



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 10 77
(21) (PV 6693-77)

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 29 10 82

202695

(11) (B₁)

(51) Int. Cl.
C 07 C 45/50

(75)

Autor vynálezu

KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., MACEK VLADIMÍR ing.
a PAŘÍZEK MIROSLAV, LITVÍNOV

(54)

Způsob oxonace propylenu

Vynález se týká oxonace propylenu na C₄ aldehydy při tlaku kolem 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího kyslíčník uhelnatý a vodík, katalyzované karbonyly kobaltu.

Pro jednotlivé způsoby oxonace propylenu je charakteristické, jakým způsobem se z produktu oxonace odstraňují obsažené sloučeniny kobaltu. Provozně se používá řady způsobů, např. tlakové extrakce aktivního karbonylu kobaltu HCo(CO)₄, termického rozkladu karbonylů na kovový kobalt a oddělení kobaltu z produktu oxonace působením vody, vodní páry a vodných roztoků anorganických a organických kyselin, a to případně ještě za přítomnosti oxidačních činidel. Všechny tyto způsoby oddělení kobaltu mají své výhody a nevýhody. Blíže jsou jednotlivé postupy oddělení kobaltu popsány např. v publikaci Boy Cornils, Ingrid Förster: Chemiker Ztg. 97, No 7, 374 (1973).

Při izolaci kobaltu z produktu oxonace pomocí vodných roztoků anorganických kyselin se používá provozně také vodný roztok kyseliny dusičné. Oddělený, předčištěný roztok dusičnanu kobaltnatého se využívá k přípravě olejorozpustné soli kyseliny dodekanové, případně jiné karbo-
nové kyseliny, a v této formě se vrací zpět do oxonace propylenu.

Nyní bylo zjištěno, že způsob oxonace lze zlepšit postupem podle vynálezu. Způsob oxonace propylenu na C₄ aldehydy při tlaku kolem

30 MPa, která je katalyzována karbonyly kobaltu, vznikajícími v oxonačním procesu z olejorozpustné soli kobaltu a kyseliny 2-ethylhexanové spočívá podle vynálezu v tom, že do oxonační reakce se uvádí roztok soli kobaltu a kyseliny 2-ethylhexanové o obsahu kobaltu 2 až 100 g kobaltu v litru, přičemž olejorozpustná sůl kobaltu a kyseliny 2-ethylhexanové se připraví zmýdelněním těžkých podílů oxonace hydroxidem sodným v molárním poměru ke kyselině 2-ethylhexanové 1,2 až 2 : 1, sodná sůl kyseliny 2-ethylhexanové se oddělí v jednom stupni a převede na olejorozpustnou kobaltnatou sůl o sobě známým způsobem působením roztoku dusičnanu kobaltnatého.

Kyselinu 2-ethylhexanovou lze připravit z produktů oxonace propylenu, resp. z aldolizací připraveného 2-ethylhexenalu nebo 2-ethylhexanolu. Při použití kyseliny 2-ethylhexanové tedy odpadá závislost na dodávkách karbonových kyselin z jiných zdrojů.

Kyselina 2-ethylhexanová je velmi vhodná pro provozní manipulaci, protože její bod tuhnutí je kolem -59 °C a je tady za obvyklých klimatických podmínek čerpatelná bez ohřevu. Naproti tomu dosud používaná kyselina dodekanová má bod tuhnutí 40 až 44 °C a musí se čerpat předehřátá; přesto nelze zabránit tomu, aby se v provozním zařízení při běžném provozu

vylučovaly tuhé podíly kyseliny dodekanové, které je nutno z výrobního zařízení odstraňovat.

Při použití kyseliny 2-ethylhexanové se snížila spotřeba sodného louhu. Při izolaci kyseliny dodekanové z těžkých podílů oxonace, ve kterých je část kyseliny volná a část ve formě butylesterů, se zmýdlením esterů provádí při molárním poměru hydroxydu sodného ke kyselině dodekanové, která je rovna 6 až 8 : 1 a při obdobné izolaci kyseliny 2-ethylhexanové se dosáhne stejného efektu již při molárním poměru 1,2 až 2 : 1. Také vlastní oddělení sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové od těžkých podílů oxonace je snazší než oddělení sodné soli kyseliny dodekanové.

Oddělení vodného roztoku sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové se provede v jednom stupni, např. při 80 °C. Naproti tomu oddělení sodné soli kyseliny dodekanové se provádí ve třech stupních. V prvním stupni se reakční směs po zmýdlení nejprve ochladí na 20 až 25 °C a oddělí se vrstva sodného louhu; následuje opět ohřátí na např. 80 °C a po zředění kondzátem se odděluje vodný roztok sodné soli kyseliny dodekanové. Při převádění sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové na olejorozpustnou kobaltnatou sůl, která se provádí při teplotách od cca 50 °C až po bod varu směsi působením roztoku dusičnanu kobaltnatého, lze snadno připravit kobaltnatou sůl s menším např. jen s asi 5% přebytkem kyseliny 2-ethylhexanové a bez vzniku těžko rozpustných solí kobaltu. Kobaltnatá sůl kyseliny 2-ethylhexanové se dobře rozpouští v lakovém benzínu, toluenu, v C₄ alkoholech, těžkých podílech oxonace, v produktu oxonace a podle potřeby lze připravovat roztoky, které obsahují až 10 % hm. kobaltu v roztoku. Při přípravě kobaltnaté soli kyseliny dodekanové bylo dosud obvyklé provozně připravovat roztoky, které obsahovaly 6 až 12 g Co v litru a dále se ředily na koncentraci kolem 2 g Co na litr.

Použití kyseliny 2-ethylhexanové umožňuje připravovat koncentrovanější roztoky kobaltové soli než při použití kyseliny dodekanové. Pro provádění oxonace je tato výhoda důležitá a to zejména tehdy, je-li žádoucí na stávajícím výrobním zařízení vyšší produkce C₄ aldehydů. Při dosud zavedeném dávkování ve formě kobaltnaté soli kyseliny dodekanové se obvykle pracovalo

s roztokem katalyzátoru o koncentraci kolem 2 g Co na litr. Při přípravě roztoku katalyzátoru, ve kterém je kobalt ve formě soli kyseliny 2-ethylhexanové, je možné provádět oxonaci i s koncentrovanějšími roztoky kobaltu, obsahujícími 2 až 100 g Co na litr.

Příklad

Z reakčního produktu oxonace propylenu, zbaveného obsažených sloučenin kobaltu pomocí zředěné kyseliny dusičné se oddestilují C₄ aldehydy a C₄ alkoholy a současně i jako ředidlo používaný toluen.

Zbylé těžké podíly obsahují organickou kyselinu používanou k přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli.

Dosud byla používána kyselina dodekanová a nově se doporučuje používat na stávajícím zařízení kyselinu 2-ethylhexanovou.

V příkladu je porovnán postup přípravy olejorozpustné kobaltnaté soli s kyselinou dodekanovou a 2-ethylhexanovou v následujícím schématu. Organická kyselina je obsažena v těžkých podílech z části jako taková a z části ve formě esterů, zejména butylesterů. Aby se obsažená kyselina získala, je nutné obsažené estery zmýdlnit; zavedeno je zmýdlnění při cca 80–90 °C působením cca 20% sodného louhu. Při zmýdlnění esterů kyseliny 2-ethylhexanové je možné pracovat s nižším molárním poměrem hydroxydu sodného a organické kyseliny než při zmýdlnění esterů kyseliny dodekanové a zjednodušit pracovní postup.

Z uvedeného uspořádání je zřejmé, že použití kyseliny 2-ethylhexanové umožňuje zjednodušit přípravu olejorozpustné kobaltnaté soli na rozdíl od zavedeného postupu s kyselinou dodekanovou. Při realizaci nového postupu olejorozpustné kobaltnaté soli je možné uvolnění zařízení (chladiče, děličku, předehříváč včetně příslušenství) vyčlenit anebo nechat jimi reakční směs protékat bez funkčního zapojení jednotlivých aparátů.

Obsah kobaltu v roztoku vstupujícím do oxonačního reaktoru lze upravovat podle potřeby a udržovat při práci s kyselinou 2-ethylhexanovou v rozmezí kolem 2 až 100 g Co v litru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

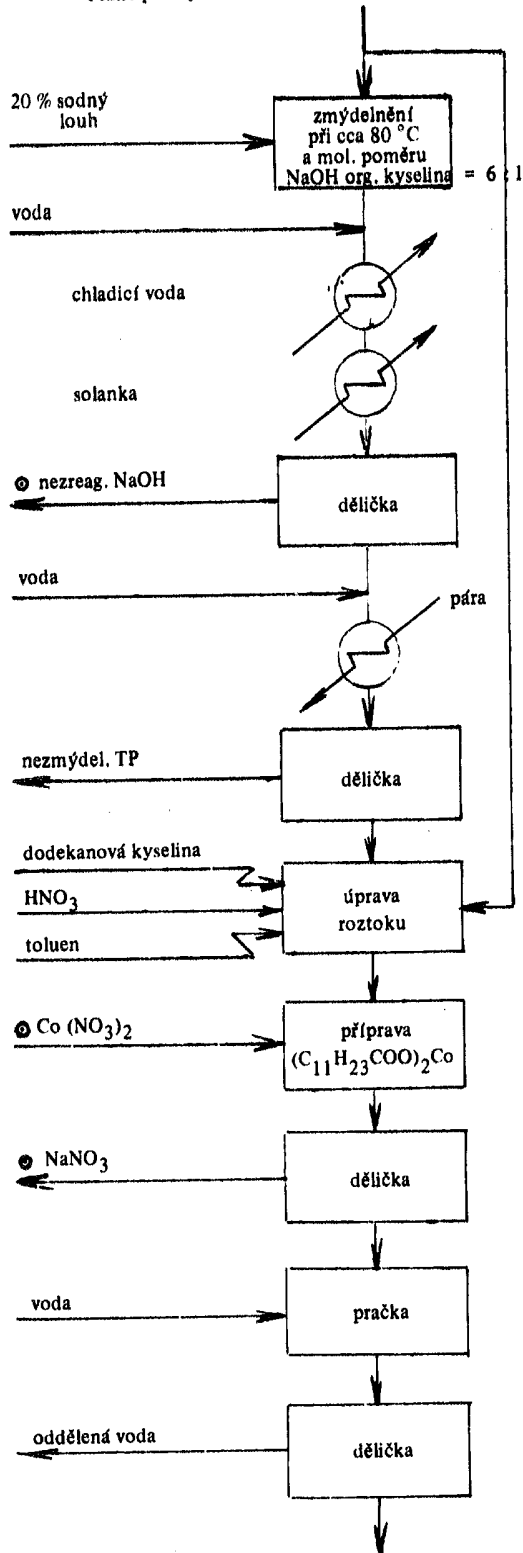
Způsob oxonace propylenu na C₄ aldehydy při tlaku kolem 30 MPa, která je katalyzována karbonyly kobaltu, vznikajícími v oxonačním procesu z olejorozpustné soli kobaltu a kyseliny 2-ethylhexanové, vyznačený tím, že do oxonačního procesu se uvádí roztok olejorozpustné soli kobaltu a kyseliny 2-ethylhexanové a obsahu

kobaltu 2 až 100 g Co v litru, připravený zmýdlením těžkých podílů oxonace hydroxidem sodným v molárním poměru ke kyselině 2-ethylhexanové 1,2 až 2 : 1, oddělením sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové v jednom stupni a jejím převedením na olejorozpustnou sůl působením roztoku dusičnanu kobaltnatého.

Příprava olejorozpustné kobaltnaté soli pomocí

kyseliny dodekanové

Těžké podíly z destilace



kyseliny 2-ethylhexanové

Těžké podíly z destilace

