



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239682

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 01 12 83
(21) PV 8965-83

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 23/74
C 07 C 47/00

(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 13 03 87

(75)
Autor vynálezu

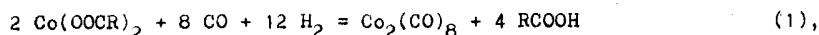
KOLENA JIŘÍ ing.; MACEK VLADIMÍR ing.; LITVÍNOV; KOPECKÝ IVAN ing.,
PRAHA; PAŘÍZEK MIROSLAV, LITVÍNOV

(54) Způsob aktivace katalyzátoru pro hydroformylaci alkenů

Vynález se týká způsobu aktivace hydroformylačního kobaltnatého katalyzátoru, při němž se předloží do reaktoru 1,0 až 25 % hmot., v přepočtu na konečné množství katalyzátoru, předem připraveného organického roztoku obsahujícího 0,2 až 40 g/l kobaltu vázaného ve formě dikobaltoktakarboxylu, tento roztok se při teplotě 80 až 200 °C a celkovém tlaku 18 až 35 MPa předaktivuje po dobu 5 až 25 minut, načež se přidá specifikované množství katalyzátoru neobsahujícího karboxyly nebo se zahájí jeho nepřetržitý nástřik.

Vynález se týká způsobu aktivace katalyzátorů, používaných pro hydroformylace alkenů. Tímto katalyzátorem je míněn roztok kobaltnaté soli nebo směsi kobaltnatých solí mastných kyselin se šesti až dvacetidvěma uhlíkovými atomy v řetězci v organických rozpouštědlech, jimiž mohou být kapalné alifatické nebo aromatické uhlovodíky, těžké podíly z hydroformylace, alkoholy, nebo směsi těchto rozpouštědel.

Je známo, že působením směsi CO a H₂ (syntézního plynu) za vysokých tlaků a zvýšených teplot přecházejí kobaltnaté soli na karbonyly kobaltu. V prvním stupni vzniká dikobaltoktakarbonyl Co₂(CO)₈ podle rovnice



kde (OOCR) značí anion organické kyseliny. Dikobaltoktakarbonyl je pak následně hydrogenován na hydrotetrakarbonyl kobaltu podle rovnice



Aktivací výše definovaného typu hydroformylačního katalyzátoru se rozumí přeměna kobaltnaté soli mastné kyseliny na karbonyly kobaltu, které jsou vlastní aktivní složkou pro katalýzu hydroformylace.

Pro první stupeň aktivace, tj. reakci podle rovnice (1), je charakteristická určitá indukční perioda, tj. doba, po kterou reakce neprobíhá měřitelnou rychlostí. V minulosti bylo navrženo použití některých látek k odstranění indukční periody při aktivaci. Jednalo se zejména o přídavky některých kovů, např. hořčíku Mg, železa Fe, hliníku Al, případně platiny Pt.

Nevýhodou těchto řešení je poměrně obtížná technická realizovatelnost a někdy i ekonomická nevýhodnost. V některých průmyslových postupech se k urychlení tvorby karbonylů před zahájením hydroformylace přidává určitý podíl surového hydroformylačního produktu z předchozí výroby, obsahujícího zbytkové koncentrace karbonylů kobaltu, především dikobaltoktakarbonylu. Tímto postupem se indukční perioda zkrátí jen částečně, navíc může při aktivaci docházet k nežádoucím vedlejším reakcím aldehydů obsažených v produktech hydroformylace.

Uvedené nedostatky odstraňuje postup podle tohoto vynálezu. Způsob aktivace hydroformylačního katalyzátoru, který tvoří organický roztok kobaltnaté soli, případně směsi kobaltnatých solí jednosytných i vícesytných mastných kyselin se šesti až dvacetidvěma uhlíkovými atomy v řetězci, v rozpouštědle, jako jsou alifatické a aromatické uhlovodíky nebo/a zbytek po oddestilování níževroucích frakcí ze surového produktu hydroformylace, případně alkoholy přičemž koncentrace kobaltu v roztoku dosahuje hodnot 0,5 až 50,0 g/l, výhodně 1,5 až 5,0 g/l, syntézním plynem obsahujícím oxid uhelnatý CO a vodík H₂ v poměru 1 : 0,6 až 1 : 5, při teplotě 80 až 200 °C, výhodně 120 až 150 °C, a celkovém tlaku 18 až 35 MPa, výhodně 22 až 28 MPa spočívá podle vynálezu v tom, že aktivace probíhá ve dvou stupních.

Prvním stupněm je aktivace organického roztoku obsahujícího 0,2 až 40,0 g/l, výhodně 0,5 až 2,0 g/l kobaltu vázaného ve formě dikobaltoktakarbonylu působením syntézního plynu (předaktivace). Jako roztok obsahující dikobaltoktakarbonyl lze pro předaktivaci výhodně použít hydroformylační katalyzátor, který byl již aktivován v předchozí výrobě a uskladněn za podmínek, při nichž nedochází k významnému rozkladu dikobaltoktakarbonylu. Ve druhém stupni aktivace se k roztoku předaktivovanému v prvním kroku přidá pět až dvacetinásobný přebytek čerstvého hydroformylačního katalyzátoru, obsahujícího kobalt pouze ve formě soli, nebo se k takto předaktivovanému roztoku nepřetržitě přidává katalyzátor pouze ve formě soli, a na vzniklou směs se působí syntézním plynem za podmínek stejných jako v prvním stupni.

Bylo zjištěno, že tímto postupem lze aktivaci katalyzátoru, tj. přeměnu kobaltnaté soli na karbonyly kobaltu, výrazně urychlit. Rovněž bylo zjištěno, že přímý přídavek malého množství roztoku dikobaltoktakarbonylu v rozsahu koncentrací podle tohoto vynálezu, bez toho, že by tento přídavek byl podroben předaktivaci výše uvedeným způsobem, nepřináší žádoucí výrazné zkrácení indukční periody aktivace.

Postup podle tohoto vynálezu lze aplikovat zejména při zahajování výroby aldehydů hydroformylací. Lze jej využít při kontinuálním i diskontinuálním provedení aktivace a hydroformylace. Při kontinuálním provedení aktivace je vhodným zařízením k aplikaci postupu podle tohoto vynálezu průtočný míchaný reaktor, např. probublávaný, který lze opatřit ještě mechanickým míchadlem. Předaktivace malého množství katalyzátoru obsahujícího dikobaltoktakarbonyl se v tomto případě provede diskontinuálním způsobem po dobu 5 až 25 minut, načež se začne kontinuálním způsobem dávkovat čerstvý katalyzátor. Tímto způsobem lze dále vyrábět aktivní katalyzátor přímo vhodný pro hydroformylaci alkenů.

Předností postupu podle tohoto vynálezu je výrazné zkrácení, případně odstranění indukční periody aktivace hydroformylačního katalyzátoru, což se výhodně projeví zejména při najíždění hydroformylace tím, že lze zahájit nástřik alkenů a tedy i výrobu aldehydů za kratší dobu od počátku aktivace. Výsledkem toho je zvýšení výroby aldehydů, jakž i dosažení energetických úspor při aktivaci.

Pro bližší objasnění postupu podle tohoto vynálezu slouží následující příklady.

P ř í k l a d 1

100 ml hydroformylačního katalyzátoru obsahujícího 14,5 g/l kyseliny 2-ethylhexanové (sumární koncentrace vázané i volné formy), 0,81 g/l Co ve formě dikobaltoktakarbonylu a 1,0 g/l Co^{2+} v toluenu bylo podrobeno působení přibližně ekvimolární směsi CO a H_2 (syntézní plyn) při 133 °C a celkovém tlaku 23,0 MPa po dobu 10 minut v míchaném autoklávu z nerezové oceli.

Po této době byl katalyzátor vypuštěn z autoklávu za současného uvolnění jeho tlaku na atmosférický do jímadla podchlazeného na -30 °C. 10 ml takto předem zpracovaného katalyzátoru bylo ihned smícháno s 90 ml čerstvého hydroformylačního katalyzátoru, obsahujícího 2 g/l Co ve formě kationtu soli kyseliny 2-ethylhexanové, rozpuštěné v toluenu.

Takto připravený roztok byl ihned vrácen do autoklávu. Pomocí syntézního plynu byl tlak v autoklávu zvýšen na 23,0 MPa. Teplota se během 4 minut ustálila na 133 °C. Po 10 minutách byl produkt aktivace vypuštěn do jímadla podchlazeného na -30 °C. Produkt obsahoval 1,39 g/l Co, vázaného ve formě karbonylů (stanoveno volumetricky podle Švajgla).

P ř í k l a d 2

10 ml hydroformylačního katalyzátoru - toluenového roztoku, obsahujícího 14,5 g/l kyseliny 2-ethylhexanové, 1,21 g/l Co ve formě dikobaltoktakarbonylu a 0,6 g/l Co ve formě kationtu bylo po dobu 10 minut vystaveno působení syntézního plynu ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ objemově) za tlaku 24,0 MPa a teploty 130 °C v promíchávaném autoklávu z nerezové oceli.

Pak bylo po dobu 5 minut postupně přidáváno celkem 120 ml čerstvého katalyzátoru obsahujícího 2 g Co^{2+} /l; 15,0 g/l kyseliny 2-ethylhexanové v rozpouštědle toluenu. Ihned po přidání posledního podílu čerstvého katalyzátoru byl odebrán vzorek reakční směsi. Volumetrickou metodou stanovení v něm byl zjištěn obsah 1,41 g/l Co vázaného ve formě karbonylů.

Příklad 3

Do míchaného autoklávu z nerezové oceli objemu 210 ml bylo vloženo 100 ml čerstvě připraveného hydroformylačního katalyzátoru-roztoku kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové v toluenu. Katalyzátor obsahoval 2 g/l Co^{2+} a 15,0 g/l kyseliny 2-ethylhexanové. Teplota v autoklávu byla zvýšena na 133 °C, plynový prostor v autoklávu byl naplněn syntézním plynem stejného složení jako v předchozích příkladech, tlak syntézního plynu byl zvýšen na 23,0 MPa.

Zapnutím míchadla byla zahájena aktivace. Ve stanovených časech byly odebírány vzorky a volumetrickou metodou v nich byla stanovována koncentrace karbonylů kobaltu. Zjištěné hodnoty udává tabulka.

Tabulka

Závislost koncentrace kobaltu vázaného v karbonylech na čase při pokusu podle příkladu 3.

Čas _{min}	60	75	85	90	100
Konc. Co_{akt}	0,06	0,04	0,04	1,39	1,28
g/l					

Indukční perioda aktivace byla přibližně 90 minut

Co_{akt} - kobalt ve formě karbonylů

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob aktivace katalyzátoru pro hydroformylaci alkenů, který tvoří organický roztok kobaltnaté soli, případně směsi kobaltnatých solí jednosytných i vícesytných mastných kyselin se šesti až dvacetidvěma uhlíkovými atomy v řetězci, v rozpouštědle jako jsou alifatické a aromatické uhlovodíky a/nebo zbytek po oddestilování níževroucích frakcí ze surového produktu hydroformylace, případně alkoholy, přičemž koncentrace kobaltu v roztoku dosahuje hodnot 0,5 až 50,0 g/l, výhodně 1,5 až 5,0 g/l, působením syntézního plynu obsahujícího oxid uhlíkatý CO a vodík H_2 v poměru 1 : 0,6 až 1 : 5, při teplotě 80 až 200 °C, výhodně 120 až 150 °C, a celkovém tlaku 18 až 35 MPa, výhodně 22 až 28 MPa, vyznačený tím, že aktivace probíhá ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se působí syntézním plynem na roztok obsahující 0,2 až 40,0 g/l, výhodně 0,5 až 2,0 g/l kobaltu vázaného ve formě dikobaltoktákarbonylu po dobu 5 až 25 minut, výhodně 8 až 15 minut, načež se k takto předaktivovanému roztoku přidá ve druhém stupni šesti až dvacetinásobný přebytek čerstvého katalyzátoru obsahujícího kobalt pouze ve formě soli, nebo se k takto předaktivovanému roztoku nepřetržitě přivádí katalyzátor obsahující kobalt pouze ve formě soli, a na vzniklou směs se působí syntézním plynem za stejného tlaku a teploty jako v prvním stupni.