



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 165

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 10 80
(21) PV 7300 - 80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 27/26

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 02 84

(75)

Autor vynálezu MACEK VLADIMÍR ing., KUBIČKA RUDOLF ing., CSc., PAŘÍZEK MIROSLAV
JASANSKÝ ZDENĚK LITVĚNOV

(54) Způsob znovuzískání organické kyseliny

Vynález se týká oxonace propylenu na C_4 -aldehydy za přítomnosti syntézního plynu, obsahujícího kysličník uhelnatý a vodík, a katalyzátoru, jímž jsou karbonyly kobaltu připravené v oxonačním zařízení z olejorozpustných kobaltnatých solí. Organická kyselina použitá k přípravě katalyzátoru se znovu získává z těžkých podílů oxonace, které se vedle zpracování sodným louhem vypírají zředěnou anorganickou kyselinou, případně se ředí rozpouštědlem.

Vynález se týká oxonace propylenu na C_4 -aldehydy při tlaku kolem 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a vodík, katalyzované karbonyly kobaltu připravenými v oxonačním zařízení z olejorozpustných kobalnatých solí. Provozně jsou osvojeny a zavedeny různé modifikace oxonace propylenu. Liší se od sebe zejména tím, jakým způsobem se z produktu oxonace oddělují obsažené sloučeniny kobaltu a v jaké formě se kobaltový oxonační katalyzátor vrací zpět do oxonace.

Při oxonaci propylenu, při které se dávkuje oxonační katalyzátor ve formě olejorozpustné kobalnaté soli, se získaný produkt oxonace zbavuje obsažených sloučenin kobaltu např. praním zředěnými anorganickými kyselinami, jako kyselinou dusičnou nebo sírovou.

Organická kyselina, používaná k přípravě olejorozpustné kobalnaté soli, se pak obvykle izoluje až z tzv. těžkých podílů oxonace, které se získávají jako destilační zbytek z produktu oxonace po oddestilování C_4 alkoholů, C_4 aldehydů a používaného rozpouštědla, např. toluenu. K přípravě olejorozpustné kobalnaté soli lze použít různých organických kyselin, např. kyselinu 2-ethylhexanovou, kyselinu dodekanovou, směs rozvětvených C_{10} kyselin a další.

Použitá organická kyselina se zakoncentruje v destilačním zbytku v tzv. těžkých podílech oxonace a izoluje se z nich pomocí sodného louhu. Při tom se obsažená organická kyselina převede na sodnou sůl, která se rozpustí ve vodné vrstvě a jako taková se oddělí.

Isolaci obsažené organické kyseliny může předcházet zahřívání těžkého podílu se sodným louhem, prováděné za tím účelem, aby se obsažené estery použité kyseliny zmydlnily a aby výtěžek izolované kyseliny byl co nejvyšší. Zmydlnění esterů je zejména důležité provádět, jestliže se použije k přípravě olejorozpustné kobalnaté soli kyselina dodekanová, která se za podmínek oxonace dobře esterifikuje. Méně významné je provádět zmydlnění, jestliže se používá kyselina 2-ethylhexanová nebo rozvětvené kyseliny C_{10} ; tyto kyseliny se za podmínek oxonace esterifikují jen velmi málo.

Při izolaci organické kyseliny z těžkých podílů oxonace je žádoucí, aby se obsažená kyselina vyisolovala v co nejvyšším výtěžku a tedy, aby ztráty použité kyseliny byly nízké.

Při izolaci kyseliny 2-ethylhexanové z těžkých podílů oxonace se obvykle daří snížit obsah kyseliny 2-ethylhexanové z 35 až 45 g/l na hodnotu 20 až 25 g/l. Další snížení obsažené kyseliny 2-ethylhexanové se nedaří ani při opakovaném louhování. Nevyisolované množství kyseliny 2-ethylhexanové lze považovat za ztrátu, která se započítává do celkových provozních nákladů.

Nyní bylo zjištěno, že lze stupeň znovuzískání používané kyseliny z těžkých podílů oxonace zvýšit. Způsob znovuzískání organické kyseliny používané k přípravě olejorozpustné kobalnaté soli v procesu oxonace propylenu, katalyzované karbonyly kobaltu připravenými v oxonačním procesu z olejorozpustných kobalnatých solí, vypíráním těžkých podílů oxonace sodným louhem spočívá podle vynálezu v tom, že těžké podíly oxonace se vedle zpracování sodným louhem vypírají zředěnou anorganickou nebo organickou kyselinou, s výhodou zředěnou kyselinou dusičnou, případně se ředí rozpouštědlem, např. toluenem. Dobré výsledky byly získány při použití kyseliny dusičné, kyseliny sírové, kyseliny mravenčí a kyseliny octové. Použít lze ale i dalších kyselin a to jak čerstvých, tak i použitých. Působení anorganické nebo organické kyseliny na těžké podíly oxonace se projevuje tak, že se obsažená kyselina, např. kyselina 2-ethylhexanová, převede na extrahovatelnou formu. Obsažená kyselina 2-ethylhexanová je pravděpodobně vázaná v těžkých podílech

213 165

na obsažené anorganické podíly, organické dusíkaté sloučeniny (například triisobutylamin a další aminy) a lze předpokládat, že část je vázána ve formě komplexů. Další část je ve formě esterů. Ředění těžkých podílů rozpouštědlem zvyšuje stupeň vypírání obsažené kyseliny 2-ethylhexanové.

Příznivý vliv nově začleněného prání těžkých podílů z oxonace je zřejmý z následujícího příkladu:

Příklad

Těžké podíly z oxonace propylenu byly v michané nádobě extrahovány 10 % sodným louhem při 85 °C. Při této operaci poklesl obsah kyseliny 2-ethylhexanové z 42 g/l na 22,15 g/l.

Oddělené proprané těžké podíly měly tuto analytickou charakteristiku:

hustota při 20 °C	0,855
obsah kyseliny 2-ethylhexanové	22,15 g/l
obsah organického dusíku	0,46 % hmot.
obsah vody	0,5 % hmot.
obsah popela	0,32 % hmot
obsah kobaltu	55 mg/l
obsah alkality jako NaOH	0,61 g/l

Tyto těžké kyseliny byly protřepány s 8 % kyselinou dusičnou, na 500 ml těžkých podílů bylo přidáno 200 ml 8 % kyseliny dusičné. Tato směs byla protřepávána v děliči při 25 a 80 °C. Po oddělení vodné fáze byly takto upravené těžké podíly za promíchávání 10 % sodným louhem při 70 až 80 °C; k 500 ml těžkých podílů bylo přidáno 400 ml 10 % sodného louhu. Při provozní realizaci se těžké podíly mohou propírat cca 20 % sodným louhem; před oddělením vzniklé sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové se přidá tolik vody, aby výsledná koncentrace použitého sodného louhu byly cca 10 %. Ředění vodou se provádí zejména proto, že se snižuje viskozita reakční směsi a tím se usnadňuje dělení organické a vodné fáze.

Z provedených analytických rozborů vyplynulo, že se dařilo obsah kyseliny 2-ethylhexanové snížit. Pro srovnání jsou uvedeny i výsledky pokusu, při kterém byly těžké podíly extrahovány 10 % sodným louhem, ale tyto podíly nebyly předem proprány 8 % kyselinou dusičnou. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka 1

Snížení obsahu kyseliny 2-ethylhexanové z těžkých podílů oxonace.

Číslo pokusu	Teplota prání 8 % kysel. dusičnou	Množství 8 % kys.dusičné na 100 obj. dílu těžkých podílů	Obsah kyseliny 2-ethylhexanové v těžkých podílech	% odstranění kys. 2-ethyl- hexanové
	°C	obj. díly	g/l	
1.	25	40	1,84	91,6
2.	25	40	8,1	63,8
3.	80	40	7,2	64,49
4.	80	20	12,6	43,1
5.	žádné prání	žádné prání	22	cca 1

U pokusu 1 byly těžké podíly zředěny toluenem v množství cca 1:1 objemově. Z výsledku je zřejmé, že ředění těžkých podílů rozpouštědlem zvyšuje stupeň vyprání obsažené kyseliny 2-ethylhexanové.

Z provedených pokusů vyplynulo, že začlenění praní těžkých podílů vodným roztokem kyseliny dusičné umožňuje snížit obsah kyseliny 2-ethylhexanové ve vyvařovaných těžkých podílech a tím zvýšit množství recyklované kyseliny 2-ethylhexanové a tak snížit její ztráty. Přitom se příznivě projevuje ředění těžkých podílů rozpouštědlem například toluenem.

Tento nový poznatek lze uplatnit ve výrobnách oxonace propylenu podle místních podmínek v různých obměnách. Tak např. lze izolaci kyseliny 2-ethylhexanové z těžkých podílů provádět ve dvou stupních. V prvním stupni se sníží obsah kyseliny 2-ethylhexanové vypíráním sodným louhem z hodnoty 35 až 45 g/l na cca 20 g/l. V druhém stupni se těžké podíly nejprve vyperou zředěnou kyselinou dusičnou a pak se získají další podíly obsažené kyseliny 2-ethylhexanové opětným praním pomocí zředěného sodného louhu. Vodné roztoky sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové se z obou stupňů spojí a využijí se k přípravě olejorozpustné kobalnaté soli. Nebo lze postupovat tak, že těžké podíly z destilace oxo produktu se nejprve properou zředěnou kyselinou dusičnou a pak se izoluje obsažená kyselina 2-ethylhexanová pomocí sodného louhu.

Podle potřeby lze tyto obě operace ještě jednou opakovat.

Praní těžkých podílů zředěnou kyselinou dusičnou a sodným louhem lze provádět v širokém rozmezí teplot 20 až 95 °C; obvykle se pracuje v rozmezí 60 až 90 °C; obvykle se pracuje v rozmezí 60 až 90 °C.

Roztok zředěné kyseliny dusičné lze použít jednorázově anebo s výhodou jej recirkulovat. Při recirkulaci je výhodné část cirkulujícího roztoku vypouštět a nahrazovat jej čerstvým roztokem zředěné kyseliny dusičné. Jak se ukázalo, stačí na 1 m³ těžkých podílů přidávat asi 5 kg kyseliny dusičné, počítáno jako 100 %.

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L Ě Z U

Způsob znovuzískávání organické kyseliny používané k přípravě olejorozpustné kobalnaté soli v procesu oxonace propylenu, katalyzované karbonyly kobaltu, připravenými v oxonačním procesu z olejorozpustných kobalnatých solí, vypíráním těžkých podílů oxonace sodným louhem vyznačený tím, že těžké podíly oxonace se vsdle zpracování sodným louhem vypírají zředěnou anorganickou nebo organickou kyselinou, s výhodou zředěnou kyselinou dusičnou, případně se ředí rozpouštědlem, např. toluenem.