



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 333

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 27/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 12 73
(21) PV 9027-73

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 01 10 82

(75) Autor vynálezu ALEXEJEVA KLAUDIJA A.dr., VYSOCKIJ MAXIM P.dr., DELNIK VLADLEN B.dipl.chem., KLIMENKO VLADIMIR L. dr., TRIFEL AIDA G. dr., LENINGRAD (SSSR), BALTZ HANS dr., LEUNA, KNEBEL HERBERT dr., LIPSKO KOHL GÜNTHER dr., WEISSENFELS, RAUE HARTMUT dr., SCHMUCK RUDI dr., MERSEBURG a TILLE ANTON dr., HALLE (NDR)

(54) Způsob hydroformylace olefinů

1

Předmětem vynálezu je způsob hydroformylace olefinů při zvýšené teplotě a za vyššího tlaku v přítomnosti karbonylů kobaltu, s následnou přeměnou karbonylů kobaltu v soli kobaltu s organickými kyselinami, oddělením reakčních produktů od roztoku kobaltových solí destilací a recirkulováním roztoku kobaltových solí do výrobního postupu.

Při přeměně olefinů reakcí s kysličníkem uhelnatým a vodíkem na aldehydy a alkoholy, mající o 1 atom uhlíku více než použité olefiny, při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku podle tzv. hydroformylační reakce se jako katalyzátorů používá mezi jiným solí vyšších organických karboxylových kyselin, například naftenových kyselin, kyseliny olejové, kyseliny laurové a 2-ethylhexankyseliny, s kobaltem. Obzvláště jednoduchý je hydroformylační postup, použije-li se vysokovroucích destilačních zbytků jako rozpouštědla pro katalyzátor a získá-li se roztok kobaltového katalyzátoru zpět po rozrušení karbonylů kobaltu oddestilováním vzniklých aldehydů a alkoholů.

Tak je známo provádět hydroformylaci olefinů za zvýšeného tlaku a zvýšené teploty s naftenátem, oleátem, popřípadě butyrátem kobaltu, rozpuštěným ve vysokovroucích destilačních zbytcích, jako katalyzátorem. Rozrušení karbonylů kobaltu v reakčním produktu se dosáhne buď snížením parciálního tlaku kysličníku uhelnatého, nebo působením vzduchu. Oddestilováním vzniklých aldehydů a alkoholů se použitý roztok kobaltového katalyzátoru získá

199 333

zpět a může se ho pak znovu použít.

Dále je znám způsob při němž se karbonylové sloučeniny kobaltu v reakční směsi oxidačně přemění v netěkavé sloučeniny trojmocného kobaltu, načež se reakční produkty podrobí rychlému odpaření. Výsledný zbytek pro destilaci obsahuje roztok trojmocných solí kobaltu a může se ho znovu použít jako katalyzátorového roztoku v reakční zóně. V oleji rozpustné kobaltité soli se získají uváděním plynů, obsahujících kyslík, nebo vzduchu do reakčního produktu obsahujícího karbonyl kobaltu v přítomnosti 0,1 až 5,0 % vody a při výhodném pH v rozmezí 4 až 6.

Nevýhodou těchto způsobů je, že je nutno nahrazovat v průběhu postupu vznikající ztráty kobaltového katalyzátoru ve formě v oleji rozpustných solí kobaltu. Pro výrobu v oleji rozpustných organických solí kobaltu k nahrazení ztrát kobaltového katalyzátoru během hydroformylace je však třeba zřídit zvláštní stupeň k syntéze těchto solí kobaltu. V hydroformylačních provozech v továrním měřítku vede existence takového zvláštního stupně k podstatnému zkomplikování a zdražení celkové hydroformylační technologie, kromě toho vzniká značné množství silně znečištěných odpadních vod a dochází ke ztrátám kobaltového katalyzátoru.

Účelem vynálezu je zjednodušit provozní technologii a snížit ztráty kobaltu při výrobě katalyzátoru.

Vznikl tím úkol upravit provozní technologii tak, že je možno se obejít bez zvláštního syntézního stupně k výrobě v oleji rozpustných solí kobaltu, kterýžto stupeň byl až dosud nutný k vyrovnání ztrát kobaltového katalyzátoru.

Tento úkol se podle vynálezu řeší způsobem hydroformylace olefinů při zvýšené teplotě a za zvýšeného tlaku v přítomnosti karbonylů kobaltu s následnou přeměnou karbonylů kobaltu na soli organických kyselin s kobaltem, destilačním oddělením reakčních produktů od roztoku solí kobaltu a recirkulací roztoku solí kobaltu do výrobního postupu, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že k nahrazení ztrát katalyzátoru se kobalt nebo jeho sloučeniny, například hydroxid kobaltu, kysličník kobaltu, uhličitán kobaltu, vstříkují v množství 0,5 až 2,5 g kobaltu/kg roztoku solí kobaltu do stupně, v němž vznikají karbonyly, a vyšší organické kyseliny s 8 až 18 atomy uhlíku, s výhodou naftenové kyseliny, kyselina 2-ethylhexanová, kyselina laurová, kyselina 2-ethylhexenová a kyselina olejová, v množství 2 až 3 moly/mol kobaltu se vstříkují do stupně, v němž vznikají karbonyly, při teplotách 150 až 200 °C a za tlaku 200 až 350 at, nebo do pozdějšího stupně před oxidačním odkoblatováním, zejména do dekobaltizátoru při teplotách od 30 do 100 °C a za tlaku 0,1 až 1,0 MPa.

Účelně se při provádění způsobu podle vynálezu přidávají sloučeniny kobaltu do stupně, kde vznikají karbonyly kobaltu, a vyšší karboxylové kyseliny do stupně, kde dochází k rozkladu karbonylů kobaltu. Je však též možné, že se karboxylové kyseliny spolu se sloučeninami kobaltu přidávají při výrobním postupu do stupně, kde vznikají karbonyly

kobaltu..

Výroba karbonylů kobaltu se velmi výhodně provádí při teplotě asi 170 °C ve stupni předřazeném hydroformylaci, aby bylo možno provádět hydroformylaci k dosažení optimálního složení produktu při příslušně nízkých teplotách (přibližně 130 °C). Probíhá-li tvorba karbonylů a hydroformylace při nízkých teplotách v jednom stupni, sníží se rychlost tvorby karbonylů natolik, že je možno dosáhnout jen nízkého výtěžku při hydroformylační reakci, vztaženo na jednotku prostoru a času.

Pracuje-li však soustava bez stupně, v němž vznikají karbonyly, mohou se kobalt a jeho sloučeniny popřípadě i vyšší karboxylové kyseliny vstříkovat přímo do hydroformylačního reaktoru.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že při hydroformylaci olefinů není třeba zvláštního stupně pro získávání v oleji rozpustných kobaltových katalyzátorů, kterých je při postupu zapotřebí ke krytí ztrát kobaltového katalyzátoru. Výroba v oleji rozpustných solí kobaltu k nahrazení ztrát kobaltového katalyzátoru se podle vynálezu provádí v rámci způsobu hydroformylace olefinů. Použité sloučeniny kobaltu se ve stupni tvorby karbonylů přemění v karbonyly kobaltu, které katalyzují hydroformylaci, a ve stupni rozrušení karbonylů kobaltu vzniknou z karbonylů kobaltu v přítomnosti kyselíku a vyšších karboxylových kyselin v oleji rozpustné soli kobaltu. Způsobem podle vynálezu se odstraní nákladný, přetržitě pracující stupeň k výrobě v oleji rozpustných solí kobaltu; způsob hydroformylace olefinů se tím zjednoduší a zhošpodární.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je, že se jím sníží ztráty kobaltového katalyzátoru a že nedochází ke vzniku odpadních vod.

Vynález je blíže osvětlen dále uvedenými příklady provedení.

Příklad 1

Směs 1000 g zbytků ze dna, obsahujících kobalt (18 g kobaltu ve formě naftenátu kobaltu), které se získají po oxidačním odkobaltování a oddělení reakčních produktů destilací, 2,5 g kysličníku kobaltnatého a 20 g kyseliny naftenové se vstříkne do stupně, v němž vznikají karbonyly. Reakce k získání karbonylů kobaltu se provádí při teplotě 175 °C a při tlaku syntézního plynu 25,0 MPa.

V přítomnosti takto získaného roztoku kobaltového katalyzátoru, k němuž byly přidány 2 kg toluenu, se hydroformyluje 10 kg propylenu při teplotě 130 °C a za tlaku 25,0 MPa.

Na získanou reakční směs se při teplotě 50 °C a za tlaku 4 at působí vzduchem, čímž se karbonyly kobaltu, obsažené v reakční směsi, převedou na v oleji rozpustné soli kobaltu. Destilací tohoto reakčního produktu neobsahujícího karbonyly kobaltu se získá 14,7 kg butyraldehydů, 0,4 kg butanolů a roztok kobaltového katalyzátoru, který se může recirkulovat do výrobního postupu.

199 333

Ztráty kobaltu činí 0,038 g/kg butyraldehydů a butanolů.

Příklad 2

Směs 1000 g zbytků ze dna, obsahujících kobalt (18 g kobaltu ve formě oleátu kobaltu), které se získají oxidačním odkobaltováním a oddělením reakčních produktů destilací, a 4 g uhličitanu kobaltu se vstříkne do stupně, v němž vznikají karbonyly. Reakce k vytvoření karbonylů kobaltu se provádí při teplotě 175 °C a při tlaku syntézního plynu 25,0 MPa.

V přítomnosti takto získaného roztoku katalyzátoru se hydroformyluje 10 kg propylenu při teplotě 130 °C a za tlaku 25,0 MPa. Na získanou reakční směs, k níž se přidá 21 g kyseliny olejové, se při teplotě 50 °C a za tlaku 0,4 MPa působí vzduchem. Karbonyly kobaltu, obsažené v reakční směsi, se tím převedou na v oleji rozpustné soli kobaltu. Destilačním zpracováním tohoto reakčního produktu neobsahujícího karbonyly kobaltu se získá 14,9 kg butyraldehydů, 0,3 kg butanolů a roztok katalyzátoru, který je možno recirkulovat do výrobního postupu. Ztráty katalyzátoru činí 0,040 g/kg butyraldehydů a butanolů.

Příklad 3

Směs 1500 g zbytků ze dne, obsahujících kobalt (15 g kobaltu ve formě 2-ethylhexenátu kobaltu), které se získají po oxidačním odkobaltování a oddělení reakčních produktů destilací, 1 g práškového kobaltu a 6 g 2-ethylhexenkyseliny se vstříkne do stupně, v němž vznikají karbonyly. Reakce k vytvoření karbonylů kobaltu se provádí při teplotě 175 °C za tlaku syntézního plynu 25,0 MPa,

V přítomnosti takto získaného roztoku kobaltového katalyzátoru se hydroformyluje 10 kg butyrenu při teplotě 130 °C a za tlaku 25,0 MPa. Na získanou reakční směs se působí vzduchem při teplotě 50 °C a tlaku 4 at. Karbonyly kobaltu, obsažené v reakční směsi, se tím převedou na v oleji rozpustné soli kobaltu. Destilačním zpracováním tohoto reakčního produktu prostého karbonylů kobaltu se získá 12,4 kg valeraldehydů a amylalkoholů, jakož i roztok katalyzátoru, který je možno recirkulovat do výrobního postupu.

Ztráty katalyzátoru činí 0,036 g/kg valeraldehydů a amylalkoholů.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob hydroformylace olefinů při zvýšené teplotě a za zvýšeného tlaku v přítomnosti karbonylů kobaltu s následnou přeměnou karbonylů kobaltu na soli organických kyselin s kobaltem, destilačním oddělením reakčních produktů od roztoku solí kobaltu a recirkulací roztoku solí kobaltu do výrobního postupu, vyznačující se tím, že k nahrazení ztrát katalyzátoru se kobalt nebo jeho sloučeniny, například hydroxid kobaltu, kysličník kobaltu, uhličitán kobaltu, vstříkují v množství 0,5 až 2,5 g kobaltu/kg roztoku solí kobaltu do stupně, v němž vznikají karbonyly, a vyšší organické kyseliny s 8 až 18 atomy uhlíku, s výhodou naftenové kyseliny, kyselina 2-ethylhexanová, kyselina laurová, kyselina

2-ethylhexenová a kyselina olejová, v množství 2 až 3 moly-mol kobaltu se vstříkují do stupně, v němž vznikají karbonyly, při teplotách 150 až 200 °C a za tlaku 20,0 až 35,0 MPa nebo do pozdějšího stupně před oxidačním odkobaltováním, zejména do dekobaltizátoru při teplotách od 30 do 100 °C a za tlaku 0,1 až 1,0 MPa.