



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 780

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihášeno 12 12 84
(21) /PV 9647 - 84/

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 47/02

(40) Zveřejněno 13 11 85

(45) Vydáno 01 06 88

(75)
Autor vynálezu

KOLENA JIŘÍ ing.;
MACEK VLADIMÍR ing.;
KOPECKÝ IVAN ing.;
PAŘÍZEK MIROSLAV;
JASANSKÝ ZDENĚK, LITVÍNŮV

(54)

Způsob výroby C₄ aldehydů hydroformylací propylénu

Způsob výroby C₄ aldehydů hydroformylací propylénu za katalytického působení karbonylů kobaltu, při němž se z hydrolyzovaného destilačního zbytku destilačně oddělí frakce, vroucí nejvýše v intervalu 75 až 130 °C, výhodně 80 až 110 °C, a destilát se vrací do dosud destilačně nezpracovaného surového produktu hydroformylace. Zvýší se celkový výtěžek aldehydů a sníží se množství těžkých podílů z hydroformylace.

Vynález se týká způsobu výroby C_4 aldehydů hydroformylací propylénu za katalytického působení karbonylů kobaltu s následnou destilací produktu a zpracováním destilačního zbytku po oddestilování aldehydů a rozpouštědla kyselou hydrolýzou, destilací a vracením destilátu do produktu hydroformylace.

Je všeobecně známo, že při hydroformylaci alkenů za katalytického působení karbonylů kobaltu vzniká poměrně významné množství vysokovroucích složek následnými přeměnami žádaných produktů, tj. aldehydů s řetězcem o jeden uhlík delším než výchozí alken. Při destilačním zpracování produktu hydroformylace, při němž se postupně oddestilovávají izomerní aldehydy a rozpouštědlo, zůstává jako destilační zbytek směs obsahující převážně vysokovroucí složky. Množství tohoto destilačního zbytku, obvykle označovaného jako těžké podíly z hydroformylace, bývá proměnlivé, nejčastěji se pohybuje kolem 10 % vztaženo na vyrobené aldehydy.

Těžké podíly z hydroformylace obsahují řadu sloučenin, z nichž lze chemickou cestou uvolnit aldehydy nebo alkoholy. Těmito sloučeninami jsou především acetaly, dále pak estery, případně étery. Účinnými metodami rozkladu těchto sloučenin jsou hydrolýza případně hydrogenace.

V minulosti bylo vypracováno několik postupů vedoucích ke zvýšení výtěžku cenných produktů jako aldehydů a alkoholů, využívajících kyselou hydrolýzu těžkých podílů z hydroformylace.

Podle patentu USA 3,247.260 se těžké podíly z hydroformylace propylénu hydrolyzují zředěnou kyselinou sírovou, pak následuje alkalická hydrolýza za současného přehánění vodní parou. Získaný produkt obsahuje zejména C_4 aldehydy a alkoholy, 2-etyl-2-hexenal, 2-etylhexanal a 2-etylhexanol. Z tohoto produktu lze získat jednotlivé složky rektifikací. Francouzský patent 1,420.640 popisuje obdobný postup.

Dosud známé postupy představují složité, investičně a energeticky náročné, i když poměrně komplexní způsoby využití těžkých podílů z hydroformylace, jejichž realizace může být výhodná pouze v případě, kdy je k dispozici velké množství těžkých podílů, t.j. pouze ve spojení s velkokapacitními jednotkami hydroformylace.

Uvedené nevýhody odstraňuje postup podle tohoto vynálezu. Způsob výroby C_4 aldehydů hydroformylací propylénu za zvýšené teploty, zvýšeného tlaku a katalytického působení karbonylů kobaltu, dekokaltizací surového produktu hydroformylace, postupným oddestilováním C_4 aldehydů a rozpouštědla ze surového produktu s následnou hydrolýzou destilačního zbytku pomocí zředěné minerální kyseliny za zvýšené teploty, spočívá v tom, že se z hydrolyzovaného destilačního zbytku destilačně oddělí frakce vroucí od počátku varu směsi do maximální teploty varu, která se nachází v intervalu 75 až 130°C, výhodně 80 až 110°C a destilát se vrací do dosud destilačně nezpracovaného surového produktu hydroformylace.

Předností postupu podle vynálezu je zlepšení výtěžku žádaných C_4 aldehydů při hydroformylaci propylénu bez velkých nároků na energii a jednoduchost provedení s maximální využitelností standartních zařízení běžně při hydroformylaci používaných. Ekonomická výhodnost postupu podle tohoto vynálezu není limitována kapacitou výroby, takže je možná a výhodná i aplikace u menších jednotek hydroformylace.

Podstatou vynálezu je zjištění, že z těžkých podílů z hydroformylace propylénu hydrolyzovaných za tepla zředěnou minerální kyselinou lze vydestilovat frakci obsahující hlavně aldehydy a

výševroucí složky, jimiž jsou převážně butylacetyly butanalu a 2-metylpropanalu, přičemž destilaci lze vést tak že destilát obsahuje jen malé množství alkoholů. Toho lze dosáhnout vydestilováním frakce vroucí do nejvýše 120°C, nejvýhodněji však do 110°C. Destilát se přidá před nebo výhodněji po dekobaltizaci k surovému produktu hydroformylace, který je pak destilačně zpracováván standardním způsobem, tj. postupným oddestilováním 2-metylpropanalu, butanalu a rozpouštědla. Na konci této postupné destilace zůstávají jako zbytek těžké podíly, opět postupující na zpracování kyselou hydrolyzou, destilací atd. Aldehydy obsažené v destilátu z destilace hydrolyzovaných těžkých podílů zvyšují celkový výtěžek aldehydů, přítomné acetyly se kumulují v destilačním zbytku - těžkých podílech a v dalším cyklu kyselé hydrolyzy jsou opět částečně přeměňovány na aldehydy.

K dokreslení postupu podle tohoto vynálezu slouží následující příklady.

Příklad 1

400 ml těžkých podílů z hydroformylace propylénu (destilační zbytek po oddestilování aldehydů a rozpouštědla toluenu) bylo po dobu 30 min. promícháváno s 300 ml 10% HNO₃ při teplotě 60°C v baňce opatřené zpětným chladičem. Pak byla směs rozdělena na vodnou a organickou fázi. Organická fáze byla destilována na laboratorní destilační aparatuře s použitím náplňové kolony (náplň - drátěné spirály průměru 4 mm) délky 0,5 m při refluxním poměru 1 : 5. Směs začala destilovat při teplotě na hlavě kolony 60°C. Byly odděleny dvě destilační frakce: frakce s teplotou varu do 110°C a frakce s teplotou varu v rozmezí 110 až 120°C.

Bilance destilace:

1. frakce (do 110°C)	79,0 g
2. frakce (110 až 120°C)	48,6 g
zbytek	185,8 g
celkem	313,4 g
hmotnost výchozí směsi	315,5 g
ztráty	2,1 g

Analýzy destilačních frakcí (chromatografické)

244 780

	1.frakce	2. frakce	zbytek	těžké po- díly před hydrolýzou
2-metylpropanal	6,2	0,2	0,2	0,3
butanal	29,3	0,7	1,0	0,4
2-metylpropanol	5,2	9,6	0,6	0,4
butanol	2,0	75,8	1,8	0,9
C ₁₂ acetaly	16,5	15,3	nest.	nest.

Frakce s teplotou varu do 110°C obsahuje hlavně aldehydy a významné množství acetalů. Frakci lze přidat (recirkulovat) k surovému produktu hydroformylace a následnou destilací standartním způsobem získat čisté aldehydy, přičemž prakticky všechny acetaly zůstanou v destilačním zbytku. Destilační zbytek po postupném oddestilování aldehydů a rozpouštědla obsahuje méně než 1 % hmot. C₄ aldehydů. Zvýšení výtěžku aldehydů je dáno množstvím cirkulované destilační frakce.

Příklad 2

300 ml těžkých podílů z hydroformylace propylénu bylo stejným způsobem jako v příkladu 1 po dobu 45 min. promícháváno s 300 ml 7 % H₂SO₄ při teplotě 65°C. Poté byla směs rozdělena na organickou a vodnou fázi, organická fáze byla analyzována a destilována pomocí stejné laboratorní kolony jako v příkladu 1 při poměru zpětného toku 1:10. Byla oddělena frakce vroucí do 80°C a frakce vroucí v rozmezí 80 až 110°C.

Bilance destilace:

výchozí (hydrolyzované) těžké podíly	526,6 g
1.frakce (do 80°C)	49,1 g
2.frakce (80 až 110°C)	61,0 g
zbytek	414,1 g

Analýzy destilačních frakcí:

244 780

	Hydrolyz. těžké podíly	1. frakce	2. frakce
2-metylpropanal	2,0	19,4	-
butanal	9,1	71,2	3,7
2-metylpropanol	3,4	-	7,5
butanol	9,9	-	4,3
C ₄ acetaly	16,2	-	42,3

Frakce 1 a 2 se přidají k surovému produktu hydroformylace, z něhož se účinnou třístupňovou destilací oddělí čisté C₄ aldehydy a rozpouštědlo, přičemž acetaly se koncentrují ve zbytku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby C₄ aldehydů hydroformylací propylénu za zvýšené teploty, zvýšeného tlaku a katalytického působení karbonylů kobaltu, dekobaltizací surového produktu hydroformylace, postupným oddestilováním C₄ aldehydů a rozpouštědla ze surového produktu s následnou hydrolyzou destilačního zbytku pomocí zředěné minerální kyseliny za zvýšené teploty, vyznačený tím, že se z hydrolyzovaného destilačního zbytku destilačně oddělí frakce vroucí od počátku varu směsi do maximální teploty varu, která se nachází v intervalu 75 až 130°C, výhodně 80 až 110°C, destilát se vrací do dosud destilačně nezpracovaného surového produktu hydroformylace.