

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 275 ✓

(21) PV 5356-87.V
(22) Přihlášeno 15 07 87

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 45/50

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu JASANSKÝ ZDENĚK,
KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV

(54) Způsob oxonace propylenu

(57) Způsob oxonace propylenu na C₄ aldehydy za tlaku 20 až 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího oxid uhelnatý a vodík, katalyzovaný karbonyly kobaltu připravenými v oxonačním zařízení z olejorozpustné soli kobaltu s následným oddělením butyraldehydů a těžkých podílů, kde oxonace probíhá ve dvou reakčních stupních zařazených za sebou, při němž se do 1. reakčního stupně dávkuje 1,5 až 2,0 krát větší množství propylenu než do druhého reakčního stupně. Dosáhne se snížení specifické spotřeby propylenu a dalších výhod.

Vynález se týká způsobu oxonace propylenu na C_4 aldehydy při tlaku 20 až 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího oxid uhelnatý a vodík, katalyzované karbonyly kobaltu připravenými v oxonačním zařízení z olejorozpustné kobaltnaté soli.

Provozně jsou osvojeny a zavedeny různé modifikace oxonace propylenu. Liší se od sebe reakčními podmínkami a zejména tím, jakým způsobem se od produktu oxonace oddělují obsažené sloučeniny kobaltu a v jaké formě se oxonační katalyzátor vrací zpět do oxonace.

Osvědčený způsob spočívá v tom, že se produkt oxonace vypírá zředěnou kyselinou, například kyselinou dusičnou. Takto dekobaltizovaný produkt se podrobí destilaci, při které se získá isobutyraldehyd, n-butyraldehyd, C_4 -alkoholy a použité rozpouštědlo. Jako destilační zbytek odpadají tzv. těžké podíly oxonace. Z těchto těžkých podílů se izoluje obsažená organická kyselina, například kyselina 2-ethylhexanová, která se používá k přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli. Těžké podíly oxonace, odpadající po izolaci organické kyseliny, představují složitou směs organických látek a jejich vzniku nelze zcela bránit. V dalších výrobních stupních se část n-butyraldehydu aldolizuje na 2-ethylhexenal a aldehydy se odděleně hydrogenují a po rektifikaci se získají konečně výrobky 2-ethylhexanol, n-butanol a izobutanol.

I když se při výstavbě nových oxonačních jednotek dává často přednost postupům oxonace propylenu, u kterých se jako oxonační katalyzátor používají karbonyly rhodia ve formě komplexů, je výroba oxoalkoholů z propylenu katalyzovaná karbonyly kobaltu nadále ekonomicky zajímavá a výhodná. To platí zejména pro případ, kdy se podařilo dříve postavenou oxonační jednotku intenzifikovat bez větších investičních nákladů a zvýšit tak výrobu alkoholů. Snahy o zvyšování výtěžku aldehydů lze posuzovat jednak podle náročnosti a operativnosti změn a dále podle konverze K a selektivity S:

Zvolenou technologickou a strojní koncepcí je náročné podstatněji měnit. Rovněž zvyšování jakosti surovin a snižování koncentrace katalytických jedů má dlouhodobý charakter. Jedná se při tom o omezení koncentrací do 5 ppm u sirných sloučenin, do 10 ppm u karbonylů železa a niklu, do 20 ppm acetylenů a dienů, dodržení žádaného poměru $H_2:CO=1,05$ u synplynu a minimalizaci recirkulovaných dusíkatých bází v katalyzátorovém roztoku. Společnou nevýhodou je investiční náročnost. Operativnější charakter mají odezvy na změnu reakčního tlaku, teploty a aktivity katalyzátoru dané nejčastěji koncentrací kobaltu. Tlak je závislý na pohotovém výkonu kompresorů syntézního plynu a pro dosažení nejvyššího výtěžku je žádoucí udržívat jej na dovoleném maximu z hlediska strojního uspořádání. Konverzi K je možno zvýšit reakční teplotou a aktivitou katalyzátoru, ovšem za cenu snížení selektivity S. Konverzi snižuje nezreagovaný propylen P_k , který je v odplynech snadno zjištělný a pohybuje se například kolem 1 až 2 % obj. při $K=98,5$ mol. Při sériovém řazení 2 oxoreaktorů je pro dosažení co nejvyšší konverze nutno volit vyšší nástřik propylenu do 1. reaktoru a poměr nástřiků propylenu je potom např. 2,0:1,0. Nevýhodou tohoto způsobu je, že při dosahování nejvyšší konverze není výtěžek optimální. Selektivita S je snižována sekundárními reakcemi, z nichž se podstatnou měrou uplatňuje: hydrogenace propylenu a aldehydů, tvorba C_4 acetalů, esterifikace, polymerace propylenu, aldolizace a vznik formiátů. Střední hodnota molekulové hmotnosti těžkých podílů takto vzniklých se blíží acetalům a je například 200 až 220 a jejich tvorbu podporuje zvýšená teplota, koncentrace kobaltu, propylenu a butyraldehydů. Charakteristickým znakem oxonace je to, že není stereospecifická a tvoří se vždy určitý podíl nežádoucího rozvětveného isomeru. Obvyklý poměr n:iso je pro kobaltové katalyzátory 3 až 4:1, a platí pro něj obdobné vztahy uvedené v popisu konverze a selektivity. Nevýhodou regulace oxonace podle selektivity, která je například $S=78$ % mol, je obtížnější analytické sledování a dále velká časová prodleva mezi změnou v oxonaci a množstvím těžkých podílů.

Nyní bylo zjištěno, že lze zvýšit výtěžnost aldehydů v a tím i snížit specifickou spotřebu propylenu, jestliže se pozmění pracovní režim oxonace propylenu ve dvou oxonačních reaktorech zapojených v sérii, a to tím, že se změní dávkování propylenu do jednotlivých reaktorů. Dosud bylo obvyklé dávkovat propylen do oxonačních reaktorů tak, že se do prvního reaktoru dávkovalo asi 2,2 krát více propylenu, než do druhého reaktoru. Princip způsobu oxonace propylenu na C_4 aldehydy za tlaku 20 až 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího oxid uhelnatý a vodík, katalyzovaný karbonyly kobaltu připravenými v oxonačním zařízení z olejorozpustné kobaltnaté soli s následným oddělením butyraldehydů od těžkých podílů, kde oxonační reakce probíhá ve dvou reakčních stupních zařazených za sebou s dávkováním syntézního plynu a katalyzátoru do 1. reakčního stupně a dávkováním propylenu do obou reakčních stupňů spočívá podle vynálezu v tom, že se propylen dávkuje do 1. reakčního stupně v množství 1,05 až 2,0 krát větším než do druhého reakčního stupně. Přiváděný propylen se uvádí do obou reakčních stupňů nejen spodem, ale alespoň do jednoho dalšího místa oxonačních reakčních stupňů. Bylo experimentálně ověřeno, že při snížení poměru propylenu uváděného do 1. a 2. reakčního stupně až na hodnotu 1,05:1,0 se dařilo zvýšit výtěžnost aldehydů o 8 % a to i při zvýšené výrobě. Dosáhne se tím snížení tvorby těžkých podílů a příslušnou část reakčního prostoru lze využít k tvorbě žádaných butyraldehydů. Vhodnost změny poměru nástřiku propylenu se zvětšuje s intenzifikací výroby oxoalkoholů. Důvodem je to, že se tímto přesunem čelí zvýšené koncentraci propylenu a butyraldehydů v 1. reaktoru, která by jinak vedla ke zvýšení rychlosti tvorby těžkých podílů.

Bližší údaje jsou následující:

Index výroby oxoalkoholů	% hmot.	100	210	210
z celkového nástřiku propyl. se uvádí do				
1. reaktoru	% hmot.	69	69	52
do 2. reaktoru	% hmot.	31	31	48
poměr nástřiku propylenu do 1. a 2. reaktoru	1	2,2	2,2	1,1
distribuce propylenu na těžké podíly	% mol.	9	16	10
na nezreagovaný propylen	% mol.	1,0	1,6	3,5
výtěžek aldehydů v	% mol.	87	78	83
index spec. spotřeby propylenu	% hmot.	100	111	105

Upravené rozdělení propylenu do obou reaktorů umožní o něco zlepšit poměr vyráběných C_4 aldehydů, resp. alkoholů. Dříve bylo obvyklé dosahovat hodnotu poměru n/i alkoholů 3,255 a podle nového uspořádání lze dosáhnout hodnoty 3,3 až 3,35, případně i vyšší. Specifickou spotřebu propylenu na 1 tunu vyrobených alkoholů lze dále snížit, jestliže se propylen přiváděný do jednotlivých reaktorů dále rozdělí. V tomto případě nevstupuje propylen do reaktorů jen spodem, ale ještě alespoň do jednoho dalšího místa oxonačního reaktoru, výhodně do prostoru mezi instalovanými chladiči.

Jedním z důležitých ukazatelů, charakterizujících oxonační jednotku, je spotřeba propylenu, vyčíslovaná na výrobu jedné tuny alkoholu. Spotřeba propylenu se obvykle uvádí jako specifická spotřeba, potřebná pro výrobu jedné tuny všech vyráběných oxoalkoholů.

Efektivnost vlastní oxonační reakce, kde vznikají z propylenu butyraldehydy, lze posuzovat obdobně výtěžkem aldehydů vztaženým na jednotku vstupujícího propylenu. Pro řízení oxonace se dále používají následující kritéria vyjádřená v molových zlomcích nebo % mol.

$$\text{konverze propylenu } K = \frac{P_v - P_k}{P_v}$$

$$\text{selektivita } S = \frac{D_k - D_v}{P_v - P_k},$$

kde P_v, P_k hmota propylenu vstupní a konečná

D_v, D_k hmota aldehydu vstupní a konečná

$$\text{výtěžek aldehydů } V = K \cdot S = \frac{D_k - D_v}{P_v}$$

Způsobem podle vynálezu se dosáhne snížení specifické spotřeby propylenu na tu-
nu vyrobených oxoalkoholů, tj. 2-ethylhexanolu, n-butanolu, iso-butanolu, velké opera-
tivnosti prováděných změn v nástřiku propylenu do 1. a 2. reaktoru, která umožňuje
průběžnou optimalizaci konverze a selektivity k dosažení nejvyššího výtěžku aldehydů.
Dále lze dosáhnout zvýšení poměru n:iso vyráběných butyraldehydů a snížením tvorby
těžkých podílů se dosáhne relativní úspory energie.

Způsob výroby podle vynálezu a dosahovaný účinek je demonstrován v následujících
příkladech

Příklad 1

Do dvou průtočných vertikálních reaktorů zapojených v serii se nástřikoval do
1. reaktoru katalyzátorový roztok obsahující kobaltnatou sůl kyseliny 2-ethylhexanové
a synplyn s poměrem $H_2:CO=1,05$. Propylen se uváděl do spodku obou reaktorů a změnou
poměru nástřiků se ovlivňoval výtěžek aldehydů. Isotermní průběh reakce zajišťovaly
vestavěné chladiče.

Charakteristické údaje jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Reakční podmínky		starý způsob	způsob podle vynálezu
- pracovní tlak	MPa	27,5	27,5
- reakční teplota	°C	140	140
- celkový nástřik propyl.	kmol h ⁻¹	97,9	97,9
- poměr nástř. propylenu do 1. a 2. reaktoru	1	2,06	1,1
- molový poměr kobalt:propylen	1	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$
- produkce butyraldehydů	kmol h ⁻¹	75,3	81,3
- produkce těžkých podílů M=215	"	15,8	9,89
- nezreagovaný propylen	"	1,47	3,13
- poměr butyraldehydů n:iso	1	3,20	3,36
- celková konverze propyl.	K %mol	98,5	96,8
- selektivita propylenu na aldehydy S	%mol	78,1	85,7
- výtěžek aldehydů V	%mol	76,9	83,0
- spec. spotřeba propyl. na výr. oxoalkoholů	t/t	0,792	0,733

Příklad 2

Analytické údaje produktu oxonace a odplynů prováděné za podmínek příkladu 1 jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

složka	starý způsob	způsob dle vynálezu
kapalný produkt % hmot.		
iso butyraldehyd	12,2	13,1
n-butyraldehyd	39,0	44,4
butanoly	6,5	5,7
toluen	25,8	25,2
těžké podíly	16,5	11,6
	100,0	100,0
odplyn z oxonace % obj.		
H ₂	42,8	37,5
CO	40,9	42,0
CO ₂	0,2	0,2
N ₂	11,7	14,2
CH ₄	1,9	2,1
C ₃ H ₆	1,2	2,7
C ₃ H ₈	1,3	1,3
	100,0	100,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob oxonace propylenu na C₄ aldehydy za tlaku 20 až 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího oxid uhelnatý a vodík, katalyzovaný karbonyly kobaltu připravenými v oxonačním zařízení z olejorozpustné kobaltnaté soli s následným oddělením butyraldehydů od těžkých podílů, kde oxonační reakce probíhá ve dvou reakčních stupních zařazených za sebou s dávkováním syntézního plynu a katalyzátoru do 1. reakčního stupně a dávkováním propylenu do obou reakčních stupňů, vyznačený tím, že se propylen dávkuje do 1. reakčního stupně v množství 1,05 až 2,0 krát větším než do druhého reakčního stupně.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se přiváděný propylen uvádí do obou reakčních stupňů nejen spodem, ale alespoň do jednoho dalšího místa oxonačních reakčních stupňů.