



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210905

(11) (B1)

(21) (PV 5712-79)
(22) Přihlášeno 22 08 79

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/02
(C 07 C 47/02, 45/50)

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 01 84

(75)
Autor vynálezu

KUBIČKA RUDOLF ing. CSc., MACEK VLADIMÍR ing., OHÁNKVA VLASTIMIL ing.,
JASANSKÝ ZDENĚK, LITVÍNOV a RUSÝ JOSEF, VELTĚŽE

(54) Způsob oxonace propylenu

Vynález se týká způsobu oxonace propylenu na C₄ aldehydy za tlaku kolem 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího kyslíčnick uhelnatý a vodík za působení katalytického systému obsahujícího jako aktivní složku karbonyly kobaltu, u něhož se kobalt dává ve formě kobaltnatých solí nižších mastných kyselin a regeneruje kyselinou dusičnou. Z vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého se vysráží roztokem uhličitanu sodného uhličitan kobaltnatý, který se izoluje a rozpustí v kyselině mravenčí a/nebo octové na roztok mravenčanu a/nebo octanu kobaltnatého, které se recyklují do oxonace.

Vynález se týká oxonace propylenu na C_4 aldehydy za tlaku kolem 30 MPa za přítomnosti syntézního plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a vodík a za působení katalytického systému obsahujícího jako aktivní složku karbonyly kobaltu.

Oxonace propylenu, při které se získává jako reakční produkt směs n-butyraldehydu a isobutyraldehydu, je důležitý provozně zavedený způsob zhodnocení propylenu.

Vlastní proces oxonace se provádí v několika stupních. V prvním stupni se propylen oxonuje za přítomnosti katalyzátorů, zejména karbonylů kobaltu a rhodia, pod tlakem syntézního plynu.

V reakčním produktu oxonace propylenu jsou spolu s cílovými produkty n-butyraldehydem a isobutyraldehydem obsaženy i další podíly jako n-butanol a isobutanol, mravenčan butylnatý a isobutylnatý, výševroucí podíly a použitý katalyzátor oxonace.

Před dalším zpracováním produktu oxonace je nutné z reakční směsi oddělit, resp. odstranit sloučeniny použitého katalyzátoru. Když se propylen oxonuje za přítomnosti sloučenin kobaltu, pak produkt oxonace obsahuje karbonyly kobaltu, které se v druhém stupni procesu oxonace ostraňují; přitom je žádoucí, aby odstranění kobaltu bylo úplné.

Ve třetím stupni tohoto procesu se reakční produkt rozdestiluje a získané C_4 aldehydy se dále zhodnocují hydrogenací na C_4 alkoholy. O produkty oxonace je rostoucí zájem, a proto je žádoucí zvyšovat výrobu produktů oxonace i na zavedených produkčních jednotkách. Nyní bylo zjištěno, že lze proces oxonace propylenu intenzifikovat, jestliže se zjednoduší způsob recyklování sloučenin kobaltu přiváděných do oxonačního zařízení.

Způsob oxonace propylenu za přítomnosti karbonylů kobaltu s dávkováním kobaltu ve formě kobaltnatých solí nižších mastných kyselin a s dekobaltizací produktu oxonace zředěnou kyselinou dusičnou za vzniku vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého spočívá podle vynálezu v tom, že se z vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého přidávkem vodného roztoku uhličitánu sodného vysráží uhličitán kobaltnatý, který se izoluje a rozpustí ve vodném roztoku kyseliny mravenčí a/nebo octové na roztok mravenčanu kobaltnatého o koncentraci 2 až 10 g kobaltu nebo octanu kobaltnatého o koncentraci 2 až 25 g kobaltu nebo jejich směs a recykluje se do oxonace. Mravenčan kobaltnatý lze připravit popřípadě z kyseliny mravenčí získané zmydlením mravenčanů butylnatého a isobutylnatého, vzniklých při oxonaci.

Z dosud zavedeného způsobu se zachovává oddělování sloučenin kobaltu z produktu oxonace pomocí zředěné, např. 8% kyseliny dusičné, při kterém se obsažený kobalt odděluje ve formě vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého.

Ale na rozdíl od dosud praktikovaného postupu se při způsobu podle vynálezu tento vodný roztok dusičnanu kobaltnatého nepoužije k přípravě olejorozpustných solí kobaltu, nýbrž k přípravě vodných roztoků kobaltnatých solí kyseliny mravenčí nebo octové nebo jejich směsí. Použití ve vodě rozpustných kobaltnatých solí nižších mastných kyselin při oxonaci je sice známé, ale ne pro oxonaci s dekobaltizací kyselinou dusičnou.

Recyklace solí kobaltu ve formě jejich vodných roztoků umožní vyřadit komplikované a pracovní náročné postupy, kterými se z roztoků dusičnanu kobaltnatého připravuje olejorozpustná sůl kobaltu, které se pak dávkuje do oxonačního zařízení zředěná ředidlem, např. toluenem. K přípravě olejorozpustné kobaltnaté soli se používá kyselina dodekanová nebo kyselina 2-etylhexanová popřípadě další mastné kyseliny.

Přechod na recirkulaci solí kobaltu ve formě vodných roztoků kobaltnaté soli kyseliny mravenčí, kyseliny octové nebo jejich směsí umožní upustit od nákupu a použití kyseliny dodekanové nebo kyseliny 2-etylhexanové, popřípadě dalších mastných kyselin.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že lze k přípravě kobaltnaté soli kyseliny mravenčí využít i kyselinu mravenčí, která při oxonaci propylenu vždy vzniká a je v produktu oxonace obsažena ve formě mravenčanu butylnatého a isobutylnatého.

Na bilanční údaje o množství dávkovaného kobaltu do oxonačního zařízení a na množství kyseliny mravenčí vzniklé při oxonaci jedné tuny propylenu lze např. usuzovat z těchto příkladů: na jednu tunu propylenu do oxonace se obvykle dávkuje 0,5 až 5 kg kobaltu ve formě kobaltnaté soli.

Při oxonaci propylenu prováděné při teplotě 135 °C a při ředění reakční směsi toluenem přecházejí vzniklé mravenčany butylnatý a isobutylnatý při destilaci produktu oxonace do toluenu, z kterého se odstraňují zmýdelněním pomocí sodného louhu. Z jedné tuny oxonovaného propylenu vzniká např. 8,8 kg mravenčanu butylnatého a isobutylnatého, z kterých lze získat až 3,95 kg zředěné kyseliny mravenčí.

Při dávkování kobaltu v množství 4,18 kg na jednu tunu propylenu se na přípravu kobaltnaté soli kyseliny mravenčí spotřebuje při 90% využití 7,25 kg kyseliny mravenčí. Z toho tedy vyplývá, že lze asi polovinu potřebné kyseliny mravenčí získat z produktu oxonace. Při oxonaci propylenu prováděné při reakční teplotě 150 až 155 °C vzniká mravenčanu butylnatého a isobutylnatého více. Tak např. produkt oxonace obsahuje 1,3 % hmot. mravenčenu butylnatého a 0,6 % hmot. isobutylnatého, tj. z jedné tuny produktu oxonace lze vyisolovat 19 kg mravenčanu.

Z jedné tuny propylenu do oxonace lze tedy získat asi 9,8 kg kyseliny mravenčí, tj. tedy celé množství potřebné kyseliny mravenčí. Jak bylo ověřeno, kyselinu mravenčí lze získat zmýdelněním mravenčanu o koncentraci 8 % i koncentrovanější, jestliže se směs mravenčanu zmýdelňuje při teplotě vyšší než 100 °C, s výhodou při teplotách v rozmezí 110 až 140 °C.

Získaný vodný roztok kyseliny mravenčí lze použít k přípravě kobaltnaté soli v té formě, jak se získá při tlakovém zmýdelnění. Rozpuštěné C₄ alkoholy a mravenčany obsažené ve vodném roztoku kyseliny mravenčí nejsou na závadu.

K přípravě kobaltnaté soli kyseliny mravenčí lze použít i kyselinu mravenčí jiného původu, a to buď čerstvou nebo použitou. Jako zdroj kobaltu lze při oxonaci propylenu použít octan kobaltnatý. Ztráty kobaltu lze krýt vodným roztokem octanu kobaltnatého a také celé množství kobaltu do oxonace lze cirkulovat jako vodný roztok octanu kobaltnatého.

Výhodou nově navrhovaného postupu také je, že lze na stávajícím zařízení oxonace zvýšit tak produkci produktů oxonace propylenu. Rozhodující pro zvýšení produktu C₄ aldehydů je zvýšení reakční teploty z dosud obvyklé teploty kolem 135 °C na teplotu kolem 145 až 155 °C. Ředidlo, např. toluen, xyleny, cyklohexen, lze používat, jak je to obvyklé u dosud praktikovaného postupu oxonace, u kterého byl kobalt dávkován jako olejorozpustná sůl, ale pro vlastní provádění oxonace to není nezbytné.

Způsob provádění oxonace propylenu podle nově navrhovaného postupu je zřejmý z následujících příkladů.

P ř í k l a d 1.

Reakční produkt oxonace propylenu, zředěný toluenem a odebraný v separátoru, ve kterém je tlak blízký atmosférickému, a ochlazený na 60 až 65 °C, se zbavuje obsažených sloučenin kobaltu pomocí 8% vodného roztoku kyseliny dusičné. Na 1 m³ produktu oxonace se dávkuje 40 litrů 8% kyseliny dusičné, a to v čerpadle, kde se směs obou kapalin důkladně promísí a vede se do míchaného duplikátoru, ve kterém se dekobaltizace dokončí. Reakční směs se vede do děličky, ve které se rozdělí na dekobaltizovaný produkt oxonace a vodný roztok

dusičnanu kobaltnatého. Z vodného roztoku se vystripují obsažené organické podíly. Dekobaltizovaný produkt oxonace se ještě propere kondenzátem a tak se zbaví posledních podílů dusičnanu kobaltnatého: zbytkového obsahu kobaltu je ve vypraném produktu kolem 1 mg/l.

Získaný vodný roztok dusičnanu kobaltnatého, ke kterému byla přidána prací voda, zba-vená stripováním obsažených organických podílů, se šaržovitě sráží 10 až 15% vodným rozto- kem sody a tak se získá suspenze uhličitanu kobaltnatého; pH získané suspenze je v rozmezí 8 až 10.

Vysrážený uhličitan kobaltnatý se sedimentuje a vodný roztok dusičnanu sodného se odpouští. Pak následuje praní zkoncentrovaného uhličitanu kobaltnatého: přidá se konden- zát a rozmíchaná směs se nechá opět volně sedimentovat. Toto praní se opakuje, až získaný uhličitan kobaltnatý je zbaven dusičnanu sodného.

Vypraný sedimentovaný uhličitan kobaltnatý se použije k přípravě vodného roztoku mra- venčanu kobaltnatého. Postupuje se při tom tak, že do nádrže se sedimentovaným uhličita- nem kobaltnatým se přidá kyselina mravenčí čerstvá a/nebo ze zmýdelnění mravenčanů a za míchání se získá roztok mravenčanu kobaltnatého, který obsahuje 9,7 g/l kobaltu. Takto získaný roztok mravenčanu kobaltnatého se dávkuje do oxonačního zařízení.

P ř í k l a d 2

Produkt oxonace se dekobaltizuje obdobně jako v příkladu 1. Získaná směs uhličitanu kobaltnatého se vede do rámového filtru, ve kterém se zachycený uhličitan kobaltnatý pere vodou, až prakticky neobsahuje žádný dusičnan sodný.

Přes takto vypraný uhličitan kobaltnatý se vede kyselina mravenčí, a to tak, že se získá vodný roztok mravenčanu kobaltnatého obsahujícího 8 až 10 g/l kobaltu, který se dávku- je do oxonačního reaktoru.

P ř í k l a d 3

Produkt oxonace se dekobaltizuje obdobně jako u příkladu 1.

Získaná směs uhličitanu kobaltnatého se vede do svíčkového filtru, ve kterém se za- chytí uhličitan kobaltnatý, a pere se vodou, až prakticky neobsahuje žádný dusičnan sodný.

Přes takto vypraný uhličitan kobaltnatý se vede kyselina octová, a to tak, že se získá vodný roztok octanu kobaltnatého obsahujícího 2 až 25 g kobaltu na litr. Tím je filtr při- praven k další filtraci.

P ř í k l a d 4

Produkt oxonace propylenu, získaný bez dávkování ředidla do oxonace a obsahující jako bezvodý

62 % hm.	n-butyraldehydu,
17 % hm.	i-butyraldehydu,
9 % hm.	n-butanolu,
5 % hm.	i-butanolu,
1,2 % hm.	mravenčanů,
5,8 % hm.	těžkých podílů

a sloučeniny kobaltu v množství 1,9 kg Co na jednu tunu bezvodého produktu, se vypírá 8% kyselinou dusičnou a dekobaltizace se pro- vádí podobně jako v příkladu 1.

Pro odloučení vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého se produkt oxonace pere konden-

zátem (po 10 % na produkt oxonace). Vypraný produkt oxonace obsahuje asi 2 mg/l kobaltu.

P ř í k l a d 5

Na stávajícím zařízení oxonace, doplněném o potřebnou kapacitu komprese syntézního plynu a kapacitu nástřiku propylenu, byla zvýšena výroba produktů oxonace. Jako katalyzátor byl do oxonačního zařízení dávkován vodný roztok mravenčanu kobaltnatého. Pro srovnání je dále v tabulce uveden dosud praktikovaný způsob výroby oxoproduktů, u kterého byl kobalt dávkován jako olejerozpustná sůl kyseliny dodekanové.

Uspořádaná oxonace		dosud praktikované	Podle vynálezu	
pracovní tlak	MPa	27 až 29	27	až 29
Reakční teplota	°C	135	151	153
Množ. propylenu	m ³	5,7	10,7	11,2
Použité ředidlo		toluen	bez ředidla	xyleny
Množ. dávkovaného roztoku katalyzát.	m ³	6,5	2,1	2,2
Množ. dávkovaného kobaltu	kg	14,3	19	22
Množ. syntézního plynu	m ³	3 394	6 370	6 645
Výroba surového produktu oxonace	m ³	13,3	12,7	17
Celková výroba C ₄ alkoholů a 2-etylhexanolu	t	3,9	7,3	7,6

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob oxonace propylenu za přítomnosti karbonylů kobaltu s dávkováním kobaltu ve formě kobaltnatých solí nižších mastných kyselin a s dekobaltizací produktu oxonace zředěnou kyselinou dusičnou za vzniku vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého, vyznačený tím, že z vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého se vodným roztokem uhličitánu sodného vysráží uhličitán kobaltnatý, který se izoluje a rozpouští ve vodném roztoku kyseliny mravenčí a/nebo octové na roztok mravenčanu kobaltnatého o koncentraci 2 až 10 g kobaltu/l nebo octanu kobaltnatého o koncentraci 2 až 25 g kobaltu/l nebo jejich směs a recykluje se do oxonace.