

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

91 153

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.12.73 (P. 167580)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP
C07c 45/02
C07c 27/00

Int. Cl.²
C07C 45/02
C07C 27/00

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”,
Leune (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób hydroformylowania olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydroformylowania olefin w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności karbonylków kobaltu, z następującym poddaniem reakcji karbonylków kobaltu z utworzeniem soli kobaltowych kwasów organicznych, destylacyjnym oddzieleniem produktów reakcji od roztworu soli kobaltu i zawróceniem roztworu soli kobaltu do procesu.

W reakcji olefin z tlenkiem węgla i wodorem z utworzeniem bogatszych w stosunku do użytych olefin o jeden atom węgla aldehydów i alkoholi w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem według tak zwanej reakcji hydroformylowania jako katalizatory stosuje się między innymi sole kobaltowe wyższych organicznych kwasów karboksylowych, np. kwasów naftenowych, kwasu oleinowego, kwasu laurynowego i kwasu 2-etyloheksanowego. Szczególnie prosty jest proces hydroformylowania, jeśli wysokowrzące pozostałości po destylacji stosuje się jako rozpuszczalniki dla katalizatora i roztwór katalizatora kobaltowego po rozpadzie karbonylków kobaltu odzyskuje się przez oddestylowanie utworzonych aldehydów i alkoholi.

Znany jest sposób hydroformylowania olefin pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze z użyciem rozpuszczonych w wysokowrzących pozostałościach po destylacji naftenianu, oleinianu lub maślanu kobaltu jako katalizatora. Rozkład karbonylków kobaltu w produkcie reakcji osiąga się albo przez obniżenie ciśnienia cząstkowego tlenu węgla albo przez obróbkę za pomocą powietrza. Przez oddestylowanie utworzonych aldehydów

2

i alkoholi odzyskuje się użyty roztwór katalizatora kobaltowego, który może być ponownie zastosowany w procesie.

Znany jest również sposób, w którym związki karbonylowe kobaltu w mieszaninie reakcyjnej przekształca się utleniająco w związki nietolne kobaltu trójwartościowego i następnie produkty reakcji poddaje się szybkiemu odparowaniu. Otrzymana pozostałość po destylacji zawiera rozpuszczone trójwartościowe sole kobaltu i może być doprowadzona ponownie do strefy reakcji jako roztwór katalizatora. Rozpuszczalne w oleju sole kobaltu trójwartościowego otrzymuje się przez wdmuchiwanie gazów zawierających tlen lub powietrze do zawierającego karbonylek kobaltu produktu reakcji w obecności 0,1–5,0% wody i przy optymalnym stężeniu jonów wodorowych 4–6.

Sposoby te mają tę wadę, że trzeba uzupełniać występujące w procesie straty katalizatora kobaltowego w postaci rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu. Do wytwarzania rozpuszczalnych w oleju organicznych soli kobaltu w celu uzupełnienia strat katalizatora kobaltowego podczas procesu hydroformylowania potrzebne jest jednak urządzenie specjalnego stopnia do syntezy tych soli kobaltowych. W wielkotechnicznych urządzeniach do hydroformylowania obecność takiego specjalnego stopnia powoduje znaczne skomplikowanie i zwiększenie kosztów całej technologii hydroformylowania. Dodatkowo występuje znaczna ilość silnie zanieczyszczonych ścieków i dalej straty katalizatora kobaltowego.

Zadaniem wynalazku jest takie ukształtowanie technologii procesu, aby uniknąć potrzebnego dotychczas do wyrównania strat katalizatora kobaltowego specjalnego

stopnia syntezy do wytwarzania rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu.

Zadanie to rozwiązano według wynalazku przez zastosowanie procesu hydroformylowania olefin w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności karbonylków kobaltu, z następującą reakcją karbonylków kobaltu z utworzeniem soli kobaltowych kwasów organicznych, destylacyjnym oddzieleniem produktów reakcji z roztworu soli kobaltu i zawróceniem roztworu soli kobaltu do procesu w ten sposób, że straty katalizatora kobaltowego uzupełnia się w taki sposób, że do środka tworzącego karbonylki wtryskuje się kobalt lub jego związki, np. wodorotlenek kobaltu, tlenek kobaltu, węglan kobaltu itd., i do środka tworzącego karbonylki albo do późniejszego stopnia przed odkobaltowaniem utleniającym, w szczególności do urządzenia do przeprowadzenia odkobaltowania, wtryskuje się wyższe kwasy organiczne.

Korzystne jest przy przeprowadzeniu procesu dodawanie związków kobaltu w stopniu tworzenia karbonylku kobaltu i wyższych kwasów karboksylowych w stopniu rozkładu karbonylu kobaltu. Istnieje jednak możliwość doprowadzania kwasów karboksylowych razem ze związkiem kobaltu w stopniu tworzenia karbonylku kobaltu.

Wytwarzanie karbonylków kobaltu przeprowadza się najkorzystniej w temperaturze około 170°C w stopniu poprzedzającym hydroformylowanie, aby można było przeprowadzić hydroformylowanie w celu uzyskania optymalnego składu produktu w odpowiednio niskiej temperaturze, to znaczy około 130°C. Jeśli tworzenie karbonylków i hydroformylowanie przeprowadza się w niskiej temperaturze w jednym stopniu, to szybkość tworzenia karbonylków maleje tak silnie, że można uzyskać tylko niewielką wydajność na jednostkę czasu i objętości dla reakcji hydroformylowania.

W przypadku prowadzenia procesu bez środków tworzących karbonylki można jednak wtryskiwać kobalt i jego związki lub także wyższe kwasy karboksylowe bezpośrednio do reakcji hydroformylowania.

Zaletą tego sposobu polega na tym, że przy hydroformylowaniu olefin nie jest wymagany specjalny stopień uzyskiwania rozpuszczalnych w oleju katalizatorów kobaltowych, które są potrzebne w procesie do pokrycia strat katalizatora kobaltowego. Wytwarzanie rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu w celu uzupełnienia strat katalizatora kobaltowego następuje według wynalazku w ramach procesu hydroformylowania olefin. Użyte związki kobaltu przeprowadza się w stopniu tworzenia karbonylków w karbonylki kobaltu, które katalizują proces hydroformylowania, i w stopniu rozkładu karbonylków kobaltu tworzy się z karbonylków kobaltu w obecności tlenu i wyższych kwasów karboksylowych rozpuszczalne w oleju sole kobaltu. Sposób według wynalazku eliminuje wymagający nakładów, pracujący w sposób nieciągły stopień wytwarzania soli kobaltu rozpuszczalnych w oleju. Proces hydroformylowania jest uproszczony i bardziej ekonomiczny.

Dalsze zalety procesu polegają na tym, że w sposobie według wynalazku zostają obniżone straty katalizatora kobaltowego i niemożliwe jest powstawanie ścieków.

Przykład I. 1000 g pozostałości fazy błotnej zawierającej kobalt (18 g kobaltu w postaci naftenianu kobaltu), otrzymanej po utleniającym odkobaltowaniu i destylacyjnym oddzieleniu produktów reakcji, 2,5 g tlenku kobaltu dwuwartościowego i 20 g kwasu naftenowego wtryskuje się do środka tworzącego karbonylki. Reakcję tworzenia

karbonylków kobaltu przeprowadza się w temperaturze 175°C i pod ciśnieniem 250 at.

W obecności otrzymanego w ten sposób roztworu katalizatora kobaltowego, do którego dodano 2 kg toluenu, poddaje się hydroformylowaniu 10 kg propylenu w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 250 at.

Otrzymaną mieszaninę reakcyjną traktuje się w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem 4 at powietrzem, i w ten sposób zawarte w mieszaninie reakcyjnej karbonylki kobaltu przeprowadza się w sole kobaltu rozpuszczalne w oleju. Przez destylacyjną obróbkę tego wolnego od karbonylków kobaltu produktu reakcji otrzymuje się 14,7 kg aldehydów masłowych, 0,4 kg butanoli i roztwór katalizatora kobaltowego zwracany do procesu.

Straty kobaltu wynoszą 0,038 g na kg aldehydów masłowych i butanoli.

Przykład II. 1000 g pozostałości fazy błotnej zawierającej kobalt (18 g kobaltu w postaci oleinianu kobaltu), otrzymanej po utleniającym odkobaltowaniu i destylacyjnym oddzieleniu produktów reakcji, i 4 g węglanu kobaltu wtryskuje się do środka tworzącego karbonylki. Reakcję tworzenia karbonylków kobaltu przeprowadza się w temperaturze 175°C i pod ciśnieniem gazu syntezowego 250 at.

W obecności otrzymanego w ten sposób roztworu katalizatora poddaje się hydroformylowaniu 10 kg propylenu w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 250 at. Otrzymaną mieszaninę zadaje się 21 g kwasu oleinowego i traktuje powietrzem w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem 4 at. Zawarte w mieszaninie reakcyjnej karbonylki kobaltu przeprowadza się w ten sposób w sole kobaltu rozpuszczalne w oleju. Przez destylacyjną obróbkę tego wolnego od karbonylków kobaltu produktu reakcji otrzymuje się 14,9 kg aldehydów masłowych, 0,3 kg butanoli i roztwór katalizatora zwracany do procesu. Straty kobaltu wynoszą 0,040 g na kg aldehydów masłowych i butanoli.

Przykład III. 1500 g pozostałości fazy błotnej zawierającej kobalt (15 g kobaltu w postaci 2-etyloheksenianu kobaltu), otrzymanej po utleniającym odkobaltowaniu i destylacyjnym oddzieleniu produktów reakcji, 1 g sproszkowanego kobaltu i 6 g kwasu 2-etyloheksenowego wtryskuje się do środka tworzącego karbonylki. Reakcję tworzenia karbonylków kobaltu przeprowadza się w temperaturze 175°C i pod ciśnieniem gazu syntezowego 250 at.

W obecności otrzymanego w ten sposób roztworu katalizatora kobaltowego poddaje się hydroformylowaniu 10 kg butylenu w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 250 at. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną traktuje się powietrzem w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem 4 at. Zawarte w mieszaninie reakcyjnej karbonylki kobaltu przeprowadza się w ten sposób w sole kobaltu rozpuszczalne w oleju.

Przez obróbkę destylacyjną tego wolnego od karbonylków kobaltu produktu reakcji otrzymuje się 12,4 kg aldehydów walerianowych i alkoholi amyloowych oraz roztwór katalizatora zwracany do procesu.

Straty kobaltu wynoszą 0,036 g na kg aldehydów walerianowych i alkoholi amyloowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób hydroformylowania olefin w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności karbonylków kobaltu, z następującą reakcją karbonylków kobaltu z utworzeniem soli kobaltu kwasów organicznych,

5

destylacyjnym oddzieleniem produktów reakcji od roztworu soli kobaltu i zawróceniem roztworu soli kobaltu do procesu, **znamienny tym**, że straty katalizatora uzupełnia się w ten sposób, że do środka tworzącego karbonylki wtryskuje się kobalt lub jego związki, np. wodorotlenek

6

kobaltu, tlenek kobaltu, węglan kobaltu, i do środka tworzącego karbonylki albo do późniejszego stopnia przed odkobaltowaniem utleniającym, w szczególności do urządzenia do odkobaltowania, wtryskuje się wyższe kwasy organiczne.