



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 994002

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 23.07.81(21) 3320097/23-04

с присоединением заявки № с-

(23) Приоритет —

Опубликовано 07.02.83. Бюллетень № 5

Дата опубликования описания 07.02.83

(51) М. Кл.³

B 01 J 37/00

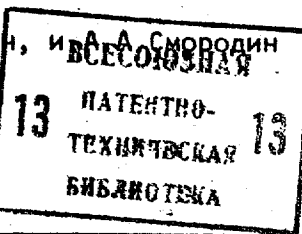
B 01 J 31/20

C 01 G 51/02

(53) УДК 66.097.
.3(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. Б. Дельник, Н. В. Казаков, М. Г. Кацнельсон,



(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА
НА ОСНОВЕ КАРБЕНИЛОВ КОБАЛЬТА

Изобретение относится к способам приготовления катализатора на основе карбенилов кобальта.

Известен способ приготовления катализатора на основе карбенилов кобальта путем обработки карбоната кобальта в органическом растворителе (петролейном или диизопропиловом эфире) синтез-газом при температуре выше 140°C, давлении 240-250 кгс/см² в течение 2-3 ч. Выход карбенилов кобальта до 80% [1].

Известен также способ приготовления катализатора на основе карбенилов кобальта путем обработки кобальта Co₂O₃, суспендированной в бензоле, смесью окиси углерода и водорода при давлении 200 кгс/см² и температуре 110°C в присутствии добавок пиридина и предварительно полученного Co₂(CO)₈ [2].

Недостатком способа является необходимость введения в систему пиридина, который образует с карбенилами

комплексы, трудноотделимые от него, что требует применения специальных приемов очистки от пиридина.

Наиболее близким к предложенному является способ приготовления катализатора на основе карбенилов кобальта путем восстановления карбоната кобальта при 400°C и обработки образовавшегося металла синтез-газом в органическом растворителе при 130-155°C и давлении 100 кгс/см² [3].

Выход карбенилов кобальта составляет 58-78%, а время карбенилообразования составляет 3-8 ч.

Недостатком этого способа является невысокий выход карбенилов кобальта, а также высокие температуры восстановления.

Целью изобретения является повышение выхода карбенилов кобальта и упрощение способа.

Это достигается тем, что по предложенному способу приготовления катализатора на основе карбенилов ко-

бальта, обработку водородом осуществляют при 30-350°C и давлении 1-10 кгс/см². Обработка синтез-газом может быть проведена в органическом растворителе при повышенной температуре и давлении, предпочтительно при 130-190°C и давлении 200-300 кгс/см².

Способ осуществляют следующим образом. Исходное нерастворимое в органическом растворителе соединение кобальта, например окись-закись кобальта, окись кобальта, металлический кобальт, основной карбонат кобальта или другие соединения, обрабатывают в специальном аппарате водородом при температуре 80-350°C и давлении 1-10 кгс/см² в течение 0,5-5 ч во взвешенном слое. Обработанный катализатор смывают органическим растворителем и суспензию катализатора направляют в карбонилообразователь. Сюда же подают синтез-газ. Соотношение CO:H₂ в синтез-газе от 1-2 до 4:1.

Параметры карбонилообразования: температура 130-190°C, давление 200-300 кгс/см², время карбонилообразования 10-70 мин. Концентрация кобальтового катализатора 0,2-2,0 мас.% (считая на Co). Выход карбонил кобальта количественный. Раствор карбонил кобальта охлаждают до 20-30°C и дросселируют от избыточных газов или направляют в реактор карбонилирования непредельных соединений без каких-либо дополнительных промежуточных обработок.

В качестве органического растворителя применимы практически все используемые в оксопроцессах растворители - спирты, алифатические и ароматические парафины, исходные олефины, ацетали, простые и сложные эфиры, кубовые продукты от дистилляции целевых оксопродуктов, отдельные фракции побочных продуктов реакции карбонилирования непредельных соединений.

Описанный способ позволяет получать карбонилы кобальта с выходом более 99% при более высокой скорости карбонилообразования.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В реактор емкостью 0,1 л, нагретый до 180°C, загружают 13,6 г (10 г Co) окиси кобальта Co₂O₃ и подают снизу при давлении 5 кгс/см² 24 л водорода. Обработку водородом ведут в течение 3 ч. Активированный

катализатор смывают 500 г толуола и суспензию кобальтового катализатора в толуоле подают в реактор карбонилообразования емкостью 0,5 л.

В карбонилообразователе при температуре 150°C, давлении синтез-газа 250 кгс/см² (CO:H₂=1:1) в течение 45 мин происходит образование карбонил кобальта. Получают 530 г раствора, содержащего 30 г карбонил кобальта (или 10 г, считая на кобальт). Выход карбонил кобальта - количественный. Непрореагировавшей окиси кобальта нет.

Раствор карбонил кобальта испытывают в реакции гидроформилирования пропилена. В реактор емкостью 0,5 л подают 530 г раствора, содержащего 1,0 г карбонил кобальта (считая на кобальт), 547 г толуола и 400 г пропилен. При температуре 140°C, давлении синтез-газа (CO:H₂=1:1) 250 кгс/см² реакция протекает за 40 мин. Получают 1197,5 г катализатора, содержащего 20,0 г пропилен, 1,0 г карбонил кобальта (считая на кобальт), 597 г толуола, 537,0 г масляных альдегидов и бутиловых спиртов, 40,5 г побочных продуктов.

Превращение пропилен составляет 95%, выход целевых продуктов 93% от теории на превращенный пропилен.

Пример 2. Аналогичен примеру 1, однако обработке водородом подвергают 13,9 г окиси кобальта CoO (10,0 г Co) при 120°C и давлении водорода 10 кгс/см² в течение 2 ч. Активированный катализатор смывают 680 г пентан-гексановой фракцией и суспензию обрабатывают в карбонилообразователе при 300 кгс/см² и температуре 160°C в течение 60 мин. Получают 709,5 кг раствора карбонил кобальта, содержащего 9,93 г карбонил кобальта (считая на кобальт). Выход карбонил кобальта 99,3% от теории.

Полученный раствор испытывают в реакции гидроформилирования пропилен. Результаты по скорости гидроформилирования и выходу целевых продуктов синтеза близки к результатам примера 1.

Пример 3. Аналогичен примеру 1, однако обработке водородом подвергают 10,0 г металлического кобальта при 80°C и давлении водорода 1 кгс/см². Активированный катализа-

тор суспендируют в 700 г изобутил-изобутирата при 200 кгс/см² и 140°C в течение 30 мин. Получают 731 г раствора карбониллов кобальта, содержащего 10 г карбониллов кобальта (считая на кобальт). Выход карбониллов кобальта 100% от теории.

Пример 4. Аналогичен примеру 1, однако обработке водородом подвергают 22,8 г карбоната кобальта (10 г кобальта) при 350°C и давлении 8 кгс/см² в течение 4 ч. Активированный катализатор суспендируют в 100 г метилового спирта и суспензию обрабатывают в карбонилообразователе синтез-газом при 180°C и 300 кгс/см² в течение 10 мин. Получают 1031 г раствора карбониллов кобальта, содержащего 10 г карбониллов (считая на кобальт). Выход карбониллов кобальта количественный.

Раствор карбониллов кобальта испытывают в реакциях гидроформилирования акрилонитрила и гидрокарбометоксирования додецена. Выход диметил-вого ацетала β -цианпропионового альдегида и метиловых эфиров кислоты C₁₃ составляет 86 и 95% от теории, что подтверждает активность полученного раствора карбониллов кобальта.

Пример 5. Аналогичен примеру 1, однако температура в карбонилообразователе 190°C и в качестве растворителей используют 1000 г фракции 120-180°C (выделенной из побочных продуктов реакции гидроформилирования пропилена) или бутиловых спиртов. Параметры обработки водородом: 5 кгс/см², 240°C, время 5 ч. Выход карбониллов кобальта 100%.

Пример 6. Аналогичен примеру 1, однако загружают 48 г основного карбоната кобальта, обработанного водородом, с содержанием кобальта 52% (2,5 г Co) и 500 г н-бутилового спирта. При 130°C и 200 кгс/см² (CO:H₂=4:1) за 2 ч образуется гомо-

генный раствор карбониллов кобальта в н-бутаноле.

Выход карбониллов кобальта 100% от теории.

Параметры активации водородом: 3 кгс/см², 200°C, 3 ч.

Объем реактора активации 10 мл.

Пример 7. Аналогичен примеру 1, однако параметры активации 70°C или 370°C. Карбонилообразование осуществляют при 170°C, 300 кгс/см² (CO:H₂=1:1), времени 70 мин.

Выход карбониллов кобальта составляет соответственно 63 и 88% от теории на исходный кобальт. Непрореагировавшее нерастворимое соединение кобальта выпадает из раствора карбониллов кобальта в осадок.

Формула изобретения

1. Способ приготовления катализатора на основе карбониллов кобальта путем обработки нерастворимых соединений кобальта водородом при повышенной температуре с последующей обработкой синтез-газом в органическом растворителе при повышенных температуре и давлении, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода карбониллов кобальта и упрощения способа, обработку водородом осуществляют при 80-350°C и давлении 1-10 кгс/см².
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку синтез-газом ведут при 130-190°C и давлении 200-300 кгс/см².

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 2476263, кл. 23-203, опублик. 1949.
2. Патент Японии № 10924, кл. C 01 G 51/02, опублик. 1956.
3. Д.М. Рудковский и др. Химия и технология топлив и масел, 1965, № 10, с. 11-15 (прототип).

Составитель Н. Путова

Редактор Е. Кравцова Техред А. Бабинец Корректор А. Гриценко

Заказ 697/4

Тираж 535

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4