

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 036

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 346
(22) Přihlášeno: 26.07.1996
(30) Právo přednosti:
09.08.1995 DE 1995/19529239
(40) Zveřejněno: 15.07.1998
(Věstník č. 7/1998)
(47) Uděleno: 15.05.2003
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.07.2003
(Věstník č. 7/2003)
(86) PCT číslo: PCT/EP96/03290
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 97/006126

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 C 67/54
C 07 C 69/716

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Achhammer Günther Dr., Mannheim, DE;
Röper Michael Prof. Dr., Wachenheim, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6, 16041;

(54) Název vynálezu:

**Postup průběžného získávání čistých esterů
kyseliny 5-formylvalerové**

(57) Anotace:

Získávání esterů kyseliny 5-formylvalerové při výtěžnosti ne menší, než 90 % destilací směsi esterů kyseliny formylvalerové z esteru kyseliny 5-formylvalerové a buď esteru kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové, nebo jejich směsi, přičemž esterové zbytky kyseliny formylvalerové jsou identické. Postup spočívá v tom, že se estery kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové nebo jejich směs oddělí při tlaku od $2 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^4$ Pa (od 2 do 100 mbarů) a při teplotě nepřesahující 150 °C (měřeno jako teplota usazeniny v koloně) v destilační koloně od esteru kyseliny 5-formylvalerové a jako ester se použijí příslušné metyl- nebo etylestery, přičemž čistota esteru kyseliny 5-formylvalerové není menší, než 98 % a ester kyseliny 4-formylvalerové jakožto nečistota se nevyskytuje v množství přesahujícím 100 ppm.

CZ 292036 B6

Postup průběžného získávání čistých esterů kyseliny 5-formylvalerové

Oblast techniky

5 Předkládaný vynález se týká postupu získávání čistých esterů kyseliny 5-formylvalerové při
výtěžnosti ne menší, než 90 %, a to destilací směsi esterů kyseliny formylvalerové skládající se
z esterů kyseliny 5-formylvalerové a buď esterů kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové, nebo ze
10 směsi esterů kyseliny 3- a 4-formylvalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých esterů
kyseliny formylvalerové jsou identické.

Dosavadní stav techniky

15 Estery kyseliny 5-formylvalerové ("5-FVSE") jsou důležitými meziprodukty při výrobě kyseli-
ny adipinové a kaprolaktamu, jakož i pro výrobu polyamidu-6,6 a polykaprolaktamu. Zpravidla
se 5-FVSE získává hydroformylací esterů kyseliny 4-pentenové ve směsi s izomerními estery
kyseliny 3- a 4-formylvalerové. Estery kyseliny 4-pentenové jsou dostupné 4-formylvalerové.
20 Estery kyseliny 4-pentenové jsou dostupné izomerací esterů kyseliny 3-pentenové, které jsou
dostupné karbonylováním butadienů. Pro výrobu kyseliny adipinové a kaprolaktamu z 5-FVSE
je rozhodující, aby 5-FVSE vykazovaly vysoký stupeň čistoty. Mimořádně rušivě působí podíly
izomerních sloučenin, zejména esterů kyseliny 4-formylvalerové (4-FVSE), při výrobě kapro-
laktamu na bázi esterů kyseliny 6-aminokapronové, protože podle dosavadních zjištění jsou
25 vlákna, polykaprolaktamem výrazně zhoršovány, jestliže 5-FVSE nevykazují dostatečnou
čistotu.

Rozdíly teplot varu izomerních esterů kyseliny formylvalerové pod normálním tlakem se
30 pohybují u C₁-C₂-alkylesterů od 2 °C do 5 °C. Tak rozdíl teploty varu představuje na příklad
u příslušných esterů kyseliny formylvalerové (5-FVSE: 221,2 °C, 4-FVSE: 223,6 °C) pouze
2,4 °C, takže oddělení 5-FVSE od izomerních esterů kyseliny 3- a 4-formylvalerové destilací
pod normálním tlakem z technického hlediska nepřichází v úvahu.

35 Vyazuje-li rozdíl teploty varu dvou zadaných homologních nebo izomerních sloučenin při tlaku
p₁ hodnotu sd₁ a je-li rozdíl teploty varu u stejných hodnocených sloučenin při tlaku p₂, přičemž
p₂ ≤ p₁, sd₂, pak platí sd₂ ≤ sd₁ (viz R.H. Perry, D. Green, Perry's Chemical Engineers
Handbook, 6th Ed., 1984, kap. 13, s. 17 fig. 13 - 14). Takže destilace pod sníženým tlakem rovněž
nepřichází v úvahu, protože rozdíly teploty varu se při snižujícím se tlaku rovněž snižují.

40 V EP-B 295 551 je v příkladu uvedeném pod bodem b) směs esterů kyseliny formylvalerové
rozdělena frakcionační destilací bez udání pokusových parametrů, jako jsou tlak a teplota.

Údaje o obsahu esterů kyseliny 4-formylvalerové ve frakci 5-FVSE nejsou uvedeny, nicméně je
možno se domnívat, že tento obsah je výrazně vyšší než 100 ppm (vztahuje se na množství
45 5-FVSE: při frakcionační destilaci v postupu b) příkladu uvedeného v EP-B 295551
zaznamenáváme více než 3 hmotnostní procenta (10 g) rezidua. Tak vysoký podíl rezidua může
být vysvětlen pouze tepelným rozkladem esterů kyseliny formylvalerové při destilačním procesu.
To opět připouští závěr, že destilace probíhá při relativně vysoké teplotě a při normálním tlaku
nebo při tlaku jen nepatrně sníženém. Za takovýchto podmínek se dají estery kyseliny
50 formylvalerové vzhledem k jen nepatrnému rozdílu teploty varu, jak bylo ukázáno výše, jen
velmi obtížně oddělovat.

Takže podle tohoto obsahovala frakce 5-FVSE s pravděpodobností hraničící s jistotou výrazné
55 podíly, tj. větší jak 100 ppm, izomerních esterů kyseliny formylvalerové, zejména esteru kyseliny
4-formylvalerové, protože ten se vyskytuje zpravidla ve větších množstvích než odpovídající

3místná substituovaná sloučenina. Jako další indicie špatného oddělování izomerních sloučenin poslouží v tomto ohledu složení druhé frakce: zde byla získána 2 hmotnostní procenta esterů kyseliny 5-formylvalerové, 70 hmotnostních procent esterů kyseliny 4-formylvalerové a 28 hmotnostních procent esterů kyseliny 3-formylvalerové.

Další nevýhody frakcionační destilace esterů kyseliny formylvalerové popsané v EP-B 295 551 jsou ztráta hodnotného produktu, 5-FVSE (2 hmotnostní procenta ve druhé frakci) a vytvoření rezidua.

Podstata vynálezu

Úkolem předkládaného vynálezu bylo vypracovat postup účinného oddělování 5-FVSE ze směsi s izomerními estery kyseliny 3- a 4-formylvalerové o čistotě větší než 98 % a při obsahu esteru kyseliny 4-formylvalerové ne větším než 100 ppm (vztahuje se na množství 5-FVSE). Dále bylo třeba vypracovat postup umožňující izolovat 5-FVSE z reakční směsi získané při hydroformylování esteru kyseliny 4-pentenové, a to ve výše uvedené čistotě. Konečně byl výtěžnost 5-FVSE neměl být nižší než 90 %.

V souladu s tím byl vyvinut zdokonalený postup výroby esteru kyseliny 5-formylvalerové při výtěžnosti ne menší než 90 %, a to destilací směsi esteru kyseliny formylvalerové skládající se z esteru kyseliny 5-formylvalerové a buď esteru kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové, nebo ze směsi skládající se z esteru kyseliny 3- a 4-formylvalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých kyselin jsou identické. Postup spočívá v tom, že se estery kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové nebo jejich směsi při tlaku od $2 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^4$ Pa (od 2 do 100 mbar) a při teplotě nepřesahující 150 °C (měřeno jako teplota usazeniny v destilační koloně) v destilační koloně oddělí od esteru kyseliny 5-formylvalerové a že se jako ester použijí odpovídající metyl- či etylestery, přičemž čistota esteru kyseliny 5-formylvalerové není nižší než 98 % a znečištění esterem kyseliny 4-formylvalerové nepřesahuje 100 ppm.

S ohledem na to, že výše uvedený stav techniky a povšechných znalostí pro využití procesu destilace pro oddělování, zejména při sníženém tlaku, nejen že nehovoří, ale více méně od něho odrazuje, bylo překvapivé, že při hledání nového řešení stávajícího problému bylo zjištěno, že při snížení tlaku se rozdíl teploty varu izomerních esterů kyseliny formylvalerové, zejména C_1 - C_2 -alkylových sloučenin, nezměňovaly, nýbrž naopak se zvětšovaly.

Dále byl vyvinut postup, kdy namísto směsi esterů kyseliny formylvalerové byla použita směs skládající se z produktu hydroformylace esteru kyseliny 4-pentenové nebo směsi z hydroformylace esteru kyseliny 4-pentenové nebo směsi z esterů kyseliny 2-, 3- a/nebo 4-pentenové skládající se ze

- (a) směsu esterů kyseliny formylvalerové
- (b) použitého či použitých esterů kyseliny pentenové
- (c) esteru kyseliny valerové
- (d) vysokovroucích složek a
- (e) snadno vroucích složek

a

(1) kdy se nejdříve snadno vroucí složky, ester či estery kyseliny pentenové a ester či estery kyseliny valerové při tlaku od $1 \cdot 10^3$ do $3 \cdot 10^4$ Pa (od 10 do 300 mbar) a teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C destilačním procesem ve vrcholku první destilační kolony (kolona snadno vroucích složek) oddělí,

(2) kdy se zbylá usazenina přivede do další destilační kolony (izomerové kolony) a při tlaku od $2 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^4$ Pa (od 2 do 100 mbarů) a teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C ve vrcholku kolony se estery kyseliny 3- a /nebo 4-formylvalerové oddělí a

- 5 (3) kdy se zbylá usazenina přivede do další destilační kolony (čisticí kolony) a při tlaku od $1 \cdot 10^2$ do $2 \cdot 10^3$ Pa (od 1 do 20 mbarů) a při teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C ve vrcholku kolony se estery kyseliny 5-formylvalerové oddělí.

10 Směsi esterů kyseliny formylvalerové skládající se z esteru kyseliny 5-formylvalerové a buď esteru kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové, nebo ze směsi skládající se z esterů kyseliny 3- a 4-formylvalerové, přičemž esterové zbytky daných druhů kyseliny formylvalerové jsou identické, se získají zpravidla katalytickou hydroformylací odpovídajícího esteru kyseliny 4-pentenové nebo odpovídajícího esteru kyseliny 3-pentenové, který je v prvním kroku reakce
15 kyseliny 2-, 3- a 4-pentenové, přičemž v následném kroku reakce je ester kyseliny 4-pentenové s vysokou regioselektivitou definitivně hydroformylován.

Alternativně může být izomerace uskutečněna také jako oddělený krom postupu předcházející procesu hydroformylace, přičemž 4-pentenoester nacházející se v rovnováze jen v nepatrné koncentraci musí být destilací přinejmenším navýšen. Hydroformylace esterů kyseliny pentenové
20 na estery kyseliny 5-formylvalerové vyžaduje jako katalyzátor sloučeninu kovu VIII. vedlejší skupiny, která bude v podmínkách syntézy vhodná pro vytvoření komplexů karbonylů kovu. Přednostně se využívají sloučeniny kobaltu nebo rhodia, které mohou být pomocí ligandů jako fosfinů nebo fosfitů modifikovány.

25 V závislosti na složení pentenoesterizomerů se osvědčily následující upřednostňované postupy:

1. Kobaltové katalyzátory

30 Kobaltové sloučeniny, to znamená kobaltové karbonyly nebo jejich předstupně, které mohou být v podmínkách reakce převedena na kobaltové karbonyly, vyžadují běžně pentenoestery, také však směsi izomerů s 2- a 3-pentenoestery (PSE) při přeměně menší než 70 % a při selektivitě 95 % na ester kyseliny formylvalerové, přičemž n-podíl může podle EP-B 295 554 dosahovat až 70 %. Vyšší přeměna je rovněž možná, vede ale podle dosavadních poznatků v důsledku
35 zintenzivněné tvorby vedlejších produktů k poklesu selektivity.

2. Rhodio/trifenylfosfinové katalyzátory

40 S těmito katalyzátory je možno podle EP-B 125 567 z pentenoesterizomerů převést výlučně estery kyseliny 4-pentenové na estery kyseliny 5-formylvalerové. Při oxidaci směsí pentenoesterů reagovaly odpovídajícím způsobem pouze 4-pentenoestery. Postupuje se následovně:

a) izomerace 3-PSE na směs izomerních PSE a navýšení 4-PSE na 95 % destilací (podrobný popis v EP-B 125 567),

45 b) selektivní hydroformylace 4-PSE na převážně 5-FVSE (za použití hydroformylačních katalyzátoru (rhodium/P (C_6H_5)₃) a

c) oddělení formylvaleroesterů destilací a zpětné převedení PSE do kroku A).

50 3. WO 94/26688 popisuje vodorozpustné rhodio-fosfinkatalyzátory.

Pomocí těchto katalyzátorů může být rovněž z pentenoesteroizomerů výlučně ester kyseliny 4-pentenové převeden na ester kyseliny 5-formylvalerové. Při oxidaci směsí pentenoesterů

reaguje odpovídajícím způsobem jako 4-pentenoester. Postup se skládá ze stejných tří kroků, jako v bodě 2:

- a) izomerace 3-PSE na směs izomerních PSE a navýšení 4-PSE destilací,
- b) selektivní hydroformylace 4-PSE na převážně 5-FVSE (upřednostňuje se vodorozpustný hydroformylační katalyzátor (rhodium/P ($m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)₃),
- c) oddělení formylvalerových esterů destilací a zpětné převedení PS do kroku a)

4. EP-A 556 681 popisuje rhodio/chelatofosfitové katalyzátory

Mimořádně se pak hydroformylace pentenoesterů na estery 5-formylvalerové daří za použití rhodio-/chelatofosfitových katalyzátorů. Při použití interních pentenoesterů probíhá běžně v rámci stejného postupového kroku ještě před vlastní hydroformylací izomerace pentenoesterů.

V důsledku oproti běžným izomerům podstatně vyšší reaktivity 4-PSE je tento 4-PSE přednostně hydroformylován, takže se selektivně získá 5-FVSE. Na příkladech je doloženo použití 4-, 3- a 2-PSE, jakož i směsi skládající se ze 3- a 4-PSE. Dosahuje se tak regioselektivita na 5-formylvalerový ester až 94 % (použití cis/trans-3-pentenoesterů).

Vhodné estery kyseliny pentenové se odvozují od alanolů s 1 až 12 atomy uhlíku nebo cykloalkanolů s 5 až 8 atomy uhlíku. Zvláště se upřednostňují $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -alkylestery kyseliny pentenové, zejména pak $\text{C}_1\text{--C}_4$ -alkylestery kyseliny pentenové, na příklad metylester kyseliny pentenové. Vhodné sloučeniny jsou na příklad ester kyseliny pentenové. Vhodné sloučeniny jako na příklad ester kyseliny 4-pentenové, ester kyseliny 3-pentenové a ester kyseliny 2-pentenové samostatně nebo ve směsi. Jako příklad můžeme uvést metyl-, etyl-, propyl-, izopropyl-, butyl-, hexyl-, nonyl-, dodecyl-, cyklopentyl- nebo cyklohexylester kyseliny 2-, 3- nebo 4-pentenové, zejména se pak dává přednost metyl- a etylesterům.

Podle vynálezu se destiluje směs esterů kyseliny formylvalerové z esteru kyseliny 5-formylvalerové a buď esterů kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové, nebo, a to přednostně, směs esterů kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých druhů kyseliny formylvalerové jsou identické a přitom se oddělují estery kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové nebo jejich směsi při tlaku od $2 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^4$ Pa (od 2 do 100), přednostně pak od $5 \cdot 10^2$ do $5 \cdot 10^3$ Pa (od 5 do 50 mbarů) a při teplotě nepřesahující 150 °C, přednostně při teplotě od 100 °C do 130 °C (měřeno jakožto teplota usazeniny kolony) v destilační koloně od esteru kyseliny 5-formylvalerové. Podle předkládaného vynálezu se používá metyl- nebo etylester.

Obzvláště je možno doporučit směs následujícího složení:

60 až 80, především pak 80 až 96 hmotnostních procent esteru kyseliny 5-formylvalerové,

1 až 20, především pak 2 až 10 hmotnostních procent esteru kyseliny 4-formylvalerové,

1 až 20, především pak 2 až 10 hmotnostních procent esteru kyseliny 3-formylvalerové a

0 až 2, především pak 0 až 1 hmotnostní procento vysokovroucí složky.

5-FVSE zůstávají jako reziduum v usazenině destilační komory vykazuje podle předkládaného vynálezu čistotu ne menší než 98 %, povětšinou ne menší než 98,5 % a obsahuje jako nečistotu ester kyseliny 4-formylvalerové v množství menším než 100 ppm, povětšinou v množství menším než 80 ppm.

Jako destilační zařízení se běžně používá destilační kolona, především pak zhušťující kolona s teoretickým počtem pater minimálně 30, povětšinou od 30 až do 50. V obzvláště upřednostňované formě provedení se používá zhušťující kolona, ve které zhušťovací materiál vykazuje uspořádanou strukturu. Takový zhušťovací materiál se běžně dostane na trhu, na příklad
 5 u firmy Sulzer, pod běžným označením DX nebo DY.

V rámci mimořádně upřednostňované formy provedení se namísto směsi esterů kyseliny formylvalerové používá směs, která se získává z produktu hydroformylace esterů kyseliny 4-pentenové nebo ze směsi izomerních esterů kyseliny 2-, 3- a/nebo 4-pentenové, skládající se z
 10

- (a) směsi esterů kyseliny formylvalerové
- (b) použití esterů či esteru kyseliny pentenové (n)
- (c) esteru kyseliny valerové
- (d) vysokovroucích složek a
- 15 (e) snadno vroucích složek

a

(1) oddělí se nejdříve snadno vroucí složky, ester či estery kyseliny pentenové a ester či estery kyseliny valerové při tlaku od $1 \cdot 10^3$ do $3 \cdot 10^4$ Pa (od 10 do 300), přednostně od $2 \cdot 10^3$ do $1 \cdot 10^4$ Pa (od 20 do 100 mbarů) (měřeno jako tlak vrcholku kolony) a při teplotě usazeniny kolony nepřesahující 150 °C, povětšinou však v rozsahu do 100 °C až do 130 °C, destilací v první destilační koloně (koloně snadno vroucích složek) přes vrcholek kolony
 20

(2) a následně se odveze zbylá usazenina do další destilační kolony (tzv. izomerové kolony) a při tlaku od 2 do 100, povětšinou však od $5 \cdot 10^2$ do $5 \cdot 10^3$ Pa, (od 5 do 50 mbarů) (měřeno jako tlak vrcholku kolony) a teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C, povětšinou však v rozsahu od 100 °C do 130 °C, se však vrcholek kolony oddělí estery kyseliny 3- a/nebo 4-formylvalerové a
 25

(3) pak se následně odvede zbylá usazenina do další destilační kolony (tzv. čistící kolony) a oddělí se při tlaku od 1 do 20, povětšinou však od $1 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^3$ Pa (od 10 do 10 mbarů) (měřeno jako tlak vrcholku kolony) a při teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C, povětšinou však v rozsahu od 100 °C do 130 °C, přes vrcholek kolony ester kyseliny 5-formylvalerové.
 30

Jako „snadno vroucí složky“ jsou označovány všechny „snadnější“ než estery kyseliny formylvalerové vroucí sloučeniny, to znamená takové, které mají nízkou teplotu varu. V souladu s tím zahrnuje pojem „vysokovroucí složky“ takové sloučeniny, které vykazují vyšší teplotu varu než 5-FVSE.
 35

Při aplikaci postupu podle předkládaného vynálezu se získá 5-FVSE o čistotě minimálně 98 %, povětšinou ale vyšší než 98,5 % při množství esteru kyseliny 4-formylvalerové jakožto nečistoty nepřesahující 100 ppm, povětšinou ani 80 ppm se vztahem na množství 5-FVSE.
 40

V případě, že směs esterů kyseliny formylvalerové bude získána pomocí homogenní katalýzy na bázi rhodia a že se bude tedy katalyzátor po hydroformylaci nacházet stále ještě v reakční směsi, doporučuje se oddělit katalyzátor ještě před výše uvedeným prvním stupněm destilace tak, že se přednostně produkt hydroformylace při teplotě nepřesahující 120 °C a při tlaku ne větší než $3 \cdot 10^3$ Pa (30 mbarů) oddestiluje. Dále se pak postupuje, jak je popsáno výše.
 45

Další upřednostňovanou formou provedení je realizace výše popsaných jednotlivých kroků daného postupu pokud možno v přítomnosti co nejmenšího množství kyslíku, nejraději při uzavřeném přístupu kyslíku.
 50

Zde je tedy možno použít destilační zařízení, která jsou na kontaktních místech, na kterých přicházejí do kontaktu jednotlivé navzájem se spojující díly, pevně svařena. Rovněž tak je možno
 55

při použití přírubových spojů, zcela nebo částečně zamezit průniku vzdušného kyslíku zvenčí do zařízení vytvořením ochranné zóny kolem příruby pomocí ochranného plynu.

- 5 V praxi je možno akceptovat určitý podíl kyslíku, přičemž se zpravidla obsah O_2/h řídí požadovaným stupněm rozkladu 5-FVSE a dobou trvání destilace. Jako orientační bod je možno využít empiricky sestavenou rovnici I:

$$\% \text{ rozkladu 5-FVSE} = (3,96 \cdot 10^{-4} \cdot a + 1,8) \cdot t \quad (I)$$

- 10 kde a = obsah O_2 v ppm/h
 t = doba v h

pro 130°C a $0 \leq t \leq 5$ h.

- 15 Pokud by na příklad rozklad 5-FVSE nebyl větší než 5 % během 2 1/2 h, bylo by možno připustit obsah O_2 do 505 ppm/h. Postup podle předkládaného vynálezu má tu přednost oproti běžným postupům odpovídajícím současnému stavu techniky, že 5-FVSE může být získán ve vysoké čistotě a z hlediska dalšího pozdějšího zpracování, zejména z hlediska výroby polykaprolaktamových vláken, se zanedbatelným obsahem esteru kyseliny 4-formylvalerové.

20

Příklad provedení vynálezu

25 Příklad 1

- 120 kg produktu hydroformylace, jehož složení je uvedeno v níže uvedené tabulce, bylo ošetřeno destilací. Snadno vroucí složky byly odděleny ve zhušťovací koloně (Sulzer CY, 10 teoretických pater) při tlaku ve vrcholku kolony $4 \cdot 10^3$ Pa (40 mbarů) a při teplotě usazeniny 113°C , oddělení
 30 izomerů bylo uskutečněno ve zhušťovací koloně (Sulzer DX, 40 teoretických pater) při tlaku ve vrcholku kolony $12 \cdot 10^2$ Pa (12 mbarů) a při teplotě sedliny $112,5^\circ\text{C}$, vytvořené vysokovroucí složky byly odděleny v tenkostěnné, výparníku s nasazenou zhušťovací kolonou (Sulzer CY, 20 teoretických den) při tlaku ve vrcholku kolony $4 \cdot 10^3$ Pa (4 mbarů) a při teplotě sedliny 130°C jako usazenina z 5-FVSE. Byla tak získána celková výtěžnost 5-FVSE ve výši 94 % (67,7 kg)
 35 – vztahuje se na množství přísunu ke zpracování. Čistota 5-FVSE dosahovala 98,5 %. Obsah 4-FVSE byl 80 ppm (vztahuje se na 5-FVSE). Výtěžnost 3-/4-FVSE izomerové směsi byla 99 % (11,8 kg).

- 40 Rozložení 5-FVSE kyslíkem nebylo v provedeném pokusu větší než 6 % (celková výtěžnost: 94 %). Podle empiricky sestavené rovnice I získáváme při trvání destilačního procesu $t = 3$ h maximální koncentraci O_2 510 ppm O_2/h .

45 Příklad 2

- Byl opakován postup podle příkladu 1, ovšem vrcholkový tlak byl v koloně na oddělení izomerů zvýšen na $2 \cdot 10^3$ Pa (20 mbarů), přičemž teplota usazeniny dosahovala 132°C . Celková výtěžnost 5-FVSE klesla na 92 % přiváděného množství 5-FVSE. Čistota 5-FVSE dosahovala 98,5 %, obsah 4-FVSE 80 ppm (vztahuje se na 5-FVSE).

50

Srovnávací příklad 1

Byl opakován postup podle příkladu 1, ovšem vrcholkový tlak v koloně na oddělování vysoko-
 5 vroucích složek byl zvýšen na 8.10^2 Pa (8 mbarů). Teplota usazeniny byl 158 °C. Celková
 výtěžnost 5-FVSE klesla na 89 % přiváděného množství 5-FVSE.

Srovnávací příklad 2

10 100 g 5-FVSE bylo spolu se 7 mg kyslíku na g FVSE a hodinu zahříváno při teplotě 130 °C po
 dobu 3 h. Přitom se rozložilo 20 hmotnostních procent použitého 5-FVSE.

15 Srovnávací příklad 2 byl zopakován při rozdílné době setrvání a obsahu kyslíku menším než
 10 ppm (vztahuje se na 5-FVSE): po 1 h setrvání bylo rozloženo 1 hmotnostní procento 5-FVSE
 po 3 h setrvání byla rozložena 4 hmotnostní procenta 5-FVSE po 7 h setrvání bylo rozloženo
 8,5 hmotnostního procenta 5-FVSE.

Získání produktu hydroformylace:

20 637 kg směsi skládající se ze

0,2 procenta hmotnostního metylesteru kyseliny 2-cis-pentenové,

25 71,5 procenta hmotnostního metylesteru kyseliny 3-cis-pentenové,

23,8 procenta hmotnostního metylesteru kyseliny 3-cis-pentenové,

0,85 procenta hmotnostního metylesteru kyseliny 2-trans-pentenové,

30 3 procent hmotnostních β -picolinu, jakož i ca. 0,6 procenta hmotnostního neidentifikovaných
 nečistot bylo v přítomnosti běžného rhodiokatalyzátoru (obsah Rh : 120 ppm, vztahuje se na
 směs) při tlaku 4.10^2 Pa (4 barů) a teplotě 100 °C vystaveno v dvoukotlové kaskádě po dobu 5 h
 působení syntézního plynu (CO/H₂-vol.-poměr 1:1). Po zchlazení a uvolnění na okolní tlak byl
 35 získaný produkt hydroformylace použit v příslušných příkladech. Složení tohoto produktu je
 uvedeno v níže uvedené tabulce.

Složení produktu hydroformylace:

Sloučenina	Obsah v přítoku (v hmotn. -%)
Podíl snadno vroucích složek	2,96
PSE	26,83
3-FVSE	4,66
4-FVSE	5,27
5-FVSE	60,04
Podíl vysokovroucích složek	0,22

40

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Postup získávání esterů kyseliny 5-formylvalerové při výtěžnosti ne menší než 90 % destilací směsi esterů kyseliny formylvalerové skládající se z esteru kyseliny 5-formylvalerové a buď z esteru kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové, nebo ze směsi skládající se z esterů kyseliny 3- a 4-formylvalerové, přičemž esterové zbytky jednotlivých kyselin jsou identické, **v y z n a -**
 10 **č u j í c í s e t í m**, že se estery kyseliny 3- nebo 4-formylvalerové nebo jejich směs při tlaku od $2 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^4$ Pa (od 2 do 100 mbarů) a při teplotě nepřesahující 150 °C (měřeno jako teplota kolonové sedliny) v destilační koloně oddělí od esteru kyseliny 5-formylvalerové a jako ester se použijí příslušné metyl- nebo etylestery, přičemž čistota esteru kyseliny 5-formylvalerové není nižší než 98 % a jako nečistota je obsažen ester kyseliny 4-formylvalerové v množství nepřesahujícím 100 ppm.
- 15 2. Postup podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se místo směsi esterů kyseliny formylvalerové použije směs získatelná z produktu hydroformylace esteru kyseliny 4-pentenové nebo směs z esterů kyseliny 2-, 3- a/nebo 4-pentenové skládající se ze
- 20 (a) směsi esterů kyseliny formylvalerové
 (b) použitého esteru kyseliny pentenové (n)
 (c) esteru kyseliny valerové
 (d) vysokovroucích složek
 (e) snadno vroucích složek
- 25 a že se
- (1) oddělí snadno vroucí složky, ester či estery kyseliny pentenové a valerové při tlaku od $1 \cdot 10^3$ do $3 \cdot 10^4$ Pa (od 10 do 300 mbarů) a při teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C destilací
 30 v první destilační koloně, koloně snadno vroucích složek, ve vrcholku,
- (2) zbylá usazenina přivede do další, izomerové destilační kolony a že se při tlaku od $2 \cdot 10^2$ do $1 \cdot 10^4$ Pa (od 2 do 100 mbarů) a při teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C ve vrcholku oddělí estery kyseliny 3- a/nebo 4-formylvalerové,
- 35 (3) zbylá usazenina přivede do další, čisticí destilační kolony a že se při tlaku od $1 \cdot 10^2$ do $2 \cdot 10^3$ Pa (od 1 do 20 mbarů) a při teplotě usazeniny nepřesahující 150 °C ve vrcholku oddělí ester kyseliny 5-formylvalerové.
- 40 3. Postup podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jednotlivé kroky postupu provádějí v přítomnosti co nejmenšího množství kyslíku, při uzavřeném s výhodou přístupu kyslíku.

45

 Konec dokumentu
