



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.74 (P. 176811)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

Int. Cl.³ C07C 27/26

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Wsiesojuznyj Issledowatielskij Institut
Nieftiechemicznych Prociessow, Leningrad
(Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich); VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”,
Merseburg (Niemiecka Republika Demokra-
tyczna)

Sposób wydzielania karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania olefin w procesach syntezy opartych na produktach naftowych. Pod określeniem produkt hydroformylowania olefin należy rozumieć produkt otrzymany w rezultacie reakcji katalitycznego hydroformylowania olefin w obecności karbonylków kobaltu.

Reakcja hydroformylowania olefin polega na reakcji pomiędzy olefinami, tlenkiem węgla i wodorem w obecności katalizatora — karbonylków kobaltu, które występują w postaci rozpuszczonej i po zakończeniu reakcji powinny być usunięte z produktu hydroformylowania, ponieważ przeszkadzają w dalszej przeróbce końcowych produktów.

Znany jest szereg sposobów wydzielania karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania olefin na drodze przekształcania ich w sole kobaltu w obecności substancji utleniających i kwasów. I tak na przykład, utlenianie karbonylków kobaltu prowadzi się w temperaturach wyższych niż 100°C, pod ciśnieniem od 10 do 40 atm. w wodnym kwaśnym środowisku (w wodnym roztworze kwasu octowego). Według tego sposobu sole kobaltu przechodzą do roztworu wodnego. Sposób ten ma następujące wady:

1. Obecność agresywnego środowiska w reaktorach i przewodach rurowych i uwarunkowane tym zwiększenie wymagań pod względem korozji do materiałów stosowanych w aparaturze.

2

2. Konieczność realizowania specjalnego stadium reakcji w celu przekształcenia rozpuszczalnych w wodzie soli kobaltu w sole rozpuszczalne w olejach.

5 Również znane jest to, że podczas utleniającego rozkładu karbonylków kobaltu w obecności niższych kwasów organicznych, na przykład kwasu mrówkowego i pod nieobecność wody, w temperaturze 30—150°C i pod ciśnieniem do 25 atm. tworzą się nierozpuszczalne w olejach sole kobaltu.

10 Wadą tego sposobu okazała się konieczność znacznego nadmiaru kwasu, stosowana w celu całkowitego wydzielania kobaltu. Fakt ten również prowadzi do wystąpienia szczególnie problemów dotyczących korozji i dodatkowych trudności podczas przeróbki produktów.

15 Znany jest także sposób wydzielenia karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania metodą działania na wspomniane produkty tlenem, w proporcji 1—5 moli O₂/mol kobaltu, w temperaturze 20—70°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, w obecności kwasów naftenowych. Czas kontaktu reagentów podstawowych wynosi od 30 minut do 2 godzin. Podczas tej reakcji, karbonylki kobaltu, przekształcają się w rozpuszczalne w olejach kobaltowe sole kwasów naftenowych, które oddziela się od produktów reakcji przez destylację.

25 Wadę tego sposobu stanowi długi czas kontaktu reagentów (do 2-ch godzin). Ponadto wiadomo jest, że w takich warunkach reakcyjnych, część mrów-

czanów butylu znajdujących się w produkcie katalitycznego hydroformylowania, hydrolizuje z utworzeniem kwasu mrówkowego, który z karbonylkami kobaltu tworzy mrówczan kobaltu. Mrówczan kobaltu osadza się na ściankach aparatury reakcyjnej i przewodów rurowych, co utrudnia rozkład karbonylków kobaltu i dalszą przeróbkę produktów.

Wszystkie wspomniane wyżej wady znacznie komplikują proces wydzielania karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania olefin.

Celem niniejszego wynalazku jest wyeliminowanie wskazanych wad i w tym kierunku prowadzono prace, aby uprościć sposób wydzielania karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania olefin.

Sposób wydzielania karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania olefin według wynalazku polega na tym, że poddaje się obróbce wymienione produkty gazem zawierającym tlen, w obecności wyższych kwasów organicznych i oddzielaniu utworzonych, rozpuszczalnych w olejach soli kobaltowych wymienionych kwasów przez destylację, przy czym obróbkę produktów hydroformylowania prowadzi się w temperaturze 70–120°C i pod ciśnieniem 1,5–10 atm. W tych warunkach zwiększa się znacznie szybkość rozkładu karbonylków kobaltu. Czas przebiegu reakcji wynosi 1–5 minut.

W rezultacie tak wydatnego skrócenia koniecznego czasu reakcji (1–5 minut) możliwe stało się przeprowadzenie obróbki produktów hydroformylowania w reaktorach o bardzo prostej konstrukcji, na przykład w wymiennikach ciepłych typu rura w rurze.

W sposobie według wynalazku, produkt hydroformylowania zawierający wyższe kwasy organiczne wprowadza się razem z gazem zawierającym tlen do podgrzewacza kolumny rektyfikacyjnej, gdzie utrzymuje się temperaturę 70–120°C i ciśnienie 1,5–10 atmosfer. W podgrzewaczu zachodzi mieszanie i karbonylki kobaltu ulegają przekształceniu w sole kobaltowe wyższych kwasów organicznych. Produkt z podgrzewacza przechodzi do kolumny rektyfikacyjnej, w której oddestylowują się końcowe produkty, a sole kobaltu pozostają w pozostałości podestylacyjnej. W ten sposób, przekształcanie karbonylków kobaltu w sole kobaltu realizuje się nie w specjalnym aparacie, a w połączeniu ze stadiem rektyfikacji, bez zwiększenia rozmiarów podgrzewacza, co zasadniczo upraszcza instalację procesu syntezy okso. Znane sposoby nie zezwalały na prowadzenie takiego połączenia, w związku z długim czasem kontaktowania się reagujących substancji.

Innymi zaletami przedstawionego sposobu okazały się: zmniejszenie wymagań stawianych aparaturze pod względem korozji i nieobecności osadów stałych soli kobaltu (mrówczanów kobaltu) w reaktorze utleniania i przewodach rurowych, ponieważ skrócenie czasu reakcji uniemożliwia zmydlanie estrów kwasu mrówkowego i wyklucza możliwość tworzenia się kwasu mrówkowego i mrówczanu kobaltu.

Zupełnie nieoczekiwanym okazał się fakt, że

niezależnie od zastosowania wysokiej temperatury, nie obserwuje się zwiększonego tworzenia się kwasów, wynikłego z utleniania odpowiednich aldehydów w obecności soli kobaltu rozpuszczalnych w olejach.

Do realizowania reakcji hydroformylowania, której produkty można poddawać obróbce sposobem według wynalazku, okazały się przydatne dowolne olefiny zawierające 2–12 atomów węgla w łańcuchu węglowym.

Skuteczność sposobu według wynalazku zilustrowano w następujących przykładach, w których stężenia komponentów podano w procentach wagowych.

Przykład I. Produkt hydroformylowania propylenu w ilości 1000 g, zawierający 70,0% aldehydów masłowych, 2% alkoholi butylowych, 1,5% mrówczanów butylowych, 0,3% kwasów masłowych i 0,2% Co w postaci karbonylków kobaltu wraz z równowagą zawartością kwasów naftenowych w stosunku do kobaltu oraz resztą w postaci produktów kondensacji aldehydów, poddaje się działaniu powietrza w proporcji 1,5 mola tlenu na mol Co w temperaturze 70°C i pod ciśnieniem 3 atmosfer w aparaturze typu kolumnowego. Czas kontaktu reagentów — 3 minuty. Produkt katalitycznego hydroformylowania poddany działaniu takiej obróbki, zawierał 69,8% aldehydów masłowych, 2% alkoholi butylowych, 1,5% mrówczanów butylowych, 0,5% kwasów masłowych, 0,2% Co w postaci naftenionu kobaltu i pozostałość w postaci wysokowrzących produktów kondensacji aldehydów.

Produkt, poddany działaniu powietrza, wprowadza się na kolumnę rektyfikacyjną, w której oddziela się produkty reakcji od naftenianu kobaltu. Ten ostatni pozostaje w postaci roztworu w wysokowrzącej frakcji produktu (w pozostałości podestylacyjnej).

Przykład II. Produkt hydroformylowania, opisany w przykładzie I, poddaje się działaniu tlenu (w proporcji 1 mol tlenu na mol kobaltu). Proces prowadzi się w temperaturze 110°C i pod ciśnieniem 9 atmosfer. Czas kontaktu reagentów — 1 minuta. Produkt hydroformylowania po obróbce tlenem zawierał 69,9% aldehydów masłowych, 2,0% alkoholi butylowych, 1,5% mrówczanów butylu, 0,4% kwasów masłowych, 0,2% kobaltu w postaci naftenianu kobaltu i pozostałość w postaci wysokowrzących produktów kondensacji aldehydów. Oddzielenie naftenianu kobaltu prowadzi się tak, jak to opisano w przykładzie I.

Przykład III. Według sposobu opisanego w przykładzie I, produkt katalitycznego hydroformylowania butylenu w ilości 2 kg, zawierający 55% aldehydów walerianowych, 1,5% alkoholi amylo-
wanych, 0,1% kwasów walerianowych, 0,12% kobaltu w postaci karbonylków, równoważnikową w stosunku do kobaltu ilość kwasu 2-etylo-pentanokarboksylowego-1 i pozostałość w postaci wysokowrzących produktów kondensacji aldehydów, poddaje się działaniu powietrza (w stosunku 2 mole tlenu na 1 mol kobaltu), w temperaturze 70°C i pod ciśnieniem 5 atmosfer w aparacie z urządzeniem do mieszania. Czas kontaktu reagentów — 2 minuty.

5

Produkt hydroformylowania po obróbce powietrzem, zawierał 54,3% aldehydów walerianowych, 1,5% alkoholi amylowych, 0,3% kwasów walerianowych, 0,12% kobaltu w postaci soli kwasu 2-etylo-pentanokarboksylowego i pozostałość w postaci wysokowrzących produktów kondensacji aldehydów. Oddzielenie soli kobaltowej kwasu 2-etylo-pentanokarboksylowego prowadzi się tak, jak to opisano w przykładzie I.

Przykład IV. Produkt hydroformylowania butylenem o składzie jak w przykładzie III, razem z powietrzem (w proporcji 2 mole tlenu na mol kobaltu) kieruje się do podgrzewacza kolumny rektyfikacyjnej, w celu oddzielenia mieszaniny aldehydów walerianowych od związku zawierającego kobalt. Czas przebywania produktu katalitycznego hydroformylowania w podgrzewaczu 5 minut, temperatura 80°C, ciśnienie 1,5 atmosfery. Produkt, który przebywał w podgrzewaczu, destyluje się w kolumnie rektyfikacyjnej w temperaturze w kadzi kolumny wynoszącej 150°C. Pozostałość podestylacyjna z kolumny zawierała 2,4 g kobaltu w postaci soli kwasu 2-etylo-pentanokarboksylowego.

Przykład V. Produkt katalitycznego hydroformylowania etylenu w ilości 5 kg, zawierający 45% aldehydu propionowego, 1,0% mrówczanu propylu, 0,2% kwasu propionowego, 5% wody, 0,18% kobaltu w postaci karbonylków, równoważnikową zawartość kwasów naftenowych i pozostałość w postaci wysokowrzących produktów kon-

6

densacji, poddaje się działaniu powietrza (w proporcji 3 mole tlenu na mol kobaltu), w temperaturze 70°C pod ciśnieniem 3 atmosfer w aparacie typu kolumnowego. Czas kontaktu 2 minuty. Produkt katalitycznego hydroformylowania po obróbce powietrzem, zawierał 44,8% aldehydu propionowego, 1% mrówczanu propylowego, 0,4% kwasu propionowego, 5% wody, 0,18% kobaltu w postaci naftenianu i pozostałość w postaci wysokowrzących produktów kondensacji aldehydów. Oddzielenie naftenianu kobaltu prowadzi się tak, jak to opisano w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania karbonylków kobaltu z produktów hydroformylowania olefin na drodze obróbki tych produktów gazem zawierającym tlen, **znamienny tym**, że obróbkę prowadzi się w temperaturze 70—120°C pod ciśnieniem 1,5—10 atm. w obecności wyższych kwasów organicznych, a produkty hydroformylowania oddziela się przez destylację od rozpuszczalnych w olejach soli kobaltu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę prowadzi się pod ciśnieniem 3—10 atm.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę produktów hydroformylowania gazem zawierającym tlen prowadzi się w podgrzewaczu kolumny rektyfikacyjnej.