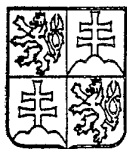


ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

- (21) Číslo přihlášky: **2483-85**
 (22) Přihlášeno: 03. 04. 85
 (30) Právo přednosti:
 10. 04. 84 DE 84/3413427
 (40) Zveřejněno: 12. 08. 92
 (47) Uděleno: 28. 12. 92
 (24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 02. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 07 C 47/02
C 07 C 45/50

(73) Majitel patentu:
 RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT,
 Oberhausen, DE

(72) Původce vynálezu:
 Cornils Boy dr., Dinslaken, DE;
 Konkol Werner dr., Oberhausen, DE;
 Bach Hanswilhelm dr., Duisburg, DE;
 Dämbkes Georg dr., Dinslaken, DE;
 Gick Wilhelm dr., Duisburg, DE;
 Greb Wolfgang dr., Dinslaken, DE;
 Wiebus Ernst, Oberhausen, DE;
 Bahrmann Helmut dr., Hünxe, DE;

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby aldehydů

(57) Anotace:
 Způsob výroby aldehydů reakcí alifatických olefinů s oxidem uhelnatým a vodíkem v přítomnosti vody, jakož i rhodia nebo sloučenin rhodia a soli ve vodě rozpustného triarylfosfinu. Hodnota pH vodné fáze je při tom 5,5 až 6,2.

Vynález se týká způsobu výroby aldehydů hydroformylací alifatických olefinů se 2 až 12 atomy uhlíku, v přítomnosti ve vodě rozpustných komplexních rhodiových katalyzátorů.

Je známe vyrábět aldehydy a alkoholy reakcí olefinů s oxidem uhelnatým a vodíkem. Reakce se katalyzuje hydridokarbonyly kovů, zejména kovů 8. skupiny periodického systému. Vedle kobaltu, který je jako katalyzátor technicky používán ve velkém rozsahu, získává v poslední době vzrůstající význam rhodium. V protikladu ke kobaltu, umožňuje rhodium provádět reakci při nízkém tlaku; mimo to se tvoří zejména n-aldehydy s přímým řetězcem a jen v podřadné míře izo-aldehydy. Nakonec je také hydrogenace olefinů na nasycené uhlovodíky při použití rhodiových katalyzátorů značně nižší než při použití katalyzátorů kobaltových.

Při způsobech zavedených v technice se rhodiový katalyzátor používá ve formě modifikovaných hydridokarbonylů rhodia, které obsahují navíc a popřípadě přebytečné ligandy. Zvláště se jako ligandy osvědčily terciární fosfiny nebo fosfity. Jejich použití umožňuje snížení reakčního tlaku na hodnotu pod $30 \cdot 10^3$ kPa.

Při tomto způsobu však působí problémy oddělování reakčních produktů a zpětné získávání katalyzátorů v reakčním produktu homogenně rozpuštěných. Obvykle se za tím účelem reakční produkt z reakční směsi oddestilovává. Tento postup se však kvůli termické citlivosti vzniklých aldehydů a alkoholů může v praxi provádět pouze při hydroformylaci nižších olefinů, tj. olefinů asi až s 5 atomy uhlíku v molekule. Mimo to se ukázalo, že termické zatížení destilované látky vede také ke značným ztrátám katalyzátoru rozkladem rhodiových komplexních sloučenin.

Vylíčené nedostatky se odstraní použitím katalyzátorových systémů, které jsou rozpustné ve vodě. Takové katalyzátory jsou popsány například v DE patentním spise 26 27 354. Rozpustností komplexních sloučenin rhodia se při tom dosáhne použitím sulfonovaných triarylfosfinů jako součástí komplexu. Oddělení katalyzátoru z reakčního produktu po ukončení hydroformylační reakce se při této variantě způsobu provádí jednoduše dělením vodné a organické fáze, to jest bez destilace, a tím bez přídavných termických postupů. Vedle sulfonovaných triarylfosfinů se jako součást komplexu ve vodě rozpustných komplexních sloučenin rhodia používají také karboxylované triarylfosfiny.

Reakce olefinu s oxidem uhelnatým a vodíkem probíhá ve vodné fázi obsahující katalyzátor.

Podle údajů DE patentního spisu 26 27 354 nemá hodnota pH vodného roztoku katalyzátoru klesnout pod 2. Obecně se doporučuje upravit hodnotu pH na hodnotu 2 až 13, zejména 4 až 10.

Překvapivě se ukázalo, že v rozsahu předepsané hodnoty pH přeměna reakčních partnerů a selektivita reakce na n-aldehydy jako žádané reakční produkty je velmi rozdílná. Vysoká přeměna a vysoká selektivita, tj. optimální vedení reakce, vyžadují dodržování velmi úzce ohraničeného rozmezí pH.

Vynález tedy spočívá ve způsobu výroby aldehydů reakcí alifatických olefinů se 2 až 12 atomy uhlíku s oxidem uhelnatým a vodíkem v kapalně fázi v přítomnosti vody jakož i rhodia v kovové formě nebo jako sloučeniny a ve vodě rozpustné sole sulfonovaného nebo karboxylovaného triarylfosfinu, přičemž se reakce olefinu s oxidem uhelnatým a vodíkem provádí při hodnotě pH vodné fáze 5,5 až 6,2.

Zvláště se osvědčilo pracovat při hodnotě pH 5,8 až 6,0. Hodnoty pH vyznačující způsob podle vynálezu se vztahují na vodnou fázi během reakce. Vodná fáze v podstatě představuje roztok katalyzátoru sestávající z rhodia a ve vodě rozpustného triarylfosfinu.

Stanovení hodnoty pH se provádí známým způsobem měřením pomocí vhodných elektrod.

Hodnota pH, která se má dodržovat podle vynálezu, se může upravit již při přípravě vodného roztoku sulfonovaného nebo karboxylovaného triarylfosfinu, protože se následným přidáním rhodia nebo rhodiové sloučeniny pouze nepodstatně ovlivňuje. Monosulfonované, disulfonované a trisulfonované arylfosfiny je možno získat vyzkoušeným postupem, například tím způsobem, že se arylfosfiny sulfonují oleem, reakční produkt se zředí vodou a sulfonované arylfosfiny se z vodného roztoku extrahují ve vodě nerozpustným aminem rozpuštěným v organickém rozpouštědle nerozpustném ve vodě. Z organické fáze se potom sulfonovaný fosfin opět převede do vodné fáze působením vodného roztoku báze. V tomto případě se upravení vhodné hodnoty pH může provést přidáním přesně odměřeného množství báze k organické fázi.

Žádanou hodnotu pH je však samozřejmě také možno získat ve slabě alkalicky až slabě kysele reagujícím roztoku katalyzátoru přidáním kyselin. Jako kyseliny se k tomuto účelu mohou používat anorganické kyseliny, jako kyselina fosforečná nebo kyselina sírová, kyselé sole vícemocných anorganických kyselin, jako hydrogensulfáty alkalických kovů, jakož i ve vodě rozpustné organické kyseliny, například kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, kyselina máselná.

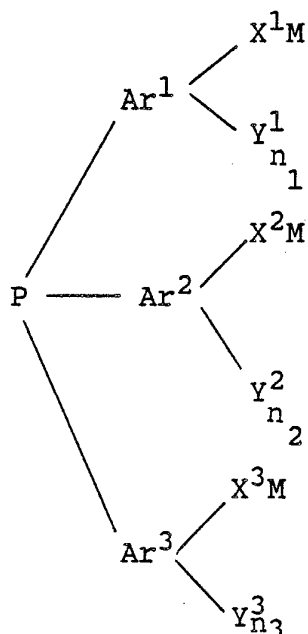
Dále se hodnota pH může upravit pomocí pufovacích směsí ze solí anorganických kyslíkatých kyselin. Podle požadovaného rozsahu pH se jako pufovací směsi hodí například systémy $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ nebo KH_2PO_4 /borax.

Ukázalo se, že hodnota pH vodného roztoku přesahující rozmezí pH 5,5 až 6,2 značně snižuje selektivitu reakce. Ztrátu selektivity je třeba vztahovat na napomáhání aldolisace. Hodnoty pH, které jsou nižší než spodní hranice požadovaného rozmezí, vedou ke snížení aktivity katalyzátoru.

Způsobem podle vynálezu je možné hydroformylovat olefiny se 2 až 12 atomy uhlíku. Tyto olefiny mohou být lineární nebo rozvětvené s dvojnou vazbou na konci uvnitř řetězce. Příklady pro tyto olefiny jsou: ethylen, propylen, 1-buten, 2-buten, 1-penten, 2-methyl-1-buten, 1-hexen, 2-hexen, 1-hepten, 1-okten, 3-okten, 3-ethyl-1-hexen, 1-decen, 3-undecen, 4,4-dimethyl-1-nonen,

1-dodecen. Přednostně se používají lineární olefiny se 2 až 8 atomy uhlíku, jako ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten a 1-okten.

Jako katalyzátoru se používá rhodium v metalické formě nebo ve formě některé své sloučeniny spolu s ve vodě rozpustným fosfinem, který odpovídá obecnému vzorci



ve kterém

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 značí skupinu fenylovou nebo naftylovou,

Y^1 , Y^2 , Y^3 značí alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu, atom halogenu, skupinu -OH, -CN, -NO₂ nebo skupinu -R¹R²N, kde R¹ a R² představují alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem s 1 až 4 atomy uhlíku,

X^1 , X^2 , X^3 značí karboxylátový-(COO⁻)# a/nebo sulfonátový-(SO₃⁻) zbytek,

n_1 , n_2 , n_3 jsou stejná nebo různá celá čísla 0 až 5, je ion alkalického kovu, ekvivalent iontu kovu alkalické zeminy nebo iontu zinku nebo ion amoniový nebo kvarterní alkylamoniový ion obecného vzorce N(R³R⁴R⁵R⁶)⁺, ve kterém R³, R⁴, R⁵, R⁶ představují alkylovou skupinu s přímým nebo rozvětveným řetězcem s 1 až 4 atomy uhlíku.

Podle výhodné formy provedení tohoto způsobu se jako ve vodě rozpustné fosfiny používají sloučeniny uvedeného obecného vzorce, ve kterém Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 značí fenylový zbytek a X^1 , X^2 , X^3 značí sulfonátový zbytek. Příklady sloučenin shora uvedeného obecného vzorce jsou trifenylofosfin-tri-Na-trisulfonát, trifenylofosfin-tri-(tetraalkylamonium)-trisulfonát, trifenylofosfin-tri-Na-tri-karboxylát.

Rhodium se používá buď v kovové formě, nebo jako sloučenina. Kovové rhodium se výhodně používá na nosiči, jako na aktivním uhlí, uhličitanu vápenatém, křemičitanu hlinitém, oxidu hlinitém. Jako rhodiové sloučeniny přicházejí v úvahu substance rozpustné ve vodě nebo rozpustné ve vodě za reakčních podmínek. Vhodné sloučeniny jsou různé oxidy rhodia, sole anorganických vodíkových a kyslíkatých kyselin, jakož i sole alifatických monokarboxylových a polykarboxylových kyselin. Jako příklady je možno jmenovat rhodiumchlorid, rhodiumnitrát, rhodiumsulfát, rhodiumacetát, rhodiummalonát. Dále se mohou používat rhodiumkarbonylové sloučeniny, jako trikarbonylrhodium nebo tetrakarbonylrhodium nebo komplexní sole rhodia, například cyklooktadienylrhodiumchlorid. Přednost mají rhodiumchlorid, rhodiumoxid a rhodiumacetát.

Katalyzátorový roztok se může do reakční zóny přivádět předem připravený, například z vodného roztoku fosfinu a potřebného množství rhodia. Je však také možné katalyzátorový roztok připravovat smícháním komponent v reakční zóně.

Koncentrace rhodia ve vodném roztoku katalyzátoru činí výhodně 10 až 2 000 mg/kg, vztaženo na roztok. Ve vodě rozpustný fosfin se používá v takovém množství, aby na 1 gramatom rhodia připadlo 1 až 1 000 mol, výhodně 2 až 300 mol fosfinové sloučeniny.

Celkový tlak vodíku a oxidu uhelnatého činí 0,1 až $20 \cdot 10^3$ kPa, zejména $1 \cdot 10^3$ až $10 \cdot 10^3$ kPa. Složení syntézního plynu, tj. poměr oxidu uhelnatého k vodíku, může se pohybovat v širokých hranicích. Obvykle se používá syntézní plyn, ve kterém objemový poměr oxidu uhelnatého k vodíku činí 1:1 nebo se od této hodnoty pouze málo odchyluje. Reakce se provádí při teplotách 20 až 150 °C a může se provádět jak kontinuálně, tak také šaržovitě.

Vynález vysvětlují následující příklady.

Příklad 1

V kontinuálně pracujícím 50 litrovém míchacím kotli se při 125 °C a celkovém tlaku $5 \cdot 10^3$ kPa nasadí 600 mg/kg (vztaženo na vodný roztok) rhodia a tolik propylenu, aby se přiměřeně přeměně olefinu udržoval konstantní parciální tlak propylenu, CO a H₂ v poměru 2 : 1 : 1.

Při použití roztoku katalyzátoru s hodnotou pH 5,9 se může za hodinu přeměnit 4,6 kg propylenu. Získá se surový produkt následujícího složení:

i-butanal	3,9 % hmot.
n-butanal	94,0 % hmot.
i-butanol	0,1 % hmot.
n-butanol	0,8 % hmot.
2-ethylhexenal	0,3 % hmot.

2-ethylhexanal	0,1 % hmot.
C ₈ aldol	0,5 % hmot.
vysokovroucí sloučeniny	0,3 % hmot.

Příklad 2

Za reakčních podmínek uvedených v příkladu 1 se použije roztok katalyzátoru s hodnotou pH 6,7. Také v tomto případě je možno za hodinu přeměnit 4,6 kg propylenu, selektivita reakce vzhledem ke vzniku n-butanalu se však značně zhoršuje, jak ukazuje složení surového produktu

i-butanal	3,8 % hmot.
n-butanal	87,8 % hmot.
i-butanol	0,1 % hmot.
n-butanol	0,8 % hmot.
2-ethylhexenal	2,2 % hmot.
2-ethylhexanal	0,3 % hmot.
C ₈ -aldol	3,5 % hmot.
vysokovroucí sloučeniny	1,5 % hmot.

Příklad 3

Za reakčních podmínek uvedených v příkladu 1 se použije roztok katalyzátoru s hodnotu pH 5,4. Srovnáno s příkladem 1 se za tohoto podmínek selektivita reakce, co se týká vzniku n-butanalu, ještě zlepšuje. Aktivita však klesá, protože za hodinu se přeměnilo pouze 3,7 kg propylenu. Získaný surový produkt má následující složení

i-butanal	3,9 % hmot.
n-butanal	94,6 % hmot.
i-butanol	0,2 % hmot.
n-butanol	1,1 % hmot.
2-ethylhexenal	} 0,1 % hmot.
2-ethylhexanal	
C ₈ -aldol	
vysokovroucí sloučeniny	0,1 % hmot.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby aldehydů reakcí alifatických olefinů se 2 až 12 atomy uhlíku s oxidem uhelnatým a vodíkem při tlaku 0,1 až 20 MPa a teplotě 20 až 150 °C v kapalně fázi v přítomnosti vody, jakož i rhodia v kovové formě nebo jako sloučeniny a ve vodě rozpustné soli sulfonovaného trifenylofosfinu, přičemž koncentrace rhodia ve vodné fázi je 10 až 2 000 mg na kg roz-toku a ve vodě rozpustný fosfin se použije v takovém množství, aby na 1 gramatom rhodia bylo 1 až 1 000 mol fosfinové slouče-niny, vyznačující se tím, že se reakce olefinu s oxidem uhel-natým a vodíkem provádí při hodnotě pH vodné fáze 5,5 až 6,2.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce olefinu s oxidem uhelnatým a vodíkem provádí při hodnotě pH vodné fáze 5,8 až 6,0.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se hodnota pH upraví přidavkem anorganických kyselin, kyselých solí více-mocných anorganických kyselin nebo ve vodě rozpustných orga-nických kyselin.
4. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se hodnota pH upraví pomocí pufrovacích směsí.

Konec dokumentu
