

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

125 154

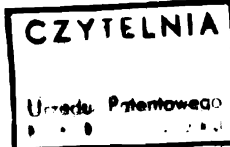
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.12.80 (P. 228360)

Pierwszeństwo: 12.12.79 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 24.07.81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984



Int. Cl.³

C01G 51/00
B01J 23/94
C07C 51/145

Twórca wynalazku: —

Uprawniony z patentu: Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft,
Marl (Republika Federalna Niemiec)

Sposób obróbki katalizatora zawierającego kobalt stosowanego w procesie hydrokarboksylowania

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki katalizatora zawierającego kobalt, stosowanego w procesie hydrokarboksylowania.

Wiadomo, że przez reakcję olefin z tlenkiem węgla i składnikiem zawierającym kwasowy wodór, jak np. wodą albo alkanolem, w obecności katalizatora, który zawiera metal z 8 grupy pobocznej układu okresowego pierwiastków i ewentualnie promotor, można wytwarzać kwasy tłuszczowe względnie odpowiednie pochodne kwasów tłuszczowych (J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonooxid, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967).

Jako szczególnie wyróżniający się wariant tej reakcji określonej jako hydrokarboksylowanie okazała się reakcja w obecności katalizatorów zawierających kobalt. Szczególnie korzystna forma realizacji polega na tym, że stosuje się dodatkowo promotor, a mianowicie szczególnie pirydynę albo nie podstawioną w położeniu orto alkilopirydynę.

Istotnym problemem tej homogenicznej, katalizowanej reakcji jest odzysk z mieszaniny reakcyjnej stosunkowo drogiego kobaltu w postaci, która pozwala na ponowne użycie go jako katalizatora.

Sposób przedstawiony w opisie patentowym RFN DAS nr 2 159 139 rozwiązuje ten problem tak, że reakcję olefiny z tlenkiem węgla prowadzi się w obecności nadmiaru alkanolu oraz parafiny względnie parafinę dodaje się po zakończeniu reakcji. W ten sposób tworzy się mieszanina dwufazowa. Faza dolna, która składa się przeważnie z alkanolu i promotora, zawiera maksymalnie około 97% kobaltu użytego jako katalizator. Górna faza parafinowa utworzona jest głównie z nieprzereagowanej olefiny i produktów reakcji.

Dolną fazę zawierającą katalizator jeszcze w czynnej postaci można ponownie użyć do reakcji. Jednak wynikająca stąd korzyść jest więcej niż równoważona stratą około 3% użytego kobaltu. Proces hydrokarboksylowania można uznać jako ekonomicznie zadawalający tylko wówczas, gdy zostaje odzyskany również kobalt zawarty w fazie parafinowej. Wobec wymaganego w procesie nadmiaru alkanolu i dodatku parafiny taka obróbka byłaby zapewne bardzo kosztowna.

Dalszy sposób odzyskiwania kobaltu podany jest w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 507 891. Polega on na tym, że kobalt odzyskuje się razem z błotem po destylacyjnej obróbce mieszaniny reakcyjnej.

Jeżeli przy tym mieszaninę reakcyjną przed obróbką destylacyjną poddaje się traktowaniu utleniającemu, np. powietrzem, wówczas katalizator odzyskuje się w takiej postaci, z której dopiero w warunkach hydrokarboksylowania tworzy się ponownie aktywny rodzaj katalizatora. Tylko przy stosowaniu alkilopirydyn jako promotorów powinno się móc zrezygnować z utleniającego traktowania mieszaniny reakcyjnej. W obecności tych promotorów powinny w warunkach destylacji tworzyć się termostabilne kompleksy, które zachowują swoją aktywność.

Wprawdzie sposób według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 507 891 daje możliwość daleko idącego całkowitego odzysku użytego kobaltu, ale wskazuje on równie mało, jak sposób według opisu patentowego RFN DOS nr 2 159 139, drogę oddzielenia wysokowrzących substancji i innych przeszkadzających zanieczyszczeń, które nieuchronnie powstają jako produkt uboczny przy każdym hydrokarboksylowaniu.

Dlatego celem wynalazku było opracowanie możliwie jak najbardziej prostego i w dużej mierze wolnego od strat sposobu obróbki stosowanego przy hydrokarboksylowaniu katalizatora zawierającego kobalt, który pozwoli jednocześnie na oddzielenie wysokowrzących i niepożądanych zanieczyszczeń.

Cel ten osiągnięto dzięki sposobowi polegającemu na tym, że mieszaninę reakcyjną po traktowaniu utleniającym uwodornia się, oddziela otrzymywany przy tym metaliczny kobalt i po traktowaniu kwasem zwraca go do procesu w postaci związku rozpuszczalnego przynajmniej w jednym z reagentów.

Sposób według wynalazku można w zasadzie stosować przy wszystkich reakcjach hydrokarboksylowania, które przeprowadza się w obecności katalizatora zawierającego kobalt, np. sposób według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 507 891 i zgłoszenia patentowego RFN nr P 29 12 489 8. Przede wszystkim wybór stosowanych olefin nie jest istotny, to znaczy można stosować zarówno proste lub rozgałęzione α -olefiny jak też olefiny o znajdującym się wewnątrz podwójnym wiązaniu. Jednak odpowiednie są także olefiny o więcej niż jednym podwójnym wiązaniu oraz olefiny z podstawnikami, jak np. grupami aryłowymi, cyjanowymi, karboksymetylowymi i hydroksylowymi.

Na ogół stosuje się olefiny o 2 do 40 korzystnie o 4 do 20 atomach węgla, które można otrzymywać sposobami znanymi ze stanu techniki. Tak można uzyskać np. α -olefiny przez reakcję syntezy etylenu według Zieglera albo przez krakowanie wosku, a olefiny ze znajdującym się wewnątrz podwójnym wiązaniem przez odwodornienie albo chlorowanie i następnie odszczepienie chlorowodoru z węglowodorów parafinowych.

W wymienionym ostatnio sposobie stosuje się z reguły frakcje parafinowe, to znaczy mieszaniny o różnej liczbie węgli, tak że również otrzymane olefiny nie wykazują jednolitej liczby węgli. Poza tym w tych mieszaninach olefin występują oczywiście wszystkie możliwe odmiany izomeryczne.

Obok czystych – ewentualnie podstawionych – olefin można stosować również olefiny o pewnej zawartości parafin. Zawartość parafin tłumaczy się tym, że przy wytwarzaniu olefin nie uzyskuje się całkowitego przereagowania i nie przereagowanych parafin nie oddziela się w ogóle albo niecałkowicie.

Dla sposobu według wynalazku nie są istotne nie tylko stosowane olefiny lecz także związek zawierający kwasowy wodór, który poddaje się reakcji z olefinami i tlenkiem węgla. Można stosować zarówno wodę jak też alkanole o 1 do 20, korzystnie o 1 do 4 atomach węgla.

Poza tym jest nieistotne, jaki związek kobaltu użyje się do hydrokarboksylowania. Karbonylki kobaltu są również odpowiednie jak sole kwasu karboksylowego i kobaltu względnie sole kobaltu z kwasami nieorganicznymi.

Przeważnie wchodzi w rachubę takie sole kwasów karboksylowych i kobaltu, których aniony przy hydrokarboksylowaniu dają odpowiednie kwasy karboksylowe względnie estry kwasów karboksylowych.

Jeżeli obok związku kobaltu stosuje się tak zwany promotor, to w rachubę wchodzi tu korzystnie pirydyna, wszystkie nie podstawione w położeniu orto alkilopirydyny oraz N-metylopirolidon.

Wreszcie warunki reakcji, w jakich przeprowadza się hydrokarboksylowanie, nie mają znaczenia dla sposobu według wynalazku. Na ogół procesy hydrokarboksylowania prowadzi się w temperaturze od 80 do 300, korzystnie 150 do 220°C, i ciśnieniu tlenu węgla od 1 do 80, korzystnie 10 do 30 MPa.

Istotne dla omawianego sposobu jest jednak utleniające traktowanie mieszaniny reakcyjnej przed odzyskaniem kobaltu, tlenem albo gazem zawierającym tlen, korzystnie powietrzem w temperaturze od 20 do 150, korzystnie 70 do 120°C. To traktowanie opisane już w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 507 891, kolumna 4, wiersze 21 do 43, oraz w nie należącym do stanu techniki opisie patentowym RFN nr P 29 12 489.8, strona 5, ustęp 2, przeprowadza się tak długo, aż zostaną utleniająco rozłożone związki kobaltu prowadzące przy następnej obróbce destylacyjnej do wydzielenia metalicznego kobaltu.

Przy obróbce destylacyjnej lotne części mieszaniny reakcyjnej zostają oddzielone albo w jednym etapie, albo stopniowo przy temperaturze błota do maksimum 350°C. Zawartość kobaltu w otrzymywanym przy tym błocie destylacyjnym powinna wynosić 2 do 30, korzystnie 4 do 15 procent wagowych.

Pozostałość zawierającą kobalt można przerobić według wynalazku albo w całości albo częściowo. Jeżeli wybiera się tylko częściowy przerób, wówczas część przerabianej pozostałości zawierającej kobalt dostosowuje

się do potrzebnego do hydrokarboksylowania poziomu katalitycznej aktywności, tolerowanej ilości substancji obciążających jak np. składników wysokowrzących, oraz do nakładu wymaganego do przerobu.

Zgodnie z wynalazkiem postępuje się w ten sposób, że przerabiane błoto destylacyjne poddaje się pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze traktowaniu uwodorniającemu, które niespodziewanie można prowadzić bez dodatku specjalnego katalizatora uwodornienia. Na ogół pracuje się w temperaturze od 20 do 300°C, korzystnie 140 do 220°C. Wymagane do uwodornienia ciśnienie wodoru wynosi na ogół 5 do 50. korzystnie 15 do 30 MPa.

Chociaż uwodornienia błota zawierającego kobalt można prowadzić także w nieobecności rozpuszczalnika, jednak celowe jest jego stosowanie. Jako rozpuszczalniki można stosować np. alkanole, korzystnie metanol, węglowodory parafinowe, korzystnie o 5 do 8 atomach węgla, jak np. frakcję C₅, heksan lub cykloheksan, albo kwasy karboksylowe, korzystnie kwas octowy lub propionowy. Rozpuszczalnik stosuje się w ilości stanowiącej 0,1 do 10-krotną ilość błota destylacyjnego.

Po czasie uwodorniania trwającym do 10 godzin, korzystnie do 5 godzin, otrzymaną mieszaninę reakcyjną rozkłada się np. przez filtrację na pozostałość stanowiącą metaliczny kobalt i fazę organiczną. Przy tym celowo jest pracować w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu lub argonu, ponieważ kobalt można otrzymywać w bardzo rozdrobnionej i dlatego samozapalnej postaci.

Otrzymywaną przy rozdzieleniu fazę organiczną można przerobić drogą destylacji. Przy tym ewentualnie użyty do uwodornienia rozpuszczalnik można odzyskać, a pozostałe produkty ewentualnie pomysłowo wykorzystać.

Ze względu na to, że do procesu hydrokarboksylowania z reguły nie można zwracać metalicznego kobaltu jako takiego, należy go przez traktowanie kwasem nieorganicznym względnie kwasem organicznym przeprowadzić w sól. Jako szczególnie korzystna okazała się reakcja metalicznego kobaltu z kwasami C₁ do C₄-karboksylowymi, zwłaszcza z kwasem octowym i/lub propionowym. Aby skrócić proces rozpuszczania metalicznego kobaltu w kwasach organicznych, celowe jest prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze, np. w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przy jednoczesnym przepuszczaniu gazu zawierającego tlen, np. powietrza, oraz w obecności wody.

Jeżeli otrzymana sól kobaltu nie rozpuszcza się w ogóle albo rozpuszcza się niedostatecznie w reagentach stosowanych do hydrokarboksylowania wówczas jako ostatni etap wymagane jest jej przekształcenie, które polega na reakcji z takim kwasem, którego sól z kobaltem jest rozpuszczalna w co najmniej jednym z reagentów. Przykładowo octan kobaltu, który nie rozpuszcza się w wyższych alkanolach, olefinach i ewentualnie stosowanych promotorach, można za pomocą np. kwasu 1-etylopentanokarboksylowego przeprowadzić w tzw. heptanokarboksylan kobaltu, który rozpuszcza się w alkanolach o liczbie węgla 2. Uwalniany w wymienionej wyżej reakcji kwas octowy można oddzielić drogą destylacji i zwrócić do procesu obróbki.

Jak już przedstawiono, sposób według wynalazku można stosować z powodzeniem we wszystkich procesach hydrokarboksylowania, w których używa się katalizator zawierający kobalt.

Wszystkie dane procentowe – również w poniższych przykładach, które objaśniają sposób według wynalazku – są procentami wagowymi, o ile nie zaznaczono inaczej.

P r z y k ł a d I. Hydrokarboksylowanie:

W autoklawie o pojemności 5 l z mieszałem VA, 2 016 g mieszaniny złożonej z 40% molowych n-undecenu, 40% molowych n-dedecenu i 20% molowych n-tridecenu/olefiny występują każdorazowo jako statystyczna mieszanina izomerów o udziale α -olefin > 1%), 800 g metanolu, 167 g mieszaniny złożonej z undekano-, dodekano- i tridekanokarboksylanu kobaltu (zawartość kobaltu 10%) i 279 g γ -pikoliny, w temperaturze 180°C poddaje się reakcji z CO o zawartości 2% objętościowych H₂, przy ciśnieniu 20 MPa na gorąco. Po upływie 3 godzin reakcja została przerwana przy przereagowaniu olefin wynoszącym 83%.

Utleniające traktowanie produktu reakcji:

Cały uzysk z reakcji w ilości 3 495 g, w wypełnionej pierścieniami Raschig'a kolumnie zraszanej (długość 1 m; średnica wewnętrzna: 2,5 cm) traktuje się w temperaturze 80°C w przeciwnym kierunku powietrzem w ilości 100 l/h. Czas przebywania dopływającej z góry fazy ciekłej w zraszanej kolumnie wynosi 15 minut.

Obróbka katalizatora:

Z tak traktowanego wstępnie uzysku reakcji przez stopniową destylację oddziela się metanol, γ -pikolinę, nie przereagowane olefiny oraz mieszaninę estrów kwasu undekano-, dodekano- i tridekanokarboksylowego. Po oddzieleniu frakcji estrowej otrzymuje się 205 g pozostałości zawierającej 8,15% kobaltu.

Pozostałość zawierającą kobalt przenosi się do 410 g n-heksanu i w autoklawie o pojemności 2 l z mieszałem VA uwodornia się przez 5 godzin w temperaturze 180°C i przy ciśnieniu wodoru 30 MPa na gorąco. Mieszaninę z autoklawu filtruje się w atmosferze azotu – gazu ochronnego, placek filtracyjny przemyciwa 3 razy

n-heksanem stosując łącznie 100 ml. Szaro-czarny, sproszkowany placek filtracyjny waży 19,72 g i zawiera 83,5% kobaltu. Tak w placku filtracyjnym znajduje się 98,6% kobaltu użytego jako katalizator hydrokarboksylowania. Z przesączu, przez destylację odzyskuje się heksan. Placek filtracyjny zawierający kobalt umieszcza się w mieszaninie złożonej ze 100 g kwasu octowego oraz 100 g wody i przez 2 godziny utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłonicą zwrotną. Przez wrzącą mieszaninę przepuszcza się 30 l powietrza na godzinę. Tak otrzymany roztwór w kolorze fioletowym zatęża się do sucha w wyparce obrotowej przy użyciu ssawkowej pompy wodnej i przy temperaturze łaźni 55°C. Otrzymuje się 644,1 g fioletowej, krystalicznej substancji stałej zawierającej 25,7% kobaltu.

Ponowne użycie odzyskanego kobaltu jako katalizatora hydrokarboksylowania:

Opisane na początku przykładu I hydrokarboksylowanie powtarza się w takich samych warunkach z tym wyjątkiem, że teraz jako katalizator stosuje się rozpuszczoną w metanolu mieszaninę 64,1 g fioletowej, krystalicznej substancji stałej i 920 mg octanu kobaltu (celem zastąpienia ubytku kobaltu). Przerwana również po 3 godzinach reakcja daje taki sam wynik, jak opisana na początku reakcja hydrokarboksylowania.

Przykład II. Opisane w przykładzie I hydrokarboksylowania powtarza się z tym wyjątkiem, że jako katalizator hydrokarboksylowania stosuje się 111,3 g naftenianu kobaltu o zawartości kobaltu 15%.

Utleniające traktowanie produktu reakcji hydrokarboksylowania następuje w takich samych warunkach, jak w przykładzie I.

Jako produkt błotny stopniowej przeróbki destylacyjnej uprzednio utleniająco potraktowanej mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się 137,5 g pozostałości zawierającej 12,13% kobaltu.

Pozostałość tę uwodornia się w takich samych warunkach, jak w przykładzie I. Otrzymany przez filtrację placek filtracyjny zawierający kobalt rozpuszcza się, jak w przykładzie I. Otrzymany roztwór, po zatężeniu do sucha, daje 65,1 g fioletowej, krystalicznej substancji stałej zawierającej 25,4% kobaltu. Odpowiada to odzyskowi kobaltu wynoszącemu 99,0%.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że przerabia się tylko 20% zawierającej kobalt pozostałości destylacyjnego przerobu produktu hydrokarboksylowania poddanego utleniającej obróbce. Odpowiednio zmniejsza się ilość n-heksanu stosowanego jako rozpuszczalnik do uwodorniania. Jako końcowy produkt przerobu katalizatora otrzymuje się 12,9 g fioletowej, krystalicznej substancji stałej zawierającej 25,6 g kobaltu. Odpowiada to odzyskowi kobaltu 98,8%, w odniesieniu do przerobionej części pozostałości zawierającej kobalt.

Fioletową, krystaliczną substancję stałą i 160 mg octanu kobaltu (w celu zastąpienia ubytku kobaltu) rozpuszcza się w metanolu i razem z 80% nie przerobionej pozostałości katalizatora używa się jako katalizator hydrokarboksylowania. Stosuje się tu warunki hydrokarboksylowania opisane na początku przykładu I. Po 3-godzinnej reakcji przereagowanie olefin wynosi 83%.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że uwodorniającą obróbkę katalizatora prowadzi się w temperaturze 160°C i przy ciśnieniu wodoru na gorąco 20 MPa. Stopień osiągalnego odzysku kobaltu wynosi 98,5%.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że n-heksan jako rozpuszczalnik do uwodorniającej obróbki katalizatora zostaje zastąpiony przez taką samą ilość wagową metanolu.

Stopień osiągalnego odzysku kobaltu wynosi 99,0%.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że tylko połowę ilości wagowej metanolu stosuje się jako rozpuszczalnik do uwodorniającej obróbki katalizatora.

Stopień osiągalnego odzysku kobaltu wynosi 98,7%.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładzie I, jednak stosując do hydrokarboksylowania zamiast 800 g metanolu taką samą ilość wagową etanolu.

Aby pozostałą jako produkt końcowy przerobu katalizatora fioletową, krystaliczną substancję stałą, która zawiera 98,4% kobaltu użytego jako katalizator hydrokarboksylowania, móc ponownie jako roztwór w jednym z reagentów stosowanych do hydrokarboksylowania zawrócić do reakcji, przekształca się ją w sól innego kwasu karboksylowego.

66,2 g fioletowej, krystalicznej substancji stałej, która nie rozpuszcza się dostatecznie w żadnym z reagentów, zadaje się 147,3 g wytworzonej przez hydrokarboksylowanie według przykładu I mieszaniny kwasu undekano-, dodekano- i tridekanokarboksylowego i ogrzewa w próżni wytworzonej za pomocą ssawkowej pompy wodnej tak długo, aż przestanie oddestylowywać kwas octowy i woda. Tak otrzymaną sól kobaltu z kwasami tłuszczowymi, po uzupełnieniu strat kobaltu, używa się w postaci etanolowego roztworu ponownie jako katalizator do hydrokarboksylowania. Przy tym zachowuje się takie same warunki jak przy hydrokarboksylowaniu opisanym na początku przykładu VII. Wynik reakcji obydwu wsadów hydrokarboksylowania z przykładu VII nie różni się.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładzie VII z tym wyjątkiem, że otrzymany przez filtrację placek filtracyjny zawierający kobalt przerabia się przy zastosowaniu takiej samej ilości wagowej kwasu propionowego zamiast kwasu octowego. Jako produkt końcowy obróbki katalizatora otrzymuje się fioletowy, pulchny produkt, który rozpuszcza się w etanolu i zawiera 98,5% kobaltu użytego jako katalizator hydrokarboksylowania.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że zamiast mieszaniny olefin ze znajdującym się wewnątrz podwójnym wiązaniem stosuje się 1 400 g α -decenu.

Stopień osiągalnego odzysku kobaltu wynosi 98,9%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki katalizatora zawierającego kobalt, stosowanego w procesie hydrokarboksylowania w reakcji olefin z tlenkiem węgla i wodą albo alkanolami, przez traktowanie utleniające, z n a m i e n n y t y m, że otrzymywaną jako błoto destylacyjne pozostałość zawierającą kobalt uwodornia się, oddziela otrzymany przy tym metaliczny kobalt, poddaje go reakcji z kwasem i tak otrzymaną sól kobaltu ewentualnie przekształca się w inną sól kobaltu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że uwodornianie prowadzi się w obecności rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że metaliczny kobalt, w podwyższonej temperaturze i przy jednoczesnym przepuszczaniu gazu zawierającego tlen, rozpuszcza się w rozcieńczonym wodą kwasie karboksylowym o 1 do 4 atomach węgla.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wodny kwas octowy.