



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243845

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 45/50

/22/ Přihlášeno 27 06 84
/21/ PV 4915-84

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) vydáno 15 06 87

(75)

Autor vynálezu

KOPECKÝ IVAN ing.; KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc.; MACEK VLADIMÍR ing.;
JASANSKÝ ZDENĚK; PAŘÍZEK MIROSLAV, LITVÍNOV;
POKORNÝ PAVEL ing., HOŘOVIČKY

(54) Způsob oxonace propylenu

Řešení se týká způsobu oxonace propylenu syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík, který je katalyzován karbonyly kobaltu, který se provádí při sníženém obsahu železa, niklu a dusíkatých sloučenin v reakční směsi a při obsahu karbonylu kobaltu 10 až 12 kg kobaltu na hodinu, přičemž se obsah železa, niklu snižuje praním syntézního plynu vodným roztokem manganistanu draselného a kvalita katalyzátoru se zlepšuje vypíráním destilačního zbytku z produktu oxonace praním anorganickou kyselinou.

Vynález se týká způsobu oxonace propylenu syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík, při kterém se získává jako hlavní reakční produkt směs n-butyraldehydu a i-butyraldehydu.

Při oxonaci propylenu, katalysované karbonyly kobaltu, se pracuje obvykle při tlaku 20 až 30 MPa a při teplotě 130 až 180 °C.

Vyrobené C₄ aldehydy se hydrogenují na n-butanol a i-butanol, obvyklou součástí způsobu oxonace propylenu je i výroba 2-ethylhexanolu; při jeho výrobě se n-butyraldehyd aldolizuje na 2-ethylhexenal, který v dalším stupni hydrogenuje na 2-ethylhexanol.

I když nové technologické postupy oxonace propylenu používají přednostně k oxonaci katalyzátory na bázi rhodia, je ekonomicky velmi žádoucí modernizovat a intenzifikovat i starší zavedené technologické postupy, které dosud používají jako oxonační katalyzátor karbonyly kobaltu.

Nyní bylo zjištěno, že ve stávajícím procesu oxonace propylenu lze zvýšit objem výroby bez větších investičních nákladů, jestliže se podstatně sníží množství železa přiváděného se vstupními reakčními složkami do oxonačního reaktoru.

Dále je žádoucí snížit obsah sloučenin niklu a obsah dusíkatých sloučenin, a to zejména v přiváděném oxonačním katalyzátoru, který obsahuje olejorozpustnou kobaltnatou sůl ve formě kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové v roztoku destilačního zbytku, zbylého po oddestilování C₄ aldehydů, často označovaného jako těžké podíly oxonace a v roztoku cirkulujícího toluenu, obsahujícího 8 až 25 % C₄ alkoholů.

Způsob oxonace propylenu syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík, katalyzovaný karbonyly kobaltu, připravenými z olejorozpustné kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové, za vzniku oxoalkoholů, které se z reakční směsi oddělují destilací za vzniku oxonačního zbytku, z nichž se získává kobalt pro přípravu čerstvého katalyzátoru, vyznačený tím, že oxonace propylenu se provádí při sníženém obsahu železa, niklu a dusíkatých sloučenin v reakční směsi, přičemž vstupující syntézní plyn se zbavuje obsazených karbonylů železa a niklu a sirných sloučenin práním 1 až 5% vodným roztokem manganistanu draselného při tlaku 2,0 až 3,0, s výhodou 2,5 MPa a při teplotě v rozmezí 5 až 95 °C a destilační zbytek z produktů oxonace určený k přípravě čerstvého oxonačního katalyzátoru se zbavuje sloučenin železa na hodnotu nižší než 50 mg/l, sloučenin niklu na hodnotu nižší než 5 mg Ni/l a obsah dusíkatých látek se snižuje na hodnotu nižší než 0,3 % hmot. dusíku práním anorganickou kyselinou, např. zředěnou, výhodně 8% kyselinou dusičnou při atmosférickém tlaku a teplotě v rozmezí 5 až 95 °C.

Výrazné snížení obsahu sloučenin železa a niklu v reakční směsi má za důsledek, že katalyzátor pracuje s vyšší selektivitou a v průběhu výrobního cyklu se nesnižuje rychlost reakce, takže lze prosadit zvýšené množství reakčních složek a zvýšit tak výrobu oxonačních produktů; v důsledku zvýšení selektivity oxonace propylenu se sníží množství vedlejších produktů, které se z produktu oxonace oddělují jako destilační zbytek.

Požadované snížení obsahu sloučenin železa v reakční směsi se podle vynálezu dosáhne tím, že se začlení rafinační stupeň vstupujícího syntézního plynu, ve kterém se odstraní obsazené karbonyly železa a niklu.

Tyto karbonyly jsou v syntézním plynu obsaženy již z procesu výroby, kde se syntézní plyn získává z generátorového plynu vyrobeného parciální oxidací ropných zbytků. Oba karbonyly dále vznikají ve výrobním zařízení, které není zhotoveno z nerezové oceli, tj. při odsíření, kompresi a zejména v potrubí, kterým se syntézní plyn přivádí do výroby oxonace.

Nárazově zvýšený obsah pentakarbonylu železa a tetrokarbonylu niklu se obvykle zjišťuje při provozní poruše, kdy se plynulý odběr syntézního plynu do oxonace přeruší.

Obsah karbonylů stoupá z obvyklých 5 až 25 mg Fe/ m_n^3 na až 100 až 200 mg Fe/ m_n^3 a obsah Ni z obvyklých 1 až 5 mg/ m_n^3 na 6 až 8 mg/ m_n^3 . Dosud se při této příležitosti praktikovalo opatření, podle kterého se syntézní plyn do oxonace krátkodobě odpouští do topného plynu nebo do polního hořáku; tak se zamezovalo vstupu nárazově vysokých obsahů sloučenin železa a niklu.

Jak bylo ověřeno, lze spolehlivě odstraňovat obsažené karbonyly Fe a Ni ze vstupujícího syntézního plynu jeho vypíráním vodným roztokem manganistanu draselného. Výhodou tohoto rafinačního stupně je, že se současně snižuje obsah sirných sloučenin.

Důsledkem snížení obsahu železa a niklu v reakční směsi je zlepšení kvality používaného oxonačního katalyzátoru. Podle vynálezu se zavádí ke snížení obsahu železa a niklu další rafinační stupeň, ve kterém se destilační zbytek, tzv. těžké podíly oxonace, používaný k přípravě oxonačního katalyzátoru, vypírá v průtokové míchané nádobě zředěnou anorganickou kyselinou, např. 8% kyselinou dusičnou.

Při této rafinaci se sníží podstatně nežádoucí obsah sloučenin železa a současně se sníží obsah sloučenin niklu a dusíkatých látek.

Nežádoucí vliv na oxonaci propyleny mají kromě sloučenin železa a niklu také dusíkaté sloučeniny. Tyto látky vznikají za podmínek oxonace, tj. 25 až 30 MPa a teplot 130 až 180 °C jednak z čpavku, který je obsažen v syntézním plynu v množství 0,3 mg NH_3/m_n^3 a dále ze solí kyseliny dusičné.

Kyselina dusičná, resp. dusičnan kobaltnatý, se používá při přípravě oxonačního katalyzátoru, kdy se získává olejorozpustná kobaltnatá sůl kyseliny 2-ethylhexanové, a to reakcí dusičnanu kobaltnatého a sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové.

Olejorozpustná kobaltnatá sůl kyseliny 2-ethylhexanové se rozpustí ve směsi těžkých podílů oxonace, zbavené v převážné míře sloučenin železa Fe, niklu Ni a zčásti i dusíkatých sloučenin a dále v recyklovaném toluenu obsahujícím obvykle 8 až 25 % C_4 alkoholů.

Při přípravě oxonačního katalyzátoru se dbá na to, aby získaný oxonační katalyzátor obsahoval minimální množství solí kyseliny dusičné a sodných solí. To se dosáhne důkladným praním kondenzátem.

Při zvýšené výrobě oxonačních produktů ve stávajícím zařízení lze zvýšit koncentraci kobaltu v oxonačním katalyzátoru za obvyklých cca 2 g Co/l na hodnoty 2,5 až 5 g/l.

Bylo dále zjištěno, že však lze na základě zlepšené kvality oxonačního katalyzátoru, projevující se zvýšenou selektivitou, celkové množství přivedeného kobaltu snížit a tak zredukovat množství cirkulujícího kobaltu.

Dobré výsledky oxonace byly dosaženy při dávkování 10 kg kobaltu za hodinu místo dříve obvyklého množství 12 až 15 kg kobaltu za hodinu.

Při intenzifikaci výroby je výhodné udržovat množství reakčního produktu oxonace na přibližně stejné výši jako před intenzifikací výroby, přičemž se intenzifikace výhodně projeví v ostatních parametrech procesu.

V příkladech 1 až 3 jsou uvedeny údaje o výrobě před a po zavedení nových opatření.

Příklad 1

V příkladu 1 jsou uvedeny pracovní i analytické údaje o rafinaci vstupujícího syntézního plynu. Syntézní plyn pro oxonaci v množství 4 000 m_n^3/h , předčištěný v pračce pomocí vodného

roztoku monoetanolaminu o složení

H ₂	50	% obj.
CO	48	% obj.
CO ₂	0,5	% obj.
inerty	0,5	% obj.
obsah síry	10 mg S/m _n ³	

se zbavuje obsažených karbonylů Fe a Ni při tlaku 2,5 MPa a při teplotě 25 až 35 °C práním vodným roztokem manganistanu draselného. Roztok manganistanu se po vyčerpání nahrazuje čerstvým roztokem.

Analytické údaje:

obsah	vstupní synt. plyn	výstupní synt. plyn
Fe mg/m _n ³	20	0
Ni mg/m _n ³	3,7	0
S mg/m _n ³	10	3

Takto vyčištěný syntézní plyn se dále komprimuje a vede do oxonačního zařízení.

P ř í k l a d 2

V příkladu 2 jsou uvedeny provozní i analytické údaje o snižování obsahu železa, niklu a dusíku v destilačním zbytku. 400 kg/h destilačního zbytku, získané po oddestilování vody, toluenu, n-butyraldehydu a i-butyraldehydu, označovaného jako těžké podíly oxonace, se vede do průtočné míchané nádoby, ve které se vypírá pomocí 50 l 8% kyseliny dusičné za hodinu; pracuje se při teplotě 60 °C. Obvyklá doba zdržení v této nádobě je 120 min.

Analytické údaje:

	vstup	výstup
obsah Fe mg/l	250	7
Co mg/l	200	0
Ni mg/l	30	4
N % hmot.	0,6	0,3

Zlepšení kvality oxonačního katalyzátoru před zavedením a po zavedení nových opatření je zřejmé z těchto analytických údajů:

oxonační katalyzátor	podle dřívějšího způsobu	podle vynálezu
obsah Co g/l	2,0	2,0
Fe mg/l	150	15
Ni mg/l	15	2
N % hmot.	0,2	0,1
Na ⁺ mg/l	7	0

P ř í k l a d 3

Oxonace propylenu probíhá při tlaku 27,5 MPa a teplotě 135 až 145 °C.

Vstup		dosud používaný způsob	způsob podle vynálezu
propylen	m ³ /h	6,36	7,7
syntézní plyn	m ³ /h		
oxonační katalyzátor	m ³ /h	5,2	4,3
obsahující Co	g/l	2	2,5
Fe	mg/l	150	15
Ni	mg/l	15	2
N	% hmot.	0,2	0,1
Výstup		dosud používaný způsob	způsob podle vynálezu
produkt oxonace	m ³ /h	13,5	13,7
poměr N a i-butyraldehydu		3,37	3,45
spotřeba propylenů na 1 t			
vyrobených oxoalkoholů	t	0,815	0,790

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob oxonace propylenů syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý a vodík, katalyzovaný karbonyly kobaltu, připravenými z olejorozpustné kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové, za vzniku oxoalkoholů, které se z reakční směsi oddělí destilací za vzniku oxonačního zbytku, z nichž se získává kobalt pro přípravu katalyzátoru, vyznačený tím, že se oxonace propylenů provádí při sníženém obsahu železa, niklu a dusíkatých sloučenin v reakční směsi, přičemž se vstupující syntézní plyn zbavuje obsažených karbonylů železa a niklu a sirných sloučenin praním 1 až 5% vodným roztokem manganistanu draselného při tlaku 2,0 až 3,0 MPa a při teplotě v rozmezí 5 až 95 °C a destilační zbytek z produktů oxonace určený k přípravě čerstvého oxonačního katalyzátoru se zbavuje sloučenin železa na hodnotu nižší než 50 mg/l, sloučenin niklu na hodnotu nižší než 5 mg Ni/l a obsah dusíkatých látek se snižuje na hodnotu nižší než 0,3 % hmot. dusíku praním anorganickou kyselinou, např. zředěnou, výhodně 8% kyselinou dusičnou při atmosférickém tlaku a teplotě v rozmezí 5 až 95 °C.