



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

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

(11) 
1-0022452

(51)⁷ **B01J 31/12, 31/24, C07C 47/02, 45/50** (13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|---|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2013-03415 | (22) | 18.09.2012 | | |
| (86) | PCT/KR2012/007465 | 18.09.2012 | (87) | WO2013/176345 | 28.11.2013 |
| (30) | 10-2012-0055114 | 24.05.2012 | KR | | |
| (45) | 25.12.2019 | 381 | (43) | 25.03.2015 | 324 |
| (73) | LG CHEM, LTD. (KR)
20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea | | | | |
| (72) | KO, Dong Hyun (KR), EOM, Sung Shik (KR), KWON, O Hak (KR), YANG, Hye Won (KR), CHOI, Jae Hui (KR) | | | | |
| (74) | Công ty Luật TNHH T&G (TGVN) | | | | |
-

(54) **CHẾ PHẨM XÚC TÁC ĐỂ HYDROFORMYL HÓA VÀ QUY TRÌNH HYDROFORMYL HÓA HỢP CHẤT OLEFIN NHỜ SỬ DỤNG CHẾ PHẨM XÚC TÁC NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa các hợp chất olefin, chứa phối tử phosphin đặc hiệu và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp, và quy trình hydroformyl hóa hợp chất olefin nhờ sử dụng chế phẩm xúc tác này. Thông qua quy trình hydroformyl hóa nhờ sử dụng chế phẩm xúc tác theo sáng chế, độ chọn lọc thích hợp của iso-andehyt có thể được duy trì, độ ổn định xúc tác có thể được cải thiện, lượng của phối tử được sử dụng có thể được giảm đi và có thể thu được hoạt tính xúc tác vượt trội.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xúc tác để hydroformyl hóa và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác này. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chế phẩm xúc tác để hydroformyl hóa các hợp chất olefin, bao gồm phối tử phosphin đặc hiệu và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp, và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm xúc tác này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phản ứng hydroformyl hóa, trong đó các anđehyt mạch thẳng (bình thường) và mạch nhánh (iso), trong đó số nguyên tử cacbon được tăng thêm một nguyên tử được điều chế bằng cách cho olefin phản ứng với cacbon monoxit (CO) và hydro (H₂), thường được gọi là “khí tổng hợp”, với sự có mặt của chất xúc tác hữu cơ kim loại đồng thể và phối tử được phát hiện ra đầu tiên bởi Otto Roelen vào năm 1938 ở Đức.

Nhìn chung, phản ứng hydroformyl hóa được biết là phản ứng oxo là phản ứng quan trọng trong công nghiệp trong phản ứng xúc tác đồng thể và các anđehyt khác nhau bao gồm khoảng 9,60 triệu tấn các dẫn xuất rượu được tạo ra và được sử dụng trên toàn thế giới thông qua quy trình oxo (SRI report, September 2006, 682. 7000 page 7).

Nhiều anđehyt khác nhau được tổng hợp thông qua phản ứng oxo trải qua sự cô đặc như cô đặc aldol, và sau đó được biến đổi thành các axit và các ancol chứa các nhóm alkyl mạch dài hơn qua quy trình oxy hóa hoặc quy trình hydro hóa. Ngoài ra, sau phản ứng cô đặc của aldol hoặc các chất tương tự, các anđehyt có thể được oxy hóa hoặc được hydro hóa và sau đó được biến đổi thành các axit và các alcol khác

nhau chứa nhóm alkyl mạch dài. Cụ thể, alcol được hydro hóa thu được từ phản ứng oxo này được gọi là ancol oxo. Ancol oxo được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cho các dung môi, chất phụ gia, vật liệu của các chất hóa dẻo khác nhau và các chất bôi trơn tổng hợp.

Hợp chất kim loại-carbonyl được biết là hoạt động như chất xúc tác hydroformyl hóa và chất xúc tác được sử dụng trong công nghiệp trên cơ sở (Co) và rodi (Rh). Độ chọn lọc N/I {tỷ lệ của andehyt mạch thẳng (bình thường) so với andehyt mạch nhánh (iso)}, độ hoạt động và độ ổn định của andehyt được tạo ra phụ thuộc vào loại chất xúc tác và phối tử và điều kiện vận hành.

Hiện tại, 70% hoặc cao hơn số nhà máy oxo trên thế giới sử dụng quy trình oxo áp suất thấp trong đó phối tử phosphin dư được gắn vào chất xúc tác trên cơ sở rodi nhờ hoạt tính xúc tác cao, độ chọn lọc N/I cao và các điều kiện phản ứng tương đối dễ dàng bất chấp các vấn đề như giá chất xúc tác cao và sự suy giảm hoạt tính xúc tác do nhiễm độc.

Đóng vai trò là kim loại trung tâm của chất xúc tác cho phản ứng oxo, kim loại chuyển tiếp như coban (Co) và rodi (Rh) cũng như Iridi (Ir), ruteni (Ru), osimi (Os), paltin (Pt), paladi (Pd), sắt (Fe), và niken (Ni) có thể được sử dụng. Các kim loại tương ứng thể hiện hoạt tính xúc tác theo thứ tự $Rh \approx Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni$. Co, Rh, Pt và Ru là nhóm kim loại chuyển tiếp VIII, thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội trong suốt phản ứng oxo. Pt và Ru chỉ được sử dụng trong các ứng dụng nghiên cứu, hầu hết quy trình oxo cho các ứng dụng thương mại được trên cơ sở rodi và coban, và các ví dụ tiêu biểu của chúng bao gồm $HCo(CO)_4$, $HCo(CO)_3PBU_3$ và $HRh(CO)(PR_3)_3$.

Các phối tử được sử dụng cho các quy trình oxo bao gồm phosphin (PR_3 , trong đó R là C_6H_5 or $n-C_4H_9$), phosphin oxit ($O=P(C_6H_5)_3$) và phosphit. Khi rodi được sử dụng làm kim loại trung tâm, phối tử mà thể hiện hoạt tính xúc tác và độ ổn định vượt trội so với triphenylphosphin (TPP) được biết hầu như không được trình bày. Do đó,

nhìn chung, kim loại rodi (Rh) được sử dụng làm chất xúc tác cho các quy trình oxo, TPP được sử dụng làm phối tử, và TPP đóng vai trò là phối tử được sử dụng với lượng 100 đương lượng chất xúc tác hoặc cao hơn nhằm cải thiện độ ổn định xúc tác.

Do trong số các anhydrit, các sản phẩm của các phản ứng oxo, các dẫn xuất anhydrit mạch thẳng thường có giá trị, hầu hết các nghiên cứu chất xúc tác đã tập trung lên sự tăng tỷ lệ của các anđehyt mạch thẳng.

Tuy nhiên, cũng không có sự tăng nhu cầu đối với các công nghệ mà có thể cải thiện độ ổn định chất xúc tác và giảm lượng phối tử được sử dụng, trong khi vẫn duy trì độ chọn lọc thích hợp của iso-andehyt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Theo kết quả của nghiên cứu lặp lại để giải quyết các vấn đề này, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng độ chọn lọc của iso-andehyt có thể được duy trì ở mức tối ưu, độ ổn định xúc tác có thể được tăng lên và lượng phối tử được sử dụng có thể giảm bằng cách áp dụng phối tử phosphin đặc hiệu để hydroformyl hóa các olefin. Sáng chế được hoàn thành trên cơ sở phát hiện này.

Đó là, mục đích của sáng chế là tạo ra chế phẩm xúc tác bao gồm phối tử monodentat phosphin và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp có thể cải thiện độ ổn định xúc tác, làm giảm lượng phối tử được sử dụng và tạo ra hoạt tính xúc tác vượt trội, và quy trình hydroformyl hóa sử dụng chế phẩm này.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chất xúc tác cho sự hydroformyl hóa bao gồm phối tử monodentat phosphin và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp, trong đó phối tử monodentat phosphin là ít nhất một phối tử được chọn từ xyclohexyldiphenylphosphin, xyclohexylditolylphosphin và xycloheptyldiphenylphosphin.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình hydroformyl hóa đối với hợp chất olefin, bao gồm phản ứng của hợp chất olefin với khí tổng hợp (CO/H_2) với sự

có mặt của chế phẩm xúc tác trên nhằm thu được andehyt có độ chọn lọc giữa loại bình thường/loại iso là 1,7 đến 2,1.

Mô tả chi tiết sáng chế

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

Chế phẩm xúc tác cho các phản ứng hydroformyl hóa theo sáng chế bao gồm phối tử monodentat phosphin và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp, bằng cách đó cải thiện độ ổn định xúc tác và làm giảm lượng phối tử được sử dụng trong suốt quá trình hydroformyl hóa của các olefin.

Dưới đây, các thành phần tương ứng của chế phẩm xúc tác theo sáng chế cho các phản ứng hydroformyl hóa sẽ được mô tả chi tiết.

(a) *Phối tử monodentat phosphin*

Chế phẩm xúc tác cho các phản ứng hydroformyl hóa theo sáng chế bao gồm phối tử monodentat phosphin đặc hiệu. Do các phối tử monodentat phosphin đặc hiệu được sử dụng trong sáng chế được tiêu thụ liên tục trong quy trình thu hồi andehyt trong quá trình hydroformyl hóa liên tục, các phối tử được chọn thích hợp có thể được thêm vào phản ứng, do đó có thể áp dụng dễ dàng theo cách thuận lợi các quy trình thực tế. Sáng chế đã phát triển hệ thống xúc tác mà cải thiện độ ổn định xúc tác và làm giảm lượng phối tử được sử dụng, trong khi đó vẫn duy trì độ chọn lọc thích hợp của iso-andehyt chỉ sử dụng các phối tử monodentat phosphin.

Cụ thể hơn, các ví dụ về phối tử monodentat phosphin bao gồm xyclohexyldiphenylphosphin (CHDP), xyclohexylditolylphosphin (CHDTP), xycloheptyldiphenylphosphin (CHpDP) và các phối tử tương tự. Phối tử monodentat phosphin có thể được sử dụng một mình hoặc cùng với chất khác trong sáng chế.

Hàm lượng của phối tử monodentat phosphin là 5 đến 100 mol, ưu tiên hơn là từ 10 đến 50 mol trên một mol kim loại trung tâm của chất xúc tác kim loại chuyển tiếp. Khi hàm lượng thấp hơn 5 mol, các phối tử thích hợp không đủ và tính phản

ứng của các chất xúc tác có thể không được thể hiện, và khi hàm lượng vượt quá 100 mol, tốc độ phản ứng không có lợi do sự có mặt của phối tử vượt quá.

Cụ thể, khi chế phẩm xúc tác bao gồm cyclohexyldiphenylphosphin, cyclohexyldiphenylphosphin ưu tiên nhất là có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1,6 đến 3,0% trọng lượng, khi chế phẩm xúc tác bao gồm cyclohexyldiphenylphosphin, cyclohexyldiphenylphosphin ưu tiên nhất là có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 1,8% trọng lượng, và khi chế phẩm xúc tác bao gồm cyclohexyldiphenylphosphin, cyclohexyldiphenylphosphin ưu tiên nhất là có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 1,5% trọng lượng đối với sự tối đa hóa của độ ổn định và hoạt tính của chất xúc tác và độ chọn lọc của iso-andehyt.

Hàm lượng tổng cộng của phối tử monodentat phosphin ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1,2 đến 3,0% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm xúc tác. Đồng thời, khi hàm lượng của phối tử thấp hơn 1,2% trọng lượng, vấn đề liên quan đến độ ổn định xúc tác xảy ra, và khi hàm lượng vượt quá 3,0% trọng lượng, phối tử quá đắt chắc chắn được sử dụng mà không thu được các tác dụng cụ thể, do đó, có sự bất lợi là dẫn đến tăng chi phí.

(b) Chất xúc tác kim loại chuyển tiếp

Ví dụ về chất xúc tác kim loại chuyển tiếp trong chế phẩm xúc tác cho các phản ứng hydroformyl hóa theo sáng chế bao gồm cobancarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, axetylaxetonatodicarbonylrodi $[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2]$, axetylaxetonatocarbonyltriphenylphosphinrodi $[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP}), \text{ROPAC}]$, hydridocarbonyltri(triphenylphosphin)rodi $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3]$, axetylaxetonatodicarbonyliriđi $[\text{Ir}(\text{AcAc})(\text{CO})_2]$ hoặc hydridocarbonyltri(triphenylphosphin)iriđi $[\text{HIr}(\text{CO})(\text{TPP})_3]$ và các hợp chất tương tự. Chất xúc tác kim loại chuyển tiếp có thể được sử dụng một mình hoặc cùng với chất khác trong sáng chế. Ưu tiên là axetylaxetonatodicarbonylrodi $[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2]$ hoặc axetylaxetonatocarbonyltriphenylphosphinrodi

[Rh(AcAc)(CO)(TPP), ROPAC] được sử dụng một mình hoặc cùng với chất khác.

Hàm lượng của kim loại trung tâm của chất xúc tác kim loại chuyển tiếp ưu tiên là nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 ppm, ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 500 ppm, trên cơ sở trọng lượng hoặc thể tích của chế phẩm xúc tác. Khi hàm lượng của kim loại trung tâm thấp hơn 10 ppm, tốc độ phản ứng hydroformyl hóa được giảm, do đó các bất lợi công nghiệp, và khi hàm lượng vượt quá 500 ppm, chi phí tăng do kim loại trung tâm đắt và tốc độ phản ứng không ưu việt.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp hydroformyl hóa đối với hợp chất olefin, bao gồm cho hợp chất olefin phản ứng với các khí tổng hợp (CO/H₂) với sự có mặt của chế phẩm xúc tác theo sáng chế để thu được andehyt.

Các thành phần và hàm lượng đặc hiệu của chế phẩm xúc tác theo sáng chế được mô tả trên đây. Chế phẩm xúc tác theo sáng chế có thể được bào chế bằng cách hòa tan các thành phần trong dung môi. Ví dụ, dung môi mà có thể được sử dụng trong sáng chế là ít nhất một dung môi được chọn từ, nhưng không giới hạn ở, các andehyt bao gồm propan andehyt, butyl andehyt, pentyl andehyt, valerandehyt và các andehyt tương tự; các keton bao gồm axeton, metyl etyl keton, metyl isobutyl keton, axetophenon, xyclohexanon và các keton tương tự; các ancol bao gồm etanol, pentanol, octanol, hexanol và các ancol tương tự; các hợp chất thơm bao gồm benzen, toluen, xylen và các hợp chất thơm tương tự; các hợp chất thơm được halogen hóa bao gồm orthodiclobenzen; các ete bao gồm tetrahydrofuran, dimetoxietan, dioxan và các ete tương tự; các parafin được halogen hóa bao gồm metylen clorua; và các hydrocacbon parafin bao gồm heptan và các hợp chất tương tự, và ưu tiên hơn là andehyt được tạo ra bởi quy trình hydroformyl hóa.

Hợp chất olefin được sử dụng cho sự tạo ra andehyt trong sáng chế bao gồm hợp chất được biểu diễn bằng công thức 1 sau.

[Công thức 1]



(trong đó R1 và R2 mỗi nhóm độc lập là hydro (H), nhóm C₁-C₂₀ alkyl, flo (F), clo (Cl), brom (Br), triflometyl (-CF₃) hoặc nhóm C₆-C₂₀ aryl có từ không đến 5 phần tử thế, trong đó phần tử thế của nhóm aryl là nitro (-NO₂), flo (F), clo (Cl), brom (Br), metyl, etyl, propyl hoặc butyl).

Đặc biệt, hợp chất olefin được biểu diễn bằng công thức 1 là ethen, propen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-octen, styren hoặc hợp chất tương tự và có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với nhau.

Khí tổng hợp được sử dụng cho phương pháp điều chế andehyt theo sáng chế là hỗn hợp của cacbon monoxit và hydro và tỷ lệ hỗn hợp của CO so với H₂ ưu tiên là từ 5:95 đến 70:30, ưu tiên hơn là từ 40:60 đến 60:40, ưu tiên nhất là từ 50:50 đến 40:60, nhưng không giới hạn ở tỷ lệ này. Khi tỷ lệ hỗn hợp của khí tổng hợp (CO:H₂) là thấp hơn 5:95 hoặc cao hơn 70:30, khí không được sử dụng cho phản ứng được tích lũy dư trong bình phản ứng và hoạt tính phản ứng của chất xúc tác do đó có thể bị giảm.

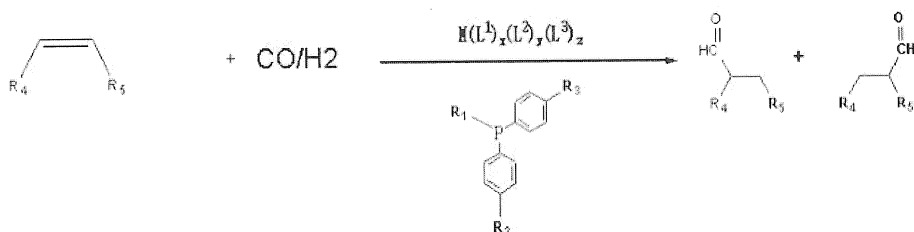
Trong quy trình hydroformyl hóa của hợp chất olefin theo sáng chế, ngoài chế phẩm xúc tác theo sáng chế, các điều kiện phản ứng khác có thể được chọn từ các phương pháp chung đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật.

Trong quy trình điều chế andehyt theo sáng chế, nhiệt độ tại đó hợp chất olefin phản ứng với khí tổng hợp (CO/H₂) với sự có mặt của chế phẩm xúc tác ưu tiên là nằm trong khoảng từ 20 đến 180°C, ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 150°C, ưu tiên nhất là nằm trong khoảng từ 75 đến 125°C. Khi nhiệt độ phản ứng thấp hơn 20°C, phản ứng hydroformyl hóa theo hướng bất lợi không xảy ra và khi nhiệt độ phản ứng vượt quá 180°C, độ ổn định xúc tác bị suy giảm đáng kể và hoạt tính xúc tác bị giảm bất lợi.

Ngoài ra, áp suất phản ứng ưu tiên là nằm trong khoảng từ 1 đến 700 bar (100kPa đến 70.000kPa), ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 300 bar (100kPa đến 30.000kPa), ưu tiên nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 30 bar (100kPa đến 7.000kPa). Khi áp suất phản ứng thấp hơn 1 bar (100kPa), phản ứng hydroformyl hóa khó xảy ra, và khi áp suất phản ứng vượt quá 700 bar (70.000kPa), sẽ sử dụng các bình phản ứng tương đối đắt do có nguy cơ nổ mà không đạt được hoạt tính đặc hiệu, do đó thường gây bất lợi trong công nghiệp.

Cụ thể, quy trình hydroformyl hóa của hợp chất olefin theo sáng chế có thể được mô tả bằng sơ đồ theo phương trình 1 sau.

[Phương trình 1]



Đầu tiên, chất xúc tác kim loại 2 và phối tử 1 được hòa tan trong dung môi như benzen, toluen, etanol, pentanol, octanol, hexanol, butylandehyt hoặc pentylandehyt để điều chế dung dịch hỗn hợp của chất xúc tác kim loại chuyên tiếp và phối tử. Sau đó, dung dịch hỗn hợp, hợp chất olefin 3, và khí tổng hợp 4 gồm cacbon monoxit và hydro được cung cấp cho bình phản ứng, sau đó thực hiện phản ứng hydroformyl hóa thông qua gia nhiệt và nén áp suất có khuấy để điều chế andehyt.

Như có thể thấy từ các ví dụ sau, thay vì hàm lượng phối tử thấp hơn các trường hợp thông thường, chế phẩm xúc tác theo sáng chế đáp ứng là andehyt có độ chọn lọc giữa loại bình thường/loại iso (N/I) nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,1 và đồng thời, độ ổn định xúc tác nằm trong khoảng từ 55 đến 64% sau 15 giờ, độ ổn định xúc tác nằm trong khoảng từ 63 đến 73% sau 5 giờ, và độ ổn định xúc tác nằm trong khoảng từ 71 đến 90% sau 2,5 giờ, đối với hoạt tính xúc tác mới nằm trong khoảng từ 108 đến 130%. Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua ví dụ sau.

Tuy nhiên, các ví dụ này được đưa ra chỉ để minh họa và không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ đối chứng

Hydroformyl hóa propen sử dụng axetylaxetonatocarbonyltriphenylphosphinrodi
(Rh(AcAc)(CO)(TPP)

0,0957 g (0,194 mmol) của ROPAC (rodi axetylaxetonato carbonyl triphenylphosphin (Rh(acac)(CO)PPh₃) đóng vai trò là chất xúc tác được hòa tan trong butylandehyt đóng vai trò là dung môi sao cho trọng lượng của dung dịch tạo ra đạt đến 100g và dung dịch được thêm vào 600ml bình phản ứng chung hấp tự động. Propen, CO và H₂ được thêm vào dung dịch phản ứng và các thành phần này được phản ứng tại áp suất trong bình phản ứng là 8 bar (800kPa) ở nhiệt độ 90°C trong thời gian một giờ.

Hoạt tính (%) của chất xúc tác mới được sử dụng cho phản ứng và độ chọn lọc giữa loại bình thường/loại iso của andehyt được điều chế đã được đo, độ ổn định chất xúc tác được đo trong thời gian 15 giờ hoặc thấp hơn trong suốt quy trình thử nghiệm độ ổn định và kết quả thu được từ thử nghiệm được tóm tắt trong các bảng 1 và 2.

Đồng thời, hoạt tính xúc tác (%) đã thu được bằng cách chia tổng lượng andehyt được điều chế trong quá trình phản ứng thành trọng lượng phân tử của butylandehyt, nồng độ của chất xúc tác được sử dụng hoặc thời gian phản ứng, và đơn vị là mol(BAL)/mol(Rh)/h. Độ chọn lọc giữa loại bình thường/loại iso của andehyt được điều chế thu được bằng cách chia lượng butylandehyt bình thường được điều chế trong suốt quá trình phản ứng cho lượng iso-butylandehyt, và lượng của mỗi andehyt được điều chế được đo bằng phân tích sắc ký khí (GC).

Thử nghiệm độ ổn định (thử nghiệm lão hóa) đã được thực hiện bằng cách thêm khí chứa CO và H₂ có tỷ lệ mol là 1:1 so với dung dịch, duy trì áp suất bên trong của

binh phản ứng tại 10 bar (1.000kPa), thực hiện thử nghiệm lão hóa tại nhiệt độ 120°C trong khi khuấy, và quan sát sự biến đổi theo thời gian.

Các ví dụ từ 1 đến 5

Thử nghiệm đã được thực hiện theo cùng cách thức như trong ví dụ đối chứng ngoại trừ các trường hợp 3% trọng lượng, 2,8% trọng lượng, 2,4% trọng lượng, 2,0% trọng lượng và 1,6% trọng lượng của xyclohexyldiphenylphosphin (CHDP) được sử dụng tuần tự, thay vì 6% trọng lượng của TPP. Kết quả thu được được trình bày trong các bảng 1 và 2.

Các ví dụ từ 6 đến 7

Thử nghiệm đã được thực hiện theo cùng cách thức như trong ví dụ đối chứng, trừ trường hợp 1,8% trọng lượng và 1,5% trọng lượng của xyclohexylditolylphosphin (CHDTP) đã được sử dụng tuần tự, thay vì 6% trọng lượng của TPP. Kết quả thu được từ thử nghiệm được trình bày trong các bảng 1 và 2.

Các ví dụ 8-9

Thử nghiệm đã được thực hiện theo cách thức như trong ví dụ đối chứng, trừ các trường hợp 1,5% trọng lượng và 1,2% trọng lượng của xycloheptyldiphenylphosphin (CHpDP) được sử dụng thay cho 6% trọng lượng của TPP. Kết quả thu được từ thử nghiệm được trình bày trong các bảng 1 và 2.

Ví dụ so sánh 1

Thử nghiệm đã được thực hiện theo cách thức giống với ví dụ đối chứng, trừ trường hợp 3% trọng lượng của TPP được sử dụng thay cho 6% trọng lượng của TPP. Kết quả thu được từ thử nghiệm được trình bày trong các bảng 1 và 2.

[Bảng 1]

Ví dụ số	Dung dịch xúc tác	Hoạt tính của chất xúc tác mới (%)	Tỷ lệ bình thường/iso
Ví dụ đối chứng	TPP 6,0% trọng lượng	100	9,5

Ví dụ 1	CHDP 3,0 theo trọng lượng	105	2,1
Ví dụ 2	CHDP 2,8 theo trọng lượng	109	2,1
Ví dụ 3	CHDP 2,4 theo trọng lượng	118	2,0
Ví dụ 4	CHDP 2,0 theo trọng lượng	130	2,0
Ví dụ 5	CHDP 1,6 theo trọng lượng	145	1,9
Ví dụ 6	CHDTP 1,8% trọng lượng	108	1,8
Ví dụ 7	CHDTP 1,5% trọng lượng	115	1,7
Ví dụ 8	CHpDP 1,5% trọng lượng	105	1,9
Ví dụ 9	CHpDP 1,2% trọng lượng	113	1,8
Hợp chất Ví dụ 1	TPP 3,0% trọng lượng	142	8,3

[Bảng 2]

Ví dụ số	Dung dịch xúc tác	Thử nghiệm độ ổn định của chất xúc tác (thời gian lão hóa)			
		Mới	2,5 giờ	5,0 giờ	15,0 giờ
Ví dụ đối chứng	TPP 6,0% trọng lượng	100	52	48	37
Ví dụ 1	CHDP 3,0% trọng lượng	105	71	64	56
Ví dụ 2	CHDP 2,8% trọng lượng	109	72	63	56
Ví dụ 3	CHDP 2,4% trọng lượng	118	76	65	58
Ví dụ 4	CHDP 2,0% trọng lượng	130	83	69	59
Ví dụ 5	CHDP 1,6% trọng lượng	145	90	70	57
Ví dụ 6	CHDTP 1,8% trọng lượng	108	77	69	62
Ví dụ 7	CHDTP 1,5% trọng lượng	115	82	73	64
Ví dụ 8	CHpDP 1,5% trọng lượng	105	69	61	54
Ví dụ 9	CHpDP 1,2% trọng lượng	113	73	62	51
Hợp chất Ví dụ 1	TPP 3,0% trọng lượng	142	52	44	26

Như có thể thấy từ các bảng 1 và 2 trên đây, khi so sánh các ví dụ từ 1 đến 9, ví dụ so sánh 1, và ví dụ đối chứng, hiệu quả của phối tử monodentat phosphin đặc hiệu được sử dụng cho sáng chế có thể được xác nhận.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm xúc tác để hydroformyl hóa bao gồm phối tử monodentat phosphin và chất xúc tác kim loại chuyển tiếp,

trong đó phối tử monodentat phosphin là ít nhất một phối tử được chọn từ xyclohexyldiphenylphosphin, xyclohexylditolylphosphin và xycloheptyldiphenylphosphin,

trong đó chế phẩm xúc tác này chứa xyclohexylditolylphosphin làm phối tử monodentat phosphin với lượng từ 1,5 đến 1,8% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm xúc tác.

2. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó hàm lượng của phối tử monodentat phosphin nằm trong khoảng từ 0,5 đến 200 mol trên một mol kim loại trung tâm của chất xúc tác kim loại chuyển tiếp,

trong đó chất xúc tác kim loại chuyển tiếp là ít nhất một chất xúc tác được chọn từ nhóm gồm cobancarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, axetylaxetonatodicarbonylrodi $[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2]$, axetylaxetonatocarbonyltriphenylphosphinrodi $[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})]$, hydridocarbonyltri(triphenylphosphin)rodi $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPP})_3]$, axetylaxetonatodicarbonyliriđi $[\text{Ir}(\text{AcAc})(\text{CO})_2]$ và hydridocarbonyltri(triphenylphosphin)iriđi $[\text{HIr}(\text{CO})(\text{TPP})_3]$.

3. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm xúc tác này chứa xyclohexyldiphenylphosphin làm phối tử monodentat phosphin với lượng nằm trong khoảng từ 1,6 đến 3,0% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm xúc tác.

4. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm xúc tác này chứa xycloheptyldiphenylphosphin làm phối tử monodentat phosphin với lượng nằm trong khoảng từ 1,2 đến 1,5% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm xúc tác.

5. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó hàm lượng của phối tử monodentat

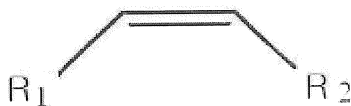
phosphin nằm trong khoảng từ 1,2 đến 3,0% trọng lượng so với tổng trọng lượng của chế phẩm xúc tác.

6. Chế phẩm xúc tác theo điểm 1, trong đó chế phẩm xúc tác này được hòa tan trong dung môi và sau đó được dùng cho phản ứng hydroformyl hóa, trong đó dung môi này là ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm gồm propan anđehyt, butyl anđehyt, pentyl anđehyt, valerandehyt, axeton, metyl etyl keton, metyl isobutyl keton, axetophenon, xyclohexanon, etanol, pentanol, octanol, hexanol, benzen, toluen, xylen, orthodiclobenzen, tetrahydrofuran, dimetoxietan, dioxan, metylen clorua và heptan.

7. Quy trình hydroformyl hóa hợp chất olefin, bao gồm bước cho hợp chất olefin phản ứng với khí tổng hợp (CO/H_2) với sự có mặt của chế phẩm xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 để thu được anđehyt có độ chọn lọc giữa loại bình thường/loại iso (tỷ lệ của anđehyt mạch thẳng (bình thường) so với anđehyt mạch nhánh (iso)) nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,1.

8. Quy trình theo điểm 7, trong đó hợp chất olefin bao gồm hợp chất được biểu diễn bởi công thức 1 sau:

[Công thức 1]



trong đó R₁ và R₂ mỗi nhóm độc lập là hydro (H), nhóm C₁-C₂₀ alkyl, flo (F), clo (Cl), brom (Br), triflometyl (-CF₃) hoặc nhóm C₆-C₂₀ aryl có từ 0 đến 5 phần tử thế, trong đó phần tử thế của nhóm aryl là nitro (-NO₂), flo (F), clo (Cl), brom (Br), metyl, etyl, propyl hoặc butyl.

9. Quy trình theo điểm 7, trong đó tỷ lệ mol hỗn hợp của CO so với H₂ cấu thành khí

tổng hợp nằm trong khoảng từ 5:95 đến 70:30.

10. Quy trình theo điểm 7, trong đó chế phẩm xúc tác được hòa tan trong dung môi và sau đó được bổ sung vào phản ứng, trong đó dung môi là ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm propan anđehyt, butyl anđehyt, pentyl anđehyt, valerandehyt, axeton, metyl etyl keton, metyl isobutyl keton, axetophenon, xyclohexanon, etanol, pentanol, octanol, hexanol, benzen, toluen, xylen, orthodiclobenzen, tetrahydrofuran, dimetoxyetan, dioxan, metylen clorua và heptan.