



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.12.74 (P. 176406)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1978

**MKP C07c 45/12
C07c 53/24**

**Int. Cl.²
C07C 45/12
C07C 53/24**

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Vsesojuzny nauchno-issledovatel'sky institut neftekhimicheskikh protsessov, Leningrad (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich) VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”, Merseburg (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w olejach soli kobaltowych wyższych kwasów organicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób z dziedziny syntezy okso, a mianowicie sposób wytwarzania rozpuszczalnych w olejach soli kobaltowych wyższych kwasów organicznych. Określenie: rozpuszczalne w olejach sole kobaltowe, oznacza sole kobaltowe wyższych kwasów organicznych, rozpuszczalne w olejach, węglowodorach, a także w produktach reakcji hydroformylowania olefin.

Podstawą procesu syntezy okso jest reakcja hydroformylowania olefin, polegające na wzajemnym oddziaływaniu olefin, tlenku węgla i wodoru, w wyniku czego tworzą się aldehydy. Katalizatorem tej reakcji są karbonylki kobaltu, które wprowadza się do strefy reakcyjnej w gotowej postaci lub otrzymuje się z innych związków kobaltu (soli, tlenków i tym podobnych) w warunkach procesu. Po zakończeniu reakcji katalizator wydobywa się z produktu (katalizatu) hydroformylowania i zwraca się ponownie do procesu.

Jednym z rozpowszechnionych sposobów wydobywania katalizatora z produktu hydroformylowania, jest obróbka jego wodnymi roztworami niższych alifatycznych kwasów (mrówkowym, octowym i innymi). Wtedy karbonylki kobaltu przekształcają się w rozpuszczalne w wodzie kobaltowe sole niższych kwasów alifatycznych. Te ostatnie należy przeprowadzić w rozpuszczalne w olejach sole kobaltowe, celem zawrócenia ich do procesu (naftieniany i tym podobne).

2

Rozpowszechnionym sposobem przeprowadzenia rozpuszczalnej w wodzie soli kobaltowej w sól rozpuszczalną w olejach jest jej reakcja wymiany z sodową, lub potasową solą wyższego kwasu organicznego w obecności rozpuszczalnika organicznego (węglowodoru, wysokocząsteczkowych alkoholi i tym podobnych), w którym rozpuszcza się powstająca kobaltowa sól wyższego kwasu organicznego.

Niedogodnością tego sposobu jest znaczne zużycie alkaliów w celu otrzymania Na (K) — soli wyższych organicznych kwasów, tworzenie dużych ilości ścieków, zawierających domieszki rozpuszczalnika organicznego i pozostających w wyniku reakcji wymiennej Na (K) — soli niższego kwasu organicznego. Oprócz tego, otrzymany w tym procesie roztwór rozpuszczalnej w olejach soli kobaltu w rozpuszczalniku organicznym należy przemycić celem usunięcia pozostałych w nim Na (K) — soli wyższych kwasów organicznych, a to prowadzi do otrzymania dodatkowych ilości ścieków.

Znany jest także sposób wytwarzania rozpuszczalnych w olejach soli kobaltowych w wyniku wzajemnego oddziaływania czterowodnianu octanu kobaltu z wyższymi kwasami organicznymi (o liczbie atomów węgla od 7 do 20) lub ich bezwodnikami w temperaturze 100—200°C i pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego. W tych warunkach wyższe kwasy organiczne lub ich bezwodniki reagują z octanem kobaltu tworząc kobaltową sól

wyższego kwasu organicznego i kwasu octowego. Ten ostatni odpędza się w sposób ciągły. Jednakże sposób ten nie może być zastosowany do wodnego roztworu octanu kobaltu.

Wreszcie znany jest sposób, według którego wodne roztwory octanu lub propionianu kobaltu ogrzewa się z kwasem 2-etylosześciowęglowym lub naftenowymi kwasami w temperaturze od 100 do 300°C w obecności ciekłych węglowodorów o temperaturze wrzenia wyższej od 100°C, w tym surowca olefinowego, zachodzi przy tym tworzenie się rozpuszczalnych w olejach soli kobaltu (kwasu 2-etyloheksaniany, nafteniany) przy jednoczesnej destylacji kwasu octowego lub propionowego.

Rozpuszczalne w oleju sole kobaltu otrzymuje się w postaci roztworu w węglowodorach. Ponieważ w celu otrzymania roztworu rozpuszczalnych w olejach soli kobaltu konieczna jest temperatura wyższa od 100°C, to przeprowadzenie tego sposobu możliwe jest tylko podczas hydroformylowania olefin o temperaturze wrzenia wyższej od 100°C. Dla hydroformylowania olefin o temperaturze wrzenia niższej od 100°C należy wykluczyć przeprowadzenie procesu przy zastosowaniu surowca olefinowego, jako rozpuszczalnika rozpuszczalnych w olejach soli kobaltu.

Celem wynalazku jest usunięcie niedogodności, występujących w znanych sposobach wytwarzania rozpuszczalnych w olejach soli kobaltowych.

W związku z tym postawiono zagadnienie opracowania takiego sposobu wytwarzania rozpuszczalnych w olejach kobaltowych soli kwasów organicznych, który pozwoliłby na otrzymanie roztworów rozpuszczalnych w olejach soli kobaltu, dogodnych dla stosowania ich w procesie hydroformylowania olefin o temperaturze wrzenia zarówno wyższej od 100°C, jak i niższej od 100°C.

Cel ten osiągnięto w sposobie wytwarzania rozpuszczalnych w olejach kobaltowych soli wyższych organicznych kwasów, z wodnych roztworów kobaltowych soli niższych kwasów alifatycznych na drodze ich wzajemnego oddziaływania z wyższymi kwasami organicznymi w temperaturze 100–300°C w obecności rozpuszczalnika organicznego i z jednoczesnym odpędzaniem wody oraz tworzącego się niższego kwasu alifatycznego, polegającym według wynalazku na tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się wysokowrzący produkt o początkowej temperaturze wrzenia powyżej 160°C, otrzymany podczas destylacji katalizatu hydroformylowania.

Jako wyższe kwasy organiczne można stosować zarówno nasycone, jak i nienasycone kwasy organiczne o 8–18 atomach węgla.

Korzystne jest stosowanie kwasów takich jak: 2-etyloheksenowy, 2-etyloheksanowy, 2-etyloczterometylopentenowy, 2-etyloczterometylopentanowy, laurynowy, 2-propylo-3-izobutyloaktylowy, olefinowy lub ich mieszaniny, a także naftenowe. Oprócz tych kwasów w celu przeprowadzenia sposobu można stosować kwasy, wydzielone z wysokowrzących produktów katalizatu hydroformylowania lub otrzymane w wyniku utlenienia wymienionych produktów.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie roztworów rozpuszczalnych w olejach kobaltowych soli wyższych kwasów organicznych, dogodnych do przeprowadzenia reakcji hydroformylowania olefin o temperaturze wrzenia zarówno wyższej niż 100°C, jak i niższej od 100°C, zwłaszcza, olefin w postaci gazowej (etylenu, propylenu, butylenów). W przypadku olefin w postaci gazowej wymieniony wysokowrzący produkt spełnia również rolę ciekłego środowiska — rozpuszczalnika w procesie hydroformylowania. W sposobie według wynalazku nie jest konieczne stosowanie dodatkowych specjalnych operacji w celu regeneracji rozpuszczalnika z produktu hydroformylowania.

Wytwarzanie rozpuszczalnych w olejach soli kobaltu z rozpuszczalnych w wodzie soli kobaltu, prowadzi się znacznie prostszym sposobem, w którym wyklucza się zużycie alkaliów, zmniejsza się ilość ścieków, upraszcza się skład ścieków (w ściekach zawarte są jedynie domieszki produktów organicznych, a nie ma soli) i ułatwia się ich oczyszczanie.

Sposób według wynalazku można wykonywać według ciągłego schematu technologicznego. Dla zilustrowania sposobu według wynalazku podaje się następujące przykłady, w których dane są podane w procentach wagowych.

Przykład I. Do 200 g wodnego roztworu mrówczanu kobaltu, zawierającego 1% kobaltu, dodaje się 80 g wysokowrzącego produktu, otrzymanego podczas rektyfikacji katalizatu hydroformylowania propylenu i uwolnionego od soli kobaltu, o początkowej temperaturze wrzenia 180°C i 18 g kwasów naftenowych o liczbie kwasowej 250 mg KOH/g. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury wrzenia w okrągłodennej kolbie, zaopatrzonej w termometr i prostą chłodnicę. Po oddestylowaniu wody zawartość kolby ogrzewa się do 190°C i w tej temperaturze kontynuuje się destylację w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się 205 g destylatu, który zawiera 195 g fazy wodnej. Otrzymana pozostałość podestylacyjna w ilości 91 g zawiera 2,2% kobaltu w postaci naftenianu kobaltu.

Przykład II. Do 200 g wodnego roztworu octanu kobaltu, zawierającego 2,5% kobaltu, dodaje się 150 g wysokowrzącego produktu, otrzymanego podczas rektyfikacji katalizatu hydroformylowania propylenu i uwolnionego od soli kobaltu, o początkowej temperaturze wrzenia 160°C i 28 g kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości 96% kwasu. Mieszaninę ogrzewa się analogicznie, jak w przykładzie I, w temperaturze 180°C w ciągu 3 godzin. Otrzymuje się 200 g destylatu, w którym zawarte jest 190 g fazy wodnej. Otrzymana pozostałość podestylacyjna w ilości 175 g zawiera 2,84% kobaltu w postaci 2-etyloheksanianu kobaltu.

Przykład III. Do 200 g wodnego roztworu n-maślanu kobaltu, zawierającego 1% kobaltu, dodaje się 100 g wysokowrzącego produktu, otrzymanego podczas rektyfikacji katalizatu hydroformylowania propylenu i uwolnionego od soli kobaltu, o początkowej temperaturze wrzenia 160°C i 14 g mieszaniny kwasów 2-etyloheksenowego i 2-

-etylo-4-metylopentenowego o zawartości kwasów 80%, otrzymanych w wyniku utlenienia mieszaniny 2-etyloheksenu i 2-etylo-4-metylopentenu, mieszaninę ogrzewa się analogicznie, jak w przykładzie I, w temperaturze 160°C w ciągu 5 godzin. Otrzymuje się 207 g destylatu, w którym zawarte jest 193 g fazy wodnej. Otrzymana pozostałość podestylacyjna w ilości 107 g zawiera 1,86% kobaltu w postaci 2-etyloheksenu kobaltu i 2-etylo-4-metylopentenu kobaltu.

Przykład IV. Do 200 g wodnego roztworu mrówczanu kobaltu, zawierającego 1% kobaltu, dodaje się 400 g wysokowrzącego produktu, otrzymanego podczas rektyfikacji katalizatu hydroformylowania propylenu i zawierającego 1,2% kobaltu w postaci naftenianu, o początkowej temperaturze wrzenia 160°C i 13 g 2-propylo-3-izobutyloвого o zawartości kwasu 99%. Mieszaninę ogrzewa się analogicznie jak w przykładzie I, w temperaturze 170°C w ciągu 4 godzin. Otrzymuje się 235 g destylatu, w którym zawarte jest 194 g fazy wodnej. Otrzymana pozostałość podestylacyjna w ilości 408 g zawiera 1,65% kobaltu w postaci 2-propylo-3-izobutyloakrylanu kobaltu i naftenianu kobaltu.

Przykład V. Do 200 g wodnego roztworu octanu i maślanu kobaltu, zawierającego 2,5% kobaltu dodaje się 200 g wysokowrzącego produktu, otrzymanego podczas rektyfikacji katalizatu hydroformylowania i uwolnionego od soli kobaltu, o początkowej temperaturze wrzenia 180°C i 28 g mieszaniny kwasów 2-etyloheksanowego i 2-etylo-4-metylopentanowego o zawartości kwasów 96%, ogrzewa się analogicznie jak w przykładzie I, w temperaturze 200°C w ciągu jednej godziny. Otrzymuje się 203 g destylatu, w którym zawarte jest 185 g fazy wodnej, a otrzymana pozostałość podestylacyjna w ilości 225 g zawiera 2,23% kobaltu w postaci 2-etyloheksenu kobaltu i 2-etylo-4-metylopentenu kobaltu.

Przykład VI. Do 200 g wodnego roztworu octanu kobaltu, zawierającego 2,5% kobaltu, dodaje się 134 g wysokowrzącego produktu, otrzymanego podczas rektyfikacji katalizatu i uwolnionego od soli kobaltu, o początkowej temperaturze wrzenia 180°C i zawierającego 20% kwasu 2-etyloheksanowego, ogrzewa się analogicznie, jak w przykładzie I, w temperaturze 180°C w ciągu trzech godzin. Otrzymuje się 195 g destylatu, w którym zawarte jest 190 g fazy wodnej. Otrzymana pozostałość podestylacyjna w ilości 139 g zawiera 3,56% kobaltu w postaci 2-etyloheksenu kobaltu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w olejach soli kobaltowych wyższych kwasów organicznych z wodnych roztworów kobaltowych soli niższych kwasów alifatycznych na drodze ich wzajemnego oddziaływania z wyższymi kwasami organicznymi w temperaturze 100–300°C w obecności rozpuszczalnika organicznego i z jednoczesnym odpędzeniem wody oraz tworzącego się niższego kwasu alifatycznego, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się wysokowrzący produkt o początkowej temperaturze wrzenia powyżej 160°C, otrzymany podczas destylacji katalizatu hydroformylowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wyższe kwasy organiczne stosuje się zarówno nasycone, jak i nienasycone kwasy karboksylowe o 8–18 atomach węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wyższe kwasy organiczne stosuje się kwasy naftenowe.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wyższe kwasy organiczne stosuje się wyższe kwasy organiczne wydzielone z wysokowrzącego produktu katalizatu hydroformylowania.