



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 237

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 05 84
(21) PV 4032-84

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 53/128,
(C 07 C 53/128,
51/235)

(40) Zveřejněno 15 05 85
(45) Vydáno 01 08 87

(75)
Autor vynálezu

KOLENA JIŘÍ ing., LITVÍNOV;
RUBÁŠ VLASTIMIL ing., MOST;
MACEK VLADIMÍR ing., LITVÍNOV;
KOPECKÝ IVAN ing., PRAHA;
STRÁŽNICKÝ KAREL ing., DOBROMĚŘICE U LOUN

(54)

Způsob výroby technické kyseliny 2-ethylhexanové

Dvoustupňový způsob výroby technické kyseliny 2-ethylhexanové s využitím selektivní hydrogenace 2-etyl-2-hexenalů na katalyzátoru obsahujícím paládium na alumině a oxidace produktu hydrogenace v kapalně fázi vzduchem nebo kyslíkem, při němž hydrogenace probíhá při teplotě 90 až 130 °C, tlaku 0,01 až 5,0 MPa vodíkem čistoty 70 až 100 % molárních a při molárním poměru vodíku k aldehydu I : I až 100 : 1 a zkonzenzovaný surový produkt hydrogenace se oxiduje při teplotě 10 až 100 °C, tlaku 0,1 až 1,0 MPa, průtoku vzduchu nebo kyslíku 0,3 až 5,0 kmol kyslíku na 1 m³ reakčního prostoru a za katalytického působení vodního roztoku hydroxidu sodného nebo draselného nebo 2-ethylhexanoátu sodného při molárním poměru alkalického kovu k 2-ethylhexenalů 0,001 až 0,1 : 1. Připravená kyselina 2-ethylhexanová má čistotu vyhovující například pro přípravu katalyzátoru pro hydroformylaci alkenů.

Vynález se týká dvoustupňového způsobu výroby kyseliny 2-ethylhexanové selektivní hydrogenací 2-etyl-2-hexenalů a oxidací meziprojektu na výsledný produkt, jímž je technická kyselina 2-ethylhexanová.

Jsou známy v podstatě dvě průmyslově realizovatelné cesty získávání kyseliny 2-ethylhexanové. První je oxidace 2-ethylhexanolu, prováděná buď v tavenině hydroxidu alkalického kovu, nebo v kapalně fázi kyslíkem, obsahujícím ozón. Připravovat kyselinu 2-ethylhexanovou v tavenině hydroxidu alkalického kovu je nevýhodné z důvodu obtížné manipulace s médiem a z důvodu korozního působení. Oxidaci plynem obsahujícím ozón je nutno považovat za nevhodnou pro technickou aplikaci z důvodu obtížného a nákladného získávání ozónu.

Další popsanou metodou přípravy kyseliny 2-ethylhexanové je oxidace 2-ethylhexanolu, prováděná obvykle v kapalně fázi v přítomnosti katalyzátoru, jímž bývají nejčastěji manganaté soli, nebo některé soli kobaltnaté. Popsáno je i použití mravenčanu alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Výchozí surovinu pro oxidaci 2-ethylhexenalů lze nejvýhodněji připravit hydrogenací 2-etyl-2-hexenalů, který je meziprojektu při výrobě 2-ethylhexanolu v procesu oxosyntézy. Je známo použití katalyzátoru obsahujícího měď (Cu), nikl (Ni) pro hydrogenaci. Aktivní komponenty jsou buď ve formě kovu (Cu, Ni), nebo sirníku (NiS). Dalším katalyzátorem je paládium. Hydrogenace se provádí při teplotách 190 až 230 °C, tlaku do 10 MPa.

Žádný z uvedených způsobů neřeší komplexně otázku problematiky výroby kyseliny 2-ethylhexanové, tj. problematiku optimální volby způsobu provedení a optimální volby kombinace dílčích stupňů vedoucích od dostupného výchozího produktu 2-ethyl-2-hexenalů ke kyselině 2-ethylhexanové.

Tyto nedostatky řeší postup podle vynálezu. Podstatou vynálezu je zjištění, že při vhodném způsobu provedení a vhodných podmínkách, přičemž limitujícími prvky z hlediska selektivity procesu je volba katalytického systému a podmínek v oxidačním stupni, lze připravit technickou kyselinu 2-ethylhexanovou o čistotě vyhovující pro některá technická použití, např. pro přípravu katalyzátoru pro hydroformylaci alkenů, jednoduchým způsobem bez mezioperace čištění meziprojektu a bez nutnosti čištění konečného produktu.

Podle vynálezu způsob výroby technické kyseliny 2-ethylhexanové s využitím selektivní hydrogenace 2-ethyl-2-hexenalů na katalyzátoru obsahujícím paladium na alumině a oxidace produktu hydrogenace v kapalně fázi vzduchem nebo kyslíkem spočívá v tom, že 2-ethylhexenal se hydrogenuje při teplotě 90 až 130 °C, výhodně 110 až 125 °C, tlaku 0,01 až 5,0 MPa vodíkem čistoty 70 až 100 % molárních, s výhodou 80 až 100 % molárních a při molárním poměru vodíku a aldehydu 1:1 až 100:1, výhodně 5:1 až 15:1, a zkondenzovaný surový produkt hydrogenace se oxiduje při teplotě 10 až 100 °C, výhodně 30 až 50 °C, tlaku 0,1 až 1,0 MPa, průtoku vzduchu nebo kyslíku 0,3 až 5,0, výhodně 0,5 až 1,0 kmol kyslíku na 1 m³ reakčního prostoru a za katalytického působení vodného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného nebo 2-ethylhexanoátu sodného při molárním poměru alkalického kovu k 2-ethylhexenalů 0,001 až 0,1:1, výhodně 0,01 až 0,08:1.

Vhodným rozpouštědlem 2-ethylhexenalů při oxidační reakci jsou kapalně alifatické nebo aromatické uhlovodíky, popřípadě alkoholy. Reakce však může probíhat i bez rozpouštědla.

Oxidaci lze nejvýhodněji provádět v probublávaném reaktoru, jehož účinnost může být případně zvýšena mechanickým míchadlem. Postupem podle tohoto vynálezu se dosáhne selektivity až 90 %, vztaženo na výchozí 2-etyl-2-hexenal. Nečistoty obsažené v takto připravené kyselině v množství nejvýše 30 % obsahu kyseliny 2-ethylhexanové jsou převážně netěkavé s teplotou varu nad 145 °C, zejména 3-heptanon a 3-heptanol.

Předností postupu podle vynálezu je jednoduchost provedení, vysoká selektivita procesu a využití běžně dostupných surovin a pomocných látek. Použité katalyzátory pro oxidaci rovněž lze bez nesnází ze směsi separovat, pokud je to vůbec nutné.

K bližšímu objasnění postupu podle vynálezu slouží následující příklady.

Příklad 1

2-etyl-2-hexenal se kontinuálně hydrogenuje v plynné fázi v reaktoru s pevným ložem katalyzátoru. Katalyzátor obsahuje 0,4 % hmot. paladia na alumině. Pracuje se při teplotě 90 °C, tlaku 5 MPa, s vodíkem čistoty 99,5 % mol., s rychlostí nástřiku kapalného 2-etyl-2-hexenal 0,2 dm³ na 1 dm³ katalyzátoru za hodinu, s molárním poměrem H₂: 2-etyl-2-hexenal rovným 100:1. Zkondenzovaný produkt obsahující 93,5 % hmot. 2-ethylhexanal se naředí toluenem na koncentraci 26,6 % hmot. a v množství 500 ml (430 g) se nalije do plášťované kolony vnitřního průměru 47 mm vytemperované na 40 °C, načež se přidá 10 ml 2 % NaOH. Směs se oxiduje vzduchem přiváděným rychlostí 80 dm³/h po dobu 4 h při teplotě 40 °C a atmosférickém tlaku. Produkt odebraný po 4 hodinách obsahuje 25,2 % hmot. kyseliny 2-ethylhexanové. Stupeň přeměny 2-ethylhexanal je 97 %.

Příklad 2

Ve stejném zařízení jako v příkladu 1 se postupem rovněž shodným s příkladem 1 dvoustupňově připravuje kyselina 2-ethylhe-

xanové. Hydrogenace 2-etyl-2-hexenalů probíhá v plynné fázi při teplotě 130 °C, tlaku 0,1 MPa, s vodíkem o čistotě 70 % mol. při zachování molárního poměru vodíku vůči 2-etyl-2-hexenalů 2:1, s rychlostí nástřiku kapalného 2-etyl-2-hexenalů 0,3 dm³/h, vztaženo na dm³ katalyzátoru. Meziprodukt obsahující 95 % hmot. 2-etylhexanalů se po naředění toluenem na koncentraci 48,5 % hmot. 2-etylhexanalů oxiduje za podmínek:

objem kapaliny	500 ml (426 g)
katalyzátor	40 ml 15 % NaOH
teplota	12 ± 2,0 °C
tlak	0,95 MPa
průtok vzduchu	16 dm ³ /h
doba oxidace	5 h

Koncentrace kyseliny 2-etylhexanové v produktu je 38,1 % hmot. při stupni přeměny 2-etylhexanalů 78 %.

Příklad 3

Kyselina 2-etylhexanová se připraví dvoustupňově katalytickou hydrogenací 2-etyl-2-hexenalů v kapalně fázi a následnou diskontinuální oxidací produktu hydrogenace. Zařízení je shodné jako v příkladech 1 a 2. Hydrogenace se provádí za podmínek:

teplota	120 °C
tlak	10 MPa
čistota vodíku	95 % mol.
molární poměr	
H ₂ : 2-etyl-2-hexenalů	1,5:1
rychlost nástřiku kapal.	
fáze	1,0 dm ³ /dm ³ /h
Stupeň konverze 2-etyl-2-hexenalů	je 99,2 % .

Produkt hydrogenace se po naředění 2-etylhexanolem na koncentraci 2-etylhexanalů 44,4 % hmot. oxiduje vzduchem po dobu 5 h. Pro jed-

nu šarži se použije 500 ml (425 g) kapalné suroviny a oxidace se provádí za následujících podmínek:

teplota	87 °C
katalyzátor	5 g 2-ethylhexanoátu sodného v 17 ml vody
průtok vzduchu	30 dm ³ /h .

Produkt obsahuje 19,8 % hmot.kyseliny 2-ethylhexanové při dosaženém stupni přeměny 2-ethylhexanalů prakticky 100 %.

Příklad 4

Produkt hydrogenace 2-ethyl-4-hexenalů prováděné postupem podle příkladu 2 se naředí toluenem na koncentraci 2-ethylhexanalů 43,5 % hmot. K 500 ml (424 g) takto vzniklého roztoku se přidá 17 ml 20% NaOH. Směs se oxiduje v koloně podle předchozích příkladů při průtoku vzduchu 160 dm³/h po dobu 4 h při teplotě 35 °C. Produkt obsahuje 44,8 % hmot. kyseliny 2-ethylhexanové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

239 237

Způsob výroby technické kyseliny 2-ethylhexanové s využitím selektivní hydrogenace 2-ethyl-2-hexenalů na katalyzátoru obsahujícím paládium na alumině a oxidace produktu hydrogenace v kapalně fázi vzduchem nebo kyslíkem, vyznačený tím, že 2-ethylhexenal se hydrogenuje při teplotě 90 až 130 °C, výhodně 110 až 125 °C, tlaku 0,01 až 5,0 MPa a vodíkem čistoty 70 až 100 % molárních, s výhodou 80 až 100 % molárních a při molárním poměru vodíku a aldehydu 1:1 až 100:1, výhodně 5:1 až 15:1, a zkondenzovaný surový produkt hydrogenace se oxiduje při teplotě 10 až 100 °C, výhodně 30 až 50 °C, tlaku 0,1 až 1,0 MPa, průtoku vzduchu nebo kyslíku 0,3 až 5,0, výhodně 0,5 až 1,0 kmol kyslíku na 1 m³ reakčního prostoru a za katalytického působení vodného roztoku hydroxidu sodného nebo draselného nebo 2-ethylhexanoátu sodného při molárním poměru alkalického kovu k 2-ethylhexenalu 0,001 až 0,1:1, výhodně 0,01 až 0,08:1.