

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204630

(11)

(B₁)

(21) (PV 2431-79)
(22) Přihlášeno 10 04 79

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno

(51) Int. Cl.³

C 07 C 45/50

(C-07-C-45/50,
47/055)

C 07 C 47/02

74000

(75)

Autor vynálezu

KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc.,
MACEK VLADIMÍR ing., LITVÍNOV,
RUSÝ JOSEF, VELTĚŽE a
PAŘÍZEK MIROSLAV, LITVÍNOV

(54) Způsob oxonace propylenu

Vynález se týká způsobu oxonace propylenu plynem obsahujícím kyslíčník uhelnatý a vodík na aldehydy se 4 atomy uhlíku při tlaku 25 až 30 MPa za přítomnosti katalyzátoru, jímž jsou karbonyly kobaltu.

Provozně jsou zavedeny a osvojeny různé modifikace oxonace propylenu; liší se od sebe zejména tím, jakým způsobem se z produktu oxonace odděluje obsažený kobalt a v jaké formě se vrací zpět do oxonace. Při izolaci kobaltu z produktu oxonace pomocí vodných roztoků anorganických kyselin se provozně také používá vodný roztok kyseliny dusičné. Oddělený, předčištěný roztok dusičnanu kobaltnatého se používá k přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli kyseliny dodekanové a v této formě se vrací zpět do oxonace propylenu. Při tomto provozně zavedeném postupu se kyselina dodekanová izoluje z těžkých podílů oxonace, zbylých po oddestilování používaného rozpouštědla, a to pomocí roztoku hydroxidu sodného. Poněvadž kyselina dodekanová je v těžkých podílech oxonace obsažena nejen jako volná organická kyselina, ale i ve formě butyl- a izobutyl esterů, kterých je asi 60 až 75 %, je nutné provádět zmydlení těchto esterů a tak zvýšit výtěžek kyseliny dodekanové při této regeneraci. Kyselina dodekanová se podle uvedeného postupu izoluje jen zčásti, přibližně z poloviny těžkých podílů oxonace; druhá část těžkých podílů oxonace, obsahující kyselinu

dodekanovou volnou i esterifikovanou, se používá při přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli a tedy se recykluje zpět do oxonace s roztokem katalyzátoru. Přitom platí, že množství rec. těžkých podílů je závislé na tvorbě těchto podílů při oxonaci.

Nyní bylo zjištěno, že lze způsob oxonace propylenu podle tohoto provozně zavedeného postupu zlepšit a umožnit intenzifikaci výroby, aniž by bylo nutné provádět na instalovaném zařízení větší úpravy.

Způsob oxonace propylenu plynem obsahujícím kyslíčník uhelnatý a vodík na aldehydy se 4 atomy uhlíku při tlaku 25 až 30 MPa za přítomnosti katalyzátoru, jímž jsou karbonyly kobaltu, vznikající v oxonačním procesu z kobaltnatých solí organických karboxylových kyselin v organickém rozpouštědle, spočívá podle vynálezu v tom, že se do oxonační reakce uvádí kobaltnatá sůl kyseliny 2-etylhexanové, esterifikující se za podmínek reakce do 10 %, která se po výstupu z oxonační reakce regeneruje roztokem hydroxidu sodného při současně hydrolyze případně přítomných mravenčanů butylnatého a isobutylnatého a vyislovaná sodná sůl kyseliny 2-etylhexanové se převádí na kobaltnatou sůl při teplotě 50 až 100 °C, výhodně 80 °C a při pH 6,4 až 7,2, výhodně 6,6 až 6,8, přičemž se případná kyselina 2-etylhexanová rozpouštěná ve vodných roztocích extrahuje použitým rozpouštědlem a po převedení na kobaltnatou sůl se vrací

zpět do procesu. Při tomto způsobu se tedy do oxonačního zařízení dávkuje olejorozpustná kobaltnatá sůl kyseliny 2-ethylhexanové, tj. organické karboxylové výševroucí kyseliny, která se za podmínek oxonace esterifikuje v malé míře. Kromě kyseliny 2-ethylhexanové tomuto požadavku vyhovují organické kyseliny, které podle empirického pravidla šesti, formulovaného Newmannem, mají v poloze 6 od atomu kyslíku karboxylové skupiny větší počet atomů. Tyto atomy se v prostoru přibližují nejvíce ke karboxylu a čím je jich více, tím pomaleji esterifikace probíhá.

Při přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli se pracuje s přísadkou rozpouštědla. Jako rozpouštědlo je zaveden toluen, lze ale použít i další rozpouštědla jako xyleny, benzinové frakce z primárního i sekundárního zpracování ropy, C_4 alkoholy a další rozpouštědla nebo jejich směsi. Podle toho, jaké množství rozpouštědla se použije, lze regulovat ve vyrobeném roztoku katalyzátoru obsah kobaltu: obvyklé množství kobaltu v roztoku katalyzátoru je v rozmezí 2 až 100 g Co/l. Důležitou vlastností kyseliny 2-ethylhexanové, izomerních C_{10} kyselin a dalších kyselin vyhovujících pravidlu šesti je, že se za podmínek oxonace propylenu esterifikují méně než dosud používaná kyselina dodekanová, jak bylo ověřeno při poloprovozních zkouškách. To usnadňuje izolaci těchto kyselin z produktu oxonace a umožňuje dále zjednodušit celý výrobní postup a ušetřit na pomocných látkách, např. hydroxidu sodném a kyselině dusičné.

Zmýdelnění jako samostatný technologický stupeň může při použití kyseliny 2-ethylhexanové a dalších kyselin vyhovujících pravidlu šesti z části nebo úplně odpadnout; takto uvolněného zařízení se může ve stávajícím uspořádání využít k jinému účelu. Při izolaci kyseliny dodekanové z těžkých podílů oxonace, ve kterých je kyselina dodekanová z části volná a z části esterifikovaná, se musí nejprve estery zmýdelnit při 80 až 90 °C, a to při molárním poměru hydroxidu sodného a kyseliny dodekanové 6 až 8:1. Naproti tomu při izolaci kyseliny 2-ethylhexanové a obdobných dalších kyselin se dosáhne stejného efektu již při molárním poměru např. 1,2 až 4:1, a to i při kratší době styku obou fází. Výhody snazší izolace kyseliny 2-ethylhexanové a dalších obdobných kyselin lze využít k dalšímu výraznému zlepšení oxonace propylenu, a to tím, že se z recyklace vyřadí těžké podíly oxonace vůbec. V těžkých podílech oxonace jsou kromě kyslíkatých sloučenin vzniklých aldolizačními a kondenzačními reakcemi v průběhu oxonace obsaženy i další podíly, které průběh oxonace nepříznivě ovlivňují. Jsou to zejména organické dusíkaté sloučeniny, které vznikají při oxonaci propylenu. Byla zjištěna přítomnost C_4 -alifatických aminů primárních, sekundárních a terciárních, azometinů např. $CH_3-CH_2-N=CH-CH_3$ a

homologů pyridinu. Tyto báze tvoří komplexní sloučeniny s karbonyly kobaltu a snižují aktivitu oxonačního katalyzátoru. Organické dusíkaté látky se dále nepříznivě podílejí na vzniku těžkých podílů oxonace. Je to zřejmě např. z působení triizobutylaminu na n-butyraldehyd při teplotě varu n-butyraldehydu a při navážce 10 g n-butyraldehydu a 1 g triizobutylaminu.

V reakční směsi byl sledován obsah 2-ethylhexanolu v závislosti na čase:

čas hodiny	1	2	3	4	5	6
obsah 2-ethylhexanolu %	0	1	3	6	15	40

Při oxonaci propylenu, která se provádí při teplotách v rozmezí 135 až 170 °C vzniká složitá směs těžkých podílů oxonace, a jak bylo při hodnocení provozních vzorků prokázáno, na jejich vzniku se podílejí obsažené organické dusíkaté sloučeniny.

V těžkých podílech oxonace se dále zjišťuje přítomnost sloučenin železa a dalších anorganických podílů; také tyto sloučeniny mají na oxonaci a její selektivitu nepříznivý vliv. Těžké podíly oxonace lze vyřadit z recyklování i na stávajícím výrobním zařízení bez větších úprav, jestliže se kyselina 2-ethylhexanová nebo jiná vhodná kyselina izoluje ze směsi použitého rozpouštědla a těžkých podílů oxonace, zbylá po oddestilování vyrobeného isobutyraldehydu a n-butyraldehydu z produkce oxonace. Současně s izolací obtížně esterifikovatelné kyseliny probíhá zmýdelnění obsažených butylesterů kys. mravenčí, čímž dochází k rafinaci použitého rozpouštědla a tak odpadá samostatný rafinační stupeň odstranění mravenčanů. Druhá možnost je, že se z produktu oxonace vydestilují obsažené mravenčany, a to jako koncentrát spolu s C_4 alkoholy a C_4 aldehydy. Získaný koncentrát obsahuje např. 30 % hmot. mravenčanu n- a iso-butylnatého a zbaví se zmýdelněním hydroxidem sodným ve zvláštním zařízení obsažených mravenčanů butylnatých. V tomto případě se tedy izoluje kyselina 2-ethylhexanová samotná.

Kyselina 2-ethylhexanová je zčásti rozpustná ve vypuštěné odpadní vodě, která ji obsahuje asi 2,5 g/l. Pro snížení ztrát používané organické kyseliny je výhodné odpadní vody před vypuštěním z výroby vyextrahovat používaným rozpouštědlem, např. toluenem. Tím se ztráty používané organické kyseliny sníží: u kyseliny 2-ethylhexanové lze snížit zbytkový obsah na hodnotu kolem 0,1 g/l. Použité rozpouštědlo obohatené vyextrahovanou organickou kyselinou se použije k ředění katalyzátorového roztoku. Kyselinu 2-ethylhexanovou, respektive její kobaltnatou sůl lze z odpadní vody extrahovat protiproudě i jednostupňově: uspokojivé výsledky lze dosáhnout i při jednostupňové extrakci. Tak např. odpadní voda obsahující 2,6 g/l kys. 2-ethylhexanové byla při 25 °C extrahována v jednom stupni toluenem v poměru 1 díl toluenu a 4 díly od-

padní vody a do toluenu přešlo 70,3 % kys. 2-ethylhexanové.

Vlivy organických dusíkatých sloučenin a sloučenin železa na selektivitu oxonace jsou zřejmé z těchto hodnot:

	dosud používaný postup	postup podle vynálezu
spotřeba propylenu t/t alkoholů	0,813	0,762
nezreagovaný propylen v oxonaci kg/l alkoholů	56	12,9
výroba alkoholů v %	100	130
poměr n a izobutyraldehydu	3,37	3,6
obsah železa v roztoku ka- talyzátoru do oxonace mg/l	50,2	stopy
obsah organických dusíka- tých sloučenin		
% hm. jako dusík	0,86	0,01

Vyřazení těžkých podílů oxonace z recyklování umožňuje nejen zlepšit selektivitu oxonace, ale umožní na stávajícím výrobním zařízení zvyšovat výrobu. Při zvýšené výrobě lze vhodně zvýšit reakční teplotu na 140 až 160 °C.

Příklady prosazení kapalných produktů podle dosud zavedeného postupu a způsobem podle vynálezu jsou při dávkování na 1 m³ vstupního kapalného propylenu:

Nástřik	dosud zavedený postup	postup podle vynálezu
propylen m ³ /hod.	1	1,22
roztok katalyzátoru do oxonace m ³ /hod.	1,14	0,96
z toho recyklované těžké podíly	0,15	—
obsah kobaltu g/l	2,2	2,6
Celkem kapalný nástřik m ³ /hod.	2,14	1,96

Kromě toho je do oxonačního zařízení uváděno potřebné množství syntézního plynu.

Z uvedených údajů je zřejmé, že lze zvýšit produkci C₄ aldehydů, i když celkový objem dávkovaných surovin zůstane na dosavadní úrovni. V případě potřeby lze prosazení propylenu dále zvyšovat a tím zvýšit produkci C₄ aldehydů. Množství olejorozpuštěného kobaltu vázaného ve formě kyseliny 2-ethylhexanové nebo jiné vhodné kyseliny lze podle potřeby zvyšovat.

Pro ilustraci způsobu oxonace propylenu podle vynálezu jsou dále uvedeny následující příklady:

Příklad 1

Vliv dusíkatých sloučenin na konverzi propylenu.

Do průtočného izotermního reaktoru se nastříkoval propylen, syntézní plyn s poměrem H₂:CO = 1,05 a katalyzátorový roztok obsahující kobaltnatou sůl kyseliny dodekované. Dávkovaný katalyzátorový roztok obsahoval příměsi dusíkatých sloučenin: primární, sekundární a terciální butylaminy, C₄ alifatické azometiny a deriváty pyridinu. Koncentrát těchto dusíkatých sloučenin byl izolován z výševroucích podílů oxonace, odebraných z výrobní jednotky oxonace a byl do katalyzátorového roztoku dávkován v různém množství.

Hydroformylace propylenu se prováděla za těchto podmínek:

teplota	135 °C
tlak	27,5 MPa
objemová rychlost	0,54 hod. ⁻¹
molový poměr Co: propylen =	3,32 × 10 ⁻³

Vliv dusíkatých látek na konverzi propylenu:

% dusíku v katalyzátorovém roztoku	konverze propylenu v %
0,07	98,95
0,029	96,32
0,86	92,06

Po vyřazení těžkých podílů z cirkulace a tím i obsažených dusíkatých látek se dosahuje trvale zvýšené konverze propylenu na asi 98 %.

Příklad 2

Chování kyseliny 2-ethylhexanové za podmínek hydroformylace.

Do hydroformylačního reaktoru se kontinuálně nastříkoval propylen, syntézní plyn o poměru H₂:CO = 1,05 a katalyzátorový roztok obsahující kobaltnatou sůl kyseliny 2-ethylhexanové. Reakční produkt obsahoval vedle butyraldehydů a toluenu také n- a izo-butylalkoholy. V reaktoru vznikla po karbonylaci kobaltu volná kyselina 2-ethylhexanová. Podmínky při hydroformylaci a tedy i pro případnou esterifikaci byly následující: 135 °C, 27,5 MPa a střední doba zdržení v reaktoru 1,8 hod. Volná kyselina 2-ethylhexanová byla v reakční směsi v množství 7,82 g/l. V hydroformylačním produktu nebyly při citlivosti analytické metody 0,02% hmot. nalezeny žádné butylestery kyseliny 2-ethylhexanové. Z tohoto provozního hodnocení tedy vyplývá, že se kyselina 2-ethylhexanová neesterifikuje.

Příklad 3

Příprava hydroformylačního katalyzátoru.

Do míchaného, vyhřívaného reaktoru se kontinuálně dávkovaly:

vodný roztok sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové, obsahující přebytečný vodný roztok hydroxidu sodného
vodný roztok dusičnanu kobaltnatého

toluen a výševroucí podíly z hydroformylace jako rozpouštědlo
8% kyselina dusičná na regulaci pH.

V nástřiku byl molární poměr kyseliny 2-ethylhexanové a kobaltu 1,37. Podvojný rozklad probíhal při 84°C a pH 6,8. Olejová fáze obsahovala 8,4 g/l Co. Tato olejová fáze byla proprána vodou v poměru 1:1 a zředěna na obsah 2,3 g Co na litr.

Příklad 4

Hydroformylace propylenu za přítomnosti kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové.

Do kontinuálního izotermního reaktoru se nástřikoval propylen, syntézní plyn s poměrem $H_2 : CO = 1,02$ a katalyzátorový roztok z příkladu č. 3 obsahující 2,3 g Co/l. Hydroformylace probíhala při 135°C, 27,6 MPa; objemová rychlost byla 1,8 $hod.^{-1}$ a molární poměr Co a propylenu byl $3,6 \times 10^{-3}$. Konverze propylenu byla 97,3 %; butyraldehydy vznikly v poměru n-butyraldehyd: izo-butyraldehyd = 3,41.

Příklad 5

Rafinace rozpouštědla.

Do míchaného isotermního reaktoru se dávkovaly: toluen, mravenčan n- a iso-butylnatý, těžké produkty oxonace, kyselina 2-ethylhexanová a vodný roztok 20 % hydroxidu sodného. Současně probíhala neutralizace kyseliny 2-ethylhexanové a hydrolýza mravenčanů butylnatých při 80°C a atmosferickém tlaku. Molární poměr reakčních složek byl následující:

kyselina 2-ethylhexanová	0,16 mol
mravenčan n- a iso-butylnatý	0,25 mol
hydroxid sodný	1,00 mol

Po oddělení byla z reakční směsi získána olejová a vodní část. V olejové části byl chromatograficky zjištěn toluen a n- a iso-butanol a těžké produkty oxonace. Ve vodní části byly ionty $HCOO^-$, $C_7H_{15} \cdot COO^-$, Na^+ , OH^- .

Příklad 6

Destilace regenerovaného rozpouštědla.

Olejový roztok z příkladu 5 byl destilován na náplňové koloně. Destilát obsahoval toluen a n- a iso-butanoly a jímál se při teplotě 110°C. Destilační zbytek obsahoval čisté produkty oxonace a stopy Na^+ iontů a jímál se při max. teplotě 182°C.

Příklad 7

Příprava 2-ethylhexanátu kobaltnatého za přítomnosti kyseliny mravenčí.

Vodný roztok z příkladu 5 se dávkoval do isothermního míchaného reaktoru spolu s vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého, toluenu, těžkých podílů oxonace a 8 % kyseliny dusičné na regulaci pH.

V nástřiku byl molární poměr $HCOOH : C_7H_{15}COOH = 1,6$.

Podvojný rozklad probíhal při teplotě 78°C, pH = 6,8 a atmosferickém tlaku. Po oddělení se získala olejová fáze obsahující 7,1 g Co/l a vodná fáze obsahující 0,23 g Co/l.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob oxonace propylenu plynem obsahujícím kyslíčník uhelnatý a vodík na aldehydy se 4 atomy uhlíku při tlaku 25 až 30 MPa za přítomnosti katalyzátoru, jímž jsou karbonyly kobaltu, vznikající v oxonačním procesu z kobaltnatých solí organických kyselin v organickém rozpouštědle, vyznačený tím, že se do oxonační reakce uvádí kobaltnatá sůl kyseliny 2-ethylhexanové, esterifikující se za podmínek reakce do 10 %, která se po výstupu z oxonační

reakce regeneruje roztokem hydroxidu sodného a vyizolovaná sodná sůl kyseliny 2-ethylhexanové se převádí na kobaltnatou sůl při teplotě 50 až 100°C, výhodně 80°C a při pH 6,4 až 7,2, výhodně 6,6 až 6,8, přičemž se případně kyselina 2-ethylhexanová rozpuštěná ve vodných roztocích extrahuje použitým rozpouštědlem a po převedení na kobaltnatou sůl se vrací zpět do procesu.