najvýhodnejšie asi 45% hmotnostných aldehydu za účelom ľahšieho fázového rozdelenia a zabránenia tvorby emulzie.

Taktiež je výhodné podľa uvedeného vynálezu, ak organické kvapalné médium ako východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu zodpovedá celému podielu alebo časti reakčného média, ako bolo vyššie uvedené, alebo zodpovedá celému podielu alebo časti organického kvapalného recyklového média obsahujúceho katalyzátor, ktoré je odvádzané z hydroformylačného procesu (to znamená organický kvapalný zvyšok obsahujúci katalyzátor, ktorý sa získa po odstránení požadovaného podielu aldehydického produktu z produkovaného hydroformylačného reakčného média mimo hydroformylačný reaktor alebo hydroformylačnú zónu) a ktoré sa recykluje do reaktora za účelom vytvorenia kontinuálneho hydroformylačného procesu s recyklom katalyzátora.

Rovnako sa predpokladá ako samozrejmé, že organické kvapalné médium predstavujúce východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu môže tiež obsahovať malé množstvo ďalších zložiek zodpovedajúcich látkam, ktoré boli buď zámerne použité v danom hydroformylačnom postupe, z ktorého pochádza uvedené organické kvapalné médium predstavujúce východzí materiál postupu podľa vynálezu, alebo ktoré vznikli in situ počas uskutočnenia hydroformylačného postupu. Napríklad je možné uviesť, že ak bol ako východzí materiál hydroformylovaný olefín, potom organické kvapalné médium ako východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu samozrejme môže obsahovať určitý podiel nezreagovaného olefinického východzieho materiálu. Množstvo tohto nezreagovaného olefínu, ktorý je prítomný v ktoromkoľvek uvedenom organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál postupu podľa vynálezu, bude všeobecne závisieť na účinnosti hydroformylačného postupu. Všeobecne je možné uviesť, že množstvo nezreagovaného

olefínu sa môže pohybovať v rozsahu od asi 0 do asi 20 hmotnostných % v závislosti od hmotnosti organického kvapalného média.

Podobne je možné uviesť, že počas vykonávania hydroformylacného postupu sa môže in situ vytvoriť malé množstvo rôznych typov vedľajších produktov, ktoré sú potom zodpovedajúcim spôsobom obsiahnuté v organickom kvapalnom médiu, predstavujúcom východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu, ako sú napríklad typy vedľajších produktov, vytvorených in situ a odvodených od olefinických východzích látok, ako je napríklad nezreagovaný izomerizovaný olefín, hydrogenovaný olefín (ako sú napríklad zodpovedajúce nasýtené uhlovodíky alebo parafinické vedľajšie produkty), ďalej typy vedľajších produktov, vytvorených in situ a odvodených od aldehydických produktov, ako sú napríklad aldehydické kondenzačné vedľajšie produkty s vysokou teplotou varu (napr. uvádzané v patentoch USA č. 4 148 830 a 4 427 486, uvádzané vyššie) a prípadne aj určitý typ in situ vytvorených alkylsubstituovaných fosforových ligandov ako vedľajších produktov reakcie. Okrem toho môže byť prítomné v organickom kvapalnom médiu, predstavujúcom východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu aj malé množstvo ďalších riedidiel typu korozpúšťadiel alebo aditívnych látok, ak boli tieto látky použité pri uskutočnení hydroformylačného postupu. Z vyššie uvedeného je zrejmé, že pre účely uvedeného vynálezu postačí vysvetlenie, že ktorákoľvek zlúčenina, ktorá je prítomná pri uskutočnení hydroformylačného postupu v hydroformylačnom reakčnom médiu, z ktorého pochádza organické kvapalné médium predstavujúce východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu, môže byť taktiež prítomná zodpovedajúcim spôsobom aj v uvedenom organickom kvapalnom médiu ako východzom materiálom pre postup podľa uvedeného vynálezu.

Podobným spôsobom je možné taktiež uviesť, že reakčné podmienky, použité k vykonaniu hydroformylacného postupu môžu byť rovnaké ako až doposiaľ používané reakčné podmienky u bežných hydroformylačných postupov podľa súčasného stavu techniky, pričom do týchto podmienok je možné zahrnúť reakčnú teplotu, pohybujúcu sa v rozsahu od asi 45°C do asi 200°C a reakčný tlak pohybujúci

sa v rozsahu od asi 6,895 kPa do 68,95 MPa.

Celkový tlak plynu zahrňujúci tlak vodíka, oxidu uhoľnatého a olefinické nenasýtené východzie látky, sa pri vykonávaní týchto hydroformylacných postupov môže pohybovať v rozsahu od asi 6,895 kPa do asi 68,95 MPa, pričom vo výhodnom prevedení sa tento postup vykonáva pri celkovom tlaku plynu, zahrňujúcom tlak vodíka, oxidu uhoľnatého a olefinické nenasýtené východzie látky menšom než asi 10,342 MPa a ešte výhodnejšie je tento celkový tlak plynu menší než asi 3447,5 kPa. Parciálny tlak jednotlivých reakčných zložiek nie je nijak zvlášť dôležitý, pričom tento tlak závisí prevažne od množstva a povahy použitých reakčných zložiek a požadovanom výsledku procesu, ktorý treba dosiahnuť. Napríklad je možné uviesť, že pri vykonávaní hydroformylačných postupov sa parciálny tlak oxidu uhoľnatého vo výhodnom prevedení pohybuje v rozsahu od asi 6,895 kPa do asi 827,4 kPa a podľa ešte výhodnejšieho prevedenia sa tento tlak pohybuje v rozsahu od asi 20,68 kPa do asi 620,55 kPa zatiaľčo parciálny tlak vodíka sa vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu pohybuje v rozsahu od asi 68,95 kPa do asi 1379 kPa, pričom podľa ešte výhodnejšieho prevedenia sa tento tlak pohybuje v rozsahu od asi 137,9 kPa do asi 1103,2 kPa. Všeobecne je možné uviesť, že molárny pomer plynného vodíka a oxidu uhoľnatého $H_2 : CO$ sa môže pohybovať v rozsahu od asi 1 : 10 do 100 : 1, alebo je možné použiť aj vyšší molárny pomer, pričom vo výhodnom prevedení sa používa molárny pomer vodíka k oxidu uhoľnatému v rozsahu od asi 1:1 do asi 10:1. Okrem toho je nutné uviesť, že je výhodné použiť hydroformylačné reakčné teploty pohybujúce sa v rozsahu od asi 60°C do asi 140°C. Ďalej je dôležité poznamenať, že je najmä vhodné aplikovať postup podľa uvedeného vynálezu na zlepšenie kontinuálneho hydroformylačného postupu.

Ďalej je treba poznamenať, že aj keď je postup podľa uvedeného vynálezu vo výhodnom prevedení zameraný na spracovanie organického kvapalného média, ktoré bolo priamo odvedené z hydroformylačného postupu, je v rozsahu uvedeného vynálezu taktiež aj postup, kedy sa ako uvedené organické kvapalné médium predstavujúce východzí materiál postupu podľa vynálezu používa ľubovoľné organické kvapalné médium od uvedeného takto získaného

pôvodného organického kvapalného média, s tou podmienkou, že toto organické kvapalné médiuzm, odvodené od pôvodného organického kvapalného média rovnako obsahuje prinajmenšom určitý podiel každej z uvedených troch hlavných zložiek, definovaných vo vyššie uvedenom popise, to znamená katalyzátore, ktorým je čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, voľného terciárneho organofosfínového ligandu a organického rozpúšťadla, uvedeného komplexného katalyzátora a uvedeného voľného ligandu a vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu rovnako aj prinajmenšom určitý podiel uvedeného aldehydického produktu.

Ako už bolo uvedené vyššie, stupeň (1) podľa uvedeného vynálezu zahrňuje spracovávanie rozpusteného čiastočne deaktivovaného komplexného katalyzátora, ktorý je obsiahnutý v uvedenom organickom kvapalnom médiu ako východnom materiáli postupu podľa vynálezu, propargylalkoholom a karboxylovou kyselinou všeobecného vzorca:



v ktorom znamená:

R - atóm vodíka alebo alkylový alebo arylový zvyšok, ako je napríklad zvyšok obsahujúci 1 až 4 atómy uhlíka, alebo fenylový zvyšok.

Ako ilustračný príklad týchto karboxylových kyselín je možné uviesť kyselinu mravčiu, kyselinu octovú, kyselinu propiónovú, kyselinu n-maslovú, kyselinu izomaslovú a kyselinu benzoovú. Predpokladá sa ako samozrejmé, že v prírode potreby môžu byť tieto karboxylové kyseliny substituované jedným alebo viacerými substituentami, ktoré neovplyvňujú nepriaznivým spôsobom cieľ uvedeného vynálezu, pričom ako príklad týchto substituentov je možné uviesť kyanoskupinu, ako je to pri kyanooctovej kyseline. Všeobecne je síce výhodné použiť jednotlivú karboxylovú kyselinu, ale v prípade potreby je možné tiež použiť aj zmes karboxylových kyselín. Vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu predstavuje R atóm vodíka alebo alkylovú skupinu, pričom podľa najvýhodnejšieho prevedenia postupu podľa uvedeného vynálezu je používanou kyselinou kyselina octová.

V konkrétnom prevedení sa spracovanie organického kvapalného média ako východzieho materiálu postupu podľa uvedeného vynálezu [to znamená prevedenie stupňa (1)], ktoré sa vykonáva za nehydroformylačných podmienok, to znamená v podstate za neprítomnosti syntézneho plynu (oxid uhoľnatý CO +vodík H_2), môže vykonať zmiešaním uvedeného vhodne zvoleného propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny s daným organickým kvapalným médiom, ktoré predstavuje východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu za vzniku spracovaného roztoku obsahujúceho rozpustený komplexný produkt na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu. Spôsob premiešania uvedeného propargylalkoholu a kyseliny karboxylovej s uvedeným organickým kvapalným médiom, predstavujúcim východzí materiál uvedeného postupu nie je dôležitý, pričom toto premiešanie je možné previesť ľubovoľným bežným spôsobom, známym zo súčasného stavu techniky a za použitia bežného vhodného zariadenia a technických prostriedkov. Cieľom tejto fázy postupu podľa vynálezu je iba výhodným spôsobom dosiahnuť vnesenie propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny do organického kvapalného média. Na dosiahnutie tohto cieľa môže stačiť iba prídanie propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny k organickému kvapalnému médiu a mierne premiešanie tohto roztoku. V prípade potreby je možné previesť predbežné premiešanie tohto propargylalkoholu s karboxylovou kyselinou alebo je možné pridať tento propargylalkohol a karboxylovú kyselinu do organického kvapalného média súčasne alebo v ľubovoľnom zvolenom poradí. Všeobecne je možné konštatovať, že je podľa uvedeného vynálezu výhodné pridávať karboxylovú kyselinu do kvapalného média ako prvú a potom pridať propargylalkohol.

Okrem tohto je nutné uviesť, že vzhľadom na to, že je postup podľa uvedeného vynálezu zameraný na získanie prinajmenšom určitého zlepšenia hydroformylačnej aktivity u čiastočne deaktivovaného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciárneho organofosfínového komplexu, ktorý je obsiahnutý v uvedenom organickom kvapalnom médiu, určenom na spracovávanie a vzhľadom na to, že sa charakter tohto čiastočne deaktivovaného katalyzátora v uvedenom organickom kvapalnom médiu ako východzom materiále postupu podľa vynálezu môže meniť ako

pokiaľ sa týka jeho povahy, tak aj pokiaľ sa týka jeho koncentrácie, je zrejmé, že čo sa týka tohto spracovávaní podľa uvedeného vynálezu nie je možné uviesť žiadne konkrétne závadné údaje, týkajúce sa podmienok tohto spracovávaní, ako je napríklad množstvo použitého propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny, tlak, teplota a doba kontaktu tohto spracovávaní, ktoré sú charakteristické pre každú danú situáciu. Tieto podmienky sa môžu značne meniť (pričom nie sú priamo podstatne dôležité) a obvykle sa požaduje iba to, aby tie podmienky stačili na dosiahnutie požadovaného výsledku. Napríklad je možné uviesť, že v niektorých prípadoch môže byť priaznivé použitie menších množstiev propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny, zatiaľ čo za iných podmienok sa môže preukázať ako vhodnejšie použitie väčších množstiev propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny. Podobným spôsobom je možné uviesť, že aj ďalšie podmienky spracovávaní, ako je teplota, tlak a doba kontaktu, sa môžu taktiež značne meniť, pričom pri vykonávaní postupu podľa uvedeného vynálezu je možné použiť ľubovoľnú kombináciu uvedených parametrov. Napríklad možno uviesť, že pokles ktoréhokoľvek parametra je možné kompenzovať zvýšením jedného alebo oboch zvyšných parametrov, čo platí aj o korigovaní zvolených parametrov opačným spôsobom. Všeobecne je možné uviesť, že propargylalkohol a karboxylovú kyselinu je možné pridávať a premiešavať s organickým kvapalným médiom, predstavujúcim východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu pri teplotách pohybujúcich sa v rozsahu od asi 10°C do asi 180°C, pričom vo väčšine prípadov je vhodné použiť teploty pohybujúce sa od asi 20°C do asi 140°C. Všeobecne je tiež výhodné vykonať toto spracovávanie pri atmosferickom tlaku (to znamená pri tlaku okolia), pričom ale v prípade potreby je možné použiť tiež tlaky vyššie alebo nižšie. Ďalej je potrebné uviesť, že sa považuje za evidentné, že dobu kontaktu propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny s uvažovaným organickým kvapalným médiom je treba upraviť podľa konkrétneho spracovávaného komplexného katalyzátora na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu a taktiež je treba vziať do úvahy také podmienky spracovávaní, ako je napríklad teplota, tlak, atď., pričom sa táto doba kontaktu môže

pohybovať v rozsahu od niekoľko minút do niekoľko hodín. Výhodnú teplotu a dobu kontaktu je možné ľahko stanoviť experimentálnym spôsobom. Podľa uvedeného vynálezu je výhodné použitie nižších teplôt, ako napríklad teplot 90°C alebo nižších.

Toto spracovávanie organického kvapalného média predstavujúceho východzí materiál postupu podľa uvedeného vynálezu propargylalkoholom a karboxylovou kyselinou je ale nutné podľa vynálezu vykonať za nehydroformylačných podmienok, to znamená, že stupeň (1) postupu podľa vynálezu je nutné vykonať v podstate za neprítomnosti syntézneho plynu (oxid uhoľnatý CO + vodík H₂), čím sa zabráni akejkoľvek možnosti simultánne prebiehajúcej hydroformylačnej reakcie, ktorá by sa mohla uskutočniť počas vykonávania tohto stupňa (1). Vo výhodnom prevedení postupu podľa vynálezu sa tento stupeň (1) vykonáva pod atmosférou dusíka, pričom je ale možné taktiež použiť ľubovoľnú zmes dusíka a iného ďalšieho plynu (s výnimkou syntézneho plynu) s tou podmienkou, že takto použitá zmes neovplyvňuje nepriaznivým spôsobom cieľ postupu podľa vynálezu. Napríklad je možné použiť vodík.

Ako už bolo uvedené vyššie, množstvo použitého propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny v stupni (1) postupu podľa uvedeného vynálezu musí byť iba také, aby zodpovedalo minimálnemu potrebnému množstvu na dosiahnutie cieľa postupu podľa uvedeného vynálezu. Všeobecne je možno uviesť, že sa odhaduje potrebné množstvo použitého propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny v rozsahu od asi 0,1 mólu do až asi 1000 mólov, alebo je možné použiť množstvo vyššieho, na mól ródia uvažovaného ako kovové ródium, v organickom kvapalnom médiu ako východzom materiále, pričom sa ale doporučuje použiť také množstvo zodpovedajúceho prinajmenšom jednému mólu ako propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny na mól uvedeného ródia. Podľa ešte výhodnejšieho prevedenia sa doporučuje použiť zvyšok molárneho množstva ako propargylalkoholu tak aj karboxylovej kyseliny, pričom je ale nutné poznamenať, že pri použití veľmi veľkých prebytkových podielov nebolo pozorované dosiahnutie žiadnych zvláštnych výhod. Skôr môže byť použitie veľmi veľkých prebytkov škodlivé než pozitívne. Všeobecne je

možno uviesť, že pre dosiahnutie väčšiny cieľov postupu podľa uvedeného vynálezu je považované množstvo zodpovedajúce podielu jednak propargylalkoholu a jednak kyseliny karboxylovej v rozsahu od asi 0,5 mólu do 500 mólov na mól ródia, uvažovaného ako kovové ródium, v organickom kvapalnom východnom materiáli za dostačujúci, pričom vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu sa toto množstvo pohybuje v rozsahu od asi 1 mólu do asi 300 mólov ako propargylalkoholu tak karboxylovej kyseliny na mól ródia, uvažovaného ako kovové ródium. Súčasne s tým je možné všeobecne uviesť, že použitý molárny pomer propargylalkoholu ku karboxylovej kyseline sa pohybuje v rozsahu od asi 4:1 do asi 1:4. Mierny prebytok karboxylovej kyseliny vzhľadom k propargylalkoholu môže byť v niektorých prípadoch výhodný, pričom ale veľmi dobré výsledky sa dosiahnu pri použití molárneho pomeru propargylalkoholu ku karboxylovej kyseline asi 1:1.

V každom prípade stačí pre účely uvedeného vynálezu konštatovanie, že propargylalkohol a karboxylová kyselina sa zmiešavajú s organickým kvapalným médiom, predstavujúcim východzí materiál, v stupni (1) postupu podľa vynálezu za účelom získania spracovaného roztoku obsahujúceho rozpustený komplexný produkt na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý je možné ďalej spracovať v stupni (2) tohto postupu podľa vynálezu za účelom získania hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý má lepšiu katalytickú hydroformylačnú aktivitu, než uvedený čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, obsiahnutý v uvedenom organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál postupu podľa vynálezu.

Tento stupeň (2) postupu podľa vynálezu zahŕňa oddeľovanie karboxylovej kyseliny, použitej v stupni (1), od spracovaného roztoku obsahujúceho rozpustený komplexný produkt na báze ródia a organofosfínového ligandu z tohto stupňa (1).

Napríklad je možné uviesť, bez toho aby nasledujúca úvaha bola viazaná na nejakú konkrétnu chemickú teóriu alebo mechanickú štúdiu, ktorá by mala presne objasniť akým spôsobom je dosahovaný pozitívny požadovaný výsledok postupu podľa vynálezu, že sa

predpokladá, že k vnútornej (alebo vlastnej) deaktivácii katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu dochádza v dôsledku prinajmenšom čiastočnej tvorby aglomerátov ródiového komplexu in situ počas vykonávania hydroformylačného procesu, pričom tieto aglomeráty sú katalyticky inaktívne alebo menej aktívne než aktívne katalytické častice ródiového komplexu a týmto spôsobom sa znižuje množstvo aktívneho ródiového podielu v hydroformylačnom reakčnom médiu. Ďalej sa predpokladá, že v stupni (1) tohto postupu podľa uvedeného vynálezu propargylalkohol reaguje s ródium, pričom sa rozrušia nežiadúce ródiové aglomeráty na nové menšie monomérmé ródiové komplexné častice aktívnych ródiových entít. Ale použitý propargylalkohol, ak je použitý ako samotný, prejavuje sa silnou tendenciou k tomu, aby bol okamžite oligomerizovaný na polymérne látky. V dôsledku tejto nežiadúcej vedľajšej reakcie sa znižuje množstvo propargylalkoholu, ktorý je potrebný pre použitie pri rozrušovaní uvedených inaktívnych ródiových aglomerátov, čím sa nepriaznivým spôsobom ovplyvňuje požadovaná reaktivácia katalyzátora. Podľa uvedeného vynálezu bolo zistené, že pri použití karboxylovej kyseliny spoločne s propargylalkoholom v stupni (1) postupu podľa uvedeného vynálezu sa zabráni alebo prinajmenšom značne minimalizuje uvedená oligomerizačná vedľajšia reakcia propargylalkoholu, čím sa prispeje k maximálnemu využitiu tohto propargylalkoholu pri rozrušovaní uvedených inaktívnych ródiových aglomerátov a pri reaktivovaní tohto katalyzátora. Teoreticky sa predpokladá, že uvedená použitá karboxylová kyselina sa rýchle komplexne viaže na monomérmé ródiovú časticu vzniknutú ako výsledok rozrušovania uvedených ródiových aglomerátov, pričom sa prechodne vytvorí menej aktívny ródiový komplex, ktorý nie je tak náchylný na katalyzovanie oligomerizácie uvedeného propargylalkoholu. Ďalej sa predpokladá, že tento komplex ródia a karboxylovej kyseliny napomáha zabráňovať opakovanému aglomerovaniu ródiových častíc.

V každom prípade tieto nové ródiové častice v spracovanom roztoku obsahujúcom rozpustený komplexný produkt na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu zo stupňa (1) postupu podľa vynálezu neprejavujú ihneď zlepšenú katalytickú aktivitu

v porovnaní s čiastočne deaktivovaným komplexným katalyzátorom na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu predstavujúcom východzí materiál, pričom sa predpokladá, že vyššie uvedený jav nastáva v dôsledku použitia karboxylovej kyseliny pri tomto spracovávaní v stupni (1) postupu podľa vynálezu, nachádzajúci sa vo svojej voľnej forme alebo ako súčasť novej ródiovej komplexnej častice vytvorenej pri spracovaní v stupni (1).

Podľa uvedeného vynálezu bolo tiež zistené, že eliminovaním karboxylovej kyseliny v akejkoľvek forme, v ktorej je táto karboxylová kyselina prítomná, sa získa komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínového komplexu, ktorý je katalyticky aktívnejší než čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínového komplexu predstavujúci východzí materiál tohto postupu podľa uvedeného vynálezu. Znovu je možné uviesť, bez toho aby bol nasledujúci predpoklad viazaný na nejakú konkrétnu chemickú teóriu alebo mechanickú štúdiu, ktorá by mala objasniť skutočný mechanizmus fungovania postupu podľa uvedeného vynálezu, že sa predpokladá, že počas odstraňovania karboxylovej kyseliny v stupni (2) postupu podľa uvedeného vynálezu alebo ako výsledok tohto odstraňovania karboxylovej kyseliny sa spracovaný rozpustený ródiový komplexný produkt, získaný v stupni (2) prevedie z inhibovaného komplexu an aktívnu ródiovú komplexnú formu. V každom prípade pre účely uvedeného vynálezu postačí konštatovanie, že výsledkom spracovania podľa oboch stupňov (1) a (2) postupu podľa uvedeného vynálezu sa získa hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu, ktorý je katalyticky aktívnejší než zodpovedajúci čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktorý je prítomný v organickom kvapalnom médiu ako východzom materiálom.

Ako už bolo vyššie uvedené, zahrňuje stupeň (2) postupu podľa uvedeného vynálezu odstraňovanie karboxylovej kyseliny použitej v stupni (1) zo spracovaného roztoku obsahujúceho rozpustený komplexný produkt ródia a terciárneho organofosfínového ligandu z tohto stupňa (1) za účelom získania komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia

a terciárneho organofosfínového ligandu, ktorý je katalyticky aktívnejší než čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a organofosfínového ligandu, obsiahnutý v kvapalnom organickom médiu v stupni (1). Toto odstraňovanie uvedenej karboxylovej kyseliny v stupni (2) postupu podľa vynálezu je možné vykonávať ďalej podrobne popísaným postupom.

Vo výhodnom prevedení zahrňuje postup podľa stupňa (2), pri ktorom sa odstraňuje uvedená karboxylová kyselina, použitá v stupni (1), kontaktovanie spracovaného organického rozpúšťadla obsahujúceho rozpustený komplexný produkt na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu zo stupňa (1) s vodným roztokom, obsahujúcim terciárny alkanolamín, pričom nasleduje fázové rozdelenie takto získanej organickej a vodnej fázy obsiahnutej vo výslednej zmesi za účelom získania organického podielu, obsahujúceho rozpustený komplexný hydroformylačný katalytický produkt na báze ródia a terciárneho fosfínu, ktorý je katalyticky aktívnejší než organický rozpustený čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínu obsiahnutý v organickom kvapalnom médiu, predstavujúcom východzí materiál v stupni (1) postupu podľa vynálezu.

Konkrétne je možné uviesť, že tento výhodný postup podľa stupňa (2) vynálezu, je možné popísať ako postup zahrňujúci v podstate:

(a) zmiešavanie spracovaného roztoku obsahujúceho komplexný produkt na báze ródia a terciárneho organofosfínu zo stupňa (1) za nehydroformylačných podmienok s vodným roztokom obsahujúcim asi 1 až asi 25 hmotnostných % terciárneho alkanolamínu za vzniku vo vode rozpustnej soli uvedeného terciárneho alkanolamínu a karboxylovej kyseliny;

(b) ponechanie takto získanej zmesi usadiť, čím sa vytvorí dve oddelené kvapalné fázy;

(c) oddelenie vodnej fázy, ktorá obsahuje uvedenú soľ, od organickej fázy, obsahujúcej komplex hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktoré vznikli v zhora uvedených stupňoch (a) a (b) ; a

(d) premývanie uvedenej nevodnej organickej fázy získanej

v stupni (c) vodou, pričom sa získa organický rozpustený komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu, ktorý je katalyticky aktívnejší než čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a organofosfínového ligandu, predstavujúci východzí materiál v stupni (1) tohto postupu.

Zlepšenie hydroformylačnej katalytickej aktivity takto získaného komplexného produktu na báze ródia a terciárneho organofosfínu je možné potvrdiť použitím tohto produktu v nevodnom hydroformylačnom postupe. V tejto súvislosti je nutné zdôrazniť, že toto potvrdenie zlepšenej katalytickej aktivity môže alebo nemusí byť preukázané okamžite po zahájení tohto hydroformylačného postupu prebiehajúceho v nevodnom prostredí, pričom ale k nemu dôjde trocha neskôr potom, ako bol hydroformylačný proces po určitú dobu kontinuálne uskutočňovaný.

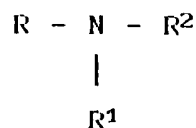
Iné prevedenie stupňa (2) zahrňuje iba použitie uvedeného spracovaného roztoku, obsahujúceho komplexný produkt na báze ródia a terciárneho organofosfínu zo stupňa (1) v kontinuálnom hydroformylačnom postupe, ktoré trvá tak dlho, dokiaľ sa nezíska komplexný hydroformylačný katalyzátor ródia a terciárneho organofosfínu, ktorý je katalyticky aktívnejší než rozpustený čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor ródia a terciárneho organofosfínu, obsiahnutý v organickom kvapalnom východzom materiáli v stupni (1) tohto postupu podľa vynálezu.

Napríklad sa pri tomto prevedení predpokladá, že karboxylová kyselina, ktorá je použitá v stupni (1) tohto postupu podľa vynálezu, môže byť postupne eliminovaná (odstraňovaná) z reakčného média tohto kontinuálneho hydroformylačného procesu napríklad oddestilovávaním, ktoré je použité na získanie požadovaného aldehydického produktu, čím vznikne požadovaný katalyticky zhodnotený komplexný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu. Toto zhodnotenie katalytickej aktivity môže byť jednoducho potvrdené analyzovaním účinku tohto komplexného katalyzátora počas uvedenej kontinuálnej hydroformylácie. Ovšem vzhľadom na množstvo karboxylovej kyseliny

použitej v stupni (1) a teplotu varu sa táto zlepšená aktivita prejaví najskôr potom, čo hydroformylačný proces prebieha kontinuálnym spôsobom po určitú dobu. Pri použití väčšieho množstva karboxylovej kyseliny alebo karboxylovej kyseliny s vyššou teplotou varu zaberie odstraňovanie tejto karboxylovej kyseliny vyššie uvedeným spôsobom obyčajne dlhšiu dobu.

Uvedený vynález je zameraný vo výhodnom prevedení na zlepšenie katalytickej aktivity čiastočne deaktivovaného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciálneho organofosfínového ligandu, ktorý pochádza z hydroformylačného procesu vykonávaného v nevodnom prostredí, za účelom opätovného použitia tohto produktu v rovnako uvedenom procese alebo v inom podobnom hydroformylačnom procese prebiehajúcom v nevodnom prostredí, pričom sa karboxylová kyselina, použitá v stupni (1) tohto postupu podľa vynálezu odstraňuje od spracovaného produkovaného roztoku v tomto stupni (1) za použitia vodného roztoku terciálneho alkanolamínu v stupni (2) tohto postupu podľa vynálezu.

Ako už bolo vyššie uvedené, na odstránenie karboxylovej kyseliny v tomto stupni (2) postupu podľa vynálezu je možné použiť vodný roztok, obsahujúci 1 až asi 25% hmotnostných terciálneho alkanolamínu. Medzi tieto alkanolamíny je možné zaradiť látky všeobecného vzorca:



v ktorom znamená:

R - hydroxyalkylovú skupinu, obsahujúcu 2 až 4 atómy uhlíka

R¹ a R² - predstavujú každý jednotlivý zvyšok vybraný zo skupiny zahrňujúcej alkylové skupiny, obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka, hydroxyalkylové skupiny, obsahujúce 2 až 4 atómy uhlíka a fenylovú skupinu.

Medzi uvedené výhodné terciálne alkanolamíny patria trialkanolamíny (to znamená látky vyššie uvedeného všeobecného vzorca, v ktorom každý zo substituentov R, R¹ a R² znamená

hydroxyalkylovú skupinu, obsahujúcu 2 až 4 atómy uhlíka). Ako ilustračný príklad týchto terciálnych alkanolamínov je možné uviesť trietanolamín, triizopropanolamín, tri-sek.-butanolamín, dietyletanolamín

dimetyletanolamín, fenyletyletanolamín, metyldietanolamín, dimetylizioopropanolamín, diizopropanoletanolamín a podobné ďalšie látky. Vodný roztok uvedeného terciálneho alkanolamínu, použitý v tomto postupe podľa vynálezu môže samozrejme obsahovať v prípade potreby zmes dvoch alebo viac vyššie uvedených terciálnych alkanolamínov. Najvýhodnejším terciálnym alkanolamínom je trietanolamín.

Tento stupeň (2) postupu podľa uvedeného vynálezu vo výhodnom prevedení pozostáva v podstate zo zmiešavania spracovaného produkovaného roztoku získaného v stupni (1), ako už bolo vyššie uvedené, s vodným roztokom terciárneho alkanolamínu, pričom takto získaná zmes sa potom ponechá usadiť a rozdeliť na dve oddelené fázy a potom nasleduje oddelenie vodnej (spodnej) fázy, ktorá obsahuje zodpovedajúce produkované rozpustné soli terciárneho alkanolamínu a karboxylovej kyseliny, od organickej (hornej) fázy, ktorá obsahuje rozpustený komplexný katalyzátor na báze ródia a organofosfínového ligandu a zvyšok organického kvapalného média predstavujúceho východzí materiál, ako je napríklad aldehydický produkt, voľné organofosfínové ligandy a aldehydické vedľajšie produkty s vysokou teplotou varu. V ďalšej fáze potom nasleduje premývanie takto získanej organickej fázy za účelom ďalšieho odstránenia akýchkoľvek malých množstiev terciálneho alkanoidu alebo uvedených produkovaných amínových solí, ktoré by mohli zostávať v organickom kvapalnom médiu, pred opätovným použitím takto získaného roztoku, obsahujúceho rozpustený reaktivovaný komplexný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínu v opätovne vykonanom hydroformylačnom postupe alebo v novom hydroformylačnom postupe.

Detailnejšie je možné uviesť, že uvedené vodné spracovávanie uvedeného terciárneho alkanolaminového produktu sa vykonáva za nehydroformylačných podmienok, čo znamená, že sa vykonáva v podstate za neprítomnosti syntézneho plynu. Vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu sa toto spracovávanie

vykonáva pod atmosférou dusíka, pričom taktiež možno použiť zmes dusíka a ľubovoľného ďalšieho plynu (s výnimkou syntézneho plynu), s tou podmienkou, že tento plyn nebude nepriaznivým spôsobom ovplyvňovať požadovaný cieľ uvedeného vynálezu. Toto spracovávanie sa vo výhodnom prevedení vykonáva obyčajným zmiešavaním vodného roztoku terciárneho alkanolamínu so spracovaným produkovaným roztokom komplexného katalyzátora na báze ródia a terciárneho organofosfínu, rozpusteného v organickom rozpúšťadle z vyššie uvedeného stupňa (1) za účelom prípravy vo vode rozpustných solí uvedeného terciárneho alkanolamínu a eventuálne prítomnej karboxylovej kyseliny v tomto spracovanom roztoku produktu. Toto zmiešavanie vodného roztoku terciárneho alkanolamínu so spracovaným roztokom zo stupňa (1) postupu podľa vynálezu je možné vykonať bežným ľubovoľným spôsobom, známym zo súčasného stavu techniky za použitia vhodných zariadení a technických prostriedkov, pričom požadovaným výhodným výsledkom je iba dostatočné vnesenie terciárneho alkanolamínu do spracovaného roztoku produktu za účelom získania čo možno najväčšieho množstva vo vode rozpustných produkovaných solí uvedeného terciárneho alkanolamínu a karboxylovej kyseliny. Všeobecne je možné uviesť, že za účelom dosiahnutia požadovaného výsledku môže byť v niektorých prípadoch dostačujúce iba prídanie vodného roztoku terciárneho alkanolamínu ku spracovanému roztoku produktu a mierne premiešanie alebo uvedenie do pohybu tohto roztoku. Príliš intenzívne premiešavanie uvedeného roztoku je samozrejme treba vylúčiť, pretože by mohlo viesť k tvorbe nežiadúcej emulzie, ktorá by zase mohla zabraňovať alebo nepriaznivým spôsobom ovplyvňovať požadované fázové oddelenie takto vzniknutej vodnej a organickej fázy.

Všeobecne je možné uviesť, že uvedené spracovávanie terciárneho alkanolamínového roztoku vo vodnom prostredí je možné vykonať pri teplote kvapaliny pohybujúcej sa v rozsahu od asi 10°C do asi 150°C a vo výhodnom prevedení postupu podľa vynálezu pri teplote pohybujúcej sa v rozsahu od asi 40°C do asi 100°C, pričom najvýhodnejšie je toto spracovávanie vykonať pri teplote pohybujúcej sa v rozsahu od asi 45°C do asi 75°C.

Všeobecne je možné tiež uviesť, že toto vyššie uvedené

spracovanie sa vo výhodnom prevedení vykonáva pri atmosferickom tlaku (to znamená pri tlaku okolia), pričom ale v prípade potreby je možno použiť aj vyššie alebo nižšie hodnoty tlaku. Tiež treba poznamenať, že čím vyššie sú použité teploty, tým je väčšia pravdepodobnosť zvýšenej tvorby nežiadúcich aldehydických kondenzačných vedľajších produktov, zatiaľčo čím nižšie sú používané teploty, tým je väčšie riziko tvorby nežiadúcej emulzie v dôsledku zvýšenej rozpustnosti aldehydu vo vode. Z vyššie uvedeného je zrejmé, že ak je pozorovaná yačínajúca tvorba emulzie počas vykonávania stupňa (2) postupu podľa uvedeného vynálezu, je možné túto tvorbu zmenšiť pridaním väčšieho podielu aldehydu ku spracovávanému roztoku produktu. Ďalej je zrejmé, že doba kontaktu uvedeného vodného roztoku terciálneho alkanolamínu a spracovaného roztoku produktu sa samozrejme môže meniť v širokých medziach od niekoľko minút do niekoľko hodín. Najvýhodnejšiu dobu kontaktu a teplotu je možné stanoviť experimentálnym spôsobom.

Koncentráciu terciálneho alkanolamínu vo vodnom roztoku použitom v stupni (2) postupu podľa uvedeného vynálezu je treba len upraviť takým spôsobom, aby táto koncentrácia zodpovedala minimálnej hodnote nutnej k dosiahnutiu prinajmenšom určitého zlepšenia hydroformylačnej aktivity uvedeného čiastočne deaktivovaného komplexného katalyzátora ródia a terciálneho organofosfínu ako východzieho materiálu. Vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu je toto množstvo použitého terciálneho alkanolamínu dostačujúce na neutralizovanie (to znamená neutralizovanie za súčasnej tvorby soli), prinajmenšom 10% karboxylovej kyseliny prítomnej v spracovávanom roztoku produktu zo stupňa (1), pričom ešte výhodnejšie je neutralizovanie teoreticky celkového podielu tejto kyseliny v uvedenom roztoku. Všeobecne je možné uviesť, že pre väčšinu prípadov by mohol byť dostačujúci vodný roztok, obsahujúci asi 1 hmotnostné % až asi 25 hmotnostných % terciálneho alkanolamínu, pričom vo výhodnom prevedení podľa uvedeného vynálezu sa používajú vodné roztoky, obsahujúce asi 4 hmotnostné % až asi 15 hmotnostných % terciálneho alkanolamínu.

Pri uskutočnení stupňa (2) postupu podľa vynálezu je možné

použiť asi 0,5 objemového ekvivalentu až 20 objemových ekvivalentov uvedeného spracovaného roztoku produktu, ktoré predstavujú východzí materiál v tomto stupni (2) na ekvivalentný objem vodného roztoku terciárneho alkanolamínu, pričom ale obvyčajne je výhodné použiť objemový pomer organickej kvapaliny k vodnému roztoku v rozsahu od asi 1 objemového ekvivalentu do asi 5 objemových ekvivalentov uvedeného spracovaného roztoku produktu predstavujúce východzí materiál na objemový ekvivalent uvedeného vodného roztoku terciárneho alkanolamínu a podľa ešte výhodnejšieho prevedenia sa používa asi 1 objemový ekvivalent až asi 3 objemové ekvivalenty spracovaného roztoku produktu na objemový ekvivalent vodného terciárneho alkanolamínu.

Uvedené spracovávanie vodného roztoku terciárneho alkanolamínu ďalej zahrňuje fázu, pri ktorej sa ponechá výsledná zmes, tvoriaca roztok, usadiť a rozdeliť na dve oddelené kvapalné fázy, to znamená na organickú (hornú) fázu, obsahujúcu katalyzátor, aldehyd a ďalšie zložky pochádzajúce z organického kvapalného média nerozpustné vo vode a na vodnú (spodnú) fázu, obsahujúcu produkované vo vode rozpustné soli terciárneho alkanolamínu a karboxylové kyseliny, ktoré boli obsiahnuté v spracovanom roztoku produktu, predstavujúceho východzí materiál. Doba usadzovania, ktorá je potrebná pre dosiahnutie fázového rozdelenia nemá žiadny vplyv na aktivitu katalyzátora a je určovaná iba jednoduchosťou, ktorou dochádza ku vzájomnému oddeľovaniu uvedenej organickej a vodnej fázy. Vo výhodnom prevedení podľa vynálezu by malo byť toto oddelenie dokončené v priebehu niekoľko dní, pričom podľa ešte výhodnejšieho prevedenia by malo k tomuto rozdeleniu dôjsť v priebehu niekoľko hodín alebo iba niekoľko minút.

Fyzikálne oddelenie uvedenej vodnej fázy a organickej fázy je možné dosiahnuť akýmkoľvek ľubovoľným vhodným bežne používaným spôsobom, známym zo súčasného stavu techniky, ako je napríklad odtiahnutie spodnej vrstvy alebo dekantovanie hornej vrstvy a podobne.

Takto získaná organická fáza z uvedeného spracovania vodného roztoku terciárneho alkanolamínu sa potom premyje vodou za účelom odstránenia posledných zvyškových podielov terciárneho

alkanolamínu alebo uvedených produkovaných amínových solí, ktoré by mohli zostať v organickej fáze. Toto premývanie vodou je možné vykonať ľubovoľným bežne používaným spôsobom, známym zo súčasného stavu techniky a za použitia bežných prostriedkov. V obvyklom prevedení sa používa bežná pitná voda, pričom ale vo výhodnom prevedení podľa vynálezu sa používa deionizovaná alebo destilovaná voda alebo kondenzát pary. Tento proces premývania vodou sa tiež vykonáva za nehydroformylačných podmienok a pod internou atmosférou. Vo výhodnom prevedení postupu podľa vynálezu sa používa objemový pomer organickej kvapaliny k vode v rozsahu od asi 1 objemového ekvivalentu organickej kvapaliny do 5 objemových ekvivalentov organickej kvapaliny na objemový ekvivalent vody, pričom ešte výhodnejší je objemový pomer asi 1 až 3 objemové ekvivalenty organickej kvapaliny na objemový ekvivalent vody. Okrem toho je treba uviesť, že sa toto premývanie vodou vo výhodnom prevedení podľa vynálezu vykonáva za atmosferického tlaku (to znamená za tlaku okolia), pričom teplota kvapaliny sa v tejto fáze pohybuje v rozsahu od asi 40°C do asi 100°C, pričom vo výhodnom prevedení sa táto teplota kvapaliny pohybuje v rozsahu od asi 45°C do asi 100°C. Z vyššie uvedeného je zrejmé, že v niektorých prípadoch môže byť výhodné zahrievať získané organické médium po spracovávaní vodného roztoku terciárneho alkanolamínu za účelom dosiahnutia doporučovaných rozsahov pre premývanie vodou. V alternatívnom prevedení je možné pre toto premývanie vodou použiť horúcu vodu alebo kondenzát pary. Oddeľovanie organickej fázy z procesu premývania vodou obsahujúcej rozpustený hydroformylačný katalyzátor ródia a terciárneho organofosfínu, ktorý je katalyticky aktívnejší než pôvodný, čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínu predstavujúci východzí materiál postupu podľa vynálezu, je možné vykonať rovnakým spôsobom ako bolo detailne uvedené vyššie v súvislosti so spracovávaním vodného roztoku terciárneho alkanolamínu. Napríklad je možné uviesť, že po premiešaní vykonanom vo vhodnom časovom intervale sa vodná a organická fáza ponechajú oddeliť (usadiť), pričom tieto dve kvapalné vrstvy sa navzájom oddelia odtiahnutím spodnej fázy alebo dekantovaním

hornej fázy.

Opakované premývanie vodou aj keď je ho možné samozrejme uskutočniť, sa nepovažuje za nutné, pričom v obvyklom prevedení sa doporučuje vykonať iba jedno premývanie vodou. Pri praktickom prevedení tejto fázy postupu podľa vynálezu bolo zistené, že opakované premývanie vodou môže viesť iba ku zvýšeniu nebezpečia tvorby nežiadúcej emulzie.

Z vyššie uvedeného je teda zrejmé, že aj keď výber optimálnych podmienok postupu podľa uvedeného vynálezu za účelom dosiahnutia najlepších výsledkov bude pri praktickej aplikácii tohto postupu závisieť na experimentálne zistených najvýhodnejších parametroch pre každý jednotlivý prípad z hľadiska odhadu vhodných podmienok, ktoré sú optimálne pre danú situáciu a taktiež s ohľadom na skutočnosti uvedené vo vyššie uvedenom postupe a v ďalej pripojených príkladoch, postačí uskutočniť rutinnú experimentálnu prácu iba v určitom rozsahu. Okrem toho je treba poznamenať, že je tiež úplne jasné, že jedným z priaznivých faktorov postupu podľa uvedeného vynálezu, tak ako bol popísaný, je široký rozsah pracovných možností, ktorý umožňuje výber vhodnej kombinácie podmienok takým spôsobom, aby táto kombinácia bola najvhodnejšia pre dosiahnutie alebo aspoň maximálne priblíženie na požadovanom konkrétnom ciele daného procesu alebo požiadavkám tohto procesu.

Zlepšenie hydroformylačnej katalytickej aktivity takto získaného regenerovaného komplexného katalyzátora na báze ródia a terciárneho organofosfínu je možné stanoviť ľubovoľným vhodným spôsobom, ako je napríklad meraním reakčnej rýchlosti pri použití deaktivovaného komplexného ródiového katalyzátora v organickom kvapalnom médiu ako východiskom materiálu postupu podľa vynálezu v stupni (1) a reaktivovaného ródiového komplexného katalyzátora získaného postupom podľa uvedeného vynálezu a porovnávania s aktivitou čerstvého ródiového komplexného katalyzátora, (to znamená katalyzátora, ktorý nebol deaktivovaný), ktorý bol použitý rovnakým spôsobom. Túto aktivitu je možné jednoducho stanoviť vykonaním hydroformylačných reakcií a kontinuálnym monitorovaním rýchlosti hydroformylácie. Rozdiel rýchlosti hydroformylačnej reakcie (alebo rozdiel katalytickej aktivity) je

možné takto zisťovať bežným spôsobom v laboratórnych podmienkach, napríklad je možné výsledok vyjadrovať v grammóloch na liter/hodinu vyrábaného aldehydického produktu.

Z vyššie uvedeného popisu je zrejmé, že postup podľa uvedeného vynálezu poskytuje vynikajúcu metódu zlepšovania hydroformylačnej katalytickej aktivity rozpusteného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktorý bol čiastočne deaktivovaný a táto deaktivácia je výsledkom vnútornej deaktivácie (alebo vlastnej deaktivácie), pričom toto zlepšenie hydroformylačnej katalytickej aktivity je možné dosiahnuť napríklad spracovaním celého podielu alebo časti hydroformylačného reakčného média v tomto procese alebo celého podielu alebo časti kvapalného recyklovaného média, obsahujúcu komplexný katalyzátor v tomto procese.

Napríklad je možné uviesť, že najmä výhodný priaznivý výsledok postupu uvedeného vynálezu je možné dosiahnuť tak, že sa iba zastaví kontinuálne uskutočňovaná hydroformylačná reakcia katalyzovaná katalyzátorom na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu a hydroformylačné reakčné médium vzniknuté pri vykonávaní tohto procesu sa spracuje postupom podľa uvedeného vynálezu, pričom toto reakčné médium zostáva v hydroformylačnom reaktore, za účelom získania požadovaného reaktivovaného hydroformylačného katalyzátora, ktorý je katalyticky aktívnejší než čiastočne deaktivovaný katalyzátor v uvedenom východzom reakčnom médiu. Priebeh uvedenej hydroformylačnej reakcie je možné zastaviť obvyklým spôsobom ľubovoľnou metódou bežne známou zo súčasného stavu techniky, ako je napríklad iba zastavenie prívodu reakčných plynov (to znamená olefínu, oxidu uhoľnatého a vodíka) do reakčnej nádoby, pričom sa reakčné zložky v tejto reakčnej nádobe ponechajú úplne zreagovať a reakcia prebiehajúca v reakčnej nádobe sa zastaví. Recyklové potrubie tohto kontinuálneho reakčného systému je potom možno prečistiť akýmkoľvek vhodným spôsobom a vzniknuté hydroformylačné médium sa spracuje postupom podľa uvedeného vynálezu. V prípade, že reaktor alebo reakčná nádoba je v podstate úplne zaplnená hydroformylačným reakčným médiom, ktoré obsahuje kvapalný a aldehydický produkt, potom je možné najskôr zmenšiť objem

organického kvapalného média v reaktore odstránením určitého podielu aldehydického produktu, aby bolo možné pridať objem kvapaliny, zodpovedajúci vodnému roztoku terciárneho alkanolamínu použitému v postupe podľa vynálezu. Toto zmenšenie objemu je možné vykonať stripovaním ľubovoľného potrebného množstva aldehydu z reakčnej nádoby po zastavení prívodu nástrekových plynov. Pri vykonávaní tohto stripovania sa ale doporučuje udržať koncentráciu aldehydu v tomto médiu na vyššej úrovni. V tejto súvislosti je treba uviesť, že sa doporučuje predísť spracovávaniu uvedeného organického kvapalného hydroformylačného reakčného média v takom rozsahu, kedy sa získa médium s koncentráciou aldehydu nižšou než 30 hmotnostných %, pretože experimentálne pokusy dokázali, že so znižujúcou sa koncentráciou aldehydu v tomto organickom kvapalnom médiu predstavujúcom východzí materiál postupu podľa vynálezu sa taktiež zmenšuje možnosť ľahkého fázového oddelenia organickej vrstvy od vodnej vrstvy, k čomu dochádza v dôsledku rizika tvorby emulzie. Všeobecne je možné uviesť, že zmenšenie objemu organického kvapalného hydroformylačného média vzhľadom k úplne zaplnenému reaktoru na asi 70 % je vyhovujúce pre väčšinu prípadov. Je ale úplne samozrejmé, že ak reakčná nádoba nie je úplne zaplnená kvapalným hydroformylačným reakčným médiom obsahujúcim aldehydický produkt, pričom je možné do tejto reakčnej nádoby pridať vhodné množstvo vodného terciárneho alkanolamínu, potom môže prichádzať do úvahy variant, kedy nie je vôbec potrebné zmenšovať objem hydroformylačného reakčného média. Vodný roztok obsahujúci terciárny alkanolamín, ktorý je vo výhodnom prevedení pripravovaný v oddelenej nádobe a analyzovaný za účelom vylúčenia prítomnosti možných znečisťujúcich zložiek, ktorými sú v tomto prípade železo, halogenidy, alkalické kovy a primárne a sekundárne alkanolamíny, je možné pridať ku spracovávanému roztoku, obsahujúcemu propargylalkohol a karboxylovú kyselinu produkovanému v stupni (1) v uvedenom reaktore ľubovoľným vhodným spôsobom, ako je napríklad natlakovanie roztoku obsahujúceho terciárny alkanolamín do uvedeného reaktora z vhodnej tlakovej nádoby. Po pridaní tohto vodného roztoku obsahujúceho terciárny alkanolamín sa roztok v reaktore mierne premieša za účelom

zabezpečenia dostatočného premiešavania uvedených dvoch fáz a dosiahnutia jasnej teoretickej fázy. Reakcia karboxylovej kyseliny s vodným roztokom alkanolamínu prebieha rýchle. Pre väčšinu prípadov je adekvátna doba premiešavania uvedenej reakčnej zmesy v priebehu asi jednej hodiny. Po premiešaní sa potom získaná zmes ponechá rozdeliť na dve oddelené kvapalné fázy. Vodná fáza sa potom nechá usadiť ku dnu reakčnej nádoby, pričom potom je možné túto vodnú fázu odtiahnuť z ľubovoľne prístupného najnižšieho miesta reakčnej nádoby. Pri odvádzaní tejto vodnej vrstvy je vhodné tento podiel zhromažďovať pre nepravdepodobné prípady, že obsahuje väčšie koncentrácie ródia, než je očakávané. V tejto súvislosti sa doporučuje vizuálne monitorovať tento roztok sa účelom stanovenia, či by bola uvedená vodná fáza úplne odstránená z reakčnej nádoby a či je možné začať s odvádzaním organického roztoku. Rovnako je možné použiť detektory hladiny kvapaliny, ktoré určujú okamžik, kedy sa fázové rozhranie priblíži k odťahovaciemu ventilu, pričom sa v tomto prípade dáva prednosť vizuálnemu pozorovaniu. Táto vodná vrstva môže mať zakalený, mliečne biely vzhľad, zatiaľčo reaktivovaný organický roztok katalyzátora môže byť hnedý. Za účelom odstránenia zvyškových podielov terciárneho alkanolamínu a amínových solí z organického roztoku obsahujúceho reaktivovaný katalyzátor je možné tento organický roztok premývať vodou, či je možné vykonať rovnakým spôsobom ako bolo uvedené vyššie a v rovnakej reakčnej nádobe. Predtým, než sa odstráni celý podiel vodnej fázy po spracovávaní premývaním, doporučuje sa analyzovať vzorku tejto vodnej fázy na obsah ródia za účelom zabránenia neúmyselných strát ródia vzhľadom k aplikovanej neadekvátnej dobe usadzovania. Malý podiel ródia v tejto vodnej fáze takto získaného vodou premytého podielu obsahujúceho terciárny alkanolamín a vodu je možné získať extrakciou ródia z tohto podielu prídavkom aldehydu, ako napríklad butylaldehydu.

Pre opätovné zahájenie kontinuálnej hydroformylačnej reakcie, pri ktorej sa používa reaktivovaný katalytický roztok získaný v reaktore nie je treba brať do úvahy žiadne zvláštne bezpečnostné opatrenia. Prípadné ďalšie malé množstvá vody alebo terciárneho alkanolamínu, ktoré zostávajú v reaktorovej nádobe po

vykonaní postupu podľa uvedeného vynálezu nemajú zásadný význam, ako už bolo vyššie uvedené. Tieto podiely je možné postupne odstrániť stripovaním po opätovnom zahájení hydroformylačného procesu v odparovači aldehydického produktu.

Na rozdiel od procesov reaktivácie podľa súčasného stavu techniky, ktoré vyžadujú pred opätovným použitím katalyzátorov z týchto procesov prídavok upravovacieho podielu aktívneho ródiového katalyzátora, rozpúšťadla alebo triarylfosfínu je postup podľa uvedeného vynálezu jedinečný v tom, že vzhľadom k tomu, že je možné spracovávanie postupom podľa vynálezu vykonávať v rovnakej reakčnej nádobe ako je vykonávaná hydroformylačná reakcia, je možné iba opätovne spustiť prívod olefinickej zlúčeniny, vodíka a oxidu uhoľnatého do takto spracovaného hydroformylačného reakčného média postupom podľa vynálezu a tým opätovne zahájiť kontinuálnu hydroformylačnú reakciu bez nutnosti pridávania ďalších zložiek do reakčného média pred opätovným zahájením uvedenej reakcie. Okrem toho je nutné poznamenať, že ak sa použije v súvislosti s uskutočnením kontinuálnej hydroformylačnej reakcie viac než jedna reakčná nádoba, potom nie je nutné zastavovať prebiehajúcu reakciu v každej reakčnej nádobe, ale iba reakciu v tej reakčnej nádobe, z ktorej pochádza hydroformylačné médium, u ktorého je nutné vykonať toto spracovanie metódou podľa vynálezu.

V alternatívnom prevedení je možné v prípade potreby premiestniť celý podiel hydroformylačného reakčného média, ktoré je určené kku spracovávaniu postupom podľa vynálezu z jednej reakčnej nádoby, v ktorej prebieha táto hydroformylačná reakcia do inej reakčnej nádoby a potom vykonať podľa potreby spracovanie celého podielu alebo zodpovedajúcej časti tohto média v tejto inej reakčnej nádobe. Pri vykonávaní tohto prípadného prevedenia postupu podľa vynálezu je možné využiť túto prázdnu hydroformylačnú reakčnú nádobu pre ľubovoľný iný typ použitia, ako napríklad pre hydroformyláciu inej olefinickej zlúčeniny než bola použitá pri pôvodnej hydroformylačnej reakcii, z ktorej pochádza médium určené ku spracovaniu postupom podľa vynálezu. Toto riešenie umožňuje zhromažďovať médium určené k spracovaniu alebo médium spracované postupom podľa vynálezu až do doby, kedy

je opäť znovu použité.

Podľa ďalšieho alternatívneho prevedenia, ktoré tvorí ďalší výhodný znak postupu podľa vynálezu, sa spracováva celý podiel alebo iba časť kvapalného recyklovaného média, ktoré obsahuje katalyzátor, daného kontinuálneho hydroformylačného procesu postupom pre reaktiváciu tohto katalyzátora podľa uvedeného vynálezu a takto spracované recyklované médium obsahujúce katalyzátor sa vracia späť do reakčného média v reaktore pre vykonávanie kontinuálneho hydroformylačného procesu. Tento postup je možné vykonať akýmkoľvek vhodným spôsobom, ako napríklad odtiahnutím časti recyklovaného média do vhodného zásobníka, spracovaním tohto podielu a opätovným zavedením tohto spracovaného média späť do procesu, bez toho aby bolo nutné zastavovať alebo prerušovať kontinuálny priebeh hydroformylačného procesu. Časť hydroformylačného reakčného média je možné samozrejme podľa tejto varianty v prípade potreby odťahovať z reaktora a rovnako spracovávať takým spôsobom ako bolo vyššie uvedené a potom zavádzať tento podiel do reaktora rovnakým spôsobom, bez nutnosti zastavovať alebo prerušovať kontinuálny priebeh hydroformylačného procesu, ako už bolo vyššie uvedené.

Ďalej je treba uviesť, že okrem toho, že je možné sa ľahko podľa uvedeného vynálezu vrátiť k uskutočneniu pôvodného procesu alebo použiť reaktivovaný komplexný produkt ródia a terciárneho organofosfínu ako reakčného média pre rovnaký hydroformylačný proces, z ktorého pochádza čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor ródia a terciárneho organofosfínu ako východzí materiál pre stupeň (1), je taktiež možné v prípade potreby tento reaktivovaný komplexný produkt ródia a terciárneho organofosfínu použiť aj ako katalytický východzí materiál alebo katalytický aktivátor pre ľubovoľný iný bežne vykonávaný hydroformylačný proces.

Ďalšia výhoda postupu podľa uvedeného vynálezu spočíva v tom, že použitý vodný roztok terciárneho alkanolamínu v stupni (2) postupu podľa uvedeného vynálezu je možné taktiež využiť k súčasnému zlepšeniu alebo obnoveniu straty katalytickej aktivity u východzieho hydroformylačného katalyzátora, ktorú je možné pripisovať účinku vonkajších katalytických jedov, to

znamená halogenidov alebo karboxylovej kyseliny, ako je to bližšie uvádzané v súčasne podanej patentovej prihláške USA č. 670 874, podanej 18.marca 1991, rovnakého majiteľa ako u uvedeného vynálezu (ktorý tu slúži ako odkazový materiál), okrem tohto, že tento vodný roztok alkanolamínu v stupni (2) slúži na zlepšenie alebo obnovenie straty katalytickej aktivity u východzieho hydroformylačného katalyzátora postupom podľa uvedeného vynálezu v dôsledku vnútornej (alebo vlastnej) deaktivácie (to znamená tvorby ródiových aglomerátov, ako bolo vysvetlené vyššie).

Uvedená karboxylová kyselina, ako napríklad kyselina octová, ako bolo uvedené vyššie, môže byť tiež rovnako použitá pre podobné účely v kombinácii s inými organickými reakčnými činidlami namiesto propargylalkoholu, ako sú napríklad acetylenické slúčeniny obsahujúce halogén, karboxylovú skupinu, sulfonátovú skupinu alebo fosfoniovú skupinu, ako je uvádzané v patente USA č. 4 861 918 a rovnako tak s ďalšími typmi acetylenových zlúčenín ako sú napríklad acetylenické étery, napríklad metylpropargyléter, s aromatickými acetylenickými zlúčeninami ako je napríklad fenylacetylén, s acetylenickými uhľovodíkmi ako je napríklad 1-hexín a s hydroxysubstituovanými acetylenickými uhľovodíkmi, ako je napríklad 3-butyn-2-ol, k reaktivovaniu komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu, u ktorého došlo k prinajmenšom čiastočnej deaktivácii v dôsledku vnútornej (alebo vlastnej) deaktivácie.

Príklady aplikácie vynálezu

Nasledujúce príklady bližším spôsobom ilustrujú postup podľa uvedeného vynálezu bez akéhokoľvek obmedzovania. V tejto súvislosti je treba poznamenať, že všetky diely, % a podiely v tomto texte a v patentových nárokoch sa mienia ako hmotnostné, pokiaľ nebude vyslovene uvedené inak.

P r í k l a d y 1 - 4

V týchto príkladoch bude ilustrovaný spôsob zlepšenia

hydroformylačnej katalytickej aktivity u čiastočne deaktivovaného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a trifenylfosfínového ligandu, ktorý bol použitý v hydroformylačnom postupe, uskutočnenom v nevodnom prostredí, pre prípravu butyraldehydu hydroformyláciou propylénu, pričom katalytická aktivita tohto katalyzátora poklesla z pôvodnej hodnoty 100% u čerstvého katalyzátora na asi 36%.

Všetky postupy podľa týchto príkladov boli vykonané v podstate rovnakým spôsobom, pričom spracovávanie bolo vykonané za použitia štandardného laboratórneho skleneného riadu a pri spracovávaní bola použitá atmosféra inertného dusíka.

Postup podľa týchto príkladov bol vykonaný tak, že pozostával z odstraňovania celkového podielu aldehydického produktu zo zmesi obsahujúcej čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor na báze ródia a trifenylfosfínu a zriedovanie tohto média na zmes obsahujúcu asi 9% hmotnostných trifenylfosfínového ligandu (TPP) a asi 300ppm ródia, uvažované ako kovové ródium, za pomoci odplyneného rozpúšťadla Texanol, čo je zmes butyraldehydových trimerov. Potom bolo ku 25 gramovým vzorkám takto získanej komplexnej katalytickej kompozície na báze ródia a trifenylfosfínu pridané v jednotlivých prípadoch rôzne množstvo propargylalkoholu a karboxylovej kyseliny, ako je to uvedené v nasledujúcej tabuľke č.1. Potom bol každý roztok zahrievaný cez noc pri teplote asi 130°C a pod atmosférou dusíka.

Roztoky získané v každom jednotlivom prípade boli potom privedené do reaktora s jedným priechodom a tieto roztoky boli použité pre kontinuálny jednopriechodový hydroformylačný postup, ktorý bol zameraný na hydroformyláciu propylénu (táto hydroformylácia bol uskutočnená pri teplote asi 100°C za použitia plynnej zmesi tvorenej vodíkom o parciálnom tlaku asi 689,5 kPa a oxidom uhoľnatým o parciálnom tlaku asi 124,11 kPa, pričom parciálny tlak použitého propylénu bol asi 158,58 kPa). Táto hydroformylácia prebiehala po dobu v rozsahu od asi 16 do asi 28 hodín, pričom bola zaznamenávaná maximálna katalytická aktivita. Získané výsledky každého experimentu v porovnaní s aktivitou čerstvého katalyzátora a s aktivitou pôvodného čiastočne deaktivovaného katalyzátora sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

TABUĽKA č.1

Príklad Propargylalkohol Kyselina octová Katalytická
 č. (molárne ekviva- (molárne ekviva- aktivita^a
 lenty) lenty)

1	Žiadny (kontrolný)	žiadna (kontrolný)	36 %
2	100 (0,4 gramu)	25 (0,11 gramu)	57 % ^b
3	100 (0,4 gramu)	50 (0,22 gramu)	67 %
4	100 (0,4 gramu)	100 (0,44 gramu)	74 % ^c

Poznámky:

a-percentuálne hodnoty vzhľadom k čerstvému katalyzátoru

b-v inom postupe vykonávanom za podobných podmienok bola
 dosiahnutá katalytická aktivita asi 55%

c-v inom postupe vykonávanom za podobných podmienok bola
 dosiahnutá katalytická aktivita asi 80%.

P r í k l a d 5

Pri vykonávaní postupu podľa tohto príkladu pochádzalo organické kvapalné médium, použité ako východzí materiál spracovávaný postupom podľa vynálezu z bežného kontinuálneho hydroformylačného postupu uskutočňovaného v plynnej fáze, pri ktorom boli použité dva reaktory, pričom v týchto reaktoroch bola vykonávaná hydroformylácia propylénu na butyraldehyd reakciou propylénu, oxidu uhoľnatého a vodíka za prítomnosti

hydroformylačného reakčného média. Potom bolo vykonané prerušenie prívodu nastrekovaných reakčných plynných látok, hydroformylačná reakcia bola zastavená a z reakčnej nádoby a z recyklovaných potrubí boli vypudené v podstate všetky reakčné plyny (vyčistenie bolo vykonané z viac ako 99,5%). Takto získané hydroformylačné reakčné médium obsahovalo priemerne asi 75% hmotnostných butyraldehydu ako produktu, asi 14% hmotnostných aldehydických kondenzačných vedľajších produktov s vyššou teplotou varu a ďalších látok s vyššou teplotou varu, asi 11% hmotnostných voľných trifenylfosfínových ligandov a rozpustený ródiový komplexný hydroformylačný katalyzátor, pozostávajúci v podstate z ródia komplexne viazaného s oxidom uhoľnatým a trifenylfosfínovým ligandom v množstve zodpovedajúcom asi 340 ppm ródia. Priemerné katalytická aktivita tohto hydroformylačného reakčného média bola znížená na asi 40% v porovnaní s čerstvým katalyzátorom. O asi polovine poklesu tejto aktivity sa predpokladalo, že je spôsobená neúmyselným pôsobením vzniknutých chloridov ako katalytických jedov a karboxylovej kyseliny ako inhibítora (to znamená, že sa jednalo o vonkajšiu deaktiváciu). Druhá polovica tohto poklesu aktivity bola považovaná za vnútornú (alebo vlastnú) deaktiváciu (to znamená, že došlo k tvorbe inaktívnych ródiových komplexných aglomerátov).

Hydroformylačné reakčné médium prítomné v uvedených reaktoroch a obsahujúce deaktivovaný komplexný katalyzátor na báze ródia a trifenylfosfínu o katalytickej aktivite iba asi 40% v porovnaní s čerstvým ródiovým katalyzátorom, ako už bolo vyššie uvedené, bol podrobený stripovaniu za účelom odstránenia asi 25% hmotnostných aldehydu a nízkovriacich zložiek, ako sú napríklad propylén, atď. Počas vykonania tohto spracovávania boli tieto dva reaktory ochladené na asi 90°C. Do každého z uvedených dvoch reaktorov bolo pridané asi 25 mólových ekvivalentov ako kyseliny octovej tak propargylalkoholu na mól ródia. Najskôr bola pridaná kyselina octová za účelom minimalizovania oligomerácie propargylalkoholu. Reaktory boli potom premiešavané a udržiavané na teplote 90°C po dobu 18 hodín po pridaní kyseliny octovej a propargylalkoholu. Predpokladá sa, že predĺženie tejto doby spracovávania nad uvedených 18 hodín by mohlo viesť iba

k nežiadúcemu zvýšeniu tvorby aldehydických ťažkých zložiek. Vzhľadom k tomu, že kyselina octová a propargylalkohol sú miešateľné s katalytickým roztokom, bola pomocou recyklovej slučky v tomto reaktorovom systéme udržiavaná cirkulácia vonkajšími tepelnými výmenníkmi. Na konci tohto spracovávania bola teplota reaktora znížená na 60°C a uvedená cirkulácia bola zastavená za účelom zabránenia tvorby emulzie počas premývania vodným roztokom terciárneho alkanolamínu. Zmes tvoriaca vodný roztok triethanolamínu o koncentrácii 12 hmotnostných v množstve, ktoré zodpovedá asi 47% hmotnostným (asi 38% objemových) celkovej hmotnosti uvedeného spracovaného hydroformylačného reakčného média obsahujúceho katalyzátor, bola pripravená v oddelenom zásobníku na premiešavanie katalyzátora, pričom pripravený roztok bol potom zahriaty na teplotu asi 60°C. Tento vodný roztok triethanolamínu bol potom v rovnakých podieloch (to znamená polovica do každého reaktora) prevedený (natlakovaním) do uvedených dvoch reaktorov počas intervalu asi 4 hodín, pričom po prevedení tohoto vodného roztoku bol každý reaktor premiešaný počas jednej hodiny. Takto získaný premiešaný roztok v každom reaktore bol potom ponechaný na usadenie (oddelenie) za vzniku dvoch oddelených fáz, to znamená vodnej a organickej fázy, čo bolo robené počas 4 hodín. Takto získaná vodná fáza bola potom odvedená z hydroformylačného reakčného systému prostredníctvom výstupných ventilov umiestnených v odvádzacích potrubiach pod týmito reaktormi. Po uvedenom spracovaní triethanolamínom a po odvedení vodnej fázy bol prvý reaktor zahriaty opäť na teplotu asi 90°C, čím bol pripravený na premývanie vodou, pričom teplota druhého reaktora bola udržiavaná na asi 70°C. Do každého z uvedených dvoch reaktorov bola potom privedená (natlakovaním) čistá voda (v tomto prípade kondenzát pary) v množstve ekvivalentnom asi 38 % hmotnostným, vzhľadom ku hmotnosti komplexného katalyzátora ródia a trifenyľfosfínu obsahujúceho organickú kvapalnú fázu pozostávajúcu v každom reaktore po vyššie uvedenom spracovaní roztokom triethanolamínu, pričom toto prevádzkanie do každého reaktora bolo vykonané po dobu asi 4 hodín. Každý z uvedených reaktorov bol potom premiešaný po dobu 1 hodiny a získané premiešané roztoky sa potom nechali usadiť

a rozdelili sa na dve oddelené fázy, to znamená a vodnú a organickú fázu, čo bolo vykonané počas 4 hodín. Vodná fáza obsiahnutá v oboch týchto reaktoroch bola potom odtiahnutá z tohto hydroformylačného reakčného systému rovnakým spôsobom ako je uvedené vyššie.

Po odstránení uvedenej vodnej fázy boli tieto reaktory znova zahriate na asi 90°C a potom bola zahájená opäť hydroformylácia propylénu, čo bolo vykonané tak, že do reaktorov bol opäť obnovený prívod propylénu a zložiek syntézneho plynu a hydroformylácia bola urobená bežným spôsobom, známym so súčasného stavu techniky, používaným pre prípravu butyraldehydu. Pri vykonávaní tohto postupu bolo zistené, že sa aktivita takto použitého komplexného katalyzátora na báze ródia a trifenyľfosfínového ligandu v uvedenom spracovanom hydroformylačnom reakčnom médiu zlepšila na asi 60% v porovnaní s čerstvým ródiovým katalyzátorom v priebehu jedného až dvoch dní po zahájení tohto hydroformylačného procesu, pričom zlepšenie tejto katalytickej aktivity sa ešte zvýšilo na asi 75% v porovnaní s aktivitou čerstvého ródiového katalyzátora v priebehu asi 7 až 10 dní po zahájení uvedenej hydroformylačnej reakcie. Pomocou analytických výsledkov bolo zistené, že k obnoveniu tejto katalytickej aktivity došlo asi z polovice v dôsledku rozrušenia ródiových aglomerátov, pri ktorom vznikli aktívne monomerné ródiové častice, pričom z druhej polovice k obnoveniu tejto katalytickej aktivity došlo v dôsledku odstránenia uvedeného vonkajšieho otrávenia účinkom chloridov ako katalytických jedov a karboxylovej kyseliny ako inhibítora. V podstate celý podiel karboxylovej kyseliny, ktorý bol použitý spoločne s propargylalkoholom, bol samozrejme odstránený pri vykonávaní vyššie uvedeného trietanolamínového premývania. V tejto súvislosti je možné napríklad uviesť, že pri uskutočnení tohto postupu bolo zistené, že obsah chloridov bol v hydroformylačnom reakčnom médiu znížený z asi 12 ppm na v podstate nezistiteľné množstvo (to znamená na množstvo menšie než 5 ppm).

V rámci uvedeného vynálezu je možné vykonávať rôzne modifikácie a úpravy, ktoré sú pracovníkom, ktorí pracujú v danom

odbore z vyššie uvedeného popisu jasné, pričom je treba zdôrazniť, že všetky tieto modifikácie a úpravy patria do rozsahu uvedeného vynálezu a do rozsahu nasledujúcich patentových nárokov.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob zlepšenia katalytickej aktivity u čiastočne deaktivovaného rozpusteného komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a terciárneho organofosfínového ligandu, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje

(1) v prvom stupni zmiešavania organického kvapalného média obsahujúceho uvedený rozpustený čiastočne deaktivovaný komplexný katalyzátor s propargylalkoholom a karboxylovou kyselinou všeobecného vzorca:



v ktorom znamená:

R - atóm vodíka, alkylovú skupinu alebo arylovú skupinu,

za nehydroformylačných podmienok za vzniku spracovaného produktu vo forme roztoku obsahujúceho rozpustený komplex ródia a terciárneho organofosfínového ligandu a

(2) v druhom stupni odstránenie karboxylovej kyseliny použitej v prvom stupni (1) z takto produkovaného roztoku za vzniku komplexného hydroformylačného katalyzátora na báze ródia a organofosfínového ligandu, ktorý je katalyticky aktívnejší než uvedený čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a organofosfínu použitý ako východzí materiál v stupni (1).

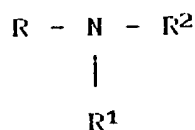
2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že uvedenou karboxylovou kyselinou je kyselina octová.

3. Spôsob podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že uvedeným terciárnym organofosfínom je trifenylfosfín alebo sodná soľ 3-(difenylfosfín)benzénsulfonovej kyseliny.

4. Spôsob podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený stupeň (2) zahrňuje použitie uvedeného produktu obsahujúceho rozpustený komplex ródia a terciárneho organofosfínu spracovaného propargylalkoholom a karboxylovou kyselinou v stupni (1) v kontinuálnom hydroformylačnom procese vykonávanom v nevodnom prostredí.

5. Spôsob podľa nároku 2, vyznačujúci sa tým, že pozostáva v podstate zo:

a) zmiešavania spracovaného roztoku obsahujúceho komplexný produkt ródia a organofosfínu zo stupňa (1) za nehydroformylačných podmienok s vodným roztokom obsahujúcim asi 1 až 25 percent hmotnostných terciárneho alkanolamínu všeobecného vzorca



v ktorom znamená:

R - hydroxyalkylovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 atómy uhlíka,

R¹ a R² znamenajú každý jednotlivu skupinu vybranú zo skupiny zahrňujúcej alkylové skupiny obsahujúce 1 až 4 atómy uhlíka, hydroxylové skupiny, obsahujúce 2 až 4 atómy uhlíka a fenylovú skupinu, za vzniku vo vode rozpustnej soli uvedeného terciárneho alkanolamínu a karboxylovej kyseliny použitej v uvedenom stupni (1).

b) ponechania takto získanej zmesi usadiť a rozdeliť na dve kvapalné fázy,

c) oddelenia vodnej fázy, ktorá obsahuje uvedenú soľ, od organickej fázy obsahujúcej rozpustený komplexný hydroformylačný katalyzátor na báze ródia a terciárneho organofosfínu, a

d) premývania získanej oddelenej organickej fázy v stupni (c) vodou za vzniku organického rozpusteného komplexného hydroformylačného katalyzátora ródia a terciárneho organofosfínu, ktorý je katalyticky aktívnejší než uvedený čiastočne deaktivovaný komplexný hydroformylačný katalyzátor ródia a terciárneho organofosfínu ako východzí materiál v stupni (1).

6. Spôsob podľa nároku 5, vyznačujúci sa tým, že uvedeným terciárnym alkanolamínom je trietanolamín.

7. Spôsob podľa nároku 6, vyznačujúci sa tým, že organické kvapalné médium ako východzí materiál v stupni (1) obsahuje celý podiel alebo časť hydroformylačného reakčného média z kontinuálneho hydroformylačného procesu, prebiehajúceho

v nevodnom prostredí.

8. Spôsob podľa nároku 7, **vyznačujúci sa tým**, že stupne (1) a (2) sa vykonávajú v hydroformylačnom reaktore uvedeného hydroformylačného procesu.

9. Spôsob podľa nároku 7, **vyznačujúci sa tým**, že uvedené organické kvapalné médium ako východzí materiál v stupni (1) obsahuje komplexný katalyzátor na báze ródia a trifenylfosfínu a prinajmenšom asi 30% hmotnostných aldehydu.

10. Spôsob podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že uvedeným aldehydom je zmes n-butyraldehydu a izobutyraldehydu.