

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

202 177 B

(22) Bejelentés napja: 1987.11.18.

(21) 5125/87

(33) US

(32) 1986.11.18.

(31) 932,002

(51) Int Cl⁵

C 07 C 45/50

B 01 J 31/24

(41) (42) Közzététel napja: 1988.08.29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma

a Szabadalmi Közlönyben: 1991.02.28. SZKV/1991.02.

(72) Feltalálók:

Abatjoglu Anthony George,
Bryant David Robert, Charleston,
West Virginia (US)

(73) Szabadalmaz:

UNION CARBIDE CORPORATION, Dan-
bury, Connecticut (US)

(54) ELJÁRÁS HIDROFORMILEZÉSRE KEVÉSSÉ ILLÉKONY FOSZFINLIGANDUMOK ALKALMAZÁSÁVAL

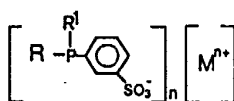
(57) KIVONAT

A találmány tárgya javított, nemvizes hidroformilező eljárás 3–21 szénatomos aldehidek előállítására, amelynek során egy 2–20 szénatomos α -alként szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatnak olyan nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely kiindulási anyagot, terméket és hígítószert, valamint egy, a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó átmenetifém-ből és foszfinligandumból álló komplex katalizátort és szabad foszfinligandumot adott állapotban tartalmaz. A reakciót 45–200 °C között végzik. A hidrogén, szén-monoxid és a kiindulási anyag összes gáznyomása kisebb 10,3 MPa-nál, s a hidrogén parciális nyomása 70 kPa–0,8 MPa, a szén-monoxid parciális nyomása 7 kPa–450 kPa, és a reakcióközegben a VIII. csoportba tartozó átmenetifém 1 grammatomjára vonatkoztatva legalább 2 mól szabad foszfinligandumot alkalmaznak.

Az eljárás során a komplex katalizátor foszfinligandumaként és szabad foszfinligandumként egy (I) általános képletű (tercier foszfin)-monoszulfonsavfém-sót alkalmaznak — a képletben

R és R¹ jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport, cikloalkilcsoport,

M jelentése alkálifém- vagy alkáliföldfémion, és n értéke 1 vagy 2, és adott esetben a reakcióközeghez egy szerves szolubilizálószer adnak legalább ahhoz elegendő mennyiségben, hogy az alkalmazott komplex katalizátor, valamint a szabad ligandum a reakcióközegben oldható legyen. Szerves szolubilizálószerként legalább 150 átlagos molekulatömegű alkilén-oxid oligomert, legalább 300 átlagos molekulatömegű szerves, nemionos felületaktív monoolt és egy 150-nél kisebb molekulatömegű, legalább 10-es Hildebrand-szolubilitási értékű poláris szerves vegyületet vagy azok keverékét alkalmazzák, azzal a megkötéssel, hogy az adott esetben a hidroformilező közegekben jelenlévő alkilén-oxid oligomer mennyisége a közegnek legfeljebb 35 tömeg%-a, a szerves, nemionos felületaktív monoool mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a, és a poláris szerves vegyület mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a, valamint azzal a megkötéssel, hogy a közegben jelenlévő hozzáadott szerves szolubilizálószer összes mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a.



(I)

A leírás terjedelme: 26 oldal, 7 ábra

HU 202 177 B

A találmány tárgya eljárás átmenetifém-foszfin-komplexszel katalizált hidroformilezésre (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémő ligandumok alkalmazásával. Közlebből a találmány olefinvegyületeknek ródiumból és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémő ligandumból álló komplexszel katalizált nemvizes hidroformilezésére vonatkozik, aminek során a megfelelő aldehidek képződnek.

Jól ismert olefines vegyületek hidroformilezése szén-monoxiddal és hidrogénnel a megfelelő aldehidek előállítása céljából, aminek során szerves közegben oldott átmenetifém-foszforligandum-komplex katalizátort alkalmaznak.

Jól ismert tény továbbá, hogy az ilyen katalizált hidroformilezési folyamatokban alkalmazott foszforligandum közvetlen befolyással van az adott folyamat sikeres lejárásához; sőt, ezekben az átmenetifém katalizált hidroformilezési eljárásokban alkalmazásra kerülő foszforligandumot főként az elérni kívánt céltól függően kell megválasztani, mivel az eljárás legjobb hatékonysága kompromisszumot követel számos, az eljárást befolyásoló tényező között. Így például az alkalmazásra kerülő foszforligandum kiválasztásában lényeges tényezők: az aldehidtermék szelektivitása (azaz az egyes szénláncú aldehidtermék és az elágazó szénláncú aldehidtermék mennyiségi aránya), a katalizátor reakcióképessége és stabilitása valamint a ligandum stabilitása. A 3.527.809. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás közli például alfa-olefinek szelektív hidroformilezését ródiium-triorgano-foszfin- vagy ródiium-triorgano-foszfit-komplex katalizátorok segítségével, aminek során egyes szénláncú aldehidekben gazdag oxigéntartalmú termékek képződnek; ezzel szemben a 4.148.830. és 4.247.486. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírások szerint ródiium-(triaryl-foszfin)-ligandum-komplex katalizátort alkalmaznak mind folyadék, mind gázfázisú reciklizáló műveletekben, és ugyanehez az eredményhez jutnak. A 4.283.562. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint (elágazó szénláncú alkil)-fenil-foszfin- vagy cikloalkil-fenil-foszfin-ligandumok alkalmazhatók ródiiummal katalizált hidroformilező eljárás során, mivel ez a katalizátor az önmagában végbemenő inaktíválódással szemben stabilisabb. A 4.400.548. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint bifoszfin-monoxid-ligandumokat alkalmaznak olyan ródiiumkomplex katalizátorok előállítására céljából, amelyek hőstabilitása kedvezőbb, és aldehidek hidroformilezéssel történő előállítására alkalmazhatók.

Annak ellenére, hogy a fentebb említett szabadalmi leírások — a technika jelenlegi állása szerint ismert eljárások — nyilvánvaló tökéletesítéseket eredményeztek, folytatódik a kutatás olyan foszforligandumok előállítására céljából, amelyek a ligandumokkal szemben támasztott követelményeket — különös tekintettel a ligandum illékonyására — még jobban kielégítik.

Igy például a ródiiumkomplexszel katalizált hidroformilezést előnyösen nemvizes reakcióközegben hajtják végre, amely tartalmazza egyrészt az oldható katalizátorkomplexet, másrészt a szabad, feleslegben lévő foszforligandumot, tehát a ródiium-

komplexhez nem kötött ligandumot. Ezekben az eljárásokban a kívánt aldehidterméket a reakcióelegyből általában desztillációval különítik el, és nyerik ki; és abban az esetben, ha folyadék katalizátorral, reciklizálással, folyamatos üzemen dolgoznak, akkor az el nem párolgott katalizátor-ligandumot tartalmazó maradékot a reaktorba reciklizálják (visszatáplálják). Ennek megfelelően az ilyen eljárások lényeges követelménye, hogy a kívánt aldehidtermék a hidroformilezési reakció elegyből hatékonyan elkülöníthető legyen anélkül, hogy a feleslegben használt foszforligandum és/vagy katalizátorkomplexben jelentős veszteség lépne fel. Ennek következtében az ilyen nemvizes hidroformilező eljárásokban — és különösen a folyadék katalizátorral végrehajtott reciklizáló eljárásokban — elsőrendű szempont a foszforligandum illékonyasága, mivel a foszforligandumnak az aldehidtermék desztilláció útján való elkülönítése során végrehajtott folyamatos eltávolítása nemcsak nagy veszteséget okozhat a foszforligandumban — amelyet pótolni kell —, hanem a katalizátor tulajdonságait meg is változtathatja, sőt adott esetben a katalizátor inaktíválódásához vezethet. Valóban, ha ilyen esetekben a foszforligandum egyidejű elpárolgása túlságosan nagymértékű, akkor a ligandumot külön műveletben kell visszanyerni és reciklizálni, hogy a folyamat gazdaságos legyen.

A ligandum illékonyasága nem különösebben jelentős kis molekulatömegű olefinek nemvizes hidroformilezése, például a propilén hidroformilezése során, amidőn a szokásos terciér foszfinok — például trifenil-foszfin — alkalmazhatók. E probléma azonban súlyosabb, ha a cél hosszú szénláncú olefines vegyületek (például 6–20 szénatomos alfa-olefinek) hidroformilezése a megfelelő, magasabb molekulatömegű aldehidek előállítása céljából; ezeknek az aldehidtermékeknek a hidroformilezési reakcióelegyből való elpárolgatatása céljából ugyanis magas hőmérsékletek szükségesek. Ugyanígy ligandumvesztés lép fel az illékonyaság következtében, ha magasabb forráspontú aldehidkondenzációs melléktermékeket — például trimer termékeket — óhajtanak eltávolítani a katalizátor és a ligandumok regenerálása céljából, például olyan katalizátor mellől, amely hidroformilezési maradékokat tartalmaz. Ebben a vonatkozásban mindegy, hogy ezek az aldehidkondenzációból származó melléktermékek kis molekulatömegű (például 2–5 szénatomos) vagy magasabb molekulatömegű (például 6–20 szénatomos) olefinek hidroformilezéséből származnak.

Javasolták foszforligandumként szulfonált aril-foszfin-vegyületek vizes oldatainak az alkalmazását: az 0.163.234. számú európai és a 4.248.802. valamint a 4.399.312. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban például szulfonált trifenil-foszfinok sőt alkalmazták foszforligandumként hidroformilezési eljárás során azzal a céllal, hogy a ródiiumkomplex katalizátor elkülönítését és visszanyerését megkönnyítsék. Ezzel szemben — a nemvizes hidroformilezési reakcióközeggel ellentétben — a technika jelenlegi állása szerint ismert ilyen eljárásokban a hidroformilezéshez vizes reakcióközeget alkalmaznak, amely a kiinduló anyagokból és/vagy termékekből álló szerves fázist, valamint a katalizá-

torkomplexet és a szulfonált foszforligandumot tartalmazó vizes fázist egyaránt tartalmazza. Továbbá, az ilyen vizes fázist tartalmazó hidroformilező rendszerek általában nagyobb reaktornyomásokat és/vagy nagyobb ródiumpontosságokat igényelnek, és nagyobb mennyiségű és költségesebb pufferdadatok, fázisátvivő reagenseket és/vagy berendezést kívánnak.

Határozottan fennáll tehát az az igény hidroformilező eljárás kidolgozására kevésbé illékony, szerves közegben oldható, olyan foszforligandumok alkalmazásával, amelyek nemvizes, ródiumpontossággal katalizált hidroformilezés során mind kis molekulatömegű (például 2–5 szénatomos), mind magasabb molekulatömegű (például 6–20 szénatomos) olefin vegyületek esetében bevezethetők.

Azt találtuk, hogy (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsók foszforligandumként alkalmazhatók a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó átmenetifémek komplexeivel katalizált, nemvizes hidroformilező eljárásokban, és ez számos előnnyel jár.

Így például ezek a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsók — amelyek a találmány szerint alkalmazhatók — vízben oldhatók, a legtöbb aldehidben és/vagy olefinben, különösen magas molekulatömegű, nempoláros aldehidekben és/vagy olefinekben általában oldhatatlanok vagy csak nagyon kevésbé oldódnak, s így nem tekinthetők különösebben alkalmasnak ródiumpontossággal katalizált, nemvizes hidroformilező eljárásokban ligandumként történő felhasználásra. Most azonban azt találtuk, hogy a találmány szerint ligandumként alkalmazható (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsók ródiumpontossággal katalizált, nemvizes hidroformilező reakcióközegben könnyen oldhatókká tehetők bizonyos szerves szolubilizáló szerek és/vagy azok keverékeinek a hozzáadásával, és ennek köszönhetően könnyen alkalmazhatók foszforligandumként az ilyen nemvizes típusú, ródiumpontossággal katalizált eljárásokban. Azt találtuk továbbá, hogy egyes (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsók bizonyos esetekben kielégítően oldódhatnak egyes nemvizes hidroformilező reakcióközgekben ahhoz, hogy az ilyen nemvizes típusú, ródiumpontossággal katalizált hidroformilező eljárásokban ligandumként közvetlenül alkalmazhatók legyenek.

A találmány szerint alkalmazható (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok rendkívül csekély illékonyasága a hidroformilezés szempontjából igen előnyös. Így például — a csekély illékonyaságnak tulajdoníthatóan — az aldehidtermékek a komplex ródiumpontossággal katalizált és a reakcióterméket tartalmazó közegtől való elkülönítése könnyen megvalósítható elpárologtatással (desztillációval) még abban az esetben is, ha a nemvizes hidroformilező eljárás olyan, hosszú szénláncú aldehidtermékek előállítására irányul, amelyek hosszú szénláncú, 6–20 szénatomos olefinek hidroformilezéséből származnak, s eközben nemkívánt ligandum- és/vagy katalizátorvesztés nem lép fel. Továbbá, ezek a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok elősegítik mind rövid (2–5 szénatomos), mind hosszú (6–20 szénatomos) szénláncú olefinek ródiumpontossággal katalizált hidroformilezését elfogadha-

tó katalizátoraktivitás mellett a szokásos, alacsony hidroformilező nyomásokon (például 3400 kPa-nál alacsonyabb nyomáson), csekély ródiumpontosságúakkal anélkül, hogy ez az eljárás hatékonyságát és/vagy katalizátor stabilitását károsan befolyásolná. Megfigyeltük továbbá, hogy ezek a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok nem fokozzák hosszabb szénláncú aldehid melléktermékek képződését. Továbbá, a találmány szerinti, nemvizes hidroformilező eljárás végrehajtására — beleértve hosszú szénláncú olefinek hidroformilezését is — a meglévő, nemvizes hidroformilezésre alkalmazott berendezések (amelyeket például általánosan alkalmaznak rövid szénláncú olefinek hidroformilezésére) lényegesebb módosítások nélkül alkalmazhatók.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsók ligandumként való alkalmazásának egy további, nem várt előnye, hogy a hidroformilező eljárás szelektivitása — azaz az egyenes szénláncú aldehidtermék és az elágazó szénláncú aldehidtermék (a normál és izeo-termék) mennyiségi aránya — széles határok között változtatható egyszerűen azáltal, hogy a ligandum fém kationcsoportját változtatjuk, a szén-monoxid parciális nyomásának és/vagy a foszforligandum koncentrációjának a szabályozásán kívül. A normál és izeo-termék szelektivitása (a továbbiakban „N/I arányú”) nagyon lényeges a hidroformilező eljárásban, mert lehetővé teszi a kívánt aldehidtermék arány beállítását. Továbbá, az N/I arány szabályozását a találmány értelmében elérhetjük anélkül, hogy ez károsan befolyásolná az eljárás hatékonyságát és/vagy az eljárásban alkalmazott katalizátor stabilitását.

A találmány célja olyan javított, ródiumpontossággal katalizált hidroformilező eljárás kidolgozása, aminek során nemvizes hidroformilező közegben kevésbé illékony (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumokat alkalmazunk. A találmány további céljai és előnyei az alább következő leírásból és igénypontokból világosan kiírtak.

A találmány tárgya javított, nemvizes hidroformilező eljárás 3–21 szénatomos aldehidek előállítására, amelynek során egy 2–20 szénatomos alként szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatunk olyan nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely a kiindulási anyagot, a terméket és a hígítószert, előnyösen 6–10 szénatomos aldehidet vagy 2,2,4-trimetil-1,3-pentándiol-monoizoburát trimert, valamint egy a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó átmenetifém és foszfinligandumból álló komplex katalizátort és szabad foszfinligandumot oldott állapotban tartalmaz, ahol a hidroformilezési reakciót 45–200 °C közötti hőmérsékleten végezzük, miközben a hidrogén, szén-monoxid és a kiindulási anyag összes gáznyomása kisebb 10,3 MPa-nál, s a hidrogén parciális nyomása 70 kPa–0,8 MPa, a szén-monoxid parciális nyomása 7 kPa–450 kPa, és a reakcióközegben a VIII. csoportba tartozó átmenetifém 1 grammatomjára vonatkoztatva legalább 2 mól szabad foszfinligandumot alkalmazunk.

Az eljárást úgy végezzük, hogy a komplex katalizátor foszfinligandumaként és szabad foszfinligandumként egy (I) általános képletű (tercier foszfin)-

monoszulfonsavfém-sót alkalmazunk — a képletben R és R^{II} jelentése egymástól függetlenül fenil-csoport vagy 5–7 szénatomos cikloalkilcsoport,

M jelentése alkálifém- vagy alkáliföldfémion és n értéke 1 vagy 2, az M jelentéseként szereplő fémion töltésszámának megfelelően — és adott esetben hidroformilező reakcióközeghez egy szerves szolubilizálószer adunk legalább ahhoz elegendő mennyiségben, hogy az alkalmazott, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumból álló komplex katalizátor, valamint a szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandum a hidroformilező reakcióközegben oldható legyen, s aminek során szerves szolubilizálószerként legalább 150 átlagos molekulatömegű alkilén-oxid oligomert, legalább 300 átlagos molekulatömegű szerves, nemionos felületaktív monoolt és egy 150-nél kisebb molekulatömegű, legalább 10-es Hildebrand-szolubilitási értékű, poláris szerves vegyületet vagy azok keverékét alkalmazunk, azzal a megkötéssel, hogy az adott esetben a hidroformilező közegben jelenlévő alkilén-oxid oligomer mennyisége a közegnek legfeljebb 35 tömeg%-a, a szerves, nemionos felületaktív monool mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a, és a poláris szerves vegyület mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a, valamint azzal a megkötéssel, hogy a közegben jelenlévő hozzáadott szerves szolubilizálószer összes mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a.

A fentiek alapján a találmány körébe tartozik bármely ismert, nemvizes hidroformilező eljárás aldehydek előállítására, aminek során egy olefinesen telítetlen vegyületet szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatunk nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely egy VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és foszforligandumból álló komplex katalizátort és szabad foszforligandumot oldott állapotban tartalmaz, s ahol mind a katalizátor foszforligandumaként, mind szabad foszforligandumként a fentiekben meghatározott (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-sót alkalmazunk. Az ilyen típusú generikus hidroformilező eljárások ("oxo-szintézis") jól ismertek (lásd például a 3.527.809., 4.148.830. és 4.247.486. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásokat). Ennek megfelelően a reakciókörülmények és a feldolgozás kívánt esetben bármely ismert eljárás reakciókörülményeinek és feldolgozási módjának megfelelően végezhetők, amelyet eddig a szokásos hidroformilezések során alkalmaztak.

A hidroformilezési eljárást például végrehajthatjuk folyamatos, félfolyamatos vagy szakaszos üzemmenetben: végezhetjük folyadék és/vagy gáz-fázisú, reciklizáló technológiával tetszés szerint. Hasonlóképpen a reakciópartnereket, katalizátort, ligandumot és/vagy szolubilizálószer tetszőleges sorrendben adagolhatjuk, bármilyen szokásos módon.

Amint fentebb említettük, a hidroformilező reakciót nemvizes hidroformilező közegben végezzük, amely mind a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumból álló komplex katalizátort, mind a szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumot oldott állapotban tartalmazza. „Szabad li-

gandumon” értjük az olyan foszforligandumot, amely nem áll komplex kötésben az aktív katalizátorkomplex VIII. csoportjába tartozó átmenetifém-atomjával. „Nemvizes” közegen értjük e leírásban az olyan közeget, amely lényegében véve vagy egyáltalában nem tartalmaz vizet; ez annyit jelent, hogy ha víz jelen van a hidroformilező reakcióközegben, akkor mennyisége nem lehet olyan mértékű, hogy annak következtében a reakcióközeg a szerves fázison kívül egy vizet tartalmazó vagy vízből álló fázist tartalmazzon.

Amint fentebb leírtuk, a találmány szerinti eljárásban alkalmazott (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumok szerkezetét az (I) általános képlet fejezi ki, ahol R és R^I, M és n jelentése a fentiekben meghatározott.

Amint fentebb megjegyeztük, az (I) általános képletben M jelentése alkálifém- vagy alkáliföldfémion. Alkalmas alkálifémionok például: a lítium-, nátrium-, kálium-, cézium- és rubidiumion. Alkalmas alkáliföldfémionok például a kalcium-, bárium-, magnézium- és stronciumion.

Amint fentebb az n értékével kapcsolatban megjegyeztük, a fém-só-ligandum az M fématom pozitív értékének megfelelően egy vagy két (tercier foszfin)-monoszulfonát-aniont tartalmazhat.

A találmány szerinti eljárásban (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumokként előnyösen alkalmazhatók például az (1)–(27) képletű szulfonsav-sók. A találmány szerinti eljárásban alkalmazható, ilyen típusú (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumok és/vagy előállításuk módszerei jól ismertek, és megtalálhatók például a 4.483.802. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban vagy a J. Chem. Soc. 1958, 276. old. irodalmi helyen. Az ilyen ligandumokat például előnyösen úgy állíthatjuk elő, hogy egy megfelelő, például (II) általános képletű, fenilcsoportot tartalmazó terciér foszfint — ahol R jelentése a fentiekben meghatározott — füstölő kénssavval (oleummal) szabályozott hőmérsékleti körülmények között szulfonálunk, s így túlnyomórészt a megfelelő (III) általános képletű monoszulfonált fenilcsoportot tartalmazó protonált terciér foszfint hozunk létre, ahol R jelentése a fentiekben meghatározott. Eljárhatunk például úgy, hogy a kiinduló anyagként alkalmazott, szilárd foszfint részletekben adagoljuk a füstölő kénssavhoz, miközben a hőmérsékletet 30 °C alatt tartjuk, majd a reakcióelegyet például 70–80 °C-on addig melegítjük, amíg az elegyből kivett minta már nem zavaros. Ekkor a reakcióelegyet rögtön lehűtjük, a további szulfonálódás megakadályozása végett késedelem nélkül vizet adunk hozzá, és közben a hőmérsékletet 30 °C alatt tartjuk. Az így kapott, protonált foszfinsót a megfelelő, tömény alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxiddal közömbösítjük, s így például a megfelelő (IV) általános képletű — ahol M és n jelentése a fentiekben meghatározott — fenilcsoportot tartalmazó, vízben oldhatatlan terciér foszfin-fém-sót csapadék alakjában kapjuk. Melléktermékként fém-szulfát képződik. Az így kapott (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só csapadékot szűrjük, majd a fém-szulfáttól metanolos extrakcióval elkülönítjük. A metanol lepárlása után a visszamaradó, nyers (tercier foszfin)-monoszulfonsav-

fémcsapadékot kívánt esetben úgy tisztíthatjuk, hogy alkalmas oldószerben — például vízben vagy etanolban — oldjuk, és abból átkristályosítjuk.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumok előállításánál során terciér foszfinként alkalmazható például trifenil-foszfin, difenil-ciklohexil-foszfin, fenil-diciklohexil-foszfin. Alkáli-fém-hidroxidként például lítium-, nátrium-, kálium-, cézium- és rubidium-hidroxidot, míg alkáliföldfém-hidroxidként például kalcium-, bárium- vagy stroncium-hidroxidot alkalmazhatunk. Kívánt esetben a megfelelő alkálifém- vagy alkáliföldfém-karbonátokat vagy -hidrogén-karbonátokat is használhatjuk a fenti hidroxidok helyett közömbösítés céljára.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárásban alkalmazható, VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumból álló komplex katalizátorok és maguk a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumok szerves közegben könnyen oldatba vihetők (szolubilizálhatók) egyes különleges szolubilizálószerrel hozzáadásával, s így a nemvizes hidroformilező reakcióközegben alkalmazhatók, tekintet nélkül arra, hogy a hidroformilező eljárás célja rövid szénláncú, 2–5 szénatomos olefinek vagy hosszabb szénláncú, 6–20 szénatomos olefinek hidroformilezése.

Amint fentebb megjegyeztük, ilyen különleges szerves szolubilizálószerrel például: a legalább 150 átlagos molekulatömegű alkilén-oxid oligomerek; a legalább 300 átlagos molekulatömegű, szerves, nemionos felületaktív monool vegyületek; olyan poláris, szerves vegyületek, amelyek molekulatömege 150-nél kisebb, és Hildebrand-szolubilitási értékű legalább 10; valamint a fenti anyagok keverékei.

Jóllehet nem áll szándékunkban bármilyen pontos magyarázathoz kötni a fenti különleges szolubilizálószer szerepét, amelyek útján a VIII. csoport-hoz tartozó átmeneti fém-ből és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumból álló komplex katalizátorokat valamint a szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumokat a nemvizes, hidroformilező reakcióközegben oldhatóvá teszik, feltételezzük, hogy a szolubilizálószer — amelyek önmagukban a nemvizes hidroformilező reakcióközgekben könnyen oldhatók — feltételezhetően mintegy beburkolják ("kapszulába zárják") a szabad ligandumot és a komplex katalizátort, és ezáltal teszik oldhatóvá a nemvizes hidroformilező reakcióközgekben. Másrészt az is feltételezhető, hogy a szolubilizálószer koordinációs kötésbe lépnek a fém-só-ligandummal, így a nemvizes hidroformilező reakcióközegben oldható komplexet alkotnak, s ennek következtében az adott ligandumot tartalmazó komplex katalizátor is oldhatóvá válik a reakcióközegben.

Bármely esetet veszünk is figyelembe, a találmánynak nem célja annak pontos magyarázata, hogy a hozzáadott különleges szolubilizálószer pontosan milyen módon teszi oldhatóvá az általában oldhatatlan fém-só-ligandumokat valamint a katalizátorokat a nemvizes hidroformilező reakcióközegben. A találmány céljára elegendő annak világos megértése, hogy ha a hidroformilező reakcióköze-

gek valamilyen fentiekben leírt, hozzáadott, különleges szerves szolubilizálószerrel tartalmaznak, akkor a fém-só-ligandumok és az azokat tartalmazó komplex katalizátorok a hidroformilező reakcióközegben oldhatókká válnak.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható alkilén-oxid oligomerek folyadékok vagy alacsony olvadáspontú szilárd anyagok, amelyek a hidroformilező eljárás reakcióhőmérsékletén cseppfolyósak: átlagos molekulatömegük körülbelül 150-től körülbelül 10000-ig terjed, vagy ennél is nagyobb. Ilyen oligomerek például az alifás poli(alkilén-oxid)-poliolok és a ciklusos poli(alkilén-oxid)-éterek. Előnyösen alkalmazhatunk olyan oligomereket, amelyek átlagos molekulatömege körülbelül 5000–7000, még előnyösebben körülbelül 500–2000. Az ilyen vegyületek és előállításuk módszerei ismertek. Ilyen alifás poli(alkilén-oxid)-poliolok például: a poli(oxi-alkilén)-glikolok, a glicerín (alkilén-oxid)-származékai (amelyeket általában poliéter-trioloknak neveznek), valamint az olyan poliéter-poliolok, amelyek háromnál többértékűek. Ezek az alkoholok például Carbowax[®] PEG, Carbowax[®] TPEG, Niox[®] PPG és Ucon[®] (valamennyi az Union Carbide Corporation cég gyártmánya), valamint Polyglycol-E[®] (Dow. Chem. Co.), Poly-G[®] (Olin Corp.), Pluracol-E[®] (BASF-Wyandotte Corp.), és Jeffox[®] (Texaco Inc.) néven a kereskedelmi forgalomban könnyen hozzáférhetők. Előnyösen alkalmazhatjuk például az (V) általános képletű poli(oxi-alkilén)glikolokat és azok keverékeit — ahol az (V) általános képletben x egész számot jelent és R² valamint R³ jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport; R² és R³ természetesen azonosak vagy különbözőek lehetnek. Még előnyösebben alkalmazhatunk poli(oxi-etilén)glikolokat, poli(oxi-propilén)glikolokat és azok keverékeit. Ilyen poli(oxi-alkilén)glikol például: a Carbowax[®] PEG-600, amely egy körülbelül 600 átlagos molekulatömegű poli(oxi-etilén)glikol; a Carbowax[®] PEG-150, amely egy körülbelül 150 átlagos molekulatömegű poli(oxi-etilén)glikol; és a Niox[®] PPG-1025, amely körülbelül 1025 átlagos molekulatömegű poli(oxi-propilén)glikol. A glicerinnel előnyösen alkalmazható poli(alkilén-oxid)-származékai a (VI) általános képletű vegyületek vagy azok keverékei — ahol a (VI) képletben x jelentése egész szám, és R⁴ valamint R⁵ azonos vagy különböző, és jelentésük hidrogénatom vagy metilcsoport. Még előnyösebben alkalmazható glicerín-(poli-alkilén-oxid)-származékok a glicerín poli(etilén-oxid)-származékai, például a Carbowax[®] TPEG-990, amely a glicerinnel egy körülbelül 990 átlagos molekulatömegű poli(etilén-oxid)-származéka. A találmány szerinti eljárásban alkalmazhatók például olyan gyűrűs poli(alkilén-oxid)-éterek, mint a 4.162.261. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban közölt koronaéterek. A koronaéterek és/vagy előállításuk módszerei jól ismertek. A találmány szerinti eljárásban alkalmazható koronaéterek lényegében szénből, hidrogénből és oxigénből állnak, és egy vagy többgyűrűsek lehetnek. Kiszámú olyan oxigénatom, amely lényegében nem járul hozzá a találmány szerinti eljárásban alkalmazható koronaéter szolubilizálási szerepéhez, szintén jelen lehet. A koronaéterek a főgyűrűjükben általában

legalább négy oxigénatomot tartalmaznak amelyeket egymástól legalább két alifás szénatom választ el. Főgyűrűjük előnyösen legalább két gyűrűs oxigénatomot tartalmaz, amelyek etilén- vagy szubsztituált etilén csoportokkal kapcsolódnak egymáshoz. A főgyűrű többi oxigénatomja trimetilén-, tetrametilén-, szubsztituált trimetilén- vagy szubsztituált tetrametilén csoportokhoz vagy azok keverékeihez kapcsolódik. Az ilyen koronaéterek vázlatos jellemzése és részletesebb leírásuk megtalálható a 4.162.261. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban, amelyre teljes egészében hivatkozunk a leírásunkban. Az előnyösen alkalmazható koronaéterek főgyűrűjükben legfeljebb 50 éteres oxigénatomot, még előnyösebben 4–15 éteres oxigénatomot tartalmaznak. Előállításuk könnyedsége következtében legelőnyösebben alkalmazhatók a monociklusos koronaéterek. Ilyen különleges koronaéterek például a 15-korona-5 és 18-korona-6-vegyületek, amelyek leírása például a 4.162.261. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban található.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható szerves, nemionos felületaktív monool vegyületek folyadékok, amelyek átlagos molekulatömege 300-tól körülbelül 5000-ig terjed vagy ennél is magasabb; átlagos molekulatömegük előnyösen 500 és körülbelül 2000 között van; ilyen vegyületek például az alkohol-alkoxilátok. E vegyületek és előállításuk módszerei jól ismertek (lásd például a 4.453.022. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírást, amelyre teljes egészében hivatkozunk a továbbiakban). Ezek az alkohol-alkoxilátok egy monohidroxi-alkil-vegyület vagy alkil-szubsztituált fenol alkilén-oxiddal végbemenő reakciójának termékei, amelyekben az alkilcsoport 4–25 szénato-

5

10

15

20

25

30

35

mot tartalmazhat. Nyilvánvaló, hogy a monool-vegyületeken, mint egyedi anyagokon kívül ezek a monohidroxi-alkil-származékok alifás monoolok keverékei is lehetnek, például természetes zsírokból és olajokból ismert módszerekkel leszármaztatott vegyületek. Ilyen alkohol-alkoxilátokra példaként említjük a (VII) általános képletű vegyületeket és azok keverékeit — ahol a (VII) képletben x jelentése egész számot jelent R^6 jelentése alifás, primer, szekunder és elágazó szénláncú alkilcsoport, alkil-fenil-csoport; és R^7 valamint R^8 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport, ahol R^7 és R^8 azonosak vagy különbözőek lehetnek. R^7 és R^8 előnyös jelentése hidrogénatom, előnyös alkohol-alkoxilát-vegyületek tehát az alkohol-etoxilát-származékok.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható alkohol-alkoxilátok mind vízzoldható (poláris), mind olajban oldható (nempoláris) csoportokat tartalmazhatnak, és a kereskedelmi forgalomból könnyen beszerezhetők például a következő néven: Tergitol[®] (Union Carbide Corporation), Igepal[®] (Gaf Corp.), Neodol[®] (Shell Chem. Co.), Standumul[®] (Henggel Corp.), Surfonic[®] (Texaco Chem. Co.), Triton[®] (Rohm and Hass Co.). E termékek ismertetése megtalálható például a 4.453.022. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásban és a következő helyen: Kirk-Othmer's „Encyclopedia of Chemical Technology”, 3. kiadás, 22. köt., 338–339 valamint 364–366. old. (1983). Igen előnyösen alkalmazható alkohol-alkoxilátok a Tergitol[®] termékek, például a



általános képletű vegyületek, amelyekben R^6 és x jelentése a fentiekben meghatározott és az alábbi táblázatban található.

Táblázat

Kereskedelmi név	R^6	X
TERGITOL [®] 25-L-5	C ₁₂ -C ₁₅ ^a	5
TERGITOL [®] 26-L-5	C ₁₂ -C ₁₆ ^a	5
TERGITOL [®] 15-S-3	C ₁₁ -C ₁₅ ^b	3
TERGITOL [®] 15-S-7	C ₁₁ -C ₁₅ ^b	7
TERGITOL [®] NP-4	nonil-fenil ^c	4
TERGITOL [®] NP-9	nonil-fenil ^c	4
TERGITOL [®] 24-L-15N	C ₁₂ -C ₁₄ ^a	4,8
TERGITOL [®] 24-L-50N	C ₁₂ -C ₁₄ ^a	6,5
TERGITOL [®] 24-L-75N	C ₁₂ -C ₁₄ ^a	8,0

^a) Lineáris, primer alkilcsoportok

^b) Lineáris, szekunder alkilcsoportok

^c) Elágazó szénláncú nonilcsoport.

A találmány értelmében különleges, hozzáadott szerves szolubilizálószerként olyan poláris, szerves folyadékokat is alkalmazhatunk, amelyek molekulatömege 150-nél kisebb, és Hildebrand-szolubilitási értékük 10 vagy nagyobb; alkalmazhatók továbbá ezek keverékei is. Ilyen poláris szerves vegyületek például (zárójelben mindegyik név után megtalálható a Hildebrand-szolubilitási értéke): rövid szénláncú alkoholok, például a metanol (12,9), eta-

60

65

nol (11,2), propanol (10,2), izopropanol (10,2); nitrilek, így a benzonitril (10,7), acetonitril (11,8) és propionitril; N,N-diszubsztituált savamidok, így a dimetil-formamid (11,5), dimetil-acetamid, N-metil-pirrolidon (14,8); szulfoxidok, például a dimetil-szulfoxid (12,8); szulfonok, így a dimetil-szulfon és a szulfolán. A Hildebrand-féle szolubilitási érték egy szerves vegyület viszonylagos polaritásának tapasztalati mértéke; meghatározása és leírása meg-

található például a következő helyen: L. R. Synder és J. J. Kirkland: „Introduction to Modern Liquid Chromatography”, kiadó John Wiley and Sons, 215–218. old. (1974); továbbá J. H. Hildebrand és R. L. Scott: „The Solubility of Non-Electrolytes”, kiadó Dover Publications Inc. 424–434. old. (1964).

A hidroformilező reakcióegyeghez hozzáadott, különleges szerves szolubilizálószereknek tehát a fentiek értelmében három különböző vegyületcsoportja van: (a) alkilén-oxid oligomerek; (b) szerves, nemionos, felületaktív monool-vegyületek; és (c) poláris szerves vegyületek. Mindegyik vegyületcsoport tagjai használhatók önmagukban (azaz használhatunk egyugyanazon fenti vegyületcsoporthoz tartozó egy vagy több szolubilizálószer), vagy két vagy több különböző vegyületcsoporthoz tartozó vegyületeket (azaz egy vagy több ugyanazon vegyületcsoporthoz tartozó, különböző szolubilizálószerrel legalább egy vagy több, más vegyületcsoporthoz tartozó szolubilizálószerrel együtt). Nyilvánvaló, hogy — tekintet nélkül arra, hogy a fenti vegyületcsoportokba tartozó vegyületeket önmagukban vagy keverékként alkalmazzuk — a hidroformilező reakcióegyeghez adott különleges szerves szolubilizálószernek a minimális mennyiségben kell csupán jelen lennie, amely elegendő ahhoz, hogy az alkalmazott (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumot és az azt tartalmazó komplex katalizátort a nemvizes hidroformilező reakcióközegben oldhatóvá tegye. Általában előnyös némi felesleg alkalmazása a minimális mennyiségen túl; nagy felesleg alkalmazásából azonban további előny nem származik. Ennek megfelelően, ha szolubilizálószerként alkilén-oxid oligomert akár önmagában, akár egy keverék komponenseként alkalmazzuk, akkor ezt nemvizes hidroformilező reakcióközegben (reakcióegyeg) tömegére vonatkoztatva körülbelül 1–35 tömeg% mennyiségben (előnyösen körülbelül 1–30 tömeg% mennyiségben) alkalmazhatjuk; amennyiben a szolubilizálószerként szerves, poláris vegyületet akár önmagában, akár egy keverék komponensként alkalmazzuk, akkor ezt a nemvizes hidroformilező reakcióközeg tömegére vonatkoztatva körülbelül 1–60 tömeg% (előnyösen 1–35 tömeg%) mennyiségben alkalmazhatjuk; azzal a megkötéssel, hogy ha szolubilizálószerként két vagy több különböző fenti vegyületcsoporthoz tartozó vegyület keverékét alkalmazzuk, akkor a keverékként alkalmazott szolubilizálószerek összes mennyisége a nemvizes hidroformilező reakcióközegre vonatkoztatva legfeljebb körülbelül 60 tömeg%, előnyösen legfeljebb körülbelül 50 tömeg%. Ezek az arányok természetesen úgy értendők, hogy a fenti három vegyületcsoporthoz tartozó szolubilizálószerek maximális mennyisége, valamint a két vagy több, különböző fenti vegyületcsoporthoz tartozó szolubilizálószerek maximális mennyisége a hidroformilező reakcióközegben (azaz a reaktor közegében) jelenlevő szolubilizálószer mennyiségére vonatkozik, és nem arra a mennyiségre, amely egy folyamatos eljárás folyékony, reciklizált közegében van (lehet) jelen, tekintettel arra, hogy a reciklizálásra szánt közeget betöményítjük, például úgy, hogy egyes kívánt aldehidtermékeket eltávolítunk és elkülönítünk. Nyilvánvaló továbbá az is, hogy a reakciófolyamat lezaj-

lása közben további mennyiségű különleges szolubilizálószer adható a reakcióegyeghez, ha — és kívánt esetben — az eljárás végrehajtása során a szolubilizálószer koncentrációját egy kívánt értéken öhajtuk tartani; például, ha a folyamatba további ligandumot és/vagy katalizátort adagolunk, azzal a megkötéssel, hogy a három fenti különböző vegyületcsoporthoz tartozó szolubilizálószerek maximális mennyiségét és a két vagy több szolubilizálószer keverékére megadott maximális mennyiséget nem léphetjük túl. A különleges szolubilizálószer nemvizes hidroformilező közeghez való hozzáadásának módja és sorrendje nem kritikus, jöllehet általában előnyös, ha azok a fémsó-ligandummal és a komplex katalizátorral együtt a reakciófolyamat elindításától kezdve együttesen jelen vannak.

Meglepő módon továbbá azt tapasztaltuk, hogy egyes (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok és az azoknak megfelelő, VIII. csoportba tartozó átmenetifémek és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumokból álló komplex katalizátor rövid szénláncú (például 3–6 szénatomos) aldehidekben különböző oldékonysággal rendelkezhetnek, s így az azok előállítását célzó, nemvizes hidroformilező reakciókban közvetlenül, külön hozzáadott különleges szolubilizálószer nélkül alkalmazhatók. Azt találtuk például, hogy a (tercier foszfin)-monoszulfonsav nátrium-, lítium- és rubidiumsói jól oldhatók az ilyen rövid szénláncú aldehidekben, és kívánt esetben a rövid szénláncú (például 2–5 szénatomos) olefinek hidroformilezésére a külön hozzáadott, különleges szolubilizálószer nélkül is felhasználhatók. Továbbá, kis koncentrációkban (például 2 tömeg%-nál kisebb koncentrációban) ciklohexilcsoportot tartalmazó (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok alkalmasak mind rövid szénláncú (2–5 szénatomos), mind hosszabb szénláncú (6–20 szénatomos) olefinek hidroformilezésére a különleges szolubilizálószerek jelenléte nélkül. Ezek a példák azonban inkább kivételeknek tekinthetők, és nem általánosíthatók.

Egy másik vonatkozásban, a találmány tárgya javított, nemvizes hidroformilező eljárás aldehidek előállítására, amely abban áll, hogy 2–5 szénatomos alfa-olefint szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatunk nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely tartalmazza: az olefineken telített szerves vegyületet, az aldehidterméket, a VIII. csoportba tartozó átmenetifémek és foszforligandumokból álló, oldott állapotban lévő komplex katalizátort; és az oldott állapotban lévő foszforligandumot. Az eljárás tökéletesítését az jelenti, hogy a komplex katalizátor foszforligandumaként, valamint szabad foszforligandumként egy (VIII) általános képletű (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsót alkalmazunk — ahol a (VIII) általános képletben M jelölése nátrium-, lítium- vagy rubidiumatom; a komplex katalizátor és a szabad ligandum szerves oldószereként valamilyen aldehidet, valamilyen magasabb forráspontú, aldehidkondenzációból származó mellékterméket vagy azok keverékeit alkalmazzuk; továbbá a hidroformilező eljárást bármely hozzáadott, különleges szerves szolubilizálószer nélkül hajtjuk végre, amely szolubilizálószer: egy legalább 150 átlagos molekulatömegű alkilén-oxid oligomer;

legalább 300 átlagos molekulatömegű, szerves, nemionos, felületaktív monool, vagy legfeljebb 150 molekulatömegű poláris szerves vegyület, amelynek Hildebrand-szolubilitási értéke legalább 10, vagy azok keverékei.

Egy további vonatkozásban a találmány tárgya javított, nemvizes hidroformilező eljárás aldehidek előállítására, amely abban áll, hogy egy olefinesen telítetlen szerves vegyületet szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatunk nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely tartalmazza: az olefinesen telítetlen szerves vegyületet, az aldehidterméket, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és foszforligandumból álló, oldott állapotban lévő komplex katalizátort és az oldott állapotban lévő foszforligandumot. Az eljárás tökéletesítését az jelenti, hogy a komplex katalizátor foszforligandumként valamint szabad foszforligandumként olyan (I) általános képletű tercier foszfin)-monoszulfonsav fémsót alkalmazunk, ahol az (I) általános képletben az egyik R jelentése ciklohexilcsoport, míg a másik R jelentése fenil- vagy ciklohexilcsoport; M jelentése alkálifém- vagy alkáliföldfématom; és n értéke az M fématom vegyértékének megfelelően 1 vagy 2; a komplex katalizátor és a szabad ligandum szerves oldószereként valamilyen aldehidet, valamilyen magasabb forráspontú, aldehidkondenzációból származó mellékterméket vagy azok keverékeit alkalmazzuk; továbbá hidroformilező eljárást bármely hozzáadott, különleges szerves szolubilizálószer nélkül hajtjuk végre, amely szolubilizálószer: egy legalább 150 átlagos molekulatömegű alkilén-oxid oligomer, legalább 300 átlagos molekulatömegű, szerves, nemionos, felületaktív monool, vagy legfeljebb 150 molekulatömegű poláris szerves vegyület, amelynek Hildebrand-szolubilitási értéke legalább 10, vagy azok keverékei.

Meglepő módon azt találtuk, hogy az aldehidtermék molekulatömege közvetlen szerepet játszik a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok és/vagy az azokat tartalmazó, VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumból álló komplex katalizátorok szolubilizálásában (oldhatóvá tételében). Úgy látszik az aldehidtermék molekulatömege határozza meg annak polaritását, és ennek következtében a fémsó-ligandumok és/vagy az azokat tartalmazó komplex katalizátorok szolubilizálását. Így például a rövid szénláncú (3–6 szénatomos) aldehidek polárisabbak, mint a hosszabb szénláncú (például 7–21 szénatomos) aldehidek. A butiraldehid például jóval polárisabb, mint a nonánál, s így például egy (trifenil-foszfin)-monoszulfonsav-nátriumsó nagyobb koncentrációit képes szolubilizálni (oldhatóvá tenni), mint a nonánál.

Mindezeknek megfelelően, hozzáadott, különleges szolubilizálószerként a találmány értelmében alkilén-oxid oligomerek alkalmazása célszerű ugyan, ha a sokat nagy koncentrációban használjuk; azonban az oligomer polioltól és sókból álló oldatok igen polárisak, és egy átlátszó, különálló folyékony réteget (azaz egy második szerves fázist) képezhetnek a nempoláris aldehidek — például a nonánál — esetében. Ha tehát ilyen esetekben a folyamatot egyfázisú, homogén oldatban kívánjuk lejátsszani,

akkor további, különleges szolubilizálószerként szerves, nemionos, felületaktív monool vegyületeket és szerves, poláris vegyületeket adhatunk a reakcióközeghez az alkilén-oxid oligomer polioltól kivül.

A fentebb leírt (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumoknak szerves, nemionos, felületaktív monoolokkal képzett oldatai a nempoláris aldehidekkel (például a nonánállal) általában könnyen és tökéletesen elegyednek, s így a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsók lényegesen nagyobb mértékű oldhatóságát teszik lehetővé, mint az alkilén-oxid oligomerek. Továbbá, a nemionos, felületaktív monool-vegyületek színergetikusan hatnak az alkilén-oxid oligomerekkel, és együttes alkalmazásuk még nagyobb fémsó-ligandum koncentrációkat tesz lehetővé, mint bármelyik vegyülettípus külön-külön alkalmazása.

Jóllehet, a fentebb leírt, poláris, szerves szolubilizálószer könnyen alkalmazható (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumoknak akár poláris, akár nempoláris aldehidekben való szolubilizálására, az ilyen poláris, szerves vegyületek alkalmazásának egyik hátránya — eltérően a fentebb leírt alkilén-oxid-oligomerek és/vagy nemionos, felületaktív monool vegyületekből — nagy illékonyságukban áll. Ez a nagyfokú illékonyság ahhoz vezethet, hogy a szerves, poláris vegyületet a katalizátor és aldehidtermék elkülönítése során elszívjuk; és ez a ligandum és katalizátor kicsapódását idézheti elő. Ezért, ha a poláris, szerves vegyületet folyamatos üzemben önmagában alkalmazzuk, akkor ez megkövetelheti, hogy az eljárás teljes időtartama alatt gondosan ellenőrizzük, és kiegészítsük. Ha viszont a poláris, szerves vegyületeket a nemillékony alkilén-oxid oligomerekkel és/vagy nemillékony, nemionos, felületaktív monoolokkal együttesen alkalmazzuk, akkor a poláris, szerves vegyületek az olefinek és a poláris vagy nempoláris aldehidek keverékeiben a fémsó-ligandum koncentrációjának oldhatóságát jelentős mértékben növelni képesek.

Természetesen az is nyilvánvaló, hogy a találmány értelmében alkalmazható alkilén-oxid oligomerek és szerves, nemionos, felületaktív monool-vegyületek lehetnek egy alkilén-oxid (például etilén-oxid vagy propilén-oxid, vagy etilén-oxid és propilén-oxid keverékei) és etilén-glikol (vagy glicerín) kondenzációs termékei, ha alkilén-oxid oligomerekről van szó; vagy az előbbi oxidoknak valamilyen alkohollal képzett kondenzációs termékei, ha nemionos, felületaktív monool vegyületekről van szó. Ezek a szokásos kondenzációs eljárások általában különböző molekulatömegű kondenzációs termékek keverékét eredményezik, amelyek egyes tagjai az alkilén-oxidot különböző molarányban tartalmazzák. Az így kapott vegyületek a glikol, glicerín vagy alkohol származékainak keverékei, amelyek egyes tagjai az alkilén-oxid-egységeket különböző molarányban tartalmazzák. Továbbá, alkohol-alkoxilátok esetében az alkohol-egység önmagában is egy vagy több alkoholtól, például alkoholok keverékéből — így 11–15 szénatomos alkanolok elegyéből — állhat. Közismert, hogy az alkilén-oxid oligomer vagy az alkohol-alkoxilát molekulájában jelenlévő alkilén-oxid-egységek szokásos jelölése (a fenti alkilén-oxid oligomer polioltól és alkohol-alkoxilátok

általános képleteiben: „x”) a molekulában jelenlévő alkilén-oxid-egységek átlagos számát jelenti; és az alkilén-oxid oligomerben vagy az alkohol-alkoxilátban jelenlévő alkilén-oxid-egységek molekulánkénti számának lényeges része több vagy kevesebb, mint az átlagos értéket jelentő x szám. Az ilyen termékekre vonatkozó jelölések a szakemberek számára nyilvánvalók, és azokat az általános gyakorlat szerint alkalmazzuk.

A találmány szerinti komplex katalizátorokban alkalmazott VIII. csoportba tartozó átmenetifém ródium, kobalt, irídium, ruténium, vas, nikkel, palládium, platina és ozmium vagy azok keveréke lehet; átmenetifémként előnyösen ródiumot, kobaltot, irídiumot vagy ruténiumot, még előnyösebben ródiumot vagy kobaltot, különösen előnyösen ródiumot alkalmazunk. Megjegyezzük, hogy a találmány szerinti eljárás sikeres végrehajtása nem függ, és nem is alapozódik a katalitikusan aktív fémkomplex pontos szerkezetére, amely mononukleáris, dinukleáris vagy magasabb nuklearitású alakban lehet jelen. Valójában a katalizátor szerkezetét pontosan nem ismerjük. Jóllehet a leírásban nem kötjük magunkat semmiféle elméleti vagy a mechanizmusra vonatkozó részletes magyarázathoz, úgy gondoljuk, hogy az aktív katalizátor legegyszerűbb alakjában lényegében egy VIII. csoportba tartozó átmenetifém, szén-monoxid és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandum kombinációjából álló komplex.

E leírásban és az igénypontokban a „komplex” meghatározás olyan koordinációs vegyületet jelent, amely egy vagy több, elektronban gazdag, önmagában is létképes molekula vagy atom és egy vagy több, elektronban szegény, önmagában is létképes molekula vagy atom egyesüléséből jön létre. A fentiek alapján feltételezhető, hogy a szénmonoxid (amelyet szintén ligandumnak tekintünk) is komplex alakban kötődik a VIII. csoportba tartozó átmenetifémhez. Az aktív katalizátorkomplex végső összetétele további olyan szerves ligandumot vagy aniont is tartalmazhat, amely kielégíti a koordinációs elhelyezkedés, illetve a VIII. csoportba tartozó átmenetifém magtöltését ugyanúgy, mint az eddig általánosan alkalmazott, VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és triorgano-foszfinból vagy triorgano-foszfitból álló katalizátorok esetében. Nyilvánvaló, hogy a katalitikusan aktív komplex forma előnyös esetben nem tartalmaz olyan további szerves ligandumot vagy aniont, amely a katalizátort megmérgezheti, és károsan hat a katalizátor teljesítőképességére. Ismeretes például, hogy az általánosan alkalmazott ródiumkatalizátorokat halogénanionok mérgezik. Ennek alapján a találmány szerinti, ródiummal katalizált hidroformilező reakciókban előnyösen olyan aktív katalizátort alkalmazunk, amely nem tartalmaz a ródiumhoz közvetlenül kötődő halogént.

A VIII. csoportba tartozó átmenetifémek rendelkezésre álló koordinációs helyeinek a száma — mint ismeretes — 4-től 6-ig terjed. Úgy látszik, hogy a találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható, aktív ródiumkatalizátor legegyszerűbb alakjában 1 ródiumatom komplex módon kötődik összesen 4 mól szén-monoxiddal és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandummal. Így tehát

a katalitikusan aktív komplex a monomer, dimer vagy magasabb nuklearitású komplex katalizátorok elegendőből állhat, amelyekre jellemző, hogy egy ródiumatom komplex módon kapcsolódik egy, kettő és/vagy három (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-sóval. Amint fentebb megjegyeztük, a katalitikusan aktív komplexben szén-monoxid is jelen van a ródiummal komplexen kötött alakban. Továbbá — mint a szokásos, ródiumból és triorgano-foszfinból vagy -foszfitból mint ligandumból álló komplexszel katalizált hidroformilező reakciókban, ahol a katalitikusan aktív komplex általában a ródiumhoz közvetlenül kötődő hidrogént is tartalmaz — úgy gondoljuk, hogy a találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazott ródiumkatalizátor aktív alakja a hidroformilezés során a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumon és a szén-monoxid ligandumon kívül a komplexben kötött hidrogént is tartalmaz. Valójában az a nézetünk, hogy a találmány szerinti, VIII. csoportba tartozó átmenetifém-tartalmazó katalizátor a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumon és a szén-monoxid ligandumon kívül a hidroformilezés során hidrogént is tartalmazhat, különös tekintettel arra, hogy e folyamatban hidrogéngázt alkalmazunk.

Tekintet nélkül arra, hogy az aktív katalizátorkomplexet a karbonilező reakciózónába való bevitel előtt előre kialakítjuk, vagy *in situ* a hidroformilezés során képezzük, a hidroformilezési reakciót szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só jelenlétében hajtjuk végre. Végső soron a komplex ródiumkatalizátor összetétele attól is függ, hogy a ródium koordinációs helyei szempontjából a szén-monoxid és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumok között konkurrencia áll fenn (versengő reakciók következtében). Ezek a versengő reakciók jelentős mértékben befolyásolhatók (a terciér foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandum koncentrációjának növelésével vagy csökkentésével: ennek következtében a versengő reakció egyensúlya, és így a koordinációs helyek elfoglalása eltolható a szén-monoxid vagy a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandum irányában. A szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandum szerepét tekinthetjük úgy, hogy a hidroformilezés során fenntartja a katalitikusan aktív komplex különböző alakjainak az állapotát; vagy úgy, hogy lehetőséget ad a versengő reakció egyensúlyának eltolására, aminek következtében további (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumok lépnek komplex kapcsolatba a ródiummal, és ennek során azonos számban szén-monoxid ligandum molekulák válnak le a katalizátorkomplexről.

Amint fentebb megjegyeztük, a fentiekben meghatározott (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só ligandumokat a találmány szerinti eljárásban egyrészt a VIII. csoportba tartozó átmenetifém foszforligandumaként, másrészt szabad foszforligandumként alkalmazzuk, amely a találmány szerinti eljárás reakcióközegében van jelen. Nyilvánvaló továbbá, hogy — jóllehet általában a VIII. csoportba tartozó átmenetifémhez ligandumként ugyanaz a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fém-só kötődik, mint amely szabad ligandumként jelen van — egy adott eljárásban különböző (tercier foszfin)-monoszul-

fonsav-fémsó ligandumok vagy két vagy több (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó keveréke is alkalmazható ligandumként.

Hasonlóképpen, mint a technika jelenlegi állása szerint ismert, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és foszforligandumból álló komplex katalizátorok esetében, a találmány szerint előállítható (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumot tartalmazó komplex katalizátorok ismert módon alakíthatók ki. Eljárhatunk például úgy, hogy előre elkészítjük a VIII. csoportba tartozó, átmenetifém-hidrido-karbonil-[(tercier foszfin)-monoszulfonsav-só] ligandum-komplex katalizátort és kívánt esetben a fentebb meghatározott különleges szerves szolubilizálószerrel együtt visszük a hidroformilező eljárás reakcióközegébe. Előnyösebben úgy járunk el, hogy a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumból álló komplex katalizátort egy fémkatalizátor-prekurzorból alakítjuk ki, amelyet előbb beviszünk a reakcióközegbe, majd *in situ* képezzük az aktív katalizátort. Ródiumprekurzor-prekurzorként például ródium-dikarbonil-acetil-acetonátot, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ vegyületeket vagy ródium-trinitrátot vihetünk a reakcióközegbe a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-só ligandummal és a szolubilizálószerrel együtt, majd az aktív katalizátort helyben alakíthatjuk ki. A találmány szerinti eljárás egy előnyös megvalósítási módja szerint ródium-prekurzorként ródium-dikarbonil-acetil-acetonátot alkalmazunk, és ezt reagáltatjuk a szükség esetén hozzáadott szolubilizálószer jelenlétében a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsóval; így ródium-karbonil-(tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó]-(acetyl-acetonát) katalizátor prekurzort kapunk, amelyet a szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum feleslegével és szükség esetén a szolubilizálószerrel együtt viszünk a reaktorba, és így *in situ* alakítjuk ki az aktív katalizátort. A találmány céljára bármely esetben elegendő annak megértése, hogy mind a szén-monoxid, mind a hidrogén és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok képesek komplex kötésbe lépni a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-mel — például a ródiummal — továbbá, hogy a hidroformilezési eljárás körülményei között a reakcióközegben a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsóból álló, aktív komplex katalizátor van jelen.

Hasonlóképpen, mint a technika jelenlegi állása szerint ismert, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és foszforligandumból álló komplex katalizátorok esetében nyilvánvaló, hogy egy találmány szerinti, adott eljárás reakcióközegében a komplex katalizátornak csak olyan minimális mennyiségben kell jelen lennie, amely biztosítja, hogy az adott, VI-II. csoportba tartozó átmenetifém koncentrációja elegendő legyen a hidroformilező eljárás katalíziséhez. Általában a VIII. csoportba tartozó átmenetifémet elegendő a szabad fémre számítva körülbelül 10 ppm-től körülbelül 100 ppm-ig terjedő mennyiségben alkalmazni. Továbbá, a találmány szerinti, rádiummal katalizált hidroformilező eljárásokban általában előnyös körülbelül 10 ppm-től körülbelül 800 ppm-ig terjedő rádium alkalmazása (a szabad

fémre számítva).

A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas olyan aldehidek hidroformilezéssel történő előállítására, amelyek 2–20 szénatomos alfa-olefinekből, vagy ezeknek az alfa-olefineknek és a kettős kötést a szénlánc belsejében tartalmazó olefineknek a keverékéből, mint kiinduló anyagokból állíthatók elő. Előnyösen alkalmazható kiinduló anyagokként a 2–5 szénatomos, azaz rövid szénláncú alfa-olefinek, még előnyösebben a 6–20 szénatomos alfa-olefinek, és legelőnyösebben a 6–14 szénatomos, hosszabb szénláncú alfa-olefinek. Nyilvánvaló, hogy a kereskedelmi forgalomban lévő, 4 vagy több szénatomot tartalmazó alfa-olefinek kis mennyiségben a megfelelő, szénláncuk belsejében kettős kötést tartalmazó olefineket is és/vagy a megfelelő telített szénhidrogéneket is tartalmazhatják; azonban ezeket a kereskedelmi forgalomban lévő olefineket a találmány szerinti eljárás alkalmazása előtt nem kell megszábadítani ezektől a szennyeződésektől.

Amint fentebb említettük, a találmány szerinti hidroformilező eljárást úgy hajtjuk végre, hogy egy olefines telítetlen szerves vegyületet szén-monoxid-dal és hidrogénnel reagáltatunk nemvizes, hidroformilező reakcióközegben, amely tartalmazza: az olefines telítetlen szerves vegyületet, az aldehidterméket, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum-ból álló, oldott állapotban lévő ligandumot; valamint a fentiekben leírt, hozzáadott, előnyös szerves szolubilizálószer vagy szolubilizálószer keverékét. A nemvizes, hidroformilező reakcióközeg egy vagy több szerves fázist is alkothat, és ezek a reakcióközegek olyan magasabb forráspontú, folyékony aldehidkoncentrációból eredő reakciótermékeket is tartalmazhatnak, amelyek például folyamatos hidroformilező eljárás során *in situ* képződnek. Valóban lehetséges, hogy ilyen aldehidkoncentrációból eredő melléktermékek esetleg nincsenek jelen szakaszos eljárás során, és nem feltétlenül vannak jelen egy folyamatos eljárás kezdeti szakaszában; a reakcióközeg azonban normális körülmények között — a folyamatos eljárások természetének tulajdoníthatóan — általában mind az aldehidterméket, mind pedig az aldehidkoncentrációból eredő, magasabb forráspontú folyékony melléktermékeket tartalmazhatja. Az aldehidkoncentrációból eredő melléktermékek — az aldehidtermékkel együttesen — vívőanyagokként szolgálhatnak az oldott állapotban lévő katalizátor és az oldott állapotban lévő ligandum számára a folyamatos, folyadékfázisú, katalizált, reciklizáló hidroformilező eljárásokban. Az ilyen, aldehidkoncentrációból eredő melléktermékeket kívánt esetben a szokásos módon kezelhetjük és alkalmazhatjuk például hígítószerként a folyamat megindításakor; előállításiuk módszereit részletesen közlik a 4.148.830, és 4.247.486. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírások. Nyilvánvaló továbbá, hogy kívánt esetben bármilyen szerves hígítószer jelen lehet, amely a célzott, találmány szerinti hidroformilező eljárást károsan nem befolyásolja: például a folyamat indításakor, hogy a hozzáadott, különleges szolubilizálószer koncentrációja a hidroformilező reakcióközegben alacsony maradjon. Hígítószerként előnyösen alkalmazha-

tók a célzott hidroformilező eljárásban keletkező aldehidtermékeknek és/vagy magasabb forráspontú aldehidkondenzációból eredő melléktermékeknek megfelelő aldehidek és/vagy magasabb forráspontú aldehidkondenzációból eredő melléktermékek, azonban bármilyen megfelelő, ezektől különböző aldehid és/vagy magasabb forráspontú, aldehidkondenzációból eredő melléktermék is alkalmazható hígítószerként. Butiraldehidek előállítása során például oldószerként célszerűen alkalmazható a Texanol[®] (Eastman Chemical Products, Inc.), amely 2,2,4-trimetil-1,3-pentándiol-monoizobutirát trim-

Továbbá, amint ezt szintén a fentiekben említettük, bizonyos esetekben egyes (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok és az azokat tartalmazó, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum-ból álló komplex katalizátorok oldhatósága az ilyen aldehidekben és/vagy magasabb forráspontú aldehidkondenzációs melléktermékekben elegendő lehet ahhoz, hogy közvetlenül alkalmazhassuk a nemvizes hidroformilező eljárásban, hozzáadott, különleges szolubilizálószerrel nélkül. Ezekben az esetekben maga az aldehid és/vagy magasabb forráspontú, aldehidkondenzációból eredő melléktermékei szolgálhatnak szerves oldószerként a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum és az annak megfelelő komplex katalizátor számára. Végül: a magasabb forráspontú, aldehidkondenzációból eredő melléktermék és/vagy szerves hígítószer hidroformilező reakcióközegben jelenlévő mennyiségét főként csupán a katalizátor és a ligandum szolubilizálása céljából hozzáadott, különleges szerves szolubilizálószer szabja meg, amely szintén jelen van és kívánatos az adott hidroformilező reakcióközeg esetében. Így tehát a találmány szerinti eljárásban a nemvizes hidroformilező reakcióközeg lényegében az olefines kiinduló anyagból, az aldehidtermékből, a VIII. csoporthoz tartozó átmenetifém-ből és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum-ból, a hozzáadott, különleges szerves szolubilizálószerből és adott esetben magasabb forráspontú, aldehidkondenzációból eredő melléktermékekből áll; egyes esetekben a nemvizes hidroformilező reakcióközeg hozzáadott, különleges szolubilizálószerrel nem feltétlenül tartalmaz.

A találmány szerinti hidroformilező eljárást általában folyamatos üzemenetben végezzük előnyösen. Az ilyen típusú folyamatos eljárások jól ismertek, és úgy végezhetők például, hogy az olefines kiinduló anyagot szén-monoxiddal és hidrogénnel hidroformilezzük és olyan nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely az olefint, az aldehidterméket, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum-ból álló, oldott állapotban lévő komplex katalizátort, az oldott állapotban lévő, szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumot és szükséges esetben egy fentiekben meghatározott, hozzáadott, különleges, szerves szolubilizálószerrel tartalmaz; megfelelő mennyiségű olefines kiinduló anyagot, szén-monoxidot és hidrogént táplálunk a reakcióközegbe; a reakcióelegyet az adott olefines kiinduló anyag hidroformilezésének kedvező hő-

mérsékleten és nyomáson tartjuk; majd a kívánt aldehidterméket bármely szokásos módon elkülönítjük. A folyamatos eljárást végezhetjük egyetlen lépésben, azaz úgy, hogy a gőzalakú reagálatlan olefines kiinduló anyagot és aldehidterméket tartalmazó gőzkeveréket eltávolítjuk a folyékony reakcióközegből, majd az aldehidterméket kinyerjük, és az olefines kiinduló anyagot, szén-monoxidot és hidrogént ismét egy lépésben tápláljuk a folyékony reakcióközegbe, azaz a reagálatlan olefines kiinduló anyagot nem reciklizáljuk (nem tápláljuk vissza) a reakcióközegbe. Általában azonban kívánatos olyan folyamatos eljárás alkalmazása, aminek során a folyékony és/vagy gáz-reciklizáló módszert alkalmazzuk. Nyilvánvaló, hogy azok a folyamatos eljárások, amelyek során csupán gáz-reciklizálást alkalmazunk, nem kellőképpen alkalmasak magasabb molekulatömegű, például 6–20 szénatomos olefines hidroformilezésére, a keletkező aldehidtermékek csekély illékonyasága következtében. Az ilyen típusú reciklizáló folyamatok jól ismertek, és például úgy végezhetők, hogy a kívánt aldehidterméktől elkülönített, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-só ligandum-ból álló katalizátorkomplex oldatát folyékony állapotban reciklizáljuk; vagy alkalmazhatunk gáz-reciklizáló eljárást, vagy folyékony és gáz-reciklizáló eljárás kombinációját; mindezeket ismertetik például a 4.148.830., 4.247.486. és a 4.593.127. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírások. A találmány szerint legelőnyösebben folyamatos, a ródiumpatalizátor folyadékállapotban történő reciklizálásával járó hidroformilezést végzünk.

A kívánt aldehidtermék bármilyen szokásos úton elkülöníthető, amint ezt például a 4.148.830., 4.247.486. és a 4.593.127. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírások ismertetik. Folyamatos, a katalizátort folyadékállapotban reciklizáló eljárás esetében például a folyékony reakcióelegy egy részét (amely aldehidterméket, katalizátort stb. tartalmaz) a reaktorból eltávolítva egy párologtatóba/szeparátorba vihetjük, ahol a kívánt aldehidterméket desztilláció útján, egy vagy több fokozatban, közönséges, csökkentett vagy magasabb nyomáson elkülöníthetjük a folyékony reakcióelegyből, utána kondenzálhatjuk, és egy szedőben összegyűjthetjük, majd kívánt esetben további tisztításnak vehetjük alá. A visszamaradó, el nem párologó katalizátort tartalmazó, folyékony reakcióoldatot, amely közönséges körülmények között némi aldehidterméket, továbbá magasabb forráspontú aldehidkondenzációból eredő melléktermékeket, szabad foszforligandumot és a különleges, szerves szolubilizálószerrel tartalmazza, reciklizálhatjuk (visszatáplálhatjuk) a reakcióelegybe; kívánt esetben ugyanígy járhatunk el egyéb illékony anyagokkal is, például az elreagálatlan olefinnel, a folyékony reakcióoldatban oldott hidrogénnel és szén-monoxiddal is, az aldehidkondenzációból eredő terméknek például a szokásos módon, desztilláció útján való elkülönítése után. Olyan esetekben, amikor a nemvizes hidroformilező reakcióközeg két szerves, folyékony réteget alkot, aminek következtében a katalizátorkomponensek (a ródiump, a ligandum és a szerves szolubilizálószer) kerülnek az alsó rétegbe, és az aldehid-

termék és esetleg némi aldehidkondenzációs melléktermék, és az elreagálatlan olefin vannak a felső rétegben, a kívánt aldehidtermékek a két szerves réteg egyszerű elkülönítésével — például az aldehidterméket tartalmazó réteg dekantálásával — elkülöníthetők, s ekkor nincs szükség desztillációra. Jelenleg azonban előnyösebb a kívánt aldehidterméknek a ródiumpkatalizátort tartalmazó reakcióoldattól vákuumdesztillációval való elkülönítése 250 °C alatti, még előnyösebben 200 °C alatti hőmérsékleten.

Amint fentebb említettük, a találmány szerinti hidroformilezési eljárást szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum jelenlétében, azaz olyan ligandum jelenlétében hajtjuk végre, amely nincsen komplex kötésben a VIII. csoportba tartozó átmenetifémekkel; a szabad állapotban lévő (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum bármilyen, fentebb definiált (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó lehet. Így a találmány szerinti hidroformilezési eljárást a kívánt szabad ligandum bármely feleslegének jelenlétében, például a reakcióközegben lévő, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém 1 g-atomjára számítva legalább 1 mól feleslegének jelenlétében végezhetjük. A legtöbb célra általában elegendő a reakcióközegben jelenlévő, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém, (például ródium) 1 g-atomjára számítva körülbelül 2–300, előnyösen körülbelül 5–200 mól szabad ligandum alkalmazása, különösen a ródiummal katalizált hidroformilezés során. Kívánt esetben természetesen a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum kiegészítő mennyisége táplálható a hidroformilező eljárás reakcióközegébe bármilyen időpontban, bármely módon, a szabad ligandum reakcióközegben fennálló, előre meghatározott koncentrációjának a fenntartására.

A találmány szerinti hidroformilező eljárást az eddig is általánosan alkalmazott reakciókörülmények között végezhetjük, körülbelül 45 °C-tól körülbelül 200 °C-ig terjedő hőmérsékleten, körülbelül 6,9 kPa-tól körülbelül 69 MPa-ig terjedő nyomáson.

Nyilvánvaló, hogy a legjobb eredmények és legmagasabb hatékonyság eléréséhez szükséges reakciókörülmények optimalizálása a szakember tapasztalatától függ, azonban csupán bizonyos mértékű kísérletezés szükséges azoknál a feltételeknek a megállapítására, amelyek az adott helyzetben optimálisak, és az ehhez szükséges tudással a tapasztalt szakember rendelkezik. Ezek az ismeretek a találmány szerinti eljárás előnyös változatainak alábbi ismertetéséből és/vagy egyszerű rutinkísérletekkel megszerezhetők.

A hidrogén, szén-monoxid és az olefinesen telítetlen kiinduló anyag összes gáznyomása a találmány szerinti hidroformilezési eljárásban körülbelül 6,9 kPa-tól körülbelül 6,9 MPa-ig terjed. Olefinnek aldehidek előállítására irányuló hidroformilezése során azonban előnyösebben járunk el úgy, hogy hidrogén-szén-monoxid és az olefinesen telítetlen kiinduló anyag összes gáznyomása körülbelül 10,35 MPa-nál kevesebb, még előnyösebben körülbelül 3,45 MPa-nál kevesebb. A reakciók minimális összes gáznyomása nem különösebben kritikus jellegű, és ezt főként az korlátozza, hogy a reak-

ció kívánt sebességéhez a reakciókhoz szükséges. Közelebről, a találmány szerinti hidroformilezési eljárásban a szén-monoxid parciális nyomása előnyösen körülbelül 6,9–828 kPa, még előnyösebben körülbelül 21–621 kPa; a hidrogén parciális nyomása előnyösen körülbelül 7–1100 kPa, még előnyösebben 140–700 kPa. A gázalakú hidrogén és a szén-monoxid mólaránya körülbelül 1:10-től körülbelül 100:1-ig vagy ennél is magasabb értékig terjedhet; a hidrogén mólaránya a szén-monoxidhoz viszonyítva körülbelül 1:1-től körülbelül 10:1-ig terjed.

Amint fentebb megjegyeztük, a találmány szerinti hidroformilezési eljárást körülbelül 45 °C-tól körülbelül 200 °C-ig terjedő hőmérséklettartományban végezhetjük. Egy adott folyamatban az előnyös reakcióhőmérséklet természetesen az adott olefin kiinduló anyag és az alkalmazott fémkatalizátor valamint a katalizátor hatékonyságának a függvénye. Általában a ródiummal hidroformilezési eljárásokban előnyösen körülbelül 60 °C-tól körülbelül 130 °C-ig terjedő hőmérséklettartományban dolgozunk.

A találmány szerinti hidroformilező eljárásból származó aldehidtermékek — amint ez jól ismert, és részletesen ismertették — széles körben felhasználhatók: például különösen alkalmas kiinduló anyagok alkoholok és savak előállítására.

A találmány szerinti előállítható (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok alkalmazása — amint ezt már előzőleg kifejtettük — számos előnnyel jár; ezek egyike, hogy a folyamat körülményei széles tartományban variálhatók, s így lehetségessé válik a kívánt eredményt legalábbis legjobban megközelítő feltételek alkalmas kombinációjának a megválasztása. Így például a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok alkalmazhatók olyan, nemvízes, ródiummal katalizált hidroformilező eljárásokban, amelyek célja akár rövid, akár hosszabb szénláncú aldehidek előállítása olefinekből, a katalizátor erős aktivitása mellett, alacsony nyomáson és/vagy kis ródiumpkoncentrációval anélkül, hogy ez károsan befolyásolná a folyamat hatékonyságát és/vagy a katalizátor stabilitását. Továbbá, a találmány szerinti vízben oldhatatlan (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok csekély illékonysága (ezek a sók lényegében nem illékonnyak, illetve általában még az elpárolgásuk előtt elbomlanak) különösen alkalmassá teszi ezeket arra, hogy a ligandumban és/vagy katalizátorban veszteség ne következzen be (ami tapasztalható akkor, ha az aldehidterméket desztilláció útján különítjük el olyan esetekben, amikor kiinduló anyagokként rövid szénláncú, például 6–20 szénatomos olefineket alkalmazunk), szemben azokkal a szokásos eljárásokkal, aminek során erősen illékony foszforligandumokat alkalmaznak. Továbbá, az alkalmas ligandumok felfedezése — így a találmány szerinti (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok — amelyekből készült fém-foszfor-komplex mind rövid, mind hosszabb szénláncú olefinnek hidroformilezésére alkalmas, minimálisra csökkenti a ligandumok és/vagy a katalizátor tárolásával kapcsolatos problémákat, és szükségtelenné teszi külön ligandumok és/vagy katalizátorok kidolgozását olyan ese-

tekben, ha egy ipari műveletről, aminek során rövid szénláncú (például 1–5 szénatomos) olefinekből rövid szénláncú aldehideket gyártunk, olyan műveletre kívánunk áttérni, aminek során a cél hosszabb szénláncú aldehidek előállítása hosszabb szénláncú (például 6–20 szénatomos) olefinekből. Továbbá, a találmány szerinti előállított (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumok szerves közegben való oldékonysága lehetővé teszi, hogy a találmány szerinti, nemvizes hidroformilezés végrehajtására alkalmas berendezésekbe nhajtsuk végre azok nagyobb arányú módosítása nélkül.

Meglepő módon azt is megfigyeltük, hogy a találmány szerinti hidroformilező eljárással kapott egyenes szénláncú aldehidtermék és elágazó szénláncú aldehidtermék aránya széles határok között variálható és szabályozható csupán a foszfinligandum kationos csoportjának a típusától és méretétől függően.

A találmány szerinti eljárást az alábbi nemkorlátozó jellegű példákban részletesen ismertetjük. Ha más megjegyzést nem teszünk, akkor a részek tömegrészt, a százalékok tömegszázalékot és az arányok tömegarányt jelentenek.

A Texanol^R terméket — amennyiben az alábbi példákban felhasználtuk — csupán közönséges hígítószerként alkalmaztuk, annak kimutatására, hogy a hozzáadott, különleges szerves szolubilizálószeres kis koncentrációban hatékonyak a hidroformilező reakcióközegekben; továbbá felhasználtuk alkalmas közegként rövid időtartamú reakciók sebességének és izomer termékarányának a meghatározására. A Texanol^R terméket hígítószerként és közegként azért is választottuk, mert izobutiraldehid-trimer, s így modelként szolgálhat magasabb forráspontú, aldehidkondenzációból eredő melléktermékek esetére, amelyek hosszú időtartamú, folyamatos, recikláló hidroformilező eljárások során képződnek. Meglepő módon azt találtuk, hogy a Texanol^R termék szerves oldószerként is alkalmazható az 1. és 3. példában leírt (trifenil foszfin)-monoszulfonsav-lítiumsók, valamint a 2. és 12. példában leírt, ciklohexil-csoportot tartalmazó (tercier foszfin)-monoszulfonsav-nátriumsók esetében.

1. példa

Előállítottuk különböző komplex ródiumkatalizátor prekursor-oldatok sorozatát, amelyek lényegében oldott állapotban lévő ródium-dikarbonil-acetil-acetonáttól és különböző (trifenil-foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumokból álltak, majd

ezeket a katalizátor-oldatokat alkalmaztuk C₄-aldehidek előállítására propilén hidroformilezésével az alábbi módon.

A ródium-dikarbonil-acetil-acetonátot környezeti hőmérsékleten elegyítettük olyan (IV) általános képletű (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumokkal, ahol M jelentése az 1. táblázatban megadott, és n értéke a fémsó fémkomponense pozitív vegyértékének megfelelő; továbbá kevertük Texanol^R-rel és különböző mennyiségű Carbowax^R PEG-600 szolubilizálószerrel, s így az alábbi 1. táblázatban megadott mennyiségű ródiumot és ligandumot tartalmazó ródiumkatalizátor prekursor-oldatokat kaptuk.

Minden egyes, így előállított katalizátor prekursor-oldatot felhasználtuk propilén hidroformilezésére mágneses keverővel ellátott, 100 ml térfogatú, rozsdamentes acélból készült autoklávban, amelyet a kívánt parciális nyomások fenntartása céljából gázbevezetőcsővel láttunk el. Az autoklávot felszereltük továbbá kalibrált nyomásmérővel, a reakcióban fellépő nyomások ± 70 Pa pontossággal való meghatározása céljából és platinából készült ellenálláshőmérővel a reaktorban fellépő oldathőmérsékletek $\pm 0,10$ °C pontossággal történő meghatározására. A reaktort kívülről melegítettük két 300 wattos hevítőspirállal. A reaktorban az oldat hőmérsékletét egy platinából készült ellenállásérzékelővel szabályoztuk, amelyet külső, a hőmérsékletet arányosan szabályozó műszerrel láttunk el a külső hevítőspirál hőmérsékletének szabályozása céljából.

Minden egyes nemvizes hidroformilező reakcióban mintegy 15 ml (körülbelül 14 g) fentiek szerint előállított ródiumkatalizátor prekursor-oldatot helyeztünk az autoklávba nitrogéngáz alatt, majd az 1. táblázatban megadott hőmérsékletre melegítettük. Ezután a reaktort 35 kPa nyomásig leengedtük, és szén-monoxid/hidrogén/propilén előre elkészített 1:1:1 gázegyet vezetünk be a gázvezetőcsővön át (az 1. táblázatban megadott parciális nyomásig), majd végrehajtottuk a hidroformilezést.

A hidroformilező reakció sebességét — a C₄-aldehidek gramm-mól/liter/óra mennyiségben kifejezve — úgy határoztuk meg, hogy megfigyeltük a reaktor nyomásának 35 kPa-onként való csökkenését; az egyenes szénláncú termék (n-butiraldehid) és az elágazó szénláncú termék (2-metil-propionaldehid) molarányát gázkromatográfiával határoztuk meg, a eredmények az 1. táblázatban találhatók.

1. táblázat

Sarzs-szám	Ligandum M+=	Texanol ^R / Carbowax ^R (PEG600 (tömegarány)	tömeg% Carbowax ^R PEG-600	Reakció- sebesség g-mól/l/óra	Az egyenes és szénláncú aldehid molaránya
1.	Li+	100:0 ^d	0	0,35 ^a	6,3
2.	Na+	10:1	8,5	0,28 ^{b,c}	6,4
3.	K+	9:1	8,7	0,87 ^a	5,1
4.	Rb+	8:1	10,0	0,70 ^a	5,6

1. táblázat folytatása

Sarzs-szám	Ligandum M+-	Texanol ^R / Carbowax ^R (PEG600 (tömegarány)	tömeg% Carbowax ^R PEG-600	Reakció- sebesség g-mól/l/óra	Az egyenes és szénláncú aldehid mólaránya
5.	Cs+	7:1	10,85	csökkenő sebesség ^{a,e}	
6.	Ca++	20:1	4,3	0,51 ^d	4,7
7.	Ba++	7:1	10,9	1,43 ^a	4,1
8.	Sr++	18:1	4,45	sebesség ^{a,e}	-

^a A reakciókörülmények: 200 ppm ródiom; 1 g-atom ródiomra számítva körülbelül 120 mólegyenérték ligandum; H₂/CO/C₃H₆= 1:1:1 630 kPa nyomáson, 100 °C hőmérsékleten.

^b A reakciókörülmények: 200 ppm ródiom; 1 g-atom ródiomra számítva körülbelül 120 mólegyenérték ligandum; H₂/CO/C₃H₆= 1:1:1 4100 kPa nyomáson.

^c Két sarzs átlaga

^d 100% Texanol^R

^e Az eredmények feltehetően a szennyezett ligandumnak tulajdonítható.

2. példa

Az 1. példában megadott módon és körülmények között ródiom-dikarbonil-acetil-acetonát, Texanol^R és (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó alkalmazásával ródiumkatalizátor prekursor-oldatot állítottunk elő, és propilént hidroformileztünk. Ennek során az alábbi 2. táblázatban feltüntetett komplex ródiumkatalizátor prekursor-oldatokat és hidroformilező reakciókörülményeket alkalmaz-

25

tunk. Az 1. sarzsban ligandumként a (20) képletű monoszulfonsav-fémsót, a 2. sarzsban pedig ligandumként a (11) képletű monoszulfonsav-fémsó alkalmaztuk. A hidroformilező reakció sebességét az előállított C₄-aldehidek gram-mól/liter/óra mennyiségben kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék (2-metil-propionaldehid) mólarányát úgy határoztuk meg, mint az 1. példában, és az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

30

2. táblázat

Sarzs-szám	Ligandum	Reakciósebesség g-mól/l/óra	Az egyenes és elágazó szénláncú aldehid mólaránya
1.	(20)	0,32	1,6
2.	(11)	0,78	1,2

Reakciókörülmények: 100 °C; 240 ppm ródiom; 1 g-atom ródiomra számítva körülbelül 14 mólegyenérték (0,9 tömeg%) ligandum; H₂/CO/C₃H₆= 1:1:1 630 kPa nyomáson

3. példa

1-Butént folyamatos üzemmenetben hidroformileztünk (trifenil-foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum alkalmazásával az alábbi módon.

A nemvizes hidroformilezést folyamatos, egy-szeri átmenetűl üzemeléssel üvegreaktorban 1-buténnel végeztük. Reaktorként nyomásálló edényt alkalmaztunk, amelyet elől üvegfallal ellátott olajfürdőbe helyeztünk a megfigyelés céljából. A reaktorba körülbelül 20 ml frissen előállított ródiumkatalizátor prekursor-oldatot helyeztünk, és utána a rendszert nitrogénnel öblítettük. A prekursor-oldat körülbelül 200 ppm ródiomot -- amelyet ródiom-dikarbonil-acetonát alakjában vittünk be, ligandumként -- körülbelül 118 mólegyenérték (I) képletű monoszulfonsav-fémsót 1 g-atom ródiomra vonatkoztatva és Texanol^R-t tartalmazott. A reaktor lezárása után a rendszert ismét nitrogénnel öblítettük, majd az olajfürdőt a hidroformilező reakcióhoz megkívánt hőmérsékletre melegítettük. A reak-

50

ciót körülbelül 1100 kPa összes gáznyomáson végeztük; a hidrogén, szén-monoxid és 1-bután parciális nyomásai a 3. táblázatban láthatók, a maradék nitrogénből és az aldehidtermékből állt.

55

A szén-monoxid, hidrogén, 1-butén és nitrogén áramlási sebességét külön-külön szabályoztuk áramlásmérőkkel, a gázokat a prekursor-oldatba mikroporózus, rozsdamentes acélból készült elosztón át vezettük be, s így diszpergáltuk. A reakcióhőmérsékletet a 3. táblázatban adjuk meg. A bevezetett gázok elreagálatlan részét a képződött C₅-aldehid-termékekkel együtt vezettük el, és a távozó gázt a folyamatos üzemelés 12 napja alatt elemeztük. A reakciósebességek megközelítő napi átlagát az előállított C₅-aldehid-termék g-mól/liter/óra mennyiségben kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék (n-valeraldehid) és az elágazó szénláncú aldehidtermék (2-metil-butiraldehid) mólarányát az alábbi 3. táblázatban foglaltuk össze.

65

3. táblázat
Vizsgálati eredmények — napi átlagértékek

Üze- melés napokban	Hőmér- séklet °C	Rh [*] ppm	Ligandum [*] tömeg%	Parciális nyomások (kPa)			R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó láncú aldehid mólaránya
				CO	H ₂	C ₄ H ₈		
0,8	101	198	7,9	124	331	131	1,02	30,34
4,0	101	258	10,3	117	359	338	1,25	11,20
4,8	101	249	9,9	117	359	340	1,19	—
6,0	101	242	9,7	117	359	340	1,27	2,98
6,9	101	244	9,8	131	340	283	1,28	31,75
8,0	102	250	10,0	124	386	262	1,28	40,30
9,0	102	252	10,1	124	393	262	1,30	28,90
10,0	102	249	10,0	124	393	262	1,27	29,63
10,7	102	247	9,9	124	393	262	1,27	37,18
11,6	103	245	9,8	124	393	262	1,21	30,18

*Az értékek változása azt tükrözi, hogy a reaktorban lévő folyékony termék mennyisége naponta változó.

4. példa

1-Butént folyamatos üzemmenetben hidrofor-
mizáltunk a 3. példában leírt módon olyan katalizá-
tor-prekursor oldat alkalmazásával, amely körülbe-
lül 200 ppm — ródium-dikarbonil-acetil-acetonát
alakjában bevezetett — ródiumot, körülbelül 10:1
tömegarányban Texanol^R és Carbowax^P PEG 600
keverékét (körülbelül 8,5 tömeg%-ot) szolubilizáló-
szerként, és ligandumként 1 g-atom ródiumra vo-
natkoztatva körülbelül 118 mólegyenérték (2) kép-
letű monoszulfonsav-nátriumsót tartalmazott. A

reakciót az alábbi 4. táblázatban feltüntetett körül-
mények között hajtottuk végre.

25 A katalizátor megközelítő összetételét, a reakci-
ósebességek megközelítő napi átlagát az előállított
C₅-aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségében
kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehid-
termék (n-valeraldehid) és az elágazó szénláncú al-
dehidtermék (2-metil-butiraldehid) és az elágazó
30 szénláncú aldehidtermék (2-metil-butiraldehid)
mólarányát az alábbi 4. táblázatban foglaltuk össze.

CC-4. táblázat

Vizsgálati eredmények — napi átlagértékek

Üze- melés napokban	Hőmér- séklet °C	Rh [*] ppm	Ligandum tömeg%	Parciális nyomások (kPa)			R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó láncú aldehid mólaránya
				CO	H ₂	C ₄ H ₈		
0,9	102	197	5,9	352	407	140	1,68	7,68
2,0	101	206	6,2	352	324	152	1,81	9,21
3,0	101	220	6,6	140	365	165	1,60	21,08
4,0	101	226	6,8	140	210	270	2,50	19,83
5,6	101	223	6,7	103	441	214	2,05	23,74

*Az értékek változása azt tükrözi, hogy a reaktorban lévő folyékony termék mennyisége naponta változó.

5. példa

1-Butént folyamatos üzemmenetben hidrofor-
mizáltunk a 3. példában leírt módon olyan katalizá-
tor-prekursor oldat alkalmazásával, amely körülbe-
lül 200 ppm — ródium-dikarbonil-acetil-acetonát
alakjában bevezetett — ródiumot, szolubilizáló-
szerként körülbelül 20:1 tömegarányban Texanol^R
és Carbowax^R PEG 600 keverékét (körülbelül 4,3
tömeg%-ot) és ligandumként 1 g-atom ródiumra vo-
natkoztatva 118 mólegyenérték (7) képletű mono-

szulfonsav-kalciumsót tartalmazott. A reakciót az
alábbi 5. táblázatban feltüntetett körülmények kö-
zött hajtottuk végre.

A katalizátor megközelítő összetételét, a reakci-
ósebességek megközelítő napi átlagát az előállított
C₅-aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségében
kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehid-
termék (2-metil-butiraldehid) mólarányát az 5. táb-
lázatban foglaltuk össze.

5. táblázat
Vizsgálati eredmények — napi átlagértékek

Üze- melés napokban	Hőmérséklet °C	Rh* ppm	Ligandum tömeg%	Parciális nyomások (kPa)			R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó láncú aldehid mólaránya
				CO	H ₂	C ₄ H ₈		
0,9	101	179	3,9	140	407	140	1,27	12,84
1,7	101	178	3,9	131	379	124	1,38	14,44
5,0	101	213	4,7	110	324	248	1,62	13,06
5,9	101	222	4,9	117	352	200	1,64	17,67
7,0	101	220	4,8	90	296	345	1,85	20,95
8,0	101	235	5,2	117	283	248	2,09	18,76
9,0	102	245	5,4	117	248	359	2,19	18,38
10,0	102	261	5,7	124	207	386	1,40	20,52
11,8	102	317	7,0	117	200	434	1,51	18,90
12,6	103	128	7,2	124	200	420	1,83	28,03

*Az értékek változása azt tükrözi, hogy a reaktorban lévő folyékony termék mennyisége naponta változó.

6. példa

Folyamatos üzemmenetben, a katalizátort tartalmazó foladék reciklizálásával, olefines kiinduló anyagként 1-oktén alkalmazásával 6 napon át tartó hidroformilezést végeztünk az alábbi módon.

Folyadék-reciklizáló reaktorrendszerben két darab sorbakapcsolt 2,8 literes, rozsdamentes acélból készült keverőedényt használtunk, és mindegyiket felszereltük függőleges irányú keverővel és körkörös csőalakú gázelosztóval a reaktor aljához közel, a szintézisgáz betáplálására. A gázelosztó olyan méretű furatokkal volt ellátva, amely biztosította a kívánt gázáramlást a foladék belsejében. Az 1. reaktor körül szilikonolajat tartalmazó köpenyt helyeztünk el, a reaktor tartalmának a reakcióhőmérsékletre melegítése céljából; a 2. reaktorban lévő reakcióelegyet elektromos úton fűtöttük. Mindkét reaktor belseje hűtőkígyókkal volt ellátva a reakcióhőmérséklet szabályozása céljából. Az 1. és 2. reaktort csővel kapcsoltuk össze, hogy az 1. reaktorból az el nem reagált gázokat a 2. reaktorba vezethessük, és az 1. és 2. reaktort egy másik csővel is összekötöttük, abból a célból, hogy az 1. reaktorból a katalizátort és a aldehidterméket tartalmazó folyékony reakcióelegyet egy részét a 2. reaktorba tudjuk szivattyúzni, ahol az 1. reaktorban el nem reagált olefint további hidroformilező reakciónak vetettük alá.

Mindkét reaktor tartalmazott egy pneumatikus folyadékszintszabályozót a reaktorokban fennálló folyadékszintek automatikus szabályozására. Az 1. reaktor tartalmazott továbbá egy csövet, amelyen át a folyékony olefint mérőszivattyú alkalmazásával bevezettük, továbbá egy csövet a szintézisgáznak a gázelosztón át történő bevezetésére; a szintézisgázt a 2. reaktorban ugyanazon a csövön át egészítettük ki, amelyen az el nem reagált szintézisgázt az 1. reaktorból a 2. reaktorba vezettük. A 2. reaktort felszereltük továbbá egy lefúvató (leeresztő) ventillel is az el nem reagált gázok eltávolítására. A 2. reaktor aljáról egy csövet vezettünk egy lepárló (desztilláló) berendezés tetejére, amelynek segítségével a folyékony reakcióelegy egy részét a 2. reak-

torból a lepárló berendezésbe tudtuk szivattyúzni. A lepárlót vákuumszivattyú segítségével csökkentett nyomás alatt tartottuk. A lepárló berendezés gáz/folyadék-elválasztó részében az elpárolgott aldehidet elkülönítettük a folyékony reakcióelegy nemillékony komponenseitől. A visszamaradó, nemillékony katalizátort tartalmazó, folyékony reakcióelegyet reciklizáló csövön át az 1. reaktorba szivattyúzzuk vissza. A reciklizáló csővezetékét pneumatikus folyadékszint-szabályozóval is elláttuk. Az elpárolgott aldehidterméket vízzel hűtött kondenzáló berendezésbe vezettük, cseppfolyósítottuk, és termékszedőben gyűjtöttük össze.

A hidroformilező reakciót úgy hajtottuk végre, hogy körülbelül 1,00 liter (893 g) ródium-dikarbonil-acetil-acetonát katalizátor prekursor-oldatot (amely megfelelt körülbelül 660 ppm ródiumnak), ligandumként körülbelül 16 tömeg% (2) képletű monoszulfonsav-nátriumsót (amely megfelelt 1 g-atom ródiumra vonatkoztatva körülbelül 80 mólegyenérték ligandumnak) és szolubilizálószerként körülbelül 10 tömeg% metanolt, 30 tömeg% olyan keveréket, amely 4:1 tömegarányban Tergitol[®] 24-L-75N és Carbowax[®] TPEG 990 komponenseket tartalmazott, valamint körülbelül 45 tömeg% C₉-aldehidet tápláltunk az 1. reaktorba.

A 2. reaktorba körülbelül 1,00 liter azonos összetételű katalizátor prekursor-oldatot helyeztünk. Ezután a reaktorrendszert nitrogénnel öblítettük az oxigén teljes eltávolítása céljából, majd a reaktorokat az alábbi 6. táblázatban feltüntetett reakcióhőmérsékletre melegítettük. Ezután az 1. reaktor alján elhelyezett gázelosztón át szabályozott áramlási sebességgel tisztított hidrogént és szén-monoxidot vezettünk be, és a reaktorban a nyomást a 6. táblázatban megadott üzemnyomásra növeltük. Amidőn az 1. reaktorban a folyadékszint növekedni kezdett a folyékony aldehidtermékké való konverziója következtében, akkor az 1. reaktorban lévő folyékony reakcióelegy egy részét egy csövön át a 2. reaktor tetejére szivattyúztuk olyan sebességgel, amely elegendő volt ahhoz, hogy az 1. reaktorban a folyadékszint állandó maradjon. A 2. reaktorban a nyomás a 6.

táblázatban megadott üzemnyomásra emelkedett. A 2. reaktorból eltávozó gázokat elemeztük és mértük. A 2. reaktorban szabályozott áramlási sebességgel pótoltuk a szintézisgázt (a szén-monoxidot és a hidrogént), hogy a 2. reaktorban ezek kívánt parciális nyomását fenntartsuk. Az üzemnyomásokat és a reakcióhőmérsékletet a hidroformilezés egész folyamata alatt megtartottuk. Amint a 2. reaktorban a folyadékszint az 1. reaktorból való átszivattyúzás és a folyékony aldehydtermék képződése következtében emelkedni kezdett, a folyékony reakcióelegy egy részét a lepárló/elkülönítő berendezésbe szivattyúztuk elegendő sebességgel ahhoz, hogy a 2. reaktorban a folyadékszint állandó maradjon. A nyers aldehydterméket 155 °C hőmérsékleten, körülbelül 5,3 kPa nyomáson különítettük el a folyékony reakcióelegytől, majd kondenzáltuk, és a termékszedőben összegyűjtöttük. A visszamaradó, nemillékony katalizátort tartalmazó, folyékony reakcióelegyet az 1. reaktorba visszatápláltuk. Az eredeti reakcióe-

legben jelenlévő metanolt kiegészítettük úgy, hogy az 1. reaktorba Milton-Roy miniszivattyú segítségével folyamatosan metanolt adagoltunk. A kísérlet utolsó két napján metanol helyett izopropanolt adagoltunk. A metanol — és csekélyebb mértékben az izopropanol is — a nonánál-reakciótermékkel részben elreagált, s így a megfelelő dimetil- és diizopropil-acetátok képződtek. Ezeket a melléktermékeket a fő reakciótermékekkel együtt desztilláció útján folyamatosan eltávolítottuk.

Az 1-oktén hidroformilezését folyamatos üzemmenetben 6 napon át végeztük.

A hidroformilező reakció körülményeit, a reakció sebességét az előállított C₉-aldehydtermék g-mól/liter/óra mennyiségében kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehydtermék (nonánál) és az elágazó szénláncú aldehydtermék (2-metil-oktánál) mólarányát szintén az alábbi 6. táblázatban foglaltuk össze.

6. táblázat

Üzemelés napokban	1	2	3	6
A betáplált 1-oktén összetétele (mól%)				
1-oktén	98,28	98,28	98,28	298,28
2-oktén	1,54	1,54	1,54	1,54
oktén	0,17	0,17	0,17	0,17
<i>Az 1. reaktorban:</i>				
hőmérséklet	80,1	80,0	80,1	80,0
nyomás kPa	450	450	450	446
H ₂ kPa	328	392	390	350
CO kPa	117	54	56	70
1-oktén mól%	24,4	22,3	22,8	20,2
2-oktén mól%	5,2	5,4	5,4	4,6
<i>A 2. reaktorban:</i>				
hőmérséklet	85,8	85,6	85,7	85,0
nyomás kPa	356	350	356	350
H ₂ kPa	276	332	308	274
CO kPa	68	15	45	57
1-oktén mól%	10,8	8,6	7,0	5,3
2-oktén mól%	5,4	7,2	6,2	5,6
<i>Eredmények:</i>				
C ₉ -aldehydek (g-mól értékek/liter/óra)	1,02	0,84	0,81	1,02
Az egyenes és az elágazó szénláncú aldehydek mólaránya	14,0	27,2	24,7	22,5

Mindkét reaktorban naponta elemeztük a hidroformilező reakcióközeget nagynyomású folyadékkromatográfia útján, és megállapítottuk, hogy a közegek ligandum-koncentrációja 6 napos üzemmenet során jelentősen nem változott.

7. példa

1-Butént folyamatos üzemmenetben hidroformileztünk a 3. példában leírt módon olyan katalizátor prekursor-oldat alkalmazásával, amely körülbelül 200 ppm — ródium-dikarbonil-acetil-acetonát alakjában bevezetett — ródiumot, szolubilizálószerként körülbelül 7:1 tömegarányban Texanol^R és

Carbowax^R PEG 600 keverékét (körülbelül 10,9 tömeg% mennyiségben) és ligandumként 1 g-atom ródiumra vonatkoztatva 118 mólegyenérték (6) képletű monoszulfonsav-bárium-sót tartalmazott. A reakciót az alábbi 7. táblázatban feltüntetett körülmények között hajtottuk végre.

A katalizátor megközelítő összetételét, a reakciósebességeket megközelítő napi átlagát az előállított C₅-aldehyd-termék g-mól/liter/óra mennyiségben kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehydtermék (2-metil-butiraldehyd) mólarányát az alábbi 7. táblázatban foglaltuk össze.

7. táblázat

Üze- melés napokban	Hőmérséklet °C	Rh* ppm	Ligandum tömeg%	Parciális nyomások (kPa)			R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó láncú aldehid mólaránya
				CO	H ₂	C ₄ H ₈		
1,0	101	86	5,1	124	483	76	2,07	6,91
1,8	101	183	5,0	110	427	97	2,10	7,10
5,0	101	183	5,0	83	455	131	2,51	7,12
5,9	101	203	5,6	90	455	140	2,52	7,03
6,9	101	195	5,4	97	427	152	2,71	6,32
7,9	101	187	5,1	110	379	165	2,71	6,16
9,0	102	200	5,5	124	414	159	2,73	6,01
11,0	102	220	6,1	131	434	145	2,46	6,20
11,7	102	234	6,4	140	434	145	2,37	6,14
12,6	103	240	6,6	140	434	152	2,30	5,85

*Az értékek változása azt tükrözi, hogy a reaktorban lévő folyékony termék mennyisége naponta változó.

8. példa

Propilént folyamatosan üzemmenetben hidrofor-
mileztünk a 3. példában leírt módon olyan katalizá-
tor prekursor-oldat alkalmazásával, amely körülbe-
lül 200 ppm — ródium dikarbonil-acetil-acetonát
alakjában bevezetett — ródiumot, szolubilizáló-
szerként körülbelül 8:1 tömegarányban Texanol^R és
Carbowax^R PEG 600 keverékét (körülbelül 10,0 tö-
meg% mennyiségben) és ligandumként 1 g-atom ró-
diumra vonatkoztatva 118 mólegyenérték (4) képle-

25

tű monoszulfonsav-rubidiumsót tartalmazott. A re-
akciót az alábbi 8. táblázatban feltüntetett körül-
mények között hajtottuk végre.

30

A katalizátor megközelítő összetételét, a reakci-
ősebességek megközelítő napi átlagát az előállított
C₄-aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségében
kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehid-
termék (n-butiraldehid) és az elágazó szénláncú al-
dehidtermék (2-metil-propionaldehid) mólarányát
az alábbi 8. táblázatban foglaltuk össze.

8. táblázat

Üze- melés napokban	Hőmérséklet °C	Rh* ppm	Ligandum tömeg%	Parciális nyomások (kPa)			R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó láncú aldehid mólaránya
				CO	H ₂	C ₄ H ₈		
1,0	99	244	7,3	228	365	117	1,01	5,15
2,0	106	272	8,2	193	372	124	1,24	6,19
3,0	102	182	5,5	159	379	131	0,68	5,86
4,0	102	189	5,7	159	379	131	0,58	6,04
4,9	104	202	6,1	159	379	131	0,58	6,12
5,8	103	216	6,5	159	379	140	0,58	6,45
6,7	98	222	6,7	165	386	140	0,41	6,60

*Az értékek változása azt tükrözi, hogy a reaktorban lévő folyékony termék mennyisége naponta változó.

9. példa

Megmértük különböző (IV) általános képletű
(trifenil-foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandu-
mok — ahol a (IV) általános képletben M jelentése a
9. táblázatban megadott, és n értéke megfelel a fém
pozitív vegyértékének — oldhatóságát különböző

55

aldehidekben úgy, hogy a különböző szilárd fémsó-
ligandumok fokozatosan növekvő mennyiségeit az
erős keverésben, állandó hőmérsékleten tartott kü-
lönöző aldehidekhez adagoltuk mindaddig, amíg
az oldat telítetté nem vált. E kísérleteink eredmé-
nyeit az alábbi 9. táblázatban foglaltuk össze.

9. táblázat
(IV) általános képletű fém-sók oldhatósága tömegszázalékban

Az aldehid	Hőmérséklete °C	M ⁿ⁺ jelentése			
		Li ⁺	Na ⁺	Rb ⁺	Ba ⁺⁺
Propionaldehid	35	8,8	16,3	6,6	0,5
Butiraldehid	60	0,5	10,0	1,4	0,6
Valeraldehid	80	<0,5	5,3	3,3	0,1
Heptanál	80	<0,7	0,4	3,8	0,2
Nonanál	80	<0,5	0,5	0,9	0,2
Tridekanál	80	<0,5	0,5	0,5	0,3

10. példa

Megmértük különböző (IV) általános képletű (trifenil-foszfín)-monoszulfonsav-fém-só ligandumok — ahol a (IV) általános képletben M jelentése a 10. táblázatban megadott, és n értéke megfelel a fém pozitív vegyértékének — oldhatóságát nonanál-ban amelyhez szolubilizálószerként Carbowax^R TPEG 900 és Tergitol^R NP-9 1:4 tömegarányú elegyből 1,5 g-ot adtunk. A szolubilizálást úgy határoztuk meg, hogy mértük a fém-só-ligandumok különböző mennyiségeinek az oldhatóságát a szolubilizálószer tartalmazó keverékben 100 °C hőmérsékleten, majd ehhez a keverékhez 3 g nonanált adtunk, és megfigyeltük, hogy környezeti hőmérsékleten homogén marad-e az oldat. A különböző ligandumok számított oldhatóságát tömeg%-ban tüntettük fel az alábbi 10. táblázatban.

10. táblázat

(IV) általános képletű fém-sóban M ⁿ⁺ jelentése	Oldhatóság tömeg%-ban 25 °C-on
Li ⁺	12
Na ⁺	25
Rb ⁺	25
Cs ⁺	10
Ca ⁺⁺	18
Ba ⁺⁺	33

11. példa

Propilént hidroformileztünk különböző komplex ródium-katalizátor prekursor-oldatok és az alábbi 11. táblázatban feltüntetett hidroformilező reakciókörülmények alkalmazásával. Erre a célra az 1. példában leírt eljárás és körülmények alkalmazásával ródium-dikarbonil-acetil-acetonáttól különböző ródiumkatalizátor prekursor-oldatokat állítottunk elő; ligandumként a (2) képletű monoszulfonsav-nátriumsót alkalmaztuk; és körülbelül 3,5:1 tömegarányban Texanol^R-t és szolubilizálószerként körülbelül 20 tömeg% 11. táblázatban feltüntetett terméket vagy azok keverékét adtuk hozzá (a 11. táblázatban a szolubilizálószer keverékének tömegarányait is megadtuk).

A hidroformilezés reakciósebességét az előállított C₄-aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségében kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék (n-butiraldehid) és az elágazó szénláncú aldehidtermék (2-metil-propionaldehid) mólarányát az 1. példában leírt módon határoztuk meg, és eredményeinket az alábbi 11. táblázatban foglaltuk össze.

11. táblázat

Sarzs-szám	Hozzáadott szolubilizálószer	R.-seb. g-mól/l/óra	Az egyenes és elágazó szénláncú aldehid mólaránya
1.	TERGITOL ^R NP-9	0,67	5,1
2.	TERGIGOL ^R 15-S-7	0,49	4,7
2.	TERGITOL ^R 24-L-75N/NIAX		
	PPG 1025 (4:1)	0,54	5,3
4.	TERGITOL ^R NP-4/CARBOWAX ^R		
	TPEG 990 (4:1)	0,59	6,0

11. táblázat

Sarzs- szám	Hozzáadott szolubilizálószer	R.-seb. g-mól/l/óra	Az egyenes és elágazó szénláncú aldehid mólaránya
5.	TERGITOL ^R 15-S-3/CARBOWAX ^R PEG 600/dimetil-szulfoxid (4:1:1)	0,25	5,6
6.	TERGITOL ^R 15-S-7/CARBOWAX ^R TPEG 990/N-metil-pirrolidon (4:1:1)	0,75	5,0

Reakciókörülmények: 100 °C; 200 ppm ródium; 1 g-atom ródiumra számítva körülbelül 120 mólegyenérték (8,3 tömeg%) ligandum; H₂/CO/C₃H₆ = 1:1:1 630 kPa nyomáson

12. példa

1-Butént folyamatos üzemből hidrofornileztünk a 3. példában leírt módon olyan katalizátor prekursor-oldat alkalmazásával, amely körülbelül 200 ppm -- ródium dikarbonil-acetil-acetonát alakjában bevezetett -- ródiumot, Texanol^R-t és ligandumként 1 g-atom ródiumra vonatkoztatva körülbelül 14 mólegyenérték (11) képletű monoszulfonsav-nátriumsót tartalmazott. A reakciót az alábbi

20

bi 12. táblázatban feltüntetett körülmények között hajtottuk végre.

A katalizátor megközelítő összetételét, a reakciósebességek megközelítő napi átlagát az előállított C₅-aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségben kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék (n-valeraldehid) és az elágazó szénláncú aldehidtermék (2-metil-butiraldehid) mólarányát az alábbi 12. táblázatban foglaltuk össze.

12. táblázat

Vizsgálati eredmények -- napi átlagértékek

Üze- melés napokban	Hőmérséklet °C	Rh* ppm	Ligandum tömeg%	Parciális nyomások (kPa)			R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó láncú aldehid mólaránya
				CO	H ₂	C ₄ H ₈		
0,8	80	172	0,8	276	270	21	0,86	1,86
1,9	80	168	0,8	262	283	28	1,02	1,88
2,8	80	182	0,8	270	283	21	0,87	1,99
3,9	80	186	0,8	262	290	28	0,85	1,84
5,0	80	191	0,9	262	290	28	0,88	1,83
5,8	80	195	0,9	262	290	34	0,86	1,79
6,8	80	200	0,9	262	296	28	0,80	1,95
7,8	80	249	1,1	262	303	34	0,86	1,78
9,0	80	257	1,2	270	296	34	0,72	1,75
10,0	80	272	1,2	290	262	41	0,94	1,79
10,9	80	274	1,2	283	270	41	0,95	1,89
11,0	80	274	1,2	283	270	41	0,99	1,92
12,9	80	299	1,3	283	270	34	0,95	1,77

*Az értékek változása azt tükrözi, hogy a reaktorban lévő folyékony termék mennyisége naponta változó.

13. példa

1-Dodecént hidrofornileztünk különböző komplex ródium-katalizátor prekursor-oldatok és az alábbi 13. táblázatban feltüntetett hidrofornilező reakciókörülmények alkalmazásával. Erre a célra az 1. példában leírt eljárás és körülmények alkalmazásával ródium-dikarbonil-acetil-acetonátból előállított ródiumkatalizátor prekursor-oldatot szolubilizálószerként Texanol^R és Carbowax^R TPEG 990 9:1 tömegarányú keverékét (körülbelül

55

10,0 tömeg% mennyiségben) és ligandumként a (2) képletű monoszulfonsav-nátriumsót alkalmaztuk.

A hidrofornilezés reakciósebességét az előállított C₁₃-aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségben kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék (n-tridekanál) és az elágazó szénláncú aldehidtermék (2-metil-dodekanál) mólarányát az 1. példában leírt módon határoztuk meg, és eredményeinket a 13. táblázatban foglaltuk össze.

60

13. táblázat

Sarzs szám	Rh [*] ppm	Hőmérs. °C	Ligandum/ /Rh mólarány	Parciális nyomások H ₂ kPa	CO kPa	1-Dodecén ml	R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó láncú aldehid mólaránya
1	25	100	10	140	276	50	1,37	3,4
2	200	120	200	140	276	5,0	1,24	9,56
3	500	70	50	140	276	5,0	0,51	5,5
4	200	100	100	69	276	5,0	1,13	16,9
5	200	100	100	690	276	5,0	1,41	4,1

14. példa

Különböző alfa-olefineket hidroformileztünk különböző komplex ródiumpatalizátor prekursor-oldatok és az alábbi 14. táblázatban feltüntetett hidroformilező reakciókörülmények alkalmazásával. Erre a célra az 1. példában leírt eljárással és körülmények között ródiumpatalizátor-acetil-acetonáttól előállított, különböző ródiumpatalizátor prekursor-oldatokat, szolubilizálószerként Texanol^R és Carbowax^R TPEG 990 körülbelül 3:1 tömegará-

nyú keverékét (körülbelül 25 tömeg% mennyiségben és ligandumként a (2) képletű monoszulfonsavnátriumsót alkalmaztuk.

A hidroformilezés reakciósebességét az előállított aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségében kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék és az elágazó szénláncú aldehidtermék mólarányát az 1. példában leírt módon határoztuk meg, és az eredményeinket az alábbi 14. táblázatban foglaltuk össze.

14. táblázat

Sarzs-szám	Az alfa-olefin	Reakciósebesség g-mól/l/óra	Az egyenes és elágazó szénláncú aldehid mólaránya
1.	Propilén ^a	1,72	5,0
2.	1-Butén ^b	5,96	12,8
3.	1-Hexén ^b	5,21	13,4
4.	1-Oktén ^b	4,17	14,8
5.	1-Dodecén ^b	1,04	10,8
6.	1-Tetradecén ^b	0,65	12,6

^aReakciókörülmények: 90 °C; 300 ppm ródiumpatalizátor; 8,7 tömeg% ligandum; a ligandum és a ródiumpatalizátor mólviszonya 80:1; H₂/CO/C₃H₆ = 1:1:1 630 kPa nyomáson

^bReakciókörülmények: 100 °C; 300 ppm ródiumpatalizátor; 8,7 tömeg% ligandum; a ligandum és a ródiumpatalizátor mólviszonya 80:1; 30 mmól olefin; H₂/CO = 4:1 514 kPa nyomáson

15. példa

1-Oktént hidroformileztünk különböző komplex ródiumpatalizátor prekursor-oldatok és az alábbi 15. táblázatban feltüntetett hidroformilező reakciókörülmények alkalmazásával. Erre a célra az 1. példában leírt eljárással és körülmények között ródiumpatalizátor-acetil-acetonáttól előállított, különböző ródiumpatalizátor prekursor-oldatokat, ligandumként a (2) képletű monoszulfonsavnátriumsót, és Texanol^R és szolubilizálószerként változó mennyiségben (körülbelül 15 tömeg% mennyiség-

ben az 1. sarzsban, és körülbelül 10 tömeg% mennyiségben a 2-5. sarzsban) hozzáadott különböző, az alábbi 15. táblázatban felsorolt szolubilizálószerke keverékeit alkalmaztuk.

A hidroformilezés reakciósebességét az előállított C₉-aldehidtermékek g-mól/liter/óra mennyiségében kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék (n-nonánál) és az elágazó szénláncú aldehidtermék mólarányát az 1. példában leírt módon határoztuk meg, és eredményeinket az alábbi 15. táblázatban foglaltuk össze.

15. táblázat

Sorszám	Texanol ^R /szolubilizáló-szer/(tömegarány)	Reakciósebesség g-mól/l/óra	Az egyenes és elágazó szénláncú aldehid mólaránya
1.	Texanol ^R /dipetil-szulfoxid (5:5:1)	0,95	18,7
2.	Texanol ^R /benzonitril (8:1)	0,47	26,6
3.	Texanol ^R /szulfolán (8:1)	0,98	19,1

Reakciókörülmények: 90 °C; 200 ppm ródium; 10 tömeg% ligandum; a ligandum és a ródium mólviszonya 137:5 ml 1-oktén; H₂/CO = 4:1 514 kPa nyomáson

16. példa

Megmértük a (2) képletű monoszulfonsav-nátriumsó ligandum oldhatóságát C₉-aldehidben (nonánálban) különböző, hozzáadott szolubilizálószerek, illetve e szolubilizálószerek különböző keverékeinek a jelenlétében. Az oldhatóságot úgy mértük, hogy a szilárd (2) képletű vegyületet a szolubilizáló-szerben vagy szolubilizálószerek keverékében

15 100 °C-on oldottuk, majd hozzáadtuk a nonánál-t, és megfigyeltük, hogy egyrészt 100 °C hőmérsékleten, másrészt környezeti hőmérsékleten homogén marad-e az oldat. A szolubilizálószert vagy e szerek keverékeit a nonánálhoz viszonyítva 1:2 tömegarányban alkalmaztuk. Eredményeinket az alábbi 16. táblázatban foglaltuk össze.

16. táblázat

A szolubilizáló-szer	A (2) képletű vegyület oldhatósága tömeg%-ban	
	25 °C-on	100 °C-on
TERGITOL ^R NP-4	2	6
TERGITOL ^R NP-9	4	6
TERGITOL ^R 15-S-3	2	8
TERGITOL ^R 15-S-7	4	8
TERGITOL ^R 24-L-15N	2	8
TERGITOL ^R 24-L-50N	4	8
TERGITOL ^R 24-L-75N	6	8
TERGITOL ^R 25-L-5	4	6
TERGITOL ^R 26-L-6	2	6
CARBOWAX ^R PEG-600	8a	8a
CARBOWAX ^R TPEG-990	a	2a
NIAX ^R PPG-1025		2
<i>Binér rendszerek (tömegarány)</i>		
TERGITOL ^R NP-4/CARBOWAX ^R TPEG 990 (4:1)	8	10
TERGITOL ^R 15-S-7/CARBOWAX ^R TPEG 990 (3:1)	10	8
TERGITOL ^R 24-L-75N/CARBOWAX ^R TPEG 990 (4:1)	12	14
TERGITOL ^R NP-9/CARBOWAX ^R TPEG 600 (3:1)	10	10
TERGITOL ^R 15-S-3/CARBOWAX ^R TPEG 600 (4:1)	2	10
TERGITOL ^R 24-L-50N/CARBOWAX ^R TPEG 600 (4:1)	10	10
TERGITOL ^R 24-L-75N/NIAX ^R PPG 1025 (2:1)	10	10
<i>Ternér rendszerek (tömegarány)</i>		
TERGITOL ^R 24-L-75N/CARBOWAX ^R TPEG 990/metanol (4:1:1)	16	-
TERGITOL ^R 15-S-3/CARBOWAX ^R PEG 600/metanol (4:1:1)	6	-
TERGITOL ^R NP-9/CARBOWAX ^R PEG 600/metanol (3:1:1)	12	-

^aKét átlátszó réteg alakult ki.

17. példa

Megmértük a (2) képletű monoszulfonsav-nátriumsó ligandum oldhatóságát különböző aldehidekben úgy, hogy a szilárd (2) képletű nátriumsót 100 °C hőmérsékleten Tergitol^R 24-L-75N/Carbowax^R TPEG 900 4:1 tömegarányú szolubilizáló-szer-keve-

60 rékben oldottuk, majd ehhez az elegyhez adtuk az aldehidet, és megfigyeltük, hogy az oldat környezeti hőmérsékleten homogén marad-e. A szolubilizáló-szer-keveréket az aldehidhez viszonyítva 1:2 tömegarányban alkalmaztuk. Eredményeinket az alábbi 17. táblázatban foglaltuk össze.

17. táblázat

Az aldehid	A (2) képletű vegyület oldhatósága tömeg%-ban 25 °C-on
Butiraldehid	20
Valeraldehid	20
Heptanál	18
Nonanál	12
Tridekanál	8

18. példa
1-Dodecén^a hidroformileztünk különböző komplex ródiumprekurzor-oldatok és az alábbi 18. táblázatban feltüntetett hidroformilező

5

10

15

reakciókörülmények alkalmazásával. Erre a célra az 1. példában leírt eljárással és körülmények között ródiumprekurzor-oldatot, ligandumként a 18. táblázatban megadott, különböző (trifenil-foszfín)-monoszulfonsav-fémsókat és körülbelül 3,5:1 tömegarányban heptanált és körülbelül 20 tömeg% hozzáadott szolubilizálószer^e vagy szolubilizálószer-keveréket alkalmaztunk (a 18. táblázat adatai szerint, amely egyszersmind a szolubilizálószerkeverékek tömegarányait is mutatja).

A hidroformilezés reakciósebességét az előállított aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségében kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék (n-tridekanál) és az elágazó szénláncú aldehidtermék (2-metil-dodekanál) molarányát az 1. példában leírt módon határoztuk meg, és eredményeinket a 18. táblázatban foglaltuk össze.

18. táblázat

Sarzs- szám	A hozzáadott szolubilizálószer ^e	R.-seb. g-mól/l/óra	Az egyenes és elágazó szénláncú aldehid molaránya
1.	(2) ^a TERGITOL ^R NP-9	0,77	14,2
2.	(2) CARBOWAX ^R PEG-600	0,72	12,0
3.	(2) TERGITOL ^R 24-L-75N/ CARBOWAX ^R TPEG-990 (4:1)	0,62	13,6
4.	(2) TERGITOL ^R 15-S-3/NIA ^R PPG-1025/ dimetil-szulfoxid (4:1:1)	0,51	13,2
5.	(6) ^b CARBOWAX ^R PEG-600	1,22	10,0
6.	(6) TERGITOL ^R 24-L-75N/ CARBOWAX ^R TPEG-990 (4:1)	0,76	10,9
7.	(6) TERGITOL ^R 15-S-7/ CARBOWAX ^R TPEG-990 (3:1)	0,45	9,4
8.	(4) ^c CARBOWAX ^R PEG-600	0,69	16,3
9.	(1) ^d CARBOWAX ^R PEG-600	0,30	13,7

Reakciókörülmények: 100 °C; 200 ppm ródiumprekurzor; 1 g-atom ródiumprekurzorra számítva körülbelül 120 mólegyenérték ligandum; 5 ml (3,7g) 1-dodecén; H₂/CO= 2:1 410 kPa nyomáson

^aA (2) képletű monoszulfonsav-nátriumsó 8,3 tömeg% mennyiségben.

^bA (6) képletű monoszulfonsav-nátriumsó 9,3 tömeg% mennyiségben.

^cA (4) képletű monoszulfonsav-rubidiumsó 9,7 tömeg% mennyiségben.

^dAz (1) képletű monoszulfonsav-lítiumsó 7,9 tömeg% mennyiségben.

^eA 2., 5., 6., 8. és 9. sarzsokban két folyékony szerves fázist figyeltünk meg a hidroformilező reakcióközegben: a felső réteg világos és színtelen, az alsó réteg sárga volt. E jelenségnek a hidroformilezésre semmilyen káros hatása nem mutatkozott.

19. példa

Különböző szénlánc-hosszú alfa-olefineket hidroformileztünk, és meghatároztuk (trifenil-foszfín)-monoszulfonsav-nátriumsó ligandumot tartalmazó katalizátorok aktivitását vizes és nemvizes oldatokban, az alábbiak szerint.

Különböző alfa-olefineket hidroformileztünk különböző komplex ródiumprekurzor-oldatok és az alábbi 19. táblázatban feltüntetett hidroformilező reakciókörülmények alkalmazásával. Erre a célra az 1. példában leírt eljárással és körülmények között ródiumprekurzor-oldatot, ligandumként a (2) képletű monoszulfonsav-

55

60

65

nátriumsót alkalmaztunk nemvizes, szerves szolubilizálószeres oldatban vagy vízben, amint ezt a 19. táblázat mutatja. Mind a vizes, mind a nemvizes hidroformilező reakciókat a hőmérsékletet, a ródiumprekurzor és ligandum koncentrációja, a hidrogén és a szénmonoxid parciális nyomása és az olefin-koncentráció vonatkozásában azonos körülmények között hajtottuk végre.

A hidroformilező reakciók sebességét az aldehidtermék g-mól/liter/óra mennyiségében kifejezve, valamint az egyenes szénláncú aldehidtermék és az elágazó szénláncú aldehidtermék molarányát az 1. példában leírt módon határoztuk meg, és eredményeinket a 19. táblázatban foglaltuk össze.

19. táblázat

Az olefin	A nemvizes hidroformilező- reakcióközeg		A vizes hidroformilező reakcióközeg	
	R.-seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó szén- láncú aldehid mólaránya	R.seb. g-mól/ l/óra	Az egyenes és elágazó szén- láncú aldehid mólaránya
Propilén	2,60 ^a	4,8	0,07 ^c	19,3
1-Butén	6,94 ^b	5,1	0,44 ^d	37,1
1-Oktén	2,84 ^b	0,11		40,9
1-Dodecén	4,49 ^b	6,6	0,03 ^d	43,4

^aReakciókörülmények: 300 ppm ródiom; 8,7 tömeg% ligandum (1 g-atom ródiomra vonatkoztatva 80 mól ligandum); a szolubilizálószer Texanol^R és Cabowax^R TPEG 990 2,6:1 tömegarányú keveréke (körülbelül 25 tömeg% mennyiségben); 100 °C; H₂/CO/propilén= 1:1:1 621 kPa nyomáson.

^bReakciókörülmények: 300 ppm ródiom; 8,7 tömeg% ligandum (1 g-atom ródiomra vonatkoztatva 80 mól ligandum); a szolubilizálószer Texanol^R és Cabowax^R TPEG 990 2,6:1 tömegarányú keveréke (körülbelül 25 tömeg% mennyiségben); 100 °C; 5 ml megfelelő olefin; H₂/CO= 1:1:1 621 kPa nyomáson.

^cReakciókörülmények: 300 ppm ródiom; 8,7 tömeg% ligandum (1 g-atom ródiomra vonatkoztatva 80 mól ligandum); oldószer víz; 100 °C; H₂/CO/propilén= 1:1:1 621 kPa nyomáson.

^dReakciókörülmények: 300 ppm ródiom; 8,7 tömeg% ligandum (1 g-atom ródiomra vonatkoztatva 80 mól ligandum); oldószer víz; 100 °C; 5 ml megfelelő olefin; H₂/CO/propilén= 1:1:1 621 kPa nyomáson.

A találmány különböző módosításai és változatai az e területen tapasztalt szakember számára nyilvánvalók, és magától értetődik, hogy ezek a módosítások és változtatások a szabadalom alkalmazási körébe tartoznak, és az igénypontok oltalmi köre ezekre is kiterjed.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Javított, nemvizes hidroformilező eljárás 3–21 szénatomos aldehidek előállítására, amelynek során egy 2–20 szénatomos alként, amelyben a ketős kötés α -helyzetű szénmonoxiddal és hidrogénnel reagáltatunk olyan nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely kiindulási anyagot, terméket és hígítószer, előnyösen 6–10 szénatomos aldehidet vagy 2,2,4-trimetil-1,3-pentándiol-mono-izobutirát trimert, valamint egy a periódusos rendszert VIII. csoportjába tartozó átmenetifém-ből és foszfinligandumból álló komplex katalizátort és szabad foszfinligandumot oldott állapotban tartalmaz, aholis a hidroformilezési reakciót 45–200 °C közötti hőmérsékleten végezzük, miközben a hidrogén, szén-monoxid és a kiindulási anyag összes gáznyomása kisebb 10,3 MPa-nál, s a hidrogén parciális nyomása 70 kPa–0,8 MPa, a szén-monoxid parciális nyomása 7 kPa–450 kPa, és a reakcióközegben a VIII. csoportba tartozó átmenetifém 1 grammatomjára vonatkoztatva legalább 2 mól szabad foszfinligandumot alkalmazunk, *azzal jellemezve*, hogy a komplex katalizátor foszfinligandumaként és szabad foszfinligandumként egy (I) általános képletű (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsót alkalmazunk -- a képletben

R és R¹ jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport vagy 5–7 szénatomos cikloalkilcsoport,

M jelentése alkálifém- vagy alkáliföldfémion és n értéke 1 vagy 2, az M jelentéseként szereplő fé-

mion töltésszámának megfelelően -- és adott esetben hidroformilező reakcióközeghez egy szerves szolubilizálószer adunk legalább ahhoz elegendő mennyiségben, hogy az alkalmazott, a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és a (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandumból álló komplex katalizátor, valamint a szabad (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsó ligandum a hidroformilező reakcióközegben oldható legyen, s aminek során szerves szolubilizálószerként legalább 150 átlagos molekulatömegű alkilén-oxid oligomert, legalább 300 átlagos molekulatömegű szerves, nemionos felületaktív monoolt és egy 150-nél kisebb molekulatömegű, legalább 10-es Hildebrand-szolubilitási értékű, poláris szerves vegyületet vagy azok keverékét alkalmazunk, azzal a megkötéssel, hogy az adott esetben a hidroformilező közegben jelenlévő alkilén-oxid oligomer mennyisége a közegnek legfeljebb 35 tömeg%-a, a szerves, nemionos felületaktív monoolt mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a, és a poláris szerves vegyület mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a, valamint azzal a megkötéssel, hogy a közegben jelenlévő hozzáadott szerves szolubilizálószer összes mennyisége a közegnek legfeljebb 60 tömeg%-a.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidroformilező reakciót 50 °C és 140 °C közötti hőmérsékleten végezzük, miközben a hidrogén, szén-monoxid és a kiindulási α -alkén vegyület összes gáznyomása 10,3 MPa-nál kisebb, a hidrogén parciális nyomása 70 kPa–0,8 MPa, a szén-monoxid parciális nyomása 7 kPa–450 kPa és a reakcióközegben a VIII. csoportba tartozó átmenetifém 1 grammatomjára vonatkoztatva legalább 5 mól szabad foszfinligandumot alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy VIII. csoportba tartozó átmenetifémként ródiomot alkalmazunk; a nemvizes hidroformilező reakcióközegben magasabb forráspontú, al-

dehidkondenzációból származó melléktermékek is jelen vannak; α -helyzetben telítetlen vegyületként 2–17 szénatomos olefint alkalmazunk; valamint a reakciót 60 °C-tól 130 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban hajtjuk végre; és a hidrogént, szén-monoxidot és az olefinesen telítetlen vegyületet legfeljebb 3,4 MPa összes gáznyomással alkalmazzuk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy α -alkénként 2–5 szénatomos alfa-olefint alkalmazunk; és foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R és R¹ fenil- vagy ciklohexilcsoportot jelent.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R és R¹ ciklohexilcsoportot jelent.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alfa-olefinként propilént vagy 1-butént alkalmazunk.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M jelentése lítium-, nátrium-, kálium-, cézium- vagy rubidiumatom, és n értéke 1.

8. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M kalcium-, bárium-, magnézium- vagy stronciumatomot jelent és n értéke 2.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M nátriumatomot és R és R¹ fenilcsoportot jelent.

10. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M nátriumatomot, R és R¹ ciklohexilcsoportot jelent.

11. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M nátriumatomot, az egyik R fenilcsoportot, R¹ ciklohexilcsoportot jelent.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy — amennyiben a hidroformilező reakcióközegben jelen van, akkor az alkilén-oxid oligomert a közeg tömegére vonatkoztatva legfeljebb 30 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk; a nemionos, felületaktív monool vegyületet a közeg tömegére vonatkoztatva legfeljebb 50 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk; és a poláris, szerves vegyületet a közeg tömegére vonatkoztatva legfeljebb 35 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk, azzal a megkötéssel, hogy a hozzáadott szerves szolubilizálószer a közeg tömegére vonatkoztatva legfeljebb 50 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként valamilyen alkilén-oxid oligomert alkalmazunk.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkilén-oxid oligomerként valamilyen poli(oxi-etilén)glikolt, poli(oxi-propilén)glikolt vagy a glicerint valamilyen poli(etilén-oxid)-származékát alkalmazzuk.

15. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jelle-*

mezve, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként valamilyen szerves, nemionos, felületaktív monool vegyületet alkalmazunk.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szerves, nemionos felületaktív monool vegyületként valamilyen alkohol-alkoxilátot alkalmazunk.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkohol-alkoxilátként valamilyen alkohol-etoxilátot alkalmazunk.

18. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként valamilyen poláris, szerves vegyületet alkalmazunk.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poláris, szerves vegyületként dimetil-szulfoxidot, benzonitrilt vagy szulfolánt alkalmazunk.

20. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként alkilén-oxidot oligomer és szerves, nemionos felületaktív monool vegyület keverékét alkalmazunk.

21. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott, szerves szolubilizálószerként alkilén-oxid oligomer, szerves, nemionos felületaktív monool vegyület és poláris, szerves vegyület keverékét alkalmazzuk.

22. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkén-származékként 6–17 szénatomos alfa-olefint alkalmazunk.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alfa-olefinként 6–14 szénatomos alfa-olefint alkalmazunk; és foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R és R¹ jelentése 3–9 szénatomos elágazó szénláncú alkilcsoport, fenil- vagy ciklohexilcsoport.

24. A 23. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben R és R¹ fenil- vagy ciklohexilcsoportot jelent.

25. A 24. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M jelentése lítium-, nátrium-, kálium-, cézium- vagy rubidiumatom és n értéke 1.

26. A 24. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M jelentése kalcium-, bárium-, vagy stronciumatom és n értéke 2.

27. A 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M nátriumatomot jelent, R és R¹ fenilcsoportot jelent.

28. A 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M nátriumatomot jelent, R és R¹ csoport jelentése ciklohexilcsoport.

29. A 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszfinligandumként olyan (I) általános képletű vegyületet alkalmazunk, amelyben M jelentése nátriumatom, R csoport fenilcsoportot és

R^1 csoport ciklohexilcsoportot jelent.

30. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként valamilyen alkilén-oxid oligomert alkalmazunk.

31. A 30. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkilén-oxid oligomerként valamilyen poli(oxi-etilén)glikolt, poli(oxi-propilén)glikolt vagy a glicerín valamilyen poli(etilén-oxid)-származékát alkalmazzuk.

32. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként valamilyen szerves, nemionos felületaktív monool vegyületet alkalmazunk.

33. A 32. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szerves, nemionos felületaktív monool vegyületként valamilyen alkohol-alkoxilátot alkalmazunk.

34. A 33. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkohol-alkoxilátként valamilyen alko-hol-etoxilátot alkalmazunk.

35. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként valamilyen poláris, szerves vegyületet alkalmazunk.

36. A 35. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poláris, szerves vegyületként metanolt, izopropanolt, dimetil-szulfoxidot, benzonitrilt vagy szulfolánt alkalmazunk.

37. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként alkilén-oxid oligomer és szerves, nemionos felületaktív monool vegyület keverékét alkalmazzuk.

38. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hozzáadott szerves szolubilizálószerként alkilén-oxid oligomer, szerves nemionos felületaktív monool és poláris, szerves vegyület keverékét alkalmazzuk.

39. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidroformilező eljárást folyamatosan, a katalizátor folyadékállapotban történő reciklizálásával hajtjuk végre.

40. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy 2–5 szénatomos alfa-olefint szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatunk olyan nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely az olefinesen telítetlen aldehidterméket, valamint egy, a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó átmenetifém-ből és foszforligandumból álló komplex katalizátort és szabad foszforligandumot oldott állapotban tartalmaz, továbbá a komplex katalizátor foszforligandumaként és szabad foszforligandumként egy (VIII) általános képletű (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsót alkalmazunk --- ahol a (VIII) általános képletben M jelentése nátrium-, lítium- vagy rubídiumatom; a komplex katalizátor és a szabad ligandum szerves oldószerként 6–10 szénatomos aldehidet, magasabb forráspontú, aldehid-kondenzációból származó mellékterméket alkalmazunk; és a hidroformilező eljárást bármely hozzáadott különleges szerves szolubilizálószer nélkül hajtjuk végre.

41. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy alként szén-monoxiddal és hidrogénnel reagáltatunk nemvizes hidroformilező reakcióközegben, amely tartalmazza: az alként; az aldehidterméket; a VIII. csoportba tartozó átmenetifém-ből és foszfinligandumból álló, oldott állapotban lévő komplex katalizátort és az oldott állapotban lévő foszfinligandumot; s aminek során a komplex katalizátor foszfinligandumaként valamint szabad foszfinligandumként olyan (I) általános képletű (tercier foszfin)-monoszulfonsav-fémsót alkalmazunk, ahol az (I) általános képletben R jelentése ciklohexilcsoport, R^1 jelentése fenil- vagy ciklohexilcsoport; M jelentése alkálifém- vagy alkáliföldfémion; és n értéke az M fémion vegyértékének megfelelően 1 vagy 2; a komplex katalizátor és a szabad ligandum szerves oldószerként 6–10 szénatomos aldehidet, valamilyen magasabb forráspontú aldehid-kondenzációból származó mellékterméket alkalmazunk; továbbá a hidroformilező eljárást bármely hozzáadott különleges szerves szolubilizálószer nélkül hajtjuk végre.

