



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0028047

(51)⁷ B01J 31/24; C07C 47/02; C07C 45/50

(13) B

(21) 1-2013-00659

(22) 14/07/2011

(86) PCT/KR2011/005173 14/07/2011

(87) WO 2012/030065 08/03/2012

(30) 10-2010-0085890 02/09/2010 KR; 10-2011-0032566 08/04/2011 KR

(45) 25/04/2021 397

(43) 25/06/2013 303A

(73) LG CHEM, LTD. (KR)

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721, Republic of Korea

(72) CHOI, Jae-Hui (KR); KO, Dong-Hyun (KR); KWON, O-Hak (KR); EOM, Sung-Shik (KR); HONG, Moo-Ho (KR); YANG, Hye-Won (KR).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) CHẾ PHẨM XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG HYDROFORMYL HÓA VÀ QUY TRÌNH HYDROFORMYL HÓA SỬ DỤNG CHẾ PHẨM XÚC TÁC NÀY

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác này. Theo quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác theo sáng chế, có thể thu được độ ổn định xúc tác nâng cao và hoạt tính xúc tác cao, và có thể kiểm soát theo mong muốn độ chọn lọc của aldehyt mạch có nhánh sinh ra.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác này, và cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chế phẩm xúc tác chứa chất xúc tác kim loại chuyển tiếp và phối tử phosphin đơn càng cho hợp chất trên cơ sở olefin, và quy trình hydroformyl sử dụng chế phẩm xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phản ứng hydroformyl hóa sinh ra aldehyt mạch thẳng và mạch có nhánh có nhiều hơn olefin một nguyên tử cacbon bằng phản ứng của cacbon monooxit (CO) và hydro (H₂) mà thường được gọi là khí tổng hợp với sự có mặt của chất xúc tác cơ kim đồng nhất và phối tử được phát hiện ra lần đầu tiên bởi Otto Roelen ở Đức năm 1938.

Thông thường, phản ứng hydroformyl hóa đã được biết đến là phản ứng oxo, là phản ứng rất quan trọng trong công nghiệp xét về phản ứng xúc tác hệ đồng nhất. Ngày nay, khoảng 9.600.000 tấn adhehyt (bao gồm dẫn xuất rượu) được sản xuất ra bằng quy trình oxo trên toàn thế giới (*SRI report*, September 2006, 682. 7000 trang 7).

Các loại aldehyt khác nhau được sản xuất ra bằng phản ứng oxo được oxy hóa thành axit carboxylic hoặc được hydro hóa thành rượu. Hơn nữa, cũng có thể biến đổi aldehyt thành axit hoặc rượu có mạch alkyl dài thông qua sự ngưng tụ aldol và sau đó là sự oxy hóa hoặc khử. Cụ thể, rượu hydro hóa của aldehyt, mà thu được bằng phản ứng oxo, được gọi là rượu oxo. Rượu oxo được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp làm dung môi, chất phụ gia, các loại nguyên liệu thô khác nhau của chất làm mềm dẻo, hoặc chất bôi trơn tổng hợp.

Đã biết rằng chất xúc tác hợp chất cacbonyl kim loại có hoạt tính xúc tác cho phản ứng hydroformyl, và hầu hết tập trung vào coban (Co) rodi (Rh). Độ chọn lọc, hoạt tính và độ ổn định N/I (tỷ lệ của các chất đồng phân mạch thẳng với mạch nhánh) của các aldehyt thay đổi theo loại phối tử sử dụng và điều kiện thực hiện phản ứng.

Cho đến nay, quy trình oxo áp suất thấp trên cơ sở rodi (quy trình LPO - low-pressure oxo) đã được sử dụng trong ít nhất 70% nhà máy oxo trên toàn thế giới nhờ hiệu suất cao, sản lượng sản phẩm thông thường cao, và điều kiện phản ứng êm dịu mặc dù có các nhược điểm do chất xúc tác đắt tiền và mất hoạt tính chất xúc tác do nhiễm độc.

Kim loại trung tâm của kim loại oxo có thể được sử dụng là kim loại chuyển tiếp, như iridi (Ir), ruteni (Ru), osimi (Os), platin (Pt), paladi (Pd), sắt (Fe), hoặc niken (Ni). Về kim loại chuyển tiếp, đã biết được thứ tự hoạt tính xúc tác là $Rh \gg Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni$.

Pt và Rh là kim loại chuyển tiếp nhóm 8 chủ yếu đã được sử dụng trong quy trình oxo, ví dụ, $HCo(CO)_4$, $HCo(CO)_3PBu_3$ và $HRh(CO)(PR_3)_3$. Pt và Ru là các đối tượng chính được quan tâm trong lý thuyết. Do đó, Co được sử dụng trong nghiên cứu lý thuyết, và hiện nay hầu hết các quy trình oxo trong công nghiệp đều sử dụng rodi và coban, có thể bao gồm một ví dụ điển hình.

Ví dụ về phối tử sử dụng trong quy trình oxo bao gồm (PR_3 , R là C_6H_5 , hoặc $n-C_4H_9$), phosphin oxit ($O=P(C_6H_5)_3$) và phosphit. Trong trường hợp sử dụng rodi làm kim loại trung tâm, đã biết rằng hầu như không có mặt phối tử mà có hoạt tính xúc tác và độ ổn định tốt hơn so với triphenylphosphin (TPP). Do đó, trong hầu hết các quy trình oxo, kim loại rodi (Rh) được sử dụng làm chất xúc tác và TPP được sử dụng làm phối tử. Hơn nữa, để tăng tính ổn định của hệ xúc tác, phối tử TPP được sử dụng với lượng chiếm ít nhất 100 đương lượng của chất xúc tác.

Do giá trị của dẫn xuất aldehyt mạch thẳng thường cao trong số các aldehyt là sản phẩm của phản ứng oxo, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để nâng cao tỷ lệ của aldehyt mạch thẳng so với chất xúc tác. Tuy nhiên, gần đây, các sản phẩm thu được bằng cách sử dụng aldehyt mạch có nhánh làm nguyên liệu thô thay vì aldehyt mạch thẳng, ví dụ, axit isobutyric, neopentyl glycol (NPG), 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol, axit isovaleric và chất tương tự đã được phát triển, do đó gia tăng việc sử dụng aldehyt mạch có nhánh. Do đó, có nhu cầu phát triển kỹ thuật sản xuất aldehyt mạch có nhánh cần thiết trên thị trường bằng cách kiểm soát độ chọn lọc N/I mong muốn trong khi có hoạt tính xúc tác và độ ổn định tuyệt vời, cùng với việc giảm lượng phối tử.

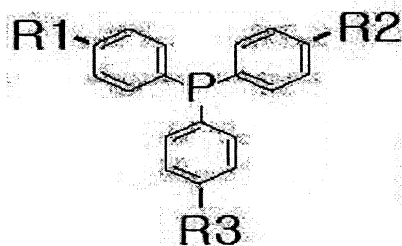
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được thực hiện khi xem xét các vấn đề trong lĩnh vực liên quan ở trên, và do đó tác giả sáng chế đã nhận ra rằng khi phối tử phosphin đơn càng được sử dụng trong phản ứng hydroformyl hóa olefin cùng một lúc, hoạt tính xúc tác và độ ổn định là tuyệt vời, phối tử được sử dụng với lượng được giảm bớt, và có thể kiểm soát được độ chọn lọc aldehyt mạch có nhánh.

Do đó, mục đích của sáng chế để đề xuất chế phẩm xúc tác chứa chất xúc tác kim loại chuyển tiếp và phối tử phosphin đơn càng, và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác này, trong đó chế phẩm xúc tác có thể làm tăng độ ổn định xúc tác, làm giảm lượng phối tử, thể hiện hoạt tính xúc tác cao, và cùng một lúc cũng làm tăng độ chọn lọc của aldehyt mạch có nhánh sản xuất ra.

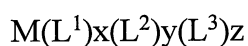
Do đó, sáng chế đề xuất chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa chứa phối tử phosphin đơn càng được thể hiện bằng công thức 1 sau đây; và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp được thể hiện bằng công thức 2 sau đây:

<Công thức 1>



trong đó mỗi R_1 , R_2 và R_3 độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon; hoặc nhóm alkoxy có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon.

<Công thức 2>



trong đó M là nhóm bất kỳ được chọn từ coban (Co), rodi (Rh) và iridi (Ir), mỗi L^1 , L^2 và L^3 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, CO, xyclooctadien, norbornen, clo, triphenylphosphin hoặc axetylaxetonato,

mỗi x, y và z độc lập với nhau có giá trị từ 0 đến 5, x, y và z không có giá trị 0 cùng một lúc.

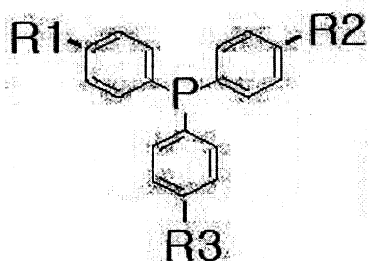
Hơn nữa, sáng chế đề xuất quy trình hydroformyl hóa hợp chất trên cơ sở olefin, bao gồm phản ứng của hợp chất dựa trên cơ sở olefin, và khí cacbon monooxit và hydro tổng hợp với sự có mặt của chế phẩm xúc tác theo sáng chế để sinh ra aldehyt.

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa chứa (a) phối tử phosphin đơn càng được thể hiện bằng công thức 1 sau đây; và (b) chất xúc tác kim loại chuyển tiếp được thể hiện bằng công thức 2 sau đây:

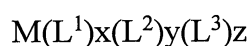
<Công thức 1>



trong đó mỗi R₁, R₂ và R₃ độc lập với nhau là nhóm alkyl có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon; hoặc nhóm alkoxy có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon.

Sáng chế loại trừ việc mỗi R₁, R₂, và R₃ độc lập với nhau được thế bằng bất kỳ nhóm nào được chọn từ nhóm bao gồm nhóm nitro (-NO₂), nhóm flo (-F), nhóm clo (-Cl), nhóm brom (Br), và nhóm silyl (-SiR, trong đó R được chọn từ nguyên tử hydro, nhóm alkyl hoặc nhóm alkoxy); hoặc toàn bộ từ R₁ đến R₃ đều là nguyên tử hydro làm phối tử phosphin đơn càng.

<Công thức 2>



trong đó M là nhóm bất kỳ được chọn từ coban (Co), rodi (Rh) và iridi (Ir), mỗi L^1 , L^2 và L^3 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, CO, xyclooctadien, norbornen, clo, triphenylphosphin hoặc axetylaxetonato,

mỗi x, y và z độc lập với nhau có giá trị từ 0 đến 5, x, y và z không có giá trị 0 cùng một lúc.

Chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa chứa hợp chất phosphin đơn càng được thể hiện bằng công thức 1 ở trên làm phối tử theo sáng chế có các đặc điểm kỹ thuật để có thể thu được độ ổn định xúc tác nâng cao và hoạt tính xúc tác cao, và có thể kiểm soát được sự chọn lọc aldehyt mạch có nhánh sản xuất ra theo như mong muốn.

Mỗi phần tử thế của chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa sẽ được mô tả chi tiết.

(a) phối tử phosphin đơn càng

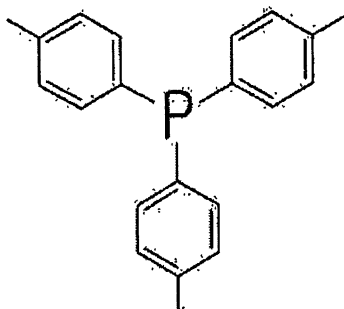
Tốt hơn chế phẩm xúc tác chứa phối tử phosphin đơn càng được thể hiện bằng công thức 1 ở trên. Phối tử phosphin đơn càng được sử dụng liên tục trong quy trình thu hồi aldehyt của quy trình hydroformyl hóa liên tục. Do đó, một phối tử mong muốn được lựa chọn khi xem xét độ chọn lọc aldehyt mạch có nhánh mong muốn và được phun vào trong lò phản ứng. Do đó, dễ dàng sử dụng các phối tử ở trên trong thực tiễn.

Nhờ chế phẩm xúc tác theo sáng chế và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác này, sử dụng được một mình phối tử phosphin đơn càng trong phản ứng hydroformyl hóa olefin để thu được độ ổn định xúc tác nâng cao, hoạt tính xúc tác cao và giảm được lượng phối tử cùng với kiểm soát được độ chọn lọc aldehyt mạch có nhánh sinh ra một cách đáng mong muốn.

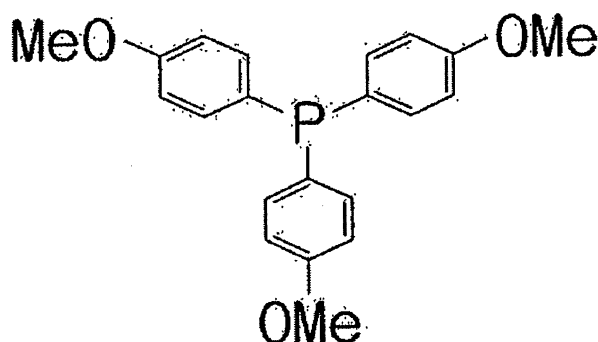
Tốt hơn phối tử phosphin đơn càng được thể hiện bằng công thức 1 ở trên là một hoặc nhiều nhóm được chọn từ nhóm bao gồm tri-p-tolylphosphin (TPTP), tri-p-etylphenylphosphin (TPEtPP), tris-p-metoxypheyl phosphin (TMPP) và tri-p-isopropoxyphenyl phosphin (TIPPP). Tốt hơn, phối tử phosphine đơn càng là một hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm bao gồm tri-p-tolylphosphin (TPTP) được thể hiện

bằng công thức 4 sau đây, và tris-p-metoxypheyl phosphin (TMPP) được thể hiện bằng công thức 5 sau đây:

<Công thức 4>



<Công thức 5>



Hàm lượng phối tử phosphin đơn càng được thể hiện bằng công thức 1 ở trên tốt hơn nằm trong khoảng từ 5 đến 100 mol, và tốt hơn nằm trong khoảng từ 10 đến 50 mol, dựa trên 1 mol kim loại trung tâm của chất xúc tác kim loại chuyển tiếp được thể hiện bằng công thức 2 ở trên. Theo đó, khi hàm lượng này nhỏ hơn 5 mol dựa trên 1 mol kim loại trung tâm của chất xúc tác kim loại chuyển tiếp, có vấn đề về khả năng phản ứng kém của chất xúc tác. Khi hàm lượng này lớn hơn 100 mol, có vấn đề về tốc độ phản ứng bị giảm do lượng phối tử đất tiền thừa.

Tốt hơn, hàm lượng phối tử phosphin đơn càng được thể hiện bằng công thức 1 nằm trong khoảng từ 1,5 đến 4,0% khối lượng dựa trên tổng khối lượng chế phẩm xúc tác. Theo đó, khi hàm lượng này nhỏ hơn 1,5% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác, có vấn đề về độ ổn định xúc tác. Nếu hàm lượng này lớn hơn 4,0% khối lượng, do thừa lượng phối tử đất tiền sử dụng mà không có thêm bất kỳ lợi ích nào, có vấn đề về sự tăng chi phí.

Tốt hơn, hàm lượng này nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác do hoạt tính xúc tác có thể được tối đa hóa và cũng có thể nâng cao độ chọn lọc N/I.

Cụ thể, trong trường hợp sử dụng tri-p-tolylphosphin (TPTP) được thể hiện bằng công thức 4 ở trên làm phối tử, hàm lượng chất này tốt hơn nằm trong khoảng từ 2,0 đến 3,0% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác, và độ chọn lọc aldehyt mạch có nhánh, và trong trường hợp sử dụng tris-p-metoxypheyl phosphin (TMPP) được thể hiện bằng công thức 5 ở trên, hàm lượng chất này tốt hơn nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,1% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác, để tối đa hóa độ ổn định xúc tác, hoạt tính xúc tác.

Tốt hơn, phối tử phosphin đơn càng là hỗn hợp của tri-p-tolylphosphin (TPTP) được thể hiện bằng công thức 4, và tris-p-metoxypheyl phosphin (TMPP) được thể hiện bằng công thức 5.

Trong trường hợp sử dụng chất đơn càng là hỗn hợp của tri-p-tolylphosphin (TPTP) được thể hiện bằng công thức 4 ở trên và tris-p-metoxypheyl phosphin (TMPP) được thể hiện bằng công thức 5 ở trên, có thể thay đổi hàm lượng của TPTP tốt hơn nằm trong khoảng từ 1 đến 2% khối lượng và hàm lượng của TMPP tốt hơn nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% khối lượng dựa trên tổng khối lượng chế phẩm xúc tác theo độ ổn định xúc tác và độ chọn lọc N/I.

(b) Chất xúc tác kim loại chuyển tiếp

Về chất xúc tác kim loại chuyển tiếp được thể hiện bằng công thức 2 ở trên, có các trường hợp khi L^1 là CO, L^2 là axetylaxetonato, và x, và y lần lượt có giá trị là 2 và 1, (z có giá trị 0), khi L^1 là CO, L^2 là axetylaxetonato, L^3 là triphenylphosphin, và x, y và z đều có giá trị 1, và khi L^1 là CO, L^2 là hydro, L^3 là triphenylphosphin, mỗi x, y và z độc lập với nhau là 1, 1 và 3.

Tốt hơn, chất xúc tác kim loại chuyển tiếp được thể hiện bằng công thức 2 ở trên là một hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm bao gồm cobanacacbonyl $[Co_2(CO)_8]$, axetylaxetonatodicacbonylrođi $[Rh(AcAc)(CO)_2]$, axetylaxetonatocacbonyltriphenylphosphinrođi $[Rh(AcAc)(CO)(TPP), ROPAC]$, hydridocacbonyltri(triphenylphosphin)rođi $[HRh(CO)(TPP)_3]$,

axetylaxetonatodicacbonyliriđi $[\text{Ir}(\text{AcAc})(\text{CO})_2]$, và
hydridocacbonyltri(triphenylphosphin)iriđi $[\text{HIr}(\text{CO})(\text{TPP})_3]$.

Tốt hơn, chất xúc tác kim loại chuyển tiếp được chọn từ
axetylaxetonatodicacbonylrođi $[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2]$ và/hoặc
axetylaxetonatocacbonyltriphenylphosphinrođi $[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})]$, ROPAC].

Trong trường hợp L trong chất xúc tác kim loại chuyển tiếp được thể hiện bằng công thức 2 ở trên là triphenylphosphin, nó được thể bằng công thức 4 hoặc công thức 5 làm phối tử có khả năng tiếp cận điện tử tuyệt vời vào kim loại sau khi được bổ sung vào lò phản ứng, để không gây ra bất kỳ ảnh hưởng bất lợi nào cho phản ứng và các phối tử được sử dụng liên tục trong suốt quy trình thu hồi aldehyt của quy trình hydroformyl hóa liên tục.

Tốt hơn, về hàm lượng chất xúc tác kim loại chuyển tiếp ở trên được thể hiện bằng công thức 2 ở trên, hàm lượng kim loại trung tâm nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 ppm (parts per million: phần triệu) dựa trên khối lượng hoặc thể tích chế phẩm xúc tác. Tốt hơn, hàm lượng này nằm trong khoảng từ 50 đến 500 ppm. Trong trường hợp hàm lượng của kim loại chuyển tiếp nhỏ hơn 10 ppm, do tốc độ phản ứng hydroformyl hóa chậm, nên không mong muốn hàm lượng này trong thực tiễn. Trong trường hợp hàm lượng kim loại chuyển tiếp lớn hơn 1000 ppm, do kim loại chuyển tiếp này đắt tiền, nên chi phí tăng cao và không thu được hiệu quả tuyệt vời về mặt tốc độ phản ứng.

Hơn nữa, sáng chế đề cập đến quy trình hydroformyl hóa hợp chất trên cơ sở olefin, bao gồm phản ứng của hợp chất dựa trên cơ sở olefin, và khí cacbon monooxit và hydro tổng hợp với sự có mặt của chế phẩm xúc tác theo sáng chế để sinh ra aldehyt.

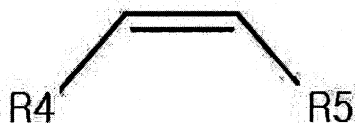
Các thành phần và hàm lượng cụ thể của chế phẩm xúc tác đã được đề cập ở trên. Chế phẩm xúc tác có thể được sản xuất ra bằng cách hòa tan các thành phần ở trên trong dung môi.

Trong quy trình hydroformyl hóa ở trên, ví dụ về dung môi ở trên có thể bao gồm một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các aldehyt bao gồm propan aldehyt, butyl aldehyt, pentyl aldehyt, và valer aldehyt; các keton bao gồm

axeton, metyl etyl keton, metyl isobutyl keton, axetophenon, và xyclohexanon; các rượu bao gồm etanol, pentanol, octanol, và texanol; các hợp chất thơm bao gồm benzen, toluen, và xylen; các hợp chất thơm halogen hóa bao gồm ortho-diclobenzen; các ete bao gồm tetrahydrofuran, dimetoxietan, và dioxan; các parafin halogen hóa bao gồm metylen clorua; và các paraffin hydrocacbon bao gồm như heptan. Tốt hơn, có thể sử dụng aldehyt sinh ra từ phản ứng hydroformyl hóa.

Trong quy trình hydroformyl hóa ở trên, tốt hơn hợp chất trên cơ sở olefin ở trên là hợp chất được thể hiện bằng công thức 3 sau đây:

<Công thức 3>



trong đó mỗi R₄ và R₅ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, nhóm alkyl có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm flo (-F), nhóm clo (-Cl), nhóm brom (-Br), nhóm triflometyl (-CF₃) và nhóm aryl có từ 0 đến 5 nhóm phần tử thế và từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon, và phần tử thế này là nhóm nitro (-NO₂), flo (-F), clo (-Cl), brom (-Br), nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl hoặc nhóm butyl khi nhóm aryl được thế.

Cụ thể, hợp chất trên cơ sở olefin được thể hiện bằng công thức 3 có thể là một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm eten, propen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-octen, và styren.

Trong quy trình hydroformyl hóa ở trên, tỷ lệ thành phần của cacbon monooxit với hydro (CO:H₂) mà là khí tổng hợp có thể thay đổi, tốt hơn trong khoảng từ 5:95 đến 70:30, tốt hơn từ khoảng 40:60 đến 60:40, và tốt nhất từ khoảng 50:50 đến 40:60. Trong trường hợp tỷ lệ mol này nhỏ hơn 5:95 hoặc lớn hơn 70:30, do khí không phản ứng trong phản ứng quá nhiều ở trong lò phản ứng, có nguy cơ làm giảm khả năng phản ứng của chất xúc tác.

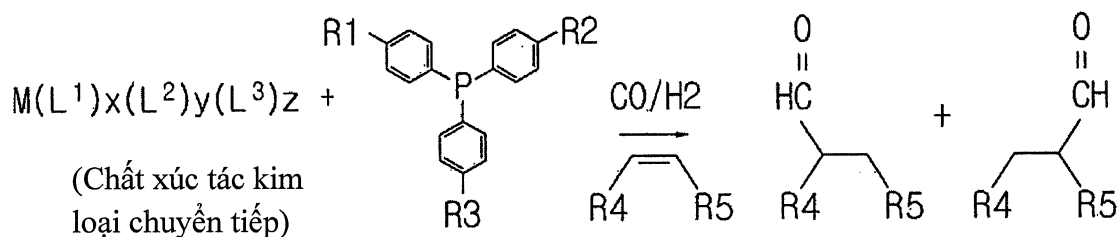
Trong quy trình hydroformyl hóa, có thể bao gồm các điều kiện phản ứng khác đã biết trong lĩnh vực này ngoại trừ chế phẩm xúc tác.

Ví dụ, trong quy trình hydroformyl hóa ở trên, quy trình hydroformyl hóa được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ khoảng 20 đến 180°C, tốt hơn từ khoảng 50 đến 150 °C, và tốt nhất từ khoảng 75 đến 125 °C. Trong trường hợp nhiệt độ phản ứng nhỏ hơn 20 °C, có vấn đề ở chỗ không tiến hành được phản ứng hydroformyl hóa. Trong trường hợp nhiệt độ phản ứng lớn hơn 180 °C, có vấn đề làm giảm hoạt tính xúc tác, độ ổn định xúc tác bị ảnh hưởng nhiều.

Trong quy trình hydroformyl hóa ở trên, quy trình hydroformyl hóa được thực hiện ở áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến 70000KPa, tốt hơn từ khoảng 100 đến 30.000KPa, và tốt nhất từ khoảng 500 đến 3000KPa. Trong trường hợp áp suất phản ứng nhỏ hơn 100KPa, do không thực hiện được phản ứng hydroformyl hóa, áp suất này không được mong muốn trong thực tiễn. Trong trường hợp áp suất phản ứng lớn hơn 70000KPa, do phải sử dụng lò phản ứng đắt tiền do nguy cơ nổ trong quy trình này hydroformyl hóa lại không có ưu điểm về độ hoạt động cụ thể, áp suất này không được mong muốn trong thực tiễn công nghiệp.

Phản ứng của quy trình hydroformyl hóa ở trên có thể được thể hiện bằng phương trình phản ứng 1 sau đây:

<Phương trình phản ứng 1>



Như thể hiện trong phương trình phản ứng 1, đầu tiên, chất xúc tác kim loại chuyển tiếp và phối tử được hòa tan trong dung môi như benzen, toluen, etanol, pentanol, octanol, hexanol, butylaldehyt, và pentylaldehyt để điều chế hỗn hợp dung dịch chất xúc tác và phối tử.

Sau đó, hợp chất dựa trên olefin 3, và khí tổng hợp 4 chứa cacbon monoxit và hydro được phun vào lò phản ứng cùng với hỗn hợp dung dịch chứa chất xúc tác và phối tử, được khuấy mạnh, gia nhiệt và nén để thực hiện phản ứng hydroformyl hóa.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Nhờ chế phẩm xúc tác theo sáng chế và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác này, sử dụng được một mình phối tử phosphin đơn càng trong phản ứng hydroformyl hóa olefin để thu được độ ổn định xúc tác nâng cao, hoạt tính xúc tác cao và giảm được lượng phối tử cùng với kiểm soát được độ chọn lọc aldehyt mạch có nhánh sinh ra ra một cách đáng mong muốn.

Phối tử phosphin đơn càng được sử dụng liên tục trong quy trình thu hồi aldehyt của quy trình hydroformyl hóa liên tục. Do đó, phối tử mong muốn được lựa chọn theo độ lựa chọn aldehyt mạch có nhánh mong muốn và được phun vào lò phản ứng. Do đó, dễ dàng sử dụng các phối tử ở trên trong thực tế.

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn trong các ví dụ và ví dụ so sánh.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tuy nhiên, sáng chế có thể được thể hiện ở nhiều dạng khác nhau và sẽ không bị giới hạn ở các ví dụ đưa ra trong sáng chế. Hơn nữa, các ví dụ này được đề xuất để bản mô tả được trọn vẹn và hoàn thiện và truyền đạt được đầy đủ cơ sở của sáng chế cho người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này.

Các ví dụ từ 1 đến 9: Phản ứng hydroformyl hóa propen sử dụng chất xúc tác axetylaxetonatocacbonyltriphenylphosphinrodi ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$, ROPAC), và hợp chất phosphin đơn càng

Hòa tan 0,0957g (0,194 mmol) ROPAC là chất xúc tác, tri-para-tolylphosphin (TPTP), tri-para-etylphenylphosphin (TPEtPP), tris-para-metoxypheyl phosphin (TMPP) hoặc tri-para-isopropoxyphenyl phosphin (TIPPP) là hợp chất phosphin đơn càng trong dung môi butylaldehyt theo các hàm lượng thể hiện trong bảng 1 để tổng khối lượng của dung dịch là 100g, và sau đó bổ sung vào lò hấp có tổng thể tích là 600ml. Phun propen (olefin):CO:H₂ vào dung dịch phản ứng ở trên, và thực hiện phản ứng trong thời gian 1 giờ trong khi duy trì áp suất trong lò phản ứng ở 80KPa và thực hiện khuấy trộn ở nhiệt độ 90°C.

Loại chất xúc tác và phối tử cho phản ứng ở trên, tỷ lệ khối lượng của phối tử trong chế phẩm xúc tác, độ chọn lọc N/I, và hoạt tính xúc tác được thể hiện chi tiết trong bảng 1.

Các ví dụ 10 và 11

Ngoài ra, hòa tan 0,0501g (0,198mmol) $\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$ là chất xúc tác, *ri*-*para*-tollylphosphin (TPTP), *tri-para*-etylphenylphosphin (TPePP), *tris-para*-metoxyphenyl phosphin (TMPP) hoặc *tri-para*-isopropoxyphenyl phosphin (TIPPP) là hợp chất phosphin đơn càng trong dung môi butylaldehyt theo các hàm lượng thể hiện trong bảng 1 để tổng khối lượng của dung dịch là 100g, và sau đó bổ sung vào lò hấp có tổng thể tích là 600 ml.

Phun propen (olefin):CO:H₂ vào dung dịch phản ứng ở trên, và thực hiện phản ứng trong thời gian 1 giờ trong khi duy trì áp suất trong lò phản ứng ở 800KPa và thực hiện khuấy trộn ở nhiệt độ 90°C.

Loại chất xúc tác và phối tử cho phản ứng ở trên, tỷ lệ khối lượng của phối tử trong chế phẩm xúc tác, độ chọn lọc N/I, và hoạt tính xúc tác được thể hiện chi tiết trong bảng 1.

Xác định tính chất vật lý

*Độ chọn lọc N/I: là giá trị của phép chia lượng butylaldehyt mạch thẳng sinh ra từ phản ứng chia cho lượng butylaldehyt mạch có nhánh. Thu được các hàm lượng của mỗi aldehyt bằng phép phân tích sắc ký khí (gas-chromatography: GC).

*Hoạt tính xúc tác: là giá trị của phép chia tổng lượng aldehyt sinh ra trong phản ứng chia cho phân tử lượng của butyl aldehyt, nồng độ chất xúc tác sử dụng, và thời gian phản ứng. Đơn vị của hoạt tính xúc tác là mol(BAL)/mol(Rh)/giờ.

*Thử nghiệm lão hóa: phun khí tổng hợp (CO:H₂) có tỷ lệ mol là 1:1 vào dung dịch phản ứng, duy trì phản ứng ở áp suất 1 MPa (10 bar) và khuấy ở nhiệt độ 120°C. Đánh giá bất kỳ sự thay đổi nào trong quy trình phản ứng.

Các ví dụ so sánh từ 1 đến 8: Phản ứng hydroformyl hóa propen bằng cách sử dụng chất xúc tác axetylaxetonatocacbonyltriphenylphosphinrođi ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$),

ROPAC), hợp chất triphenylphosphin, tri-p-tolylphosphin (TPTP), tris-p-metoxylphenylphosphin (TMPP), tri(p-clophenyl)phosphin (TCPP), tri-o-tolylphosphin (TOTP)

Sử dụng TPP, TPP và TPTP, TPP và TMPP, TCPP, TOTP là hợp chất triphenylphosphin làm phối tử để thực hiện thử nghiệm hoạt tính xúc tác bằng cách sử dụng cùng các phương pháp như trong các ví dụ từ 1 đến 11 theo như thể hiện trong bảng sau đây, và kết quả cũng được thể hiện trong bảng 1 sau đây.

Bảng 1

Số	Phối tử (% khối lượng)	Hoạt tính xúc tác mới (kgmol(BAL)/mol(Rh)/giờ)	N/I Độ chọn lọc	Thời gian lão hóa		
				Mới	2,5 giờ	5,0 giờ
Ví dụ so sánh 1	TPP (6)	0,403	9,5	0,403	0,209	0,193
Ví dụ so sánh 2	TPP (3)	0,572	8,3	0,572	0,209	0,177
Ví dụ 1	TPTP (4)	0,407	5,1	0,407	0,275	0,243
Ví dụ 2	TPTP (3)	0,484	4,2	0,484	0,306	0,266
Ví dụ 3	TPTP (2)	0,606	3,5	0,606	0,322	0,282
Ví dụ 4	TPEtPP (2)	0,530	3,3	0,530	0,318	0,280
Ví dụ 5	TMPP (2,1)	0,435	3,0	0,435	0,236	0,233
Ví dụ 6	TMPP (1,8)	0,463	2,7	0,463	0,241	0,238
Ví dụ 7	TMPP (1,5)	0,504	2,5	0,504	0,302	0,262
Ví dụ 8	TIPPP (1,5)	0,423	2,4	0,423	0,244	0,242
Ví dụ 9	TPTP (1,5) + TMPP (0,8)	0,488	3,3	0,488	0,303	0,254
Ví dụ 10	TPTP (2,5)	0,541	3,6	0,541	0,342	0,290
Ví dụ 11	TMPP (1,8)	0,457	2,6	0,457	0,249	0,241
Ví dụ so sánh 3	TPP (3) + TPTP (1,5)	0,398	7,6	0,398	0,208	0,190
Ví dụ so sánh 4	TPP (3) + TMPP (0,9)	0,428	7,3	0,428	0,197	0,188

Ví dụ so sánh 5	TPTP (0,5)	1,562	3,3	1,562	0,476	0,203
Ví dụ so sánh 6	TPTP (6)	0,274	6,8	0,274	0,180	0,164
Ví dụ so sánh 7	TCPP (6)	0,525	12,9	0,525	0,225	0,159
Ví dụ so sánh 8	TOTP (6)	0,826	1,4	0,826	0,001	0,000

So với các ví dụ từ 1 đến 11 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 8 ở trên, hoạt tính xúc tác là tuyệt vời khi so sánh với trường hợp chỉ sử dụng phối tử triphenylphosphin làm phối tử dưới cùng điều kiện, và trường hợp sử dụng phối tử triphenylphosphin và phối tử phosphin đơn cùng cùng một lúc.

Hơn nữa, có thể thấy rằng độ chọn lọc N/I có thể được nâng cao, và có thể sử dụng chế phẩm này trong suốt quy trình oxo trong thực tiễn nhờ độ ổn định của chế phẩm hầu như tương tự với triphenylphosphin có đương lượng 120 dựa trên Rh (ví dụ so sánh 1).

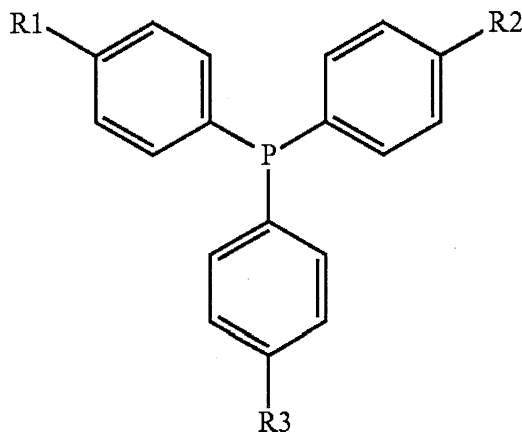
Trong lúc đó, trong trường hợp hàm lượng phối tử phosphin đơn càng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 4% khối lượng dựa trên tổng khối lượng chế phẩm xúc tác, và tốt hơn nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3% khối lượng, tốt hơn đề xuất hoạt tính xúc tác tối đa cùng với độ chọn lọc N/I được nâng cao. Hơn nữa, có thể thấy trường hợp không có từ 1 đến 3 phần tử thế và các nguyên tử cacbon ở vị trí para thể hiện các kết quả mong muốn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa chứa:

(a) một hoặc nhiều phối tử phosphin, trong đó một hoặc nhiều phối tử phosphin này bao gồm một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng có công thức 1 sau đây; và

(b) một hoặc nhiều chất xúc tác kim loại chuyển tiếp:



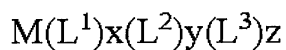
công thức 1

trong đó mỗi R_1 , R_2 và R_3 độc lập là nhóm alkyl có 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc nhóm alkoxy có 1 đến 5 nguyên tử cacbon,

trong đó lượng một hoặc nhiều phối tử phosphin nằm trong khoảng từ 0,8 đến 2,3% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác, và

trong đó chế phẩm xúc tác này tạo ra theo cách có chọn lọc lượng aldehyt mạch thẳng so với lượng iso-aldehyt theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 2,4 đến 3,5.

2. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều chất xúc tác kim loại chuyển tiếp (b) có công thức 2 sau đây:



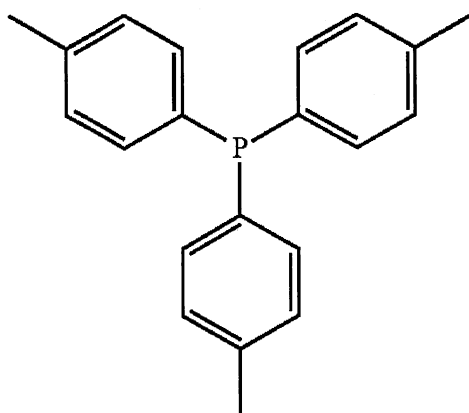
công thức 2

trong đó M được chọn từ nhóm gồm coban (Co), rodi (Rh) và iridi (Ir), mỗi L^1 , L^2 và L^3 độc lập là nhóm bất kỳ được chọn từ nhóm gồm hydro, CO, xyclo-octadien, norbornen, clo, triphenylphosphin và axetylaxetonato, và

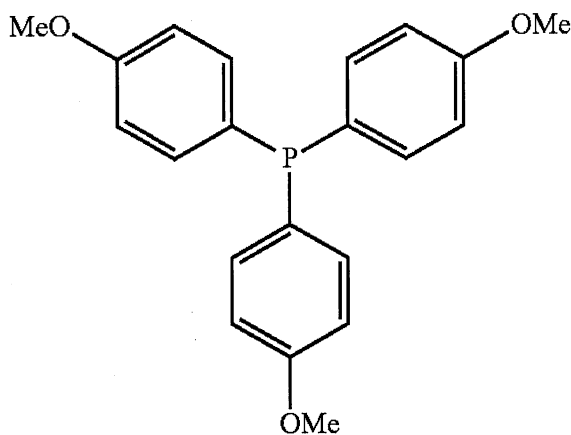
mỗi x, y và z độc lập bằng 0 đến 5, và x, y và z không đồng thời bằng 0.

3. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng là một hoặc nhiều phối tử được chọn từ nhóm gồm tri-p-tolylphosphin (TPTP), tri-p-etylphenylphosphin (TPEtPP), tris-p-metoxypheyl phosphin (TMPP) và tri-p-isopropoxyphenyl phosphin (TIPPP).

4. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng là một hoặc nhiều phối tử được chọn từ nhóm gồm tri-p-tolylphosphin (TPTP) có công thức 4 sau đây, và tris-p-metoxypheyl phosphin (TMPP) có công thức 5 sau đây:



công thức 4



công thức 5.

5. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó hàm lượng một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng nằm trong khoảng từ 5 đến 100 mol dựa trên 1 mol kim loại trung tâm của chất xúc tác kim loại chuyển tiếp.
6. Chế phẩm xúc tác theo điểm 4, trong đó một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng là tri-p-tolylphosphin (TPTP) có công thức 4, và lượng tri-p-tolylphosphin (TPTP) có mặt là 2,0% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác.
7. Chế phẩm xúc tác theo điểm 4, trong đó một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng là tris-p-metoxyphephenyl phosphin (TMPP) có công thức 5, và lượng tris-p-metoxyphephenyl phosphin (TMPP) có mặt nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,1% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác.
8. Chế phẩm xúc tác theo điểm 4, trong đó một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng là hỗn hợp của tri-p-tolylphosphin (TPTP) có công thức 4 và tris-p-metoxyphephenyl phosphin (TMPP) có công thức 5, và lượng tri-p-tolylphosphin (TPTP) có mặt nằm trong khoảng từ 1 đến 2% khối lượng và lượng tris-p-metoxyphephenyl phosphin (TMPP) có mặt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,0% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác.
9. Chế phẩm xúc tác theo điểm 2, trong đó một hoặc nhiều chất xúc tác kim loại chuyển tiếp là một hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm gồm axetylaxetonatodicarbonylrodi ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$), axetylaxetonatocarbonyltriphenylphosphinrodi ($\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$), và hydridocarbonyltri(triphenylphosphin)rodi ($\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3$).
10. Chế phẩm xúc tác theo điểm 2, trong đó hàm lượng kim loại trung tâm của một hoặc nhiều chất xúc tác kim loại chuyển tiếp nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 ppm dựa trên khối lượng hoặc thể tích của chế phẩm xúc tác.
11. Quy trình hydroformyl hóa hợp chất trên cơ sở olefin bao gồm bước cho hợp chất trên cơ sở olefin này phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 180°C với khí tổng hợp gồm cacbon monoxit và hydro với sự có mặt của chế phẩm xúc tác theo điểm 1 để tạo ra các aldehyt.
12. Quy trình hydroformyl hóa theo điểm 11, trong đó hợp chất trên cơ sở olefin là hợp chất có công thức 3 sau đây:



công thức 3

trong đó mỗi R_4 và R_5 độc lập là nhóm bất kỳ được chọn từ nhóm gồm hydro, nhóm alkyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm flo (-F), nhóm clo (-Cl), nhóm brom (-Br), nhóm triflometyl (-CF₃) và nhóm aryl có 0 đến 5 phần tử thế và 6 đến 20 nguyên tử cacbon, trong đó phần tử thế là nitro (-NO₂), flo (-F), clo (-Cl), brom (-Br), nhóm methyl, nhóm etyl, nhóm propyl hoặc nhóm butyl.

13. Quy trình hydroformyl hóa theo điểm 11, trong đó hợp chất trên cơ sở olefin là một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm gồm eten, propen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-octen và styren.

14. Quy trình hydroformyl hóa theo điểm 11, trong đó tỷ lệ mol cacbon monoxit so với hydro (CO:H₂) của khí tổng hợp nằm trong khoảng từ 5:95 đến 70:30.

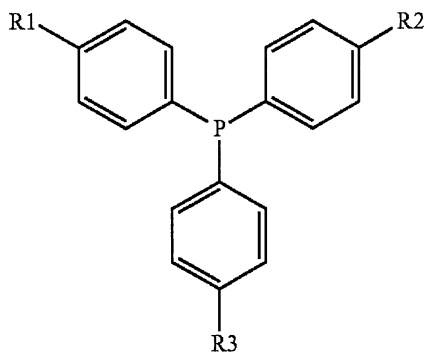
15. Quy trình hydroformyl hóa theo điểm 11, trong đó bước phản ứng được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 70 MPa (từ 1 đến 700 bar).

16. Quy trình hydroformyl hóa theo điểm 11, trong đó chế phẩm xúc tác được hòa tan trong một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm gồm propan aldehyt, butyl aldehyt, pentyl aldehyt, valer aldehyt, axeton, methyl etyl keton, methyl isobutyl keton, axetophenon, xyclohexanon, etanol, pentanol, octanol, texanol, benzen, toluen, xylene, ortho-diclobenzen, tetrahydrofuran, dimetoxietan, dioxan, metylen clorua, và heptan.

17. Chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa bao gồm: (a) một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng có công thức 1 sau đây;

(b) chất xúc tác kim loại chuyển tiếp; và

(c) một hoặc nhiều dung môi:



công thức 1

trong đó mỗi R₁, R₂ và R₃ độc lập là nhóm alkyl có 1 đến 3 nguyên tử cacbon hoặc nhóm alkoxy có 1 đến 5 nguyên tử cacbon,

trong đó lượng một hoặc nhiều phối tử phosphin đơn càng nằm trong khoảng từ 0,8 đến 2,3% khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm xúc tác, và

trong đó chế phẩm xúc tác này tạo ra theo cách có chọn lọc lượng aldehyt mạch thẳng so với lượng iso-aldehyt theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ 2,4 đến 3,5.