



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230823

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 01 04 82
(21) (FV 2319-82)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 47/02
C 07 C 2/30

(40) Zveřejněno 13 01 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

MACEK VLADIMÍR ing., KUBIČKA RUDOLF doc. ing., CSc.,
JASANSKÝ ZDENĚK, PAŘÍZEK MIROSLAV, LITVÍNOV, KOPECKÝ IVAN ing.,
PRAHA

(54) Způsob oxonace propylenu

Vynález se týká způsobu oxonace propylenu na C₁ aldehydy při tlaku 20 až 35 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího kyslíčník uhelnatý a vodík, který probíhá za katalytického působení karbonylů kobaltu připravených ve výrobním zařízení z olejorozpustných kobaltnatých solí a následujícím oddělením produktů oxonace od těžkých podílů, při němž se tyto těžké podíly oxonace vypírají zředěnou anorganickou kyselinou, výhodně 5 až 50% kyselinou dusičnou, při 20 až 90 °C.

Vynález se týká způsobu oxonace propylenu na C_4 aldehydy při tlaku 20 až 35 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a vodík, katalyzované karbonyly kobaltu připravenými v oxonačním zařízení z olejorozpustných kobaltnatých solí. Provozně jsou zavedeny a osvojeny různé modifikace oxonace propylenu katalyzované kobaltnatou sloučeninou.

Liší se od sebe zejména tím, jakým způsobem se z produktu oxonace oddělují obsažené sloučeniny kobaltu a v jaké formě se kobaltový oxonační katalyzátor vrací zpět do oxonace.

Při oxonaci propylenu, při které se dává oxonační katalyzátor ve formě olejorozpustné kobaltnaté soli, se získaný produkt oxonace zbavuje obsažených sloučenin kobaltu, např. praním zředěnými anorganickými kyselinami, jako kyselinou dusičnou nebo sírovou. Takto dekobaltizovaný produkt oxonace se podrobí destilaci, při které se získává i-butyraldehyd a n-butyraldehyd, C_4 alkoholy a použité rozpouštědlo, jako destilační zbytek odpadají tzv. těžké podíly oxonace. Z těchto těžkých podílů oxonace se izoluje obsažená organická kyselina, např. kyselina 2-ethylhexanová, která se používá k přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli. Těžké podíly oxonace, odpadající po izolaci obsažené kyseliny 2-ethylhexanové, představují složitou směs organických látek a jejich vzniku nelze zabránit.

Jsou v nich zakoncentrovány výševroucí podíly vzniklé během oxonace i destilace produktu oxonace a také nevyprané sloučeniny kobaltu. Je znám postup aldox, podle něhož se vyrábějí aldehydy s dvojnásobným počtem atomů C karbonylací a dimerací, při němž se zbytkové frakce vypírají roztokem kyseliny. Najde však o vlastní oxonaci a vzniklé složitá směs organických látek se značně liší od reakční směsi po oxonaci.

Způsob oxonace propylenu na C_4 aldehydy při tlaku 20 až 35 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a vodík, katalyzované karbonyly kobaltu připravenými ve výrobním zařízení z olejorozpustných kobaltnatých solí s následujícím oddělením produktů oxosyntézy od těžkých podílů oxonace a izolací obsažené organické kyseliny z těchto podílů spočívá podle vynálezu v tom, že se těžké podíly oxonace vypírají zředěnou anorganickou kyselinou, výhodně 5 až 50% kyselinou dusičnou při 20 až 90 °C. Lze použít i kyselinu sírovou.

Nově začleněné praní těžkých podílů zředěnou anorganickou kyselinou umožní získat obsažené sloučeniny kobaltu a tak snížit specifickou spotřebu kobaltu potřebnou na výrobu C_4 aldehydů a C_4 alkoholů z propylenu. Dále se usnadní získávání obsažené kyseliny 2-ethylhexanové při její izolaci pomocí zředěného sodného louhu a dosáhne se vyšších výtěžků, než tomu bylo před začleněním praní těžkých podílů oxonace zředěnou anorganickou kyselinou.

Dále bylo zjištěno, že při působení anorganické kyseliny na těžké podíly oxonace se mění zčásti složení vstupujících těžkých podílů a že takto upravené těžké podíly obsahují vyšší podíl n-butanolu, i-butanolu, n-butyraldehydu a i-butyraldehydu. Tyto nově vzniklé podíly C_4 alkoholů a C_4 aldehydů je výhodné z upravených těžkých podílů oddělit, a to destilací nebo extrakcí; tím se zmenší množství odpadajících těžkých podílů, což je ekonomicky výhodné. Příznivý vliv nově začleněného praní těžkých podílů oxonace zředěnou kyselinou anorganickou je zřejmý z následujících příkladů.

P ř í k l a d 1

0,55 m³ těžkých podílů oxonace o hustotě 0,875 při 20 °C bylo promícháváno 45 minut s 0,25 m³ 8% kyseliny dusičné za míchání při 50 °C.

Po oddělení zředěné kyseliny dusičné se prané těžké podíly oxonace vedly na izolaci obsažené kyseliny 2-ethylhexanové pomocí 10% sodného louhu. V oddělené 8% kyselině dusičné byl zjišťován obsah kobaltu přešlého z těžkých podílů oxonace a po vícenásobném použití byl vzniklý roztok dusičnanu kobaltnatého využit k přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli

kyseliny 2-ethylhexanové. Zjištěné analytické údaje byly následující: pro srovnání jsou uvedeny i analytické údaje zjištěné při zpracování těžkých podílů oxonace bez začleněného praní zředěnou kyselinou dusičnou.

	Těžké podíly oxonace bez proprání 8% kys. dusičnou	Těžké podíly oxonace po proprání 8% kys. dusičnou
Obsah kobaltu mg/l	273	méně než 2
obsah kyseliny 2-ethylhexanové g/l	45	55
obsah kyseliny 2-ethylhexanové po praní 10% sodným louhem g/l	20	7

P ř í k l a d 2

Těžké podíly oxonace prané 8% kyselinou dusičnou za podmínek podle příkladu č. 1 byly podrobeny chromatografickému rozboru, podobně byly analyzovány vstupní těžké podíly. Byly zjištěny tyto obsahy C₄ alkoholů a C₄ aldehydů:

	Těžké podíly oxonace před praním 8% kys. dusičnou	Těžké podíly oxonace po praní 8% kys. dusičnou
N-butanol % hm.	0,5	6,2
i-butanol % hm.	0,2	9,7
n-butyraldehyd	2,3	8,3
i-butyraldehyd	0,8	3,0

Roztok zředěné kyseliny dusičné, určený k praní těžkých podílů oxonace, lze použít jednorázově nebo jej recirkulovat. Pro provozní praxi je výhodnější pracovat se zředěnou kyselinou dusičnou v recirkulaci a odpouštět jen menší část k dalšímu zpracování a tuto část nahrazovat čerstvým roztokem zředěné kyseliny dusičné. Jak se ukázalo, stačí na 1 m³ těžkých podílů oxonace asi 5 kg kyseliny dusičné, počítáno jako 100%.

Odpouštěná část kyseliny dusičné je obohacena nejen kobaltem, ale jsou v ní rozpuštěny i C₄ alkoholy a C₄ aldehydy. Aby se tyto rozpuštěné alkoholy a aldehydy získaly, je vhodné odpouštěnou část kyseliny dusičné stripovat a tak rozpuštěné podíly vydestilovat. Podobně lze tuto odpouštěnou část kyseliny dusičné stripovat až po vysrážení obsaženého kobaltu jako uhličitán kobaltnatý, jsou však i jiné možnosti.

Těžké podíly oxonace s obohaceným obsahem C₄ alkoholů a C₄ aldehydů jsou vhodnou surovinou pro C₄ alkoholy a C₄ aldehydy. Kromě destilace může být výhodné obsežené alkoholy a aldehydy extrahovat vodou a získaný vodný roztok podrobit stripování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob oxonace propylenu na C_4 aldehydy při tlaku 20 až 35 MPa za přítomnosti syntetického plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a vodik katalyzovaný karbonyly kobaltu připravenými ve výrobním zařízení z olejorozpustných kobaltnatých solí a následujícím oddělením produktů oxonace od těžkých podílů, vyznačený tím, že se těžké podíly oxonace vypírají zředěnou anorganickou kyselinou při 20 až 90 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že těžké podíly oxonace se vypírají 5 až 50% kyselinou dusičnou.