



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

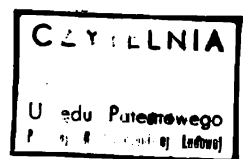
Zgłoszono: 05.11.75 (P. 184503)

Pierwszeństwo: 06.01.75 dla zastrz. 1 i 2
Związek Socjalis-
tycznych Republik
Radzieckich

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1978

Int. Cl.² C07C 45/10
C07C 27/22



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Vsesojuzny Nauchno-Issledovatel'sky Institut Nef-
tekhimicheskikh Protsessov, Leningrad (Związek
Socjalistycznych Republik Radzieckich); VEB
Leuna-Verke „Walter Ulbricht”, Leuna (Nie-
miecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania katalizatora reakcji hydroformylowania olefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora reakcji hydroformylowania olefin.

Znany jest katalizator reakcji hydroformylowania olefin, w postaci soli kobaltowych wyższych kwasów organicznych, rozpuszczalnych w organicznym rozpuszczalniku. Roztwór katalizatora wprowadza się do reakcji hydroformylowania olefin, polegającej na ich reakcji z tlenkiem węgla i wodorem, prowadzącą do otrzymywania aldehydów i alkoholi, zawierających o jeden atom węgla więcej niż wyjściowa olefina.

Rozpuszczalne w oleju, kobaltowe katalizatory wytwarza się zazwyczaj na drodze reakcji związków kobaltu, na przykład wodorotlenku, węglanu lub octanu kobaltu z wyższymi kwasami organicznymi (naftalenowym, oleinowym, 2-etyloheksanowym i in.) jak również na drodze działania na nieorganiczne sole kobaltu lub na sole niższych kwasów karboksylowych solami metali alkalicznych odpowiednich kwasów.

Stosowane rozpuszczalniki powinny być obojętne względem produktów hydroformylowania i powinny się łatwo od nich oddzielać.

Znany jest sposób wytwarzania rozpuszczalników oleju soli kobaltu z wodnych roztworów soli kobaltowych niższych kwasów karboksylowych drogą ogrzewania ich z czystymi wyższymi kwasami karboksylowymi w temperaturze 120—250°C w obecności występujących jako rozpuszczalnik, produktów ubocznych reakcji hydroformylowania, mających

2

temperaturę wrzenia w granicach 160—370°C, z jednoczesnym oddestylowaniem wody i powstających kwasów karboksylowych.

Wadą tego sposobu jest stosowanie deficytowego surowca (wyższych kwasów karboksylowych), którego zasoby są ograniczone. W przypadku zastąpienia niezbędnego surowca kwasami organicznymi, powstałymi z produktów ubocznych reakcji hydroformylowania, konieczne jest zorganizowanie wielostadiowego procesu technologicznego wydzielania i oczyszczania.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionej wady.

Zgodnie z tym celem opracowano prosty sposób wytwarzania katalizatora reakcji hydroformylowania olefin z produktów ubocznych powstających w reakcji hydroformylowania olefin. Sposób wytwarzania katalizatora reakcji hydroformylowania olefin w postaci rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu według wynalazku polega na tym, że poddaje się reakcji wodne roztwory soli kobaltowych niższych alifatycznych kwasów karboksylowych z wyższymi organicznymi kwasami w temperaturze 100—250°C wytworzonymi z ubocznych produktów powstających w reakcji hydroformylowania olefin. Zgodnie z wynalazkiem produkty uboczne powstające w reakcji hydroformylowania olefin poddaje się działaniu tlenu lub mieszaniny gazów zawierających tlen w temperaturze do 200°C.

Jako uboczne produkty hydroformylowania olefin

korzystnie stosuje się wysokowrzącą pozostałość kubową z destylacji aldehydów i alkoholi, będących produktami docelowymi procesu hydroformylowania olefin, wrzącą w temperaturze 160–370°C, zawierającą nie więcej niż 3,0% wymienionych aldehydów. Pożądane jest stosowanie frakcji, zawierających więcej niż 30% wagowych produktów kondensacji, aldehydów, powstałych w procesie hydroformylowania olefin.

Reakcję utleniania prowadzi się korzystnie w temperaturze 100°C. Pożądane jest wykorzystanie w reakcji utleniania produktów ubocznych, zawierających sole kobaltowe wyższych kwasów organicznych, w których stężenie kobaltu nie przekracza 0,4% wagowych, ponieważ przy wyższych stężeniach kobaltu następuje hamowanie reakcji utleniania.

Wytworzony z ubocznych produktów reakcji hydroformylowania olefin roztwór kwasów organicznych poddaje się reakcji z wodnym roztworem soli kobaltowych niższych alifatycznych kwasów karboksylowych o 1–4 atomach węgla w temperaturze do 250°C z jednoczesnym oddestylowaniem tych niższych alifatycznych kwasów karboksylowych i wody, uzyskując gotowy katalizator kobaltowy w postaci organicznego roztworu soli kobaltowych wyższych kwasów organicznych z wydajnością wyższą niż 99% (licząc na kobalt).

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że niewykorzystane do dalszej przeróbki produkty uboczne reakcji hydroformylowania olefin i wodne roztwory soli kobaltowych powstające w procesie mogą być przetwarzane na katalizator reakcji hydroformylowania w sposób prosty, bez wprowadzania dodatkowych surowców.

Uboczne produkty stosuje się bez uprzedniego poddawania ich operacji oczyszczania i wydzielenia rozpuszczalnika składnika kwasowego.

Przy działaniu czynnikiem utleniającym np. tlenem lub powietrzem na wysokowrzące produkty reakcji hydroformylowania, obok wyższych kwasów karboksylowych i innych produktów utleniania, powstają również niższe kwasy karboksylowe, które tworzą z kobaltem sole nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w produktach organicznych, na przykład w produkcie hydroformylowania.

Pomimo to katalizator wytwarzany sposobem według wynalazku reakcji hydroformylowania zawiera wyłącznie związki kobaltu rozpuszczalne w oleju i może być stosowany w procesie hydroformylowania bez dalszej obróbki. Sposób według wynalazku ilustrują poniższe szczegółowe przykłady wykonania.

Przykład I. 200 g frakcji produktu ubocznego reakcji hydroformylowania butylenu, wrzącej w przedziale temperatur 160–250°C, liczbie kwasowej 17 mg KOH/g i zawartości grup karbonylowych 9,4% wagowych, w tym 1,5% wagowych aldehydów C_5 , w szklanej kolbie 500 ml z miesza-
dłem, poddano działaniu powietrza w ilości 55 l/godzinę w temperaturze 40°C w ciągu 2 godzin. Wytworzoną mieszaninę reakcyjną (liczba kwasowa 131 mg KOH/g) ogrzewano w kolbie Klaisena z 399 g wodnego roztworu octanu kobaltu (stężenie kobaltu 2,55% wagowych) w ciągu 3 godzin w temperatu-

rze 160–180°C z jednoczesnym oddestylowaniem wody, kwasu octowego i części produktów organicznych. W kolbie pozostało 154 g roztworu soli kobaltu z zawartością kobaltu 6,6% wagowych. Przekształcenie octanu kobaltu w rozpuszczalne w oleju sole kobaltu przebiegło w 100%.

W warunkach tworzenia karbonylków (temperatura 170–175°C, ciśnienie gazu syntezowego 250–300 at. czas reakcji 20 minut) wytworzone sole kobaltu przekształcają się w karbonylki z wydajnością 98–100%.

Przykład II. 95,7 g pozostałości z destylacji, powstałego przy destylacji aldehydów masłowych i butanoli z dekobaltyzowanego produktu hydroformylowania propylenu, zawierającego 3,6% wagowych związków karbonylowych, w tej liczbie 2% wagowych aldehydów masłowych, poddawano działaniu tlenu w ciągu 1,5 godzin w temperaturze 60°C, a następnie w warunkach takich jak w przykładzie I ogrzewano z 54,5 g wodnego roztworu mrówczanu kobaltu (stężenie kobaltu 2,9% wagowych). W kolbie pozostało 42 g roztworu soli kobaltu z jego zawartością 3,77% wagowych. Przekształcenie mrówczanu kobaltu w sole rozpuszczalne w oleju przebiegło w 100%. W warunkach tworzenia się karbonylków wytworzone sole kobaltowe przekształcają się w karbonylki w 98–100%.

Przykład III. 80,6 g pozostałości z destylacji produktów hydroformylowania etylenu, zawierającej 3,6% wagowych związków karbonylowych, w tym 0,3% wagowych aldehydu propionowego oraz 0,36% wagowych w przeliczeniu na metaliczny kobalt (rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu, poddano działaniu mieszaniny azotu i tlenu) w stosunku objętościowym 95:5 w temperaturze 40°C w ciągu 3 godzin, a następnie w warunkach jak w przykładzie I ogrzewano z 50 g wodnego roztworu propianu kobaltowego (zawierającego 2,6% wagowych kobaltu). W kolbie pozostało 39 g roztworu soli kobaltu z jego zawartością 3,3% wagowych. Przekształcenie propionianu kobaltu w sole rozpuszczalne w oleju było ilościowe. W warunkach tworzenia karbonylków przekształcenie rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu w karbonylki jest analogiczne jak w przykładzie I i II.

Przykład IV. Proces przebiegał analogicznie, jak w przykładzie I z tym, że jako produkt uboczny hydroformylowania etylenu zastosowano 32 g frakcji, wydzielonej z pozostałości po destylacji produktu hydroformylowania etylenu, zawierającej 40% wagowych 2-metylo-pentenu i 2-metylo-pentenu, 0,05% wagowych n-propionowego aldehydu i 0,1 wagowych (w przeliczeniu na kobalt) rozpuszczalnych w wodzie soli kobaltu. Przekształcenie rozpuszczalnych w wodzie soli kobaltu w sole rozpuszczalne w oleju nastąpiło w 99,6% wagowych. Jakość tych soli badano metodą jak w przykładach I–III. Jakość ta była taka sama.

Przykład V. 70 g frakcji, wydzielonej znany-
nym sposobem z pozostałości po destylacji produktów hydroformylowania heksenu, zawierającej 55% wagowych 2-pentylo-nonenalu i 2-pentylo-nonenalu poddano działaniu powietrza w temperaturze 160°C pod ciśnieniem 3 at. W ciągu 0,5 godziny po czym ogrzewano z 60 g wodnego roztworu octanu koba-

towego (zawierającego 1,5% wagowych kobaltu) w temperaturze 200°C z jednoczesnym oddestylowaniem wody, kwasu octowego i części rozpuszczalnika organicznego.

W wyniku reakcji uzyskano 50 g organicznego roztworu o stężeniu 1,7% wagowych (w przeliczeniu na kobalt) soli kobaltu, rozpuszczalnych w oleju. Przekształcenie rozpuszczalnych w wodzie soli kobaltu w sole rozpuszczalne w oleju przebiegło w 99,8% wagowych. W warunkach tworzenia karbonylków (temperatura 170—175°C ciśnienia gazu syntezowego 250—300 at. i czas reakcji 20 minut) wytworzone sole kobaltu przekształcają się w karbonylki z wydajnością 98—100%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora reakcji hydroformylowania olefin w postaci rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu drogą działania wyższych kwasów organicznych na wodne roztwory soli kobaltowych niższych alifatycznych kwasów karboksylowych w podwyższonej temperaturze w obecności ubocznych produktów reakcji hydroformylowania olefin, **znamienny tym**, że na uboczne produkty hydroformylowania olefin działa się tlenem lub mieszaniną gazów zawierających tlen w temperaturze do 100°C, a wytworzony roztwór kwasów organicznych poddaje się reakcji z wodnym roztworem soli kobaltowych niższych alifatycznych kwasów karboksylowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako uboczne produkty reakcji hydroformylowania stosuje się pozostałość kubową, zawierającą sole kobaltu wyższych kwasów organicznych o stężeniu kobaltu nie większej niż 0,4% wagowych.

3. Sposób wytwarzania katalizatora reakcji hydroformylowania olefin w postaci rozpuszczalnych w oleju soli kobaltu drogą działania wyższych kwasów organicznych na wodne roztwory soli kobaltowych niższych alifatycznych kwasów karboksylowych w temperaturze 100—250°C w obecności ubocznych produktów reakcji hydroformylowania olefin, **znamienny tym**, że na uboczne produkty reakcji hydroformylowania olefin działa się tlenem lub mieszaniną gazów zawierających tlen w temperaturze 100—200°C, a wytworzony roztwór kwasów organicznych poddaje się reakcji z wodnym roztworem soli kobaltowych niższych alifatycznych kwasów karboksylowych.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako uboczne produkty reakcji hydroformylowania olefin stosuje się pozostałość kubową, uzyskaną przy destylacji aldehydów i alkoholi, będących produktami w procesie hydroformylowania olefin, zawierających nie więcej niż 3,0% wagowych wymienionych aldehydów.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako uboczne produkty reakcji hydroformylowania olefin stosuje się frakcje, zawierające powyżej 30% dimerowych produktów kondensacji aldehydów wytwarzanych w procesie hydroformylowania olefin.

Errata do opisu nr 100 136

Łam 1 wiersz 24

Jest: rozpuszczalników

Powinno być: rozpuszczalnych w

Łam 2 wiersz 3

Jest: kwasów karboksylowych

Powinno być: niższych kwasów karboksylowych

Łam 4 wiersz 54

Jest: w wodzie

Powinno być: w oleju

Łam 5 wiersz 26

Jest: hydroformylowania

Powinno być: reakcji hydroformylowania

Cena 45 zł

OZGraf. Lz. 1976 nakład 95+17 egz.