



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89109117.3

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

B01J 31 / 40

[45]授权公告日 1995年6月21日

[24]颁证日 95.4.14

[21]申请号 89109117.3

[22]申请日 89.12.8

[30]优先权

[32]88.12.8 [33]GB[31]8828695.0

[73]专利权人 埃克森化学专利公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 范·德瑞斯彻·艾地 凯瑞斯·瑞夫

奥里沃·马特斯卫·达克

C07C 29 / 16

得穆克·尼克拉斯安托尼

C07C 45 / 50

哈恩·简·阿里克安得瑞·安得瑞

范·伍莱特·阿瑞

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 季季壮

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 降低制醇工艺中催化剂损失的方法

[57]摘要

从羰化反应的油/水混合反应产物中回收钴,方法是提高反应产和的中的二氧化碳含量并调节温度以提高油水相中的二氧化碳含量,促进碳酸钴的形成。所述碳酸钴能沉降出且可除掉和/或再循环,以提高钴的利用率和降低环境污染问题。

### 权利要求书

1. 从钴催化羰化反应的反应产物中增大回收钴的方法, 其中产物被脱钴, 并包括通过在送去羰化反应的新的合成气中留下 1—3vol.% 二氧化碳和 / 或往羰化反应段再循环含 10—15vol.% 二氧化碳的氢气来提高反应产物中的二氧化碳含量并调节温度以提高油水相中二氧化碳含量, 促进碳酸钴的形成, 并使碳酸钴沉降以便取出。
2. 按照权利要求 1 的方法, 其中羰化产物是  $C_4$ — $C_{16}$  烯烃的羰基化产物。
3. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中沉降的碳酸钴再循环用于羰化催化剂。
4. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中脱钴段剩下的水的 pH 调节到 8—8.5。
5. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中水洗羰化产物, 并将二氧化碳注入到用于洗涤的水中。
6. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中加入一种絮凝剂以促进碳酸钴的沉降。
7. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中将从产物中分离出的水加到沉降槽中。
8. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中在沉降的碳酸钴分离之后, 使水挥发以游离出氢化羰基钴用于后序催化剂的用途。
9. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中在分离出沉降的碳酸钴之后, 将水过滤。
10. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中沉降的碳酸钴再循环到羰化反应过程中作为补充催化剂。
11. 按照权利要求 10 的方法, 其中沉降的钴盐淤浆用含二氧化碳和 / 或碳酸盐的水流洗涤。

本发明涉及加氢甲酰化制醇方法。具体地说, 本发明涉及用钴催化的加氢甲酰化制醇方法, 其中废钴量得以降低。这种方法不仅经济效益好, 而且还降低了导致环境污染的废水流中的钴量。

广义地说, 加氢甲酰化法是一种涉及使一氧化碳和氢(合成气)与烯属不饱和含碳化合物反应制备含氧有机化合物的方法。此反应是在羰基化催化剂或催化剂前体(如八羰基二钴)存在的加氢甲酰化条件下进行的, 从而形成了一种其分子结构中比原料多一个碳原子的化合物(如醛)。主产物后续加氢而

得高级醇, 这些醇可用于例如转化为增塑剂。

在高级醇的生产中, 用于加氢甲酰化法的原料典型的是市售的  $C_4$ — $C_{12}$  烯烃馏分, 所需的目的产物是通过羰基化反应产物的氢化制得的各种  $C_3$ — $C_{13}$  饱和醇或衍生的混合醇产品。根据工业上常用原料的性质、所用催化剂和反应参数, 羰化反应因发生多种副反应而得到多种产品。加氢甲酰化反应的主要工业产品是醛和醇, 由于羰化反应的副反应, 工艺系统中的脱金属和加氢段在冷凝、酯化和脱水过程中生成 5—20%(重量)的高沸点物质。

在常规的高级羰基合成醇制法中, 上述原料与合成气一起加到羰基化装置中, 在此用例如氢化羰基钴作为活性催化剂物质进行催化加氢甲酰化反应。

在羰化反应之后, 将产物通过氢化前驱, 以使醛转化成醇。

然后, 使氢化后含高级醇、上述高沸点物质和低沸点馏分的产物混合物通过蒸馏装置。在此分离出高沸点物质、低沸点物质和所需的醇产物。塔顶排出的低沸点物质是低价值产物, 典型的含有未反应的烯烃进料和石蜡。高沸点物质一般含有二聚物, 例如醚和醚—醇(如制  $C_{10}$  醇中的  $C_{20}$  化合物)和三聚物, 例如缩醛(如制  $C_{10}$  醇中的  $C_{30}$  化合物)以及较重组分。虽然醇基本上不含重醚醇, 但它含有少量的在蒸馏步骤(加氢甲酰化法的高级醇产物在此被分离)中未脱除的醇。在本申请人的欧洲专利公告 0183545 中介绍了一种这些重馏分进行提质加工以得到更有用的醇的方法。

在高级醇制法中, 钴催化剂用于烯烃与合成气的反应。在羰化反应完成之后, 必须从反应中除去钴催化剂, 再使钴催化剂循环到羰化反应段的进料中。

从羰化反应的产物中脱除钴催化剂的几种工艺正在实施。例子是钴催化剂用空气 / 乙酸氧化成乙醇钴, 热脱钴形成金属钴或用苛性稀溶液处理, 制成羰基钴钠。后一种方法称作 Kuhlmann 催化剂循环技术, 它涉及两种主要的工艺步骤: 先回收羰基化钴钠, 然后再生氢化的羰基钴。

这种 Kuhlmann 循环的第一步由高压脱钴操作组成, 其中油溶性氢化的羰基钴转变成水溶性羰基钴钠。此步骤典型的是在高温(100—180℃)和高压(180—300 巴)下使羰化反应产物与苛性稀溶液

充分混合。在使羰基钴钠冷却和减压之后，从油中分离出水；在用水洗油除去微量的钴后，合并水相并贮存。

在第二步骤中，水溶性羰基钴钠通过用稀硫酸酸化钴水转化成乙羰化反应的催化剂即氢化的羰基钴。挥发性氢化的羰基钴用吸收气(通常是合成气)逆流从水中汽提出，然后通过吸收塔，从汽提气中回收氢化的羰基钴。

在脱钴的第一步骤中，氢化的羰基钴与苛性溶液的反应是主反应。但是，少部分的钴催化剂转变成钴(II)盐，该盐不能再循环到烯烃进料流中，借助于酸性废水流排到环境中。在传统的 Kuhlmann 技术中，通过避免在气相中维持低二氧化碳分压并通过避免苛性溶液大大过量而有意地使这些钴盐的过多沉淀的可能性减至最小。这种技术避免了形成固体和堵塞工艺管道及控制阀。此外，通过避免主水流堵塞并最大限度地提高流速，防止了固体沉降。这使钴盐主要溶解在水流中，然后被酸化和汽提，得到含钴的酸性废水流。这种废水一般含有 60—200ppm 的钴。

在典型的工业过程中，通过废水流损失掉的钴量是显著的(15—30kg 钴/天)，造成了环境污染问题。已开发出端管处理法，这种方法是通过添加苛性溶液使水的 pH 从酸性变为碱性，这样便形成了氢氧化钴并利用絮凝法和离心法将其从水中除掉。这种方法虽然有效但成本很高，需要大量投资，且操作价格很高，而且还要保养大量的操作器。

我们现已开发出一种方法，在与硫酸接触和汽提之前，从羰基钴钠水溶液流中有效地脱除钴盐，如碳酸钴和氢氧化钴，而不会发生另外的钴量损失或出现操作问题。这种方法是用二氧化碳沉淀出固体碳酸钴，然后沉降并从羰基钴钠水流中滤出。

本发明得到了一种含少量钴(通常低于 20ppm.CO)的酸性废水流，为排除钴，不需要进一步进行昂贵的端管处理。另外，本发明生产出钴颗粒，这些钴颗粒可借助于催化剂补充步骤再循环到羰化反应段。

所以，本发明提供一种从羰化反应的油/水混合反应产物中回收钴的方法，该方法包括提高反应产物中的二氧化碳含量，调节温度以使油水相中二氧化碳含量提高，从而促进碳酸钴的形成并使碳酸钴沉降以便除掉。

本方法可应用于从任何烯烃经过加氢甲酰化而制成醇类，但特别适用于用  $C_4$ — $C_{10}$ 、最好是  $C_4$ — $C_{12}$  烯烃的加氢甲酰化制备  $C_5$ — $C_{13}$  醇。

本发明的方法中可采用常规的加氢甲酰化条件，同时，操作温度、压力和其它条件(如合成气组成)可根据本领域专业人员的普通经验加以控制，以最大限度地得到所需高级醇产物。例如，可在 150—300 大气压、120℃—190℃ 温度下进行加氢甲酰化反应。

催化剂可以所需活性形式使用，例如其浓度以烯烃进料计并以金属表示为 0.05—3%(重)、最好是 0.05—1%(重量)。所用的合成气中 H:Co 的典型体积比可以是 0.9—1.5:1。

本发明的分离钴的技术可按常规分为四段:(i)沉淀钴盐，(ii)沉降钴盐，(iii)物理法分离钴盐，(iv)循环回收的钴盐。钴盐定义为主要由碳酸钴(II)、氢氧化钴和微量金属钴组成的混合物。

参考图 1 说明本发明的方法，其中羰基产物和含羰基钴钠的苛性稀溶液来自脱钴段并流入低压气-液分离器 1。来自分离器 1 的液体流入水—羰基产物分离器 2。分离出的羰基产物与来自塔 6 的循环洗涤水混合并送入第二个水—羰基产物分离器 7。

来自分离器 7 的羰基产物送入洗涤塔 6，同时水相与来自分离器 3 的水相合并，送入沉降器 3 和 4。

在洗涤塔 6 中，羰基产物用水洗，分离后送去进行氢化反应。来自塔 6 底部的洗涤水部分在塔 6 上自身循环，部分送到分离器 7 中，而剩下的物质流到沉降器 3 和 4 中。

在沉降器 3 和 4 中，夹带的羰基产物和固体从羰基钴钠水中分离出，后者通过钴固体过滤器泵入汽提塔 5 中。在过滤器 8 中积累的钴固体定期回送入沉降器 3 和 4。

在汽提塔 5 中，酸加到羰基钴钠水中并用气体逆流汽提。这种含氢化羰基钴的汽提气与羰基进料接触，以使钴催化剂再循环到羰化反应中。来自塔 5 的汽提水被送到常规的端管处理设备或污水管中。

分离钴的技术详细介绍如下：

#### (1)沉淀钴盐

在高压羰化废气中存在二氧化碳能促进碳酸钴

的形成。这是通过在新的合成气中留下 1—3%(体积)的二氧化碳(与以前从合成气进料中完全除掉二氧化碳的方法相比)完成的,通过使含 10—15%(体积)的二氧化碳的氢气再循环到羰化反应段能使二氧化碳含量进一步提高。我们发现,与普通的观念相反,存在过量的二氧化碳对羰化反应过程无害,不会造成额外的钴量损失。为促进氢氧化钴的形成,可将过量的苛性溶液加到脱钴段,以使留在脱钴段的水的 pH 达到 8—8.5。

另一种方法是使用新的无二氧化碳的合成气,并将含 10—15%(体积)二氧化碳的氢气再循环到羰化反应段。

碳酸钴的水溶性比氢氧化钴要差,所以在高压羰化废汽中存在二氧化碳比加入过量的苛性水溶液除去水溶性钴(II)更有效。

为最大限度地回收羰基钴,将羰基产物在水洗塔 6 中用水流清洗。然后可将二氧化碳注入水流中,最好将二氧化碳保留在水洗塔中并通过贮钴水槽 3 和 4 以进一步促进碳酸钴的形成。可加入一种絮凝剂,例如聚甲基丙烯酸甲酯,以促进碳酸钴颗粒的生长和在贮钴水槽中沉降。促使碳酸钴颗粒生长的另一方法是使水洗塔 6 底部分循环到脱钴器或产物沉降器 2 和 7 中,因为该循环中存在的钴物质促使形成较大的碳酸钴颗粒。

#### (ii)沉降钴盐

将絮凝剂加到羰基钴钠水溶液有助于碳酸钴的沉降,并对汽提塔 5 中的后续挥发步骤无害。在汽提酸化的水流过程中,絮凝剂不会产生发泡或其它问题。

在形成了钴盐之后,应使尽可能多的钴盐颗粒在泵入汽提塔 5 之前从羰基钴钠水流中沉降出来。这可通过将来自产物分离步骤的水送到两个平行和/或串连的沉降器 3 和 4 来完成,这两个沉降器还起着羰基钴钠贮水槽的作用。这两个槽设计为最大沉降功能(停留时间 5—10 小时)。可安装内部设施(如俘吸管)以阻止从槽中夹带出钴颗粒,避免搅拌抛出已沉降的颗粒。最大限度地提高沉降时间的另一重要方面是减少水流进入沉降器。这可通过最大限度地降低净水流入水洗塔 6 来完成,也可借助于在水洗塔 6 中部分循环来进行。水洗塔塔底液流还用于预先洗涤进入羰基产物分离器 7 的羰基产物。

#### (iii)物理法分离钴盐

将含有羰基钴钠的沉降的水从沉降器 3 和 4 泵入挥发塔 5,以游离出氢化的羰基钴。为使钴盐进入该塔的可能性减至最小,最好先使水流穿过过滤器 8 以除去夹带的固体颗粒。将来自过滤器的冲洗水送回到沉降器槽中过滤器操作一个重要方面是水稳定地流到挥发塔 5 中,而不受过滤器操作的影响。

另一种除去夹带的钴颗粒的方法是使水流通过离心机,同时避免接触空气以防止羰基钴氧化。离心分离需要加入絮凝剂,这对挥发操作无害。

#### (iv)循环钴淤浆

在槽 3 和 4 中沉降出的钴盐以淤浆的形式积累并需要定期排放掉。在排放过程中离心分离或过滤淤浆以使淤浆浓缩,载有羰基钴钠的水送回到工艺过程中。

回收的钴盐(主要是碳酸钴)可再循环到羰化反应工序中作为补充催化剂。这可通过常规工艺途径,把钴盐送到供钴装置中重新制成氧化钴。

另一种再循环法是先含二氧化碳和/或碳酸盐的水流洗涤淤浆的从淤浆中除去钠盐,然后将其泵入所谓的预制反应器中使碳酸钴转化为氢化羰基钴。一般情况下,这些反应器使氧化钴预先制成氢化羰基钴。循环钴淤浆在传统工艺中是不可能的,因为苛性处理酸性废水流会形成氢氧化钴/硫酸钴的混合物,这种混合物很难转化成氢化羰基钴。

上述方法显著降低了流入酸性废水流中的钴量损失。从历史的角度看,钴损失量约为 15—30kg 钴/天(以月平均计),而实施本发明后,钴损失量降低到 7—8kg 钴/天以下。与此同时,平均钴循环率已从 30kg 钴/小时提高到 100kg 钴/小时,而用其它方法会显著增加钴损失量。

#### 实施例 1

在本实施例中证明的二氧化碳对除钴工艺的作用。

在试验开始,用不含二氧化碳的合成气流操作反应器,同时没有含 10—15%(体积)二氧化碳的氢气再循环到羰化段,剩下的含量很高的钴(II)溶解在液体中并借助过滤器 8 送到塔 5 中虽然钴循环率很低(30 公斤/小时),但一般 10kg 钴/天排到污水管中。

通过将二氧化碳加到新的合成气(约 2 体积%),钴损失量下降到 7kg 钴/天。起动循环压缩

机并加入氢气/二氧化碳, 损失量下降到 6kg 钴/天。

在另一对照例中, 新合成气中无二氧化碳, 但通过再循环氢气/二氧化碳, 钴损失量类似地下降到 6kg 钴/天。

#### 实施例 2

本实施例表明了过滤器 8 在从加到汽提塔 5 的水流中除去固体颗粒的效果。

用实施例 1 的方法, 将液体从槽 4 泵入塔 5, 同时通过过滤器 8。在这些条件下, 每天 10—12 公斤钴恒定地通过污水管排到环境中。这些损失量不能归因于汽提塔 5 不正常维护的结果。

不改变任何工艺参数, 过滤器 8 把其洗涤液回送到槽 3 中。在改进的操作下, 损失量下降到平均每天 6—8 公斤钴, 这表明过滤器能从进入塔 5 的进料水溶液中除去 4—6kg/天的钴固体颗粒。

在比上述低的钴循环条件下, 重复同样的试验。不用过滤器, 通过塔 5 排放出 5kg 钴/天, 起动过滤器, 损失量下降到 2—3kg 钴/天。

# 说 明 书 附 图

