



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **99-00987**

(22) Data de depozit: **16.09.1999**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.09.2006** BOPI nr. 9/2006

(30) Prioritate:

16.09.1998 DE 198 42 368.3

(41) Data publicării cererii:

30.06.2000 BOPI nr. 6/2000

(73) Titular:

• **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH,**
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1, 45772
MARL, DE

(72) Inventatori:

• **KAIZIK ALFRED, GENDORFER STRASSE**
30, 45772, MARL, DE;
• **SCHOLZ BERNHARD, BRUGGENPOTH**
55, 45768, MARL, DE;
• **TOTSCH WALTER,**
HEYERHOFFSTRASSE 148, 45770 MARL,
MARL, DE;

• **BUSCHKEN WILFRIED, ROSENKAMP 10,**
45721, HALTERN, DE;
• **NIERLICH FRANZ, VIKARIESTRASSE 16,**
45768, MARL, DE;
• **ROTTGER DIRK, WESTERHOLTER WEG**
67, 45657, RECKLINGHAUSEN, DE;
• **WIESE KLAUS-DIETHER,**
TUCHMACHERWEG 8, HALTERN, DE

(74) Mandatar:

PATENTMARK S.R.L.,
STR. DR. N. TURNESCU NR. 2, SECTOR 5,
BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

EP 0183545, 0326674 A2;
DE 1935900

(54) **PROCEDEU PENTRU PREPARAREA OXO- ALCOOLILOR
SUPERIORI DIN AMESTECURI DE OLEFINE, PRIN
HIDROFORMILARE ÎN DOUĂ ETAPE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea oxo-alcoolilor superiori, din amestecuri de olefine izomere cu 5 până la 24 atomi de carbon, prin hidroformilare în două etape, în prezența unui catalizator pe bază de cobalt sau rodiu, la temperatură ridicată și la presiune ridicată, în care se hidrogenează selectiv amestecul de reacție din prima etapă de hidroformilare, amestecul de hidrogenare se separă într-o etapă de distilare în alcooli puri și componente cu puncte de fierbere scăzute, constând predominant din olefine, acestea se conduc în a doua etapă de hidroformilare,

amestecul de reacție din a doua etapă de hidroformilare se hidrogenează din nou selectiv, amestecul de hidrogenare se separă din nou, într-o etapă de distilare, în alcooli puri și componente cu puncte de fierbere scăzute, alcoolul brut se prelucrează la alcoolul pur, prin distilare și cel puțin o parte din componentele cu puncte de fierbere scăzute se descarcă, pentru a îndepărta hidrocarburile saturate.

Revendicări: 19

Figuri: 2



Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea oxo-alcoolilor superiori prin hidroformilarea, în două etape, a amestecurilor de olefine, care include o hidrogenare selectivă a amestecurilor de hidroformilare.

Alcoolii superiori, în special cei cu 6 până la 25 de atomi de carbon, pot fi preparați, în modul cunoscut, prin hidroformilarea catalitică (sau reacția oxo) a olefinelor având un atom de carbon mai puțin decât alcoolul superior produs și, în continuare, hidrogenarea catalitică a amestecului de reacție conținând aldehide și alcooli. Aceștia se utilizează, predominant, ca educte pentru prepararea plastifiantilor sau a detergenților.

Tipul de sistem catalitic și condițiile optime de reacție pentru hidroformilare depind de reactivitatea olefinelor utilizate. Dependența reactivității olefinelor de structura lor este descrisă, de exemplu, de J. Falbe, în *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, pag. 95 în continuare. Reactivitatea diferită, în special a izomerilor octenici, este, de asemenea, cunoscută (B. L. Haymore, A. van Hasselt, R. Beck, *Annals of the New York Acad. Sci.*, 415 (1983), pag. 159-175.

Amestecurile tehnice de olefine, care se utilizează ca educte pentru sinteza oxo, conțin izomeri olefinici cu diferite structuri cu grade diferite de ramificare, diferite poziții ale dublei legături în moleculă și, opțional, număr diferit de atomi de carbon. Aceasta se aplică, în special, pentru amestecurile de olefine, care se obțin prin di-, tri- sau oligomerizarea suplimentară a olefinelor C₂-C₅ sau a altor olefine superioare, ușor accesibile, respectiv prin cooligomerizarea olefinelor menționate. Ca amestecuri de olefine izomere tipice, care pot să se transforme prin hidroformilarea catalizată de rodii sau, de preferință, prin hidroformilarea catalizată de cobalt la amestecurile corespunzătoare de aldehide și alcooli, se menționează tri- și tetrapropenele, precum și di-, tri- și tetrabutenele.

Viteza reacției de hidroformilare scade cu creșterea numărului de atomi de C, precum și cu gradul de ramificare. Viteza de reacție a olefinelor liniare poate fi mai mare cu un factor 5 până la 10 față de izomerii lor ramificați. Reactivitatea este influențată și de poziția dublei legături în molecula de olefină. Olefinele cu dublă legătură marginală reacționează mai rapid decât izomerii cu dublă legătură în interiorul moleculei. Datorită reactivității diferite a izomerilor olefinici, sunt necesari timpi de reacție relativ mai lungi. Ca urmare, totuși, randamentul în produs este redus din cauza reacțiilor secundare și a reacțiilor în lanț nedorite. Același rezultat se obține în cazul încercărilor de a scurta timpii de reacție, prin creșterea temperaturilor de reacție. Datorită, în special, reactivității diferite a izomerilor, este dificil de atins conversii mai mari și, simultan, selectivități mai mari ale hidroformilării amestecurilor de olefine.

Conform **DE 32 32 557 A1**, alcoolii se prepară printr-o hidroformilare, în două etape, a monolefinelor cu 3 până la 20 de atomi de carbon. În prima etapă de reacție, olefinele se transformă în aldehide prin utilizarea unui catalizator pe bază de cobalt, cu un grad de conversie de 50 până la 90%, în care formarea alcoolilor este împiedicată. Apoi, catalizatorul pe bază de cobalt se separă din amestecul de reacție și amestecul de reacție se hidroformilează din nou, într-o a doua etapă, prin utilizarea unui complex cobalto-organo-fosfinic, drept catalizator. În același timp, aldehidele formate în prima etapă se hidrogenează la alcooli. În acest procedeu este dezavantajos ca, în special în a doua etapă de hidroformilare, să se hidrogeneze o proporție considerabilă de olefine, în loc să se hidroformileze.

DE 19 35 900 descrie hidrogenarea alchidelor și cetonele în curent bogat, în monoxid de carbon.

RO 120904 B1

De aceea, un obiect al invenției este de a furniza un procedeu pentru prepararea oxo-
alcoolilor superiori din amestecuri corespunzătoare de olefine, cu grade de conversie ridicate
și selectivități mari și, în plus, cu randamente spațiu-timp ridicate.

Obiectul invenției este, în consecință, un procedeu pentru prepararea oxo-alcoolilor
superiori din amestecuri de olefine izomere cu 5 până la 24 de atomi de carbon, prin
hidroformilare în două etape, în prezența unui catalizator pe bază de cobalt sau rodiiu, la
temperatură ridicată și la presiune ridicată, în care se hidrogenează selectiv amestecul de
reacție din prima etapă de hidroformilare, amestecul de hidrogenare se separă într-o etapă
de distilare, în alcooli puri și componente cu puncte de fierbere scăzute, constând predom-
inant din olefine, acestea se conduc în a doua etapă de hidroformilare, amestecul de
reacție din a doua etapă de hidroformilare se hidrogenează din nou, selectiv, amestecul de
hidrogenare se separă din nou, într-o etapă de distilare, în alcooli puri și componente cu
puncte de fierbere scăzute, alcoolul brut se prelucrează la alcoolul pur prin distilare și cel
puțin o parte din componentele cu puncte de fierbere scăzute se descarcă pentru a îndepărta
hidrocarburile saturate.

Hidrogenarea selectivă are loc la temperatură ridicată și la presiune ridicată, pe un
catalizator suport, care conține drept componente active cupru, nichel și crom.

În mod avantajos, amestecul de reacție destins se eliberează de catalizatorul de
hidroformilare din ambele etape de hidroformilare, înainte de hidrogenarea selectivă.

Procedeul conform invenției poate fi efectuat discontinuu sau, în mod avantajos,
continuu. Pentru efectuarea continuă a procedurii sunt posibile diferite variante de proce-
deu. În fig. 1, este prezentată, ca exemplu, schema bloc a unei instalații în care procedeul
poate fi efectuat continuu. În primul reactor de hidroformilare 1, se introduc amestecul de
olefine 2, gazul de sinteză (monoxidul de carbon și apa) 3, precum și catalizatorul 4. Ames-
tecul de hidroformilare 5 se destinde, gazul de expansiune 6 (gaz de sinteză neconsumat)
se îndepărtează și amestecul de hidroformilare destins 5 se eliberează de catalizatorul 4, în
prima etapă de separare a catalizatorului 7, care, opțional, după completare cu catalizator
proaspăt, se reintroduce în primul reactor de hidroformilare 1. Amestecul de hidroformilare
eliberat de catalizator 8 se conduce în etapa de hidrogenare selectivă 9, în care se hidroge-
nează la alcooli aldehidele și produșii secundari conținuți în amestec, cum ar fi acetali
aldehidelor și esterii alcoolilor, în special, formiații. Din amestecul de hidrogenare 10 se
separă, în etapa de distilare 11, componentele cu puncte de fierbere scăzute 12, care
constau predominant din olefine izomere netransformate și care se conduc în cel de-al doilea
reactor de hidroformilare 13, în care se introduc gazul de sinteză 14 și catalizatorul 15. O
parte din componentele cu puncte de fierbere scăzute 12 poate fi îndepărtată din circuitul
olefinelor, drept componente cu puncte de fierbere scăzute reziduale 16. Amestecul de
hidroformilare 17 din cel de-al doilea reactor de hidroformilare 13 se destinde din nou, iar
gazul de expansiune 18 se îndepărtează. Amestecul de hidroformilare destins 17 se eli-
berează în cea de-a doua etapă de separare a catalizatorului 19, de catalizatorul 15, care,
opțional, din nou, după completare, se reintroduce în cel de-al doilea reactor de hidro-
formilare 13 și se conduce, ca amestec de hidroformilare fără catalizator 20, în etapa de
hidrogenare selectivă 9. Acolo, acesta se hidrogenează selectiv, împreună cu amestecul de
hidroformilare eliberat de catalizator 8 din primul reactor de hidroformilare 1. Alcoolul brut 21
rezultat de la distilare 11 se prelucrează la alcoolul pur, într-o etapă de distilare care nu a
mai fost reprezentată.

Schema bloc a unei a doua variante alternative a procedeului continuu pentru efectuarea procedeului conform invenției este prezentată în fig. 2. În primul reactor de hidroformilare 1, se introduc amestecul de olefine 2, gazul de sinteză 3, precum și catalizatorul 4. Amestecul de hidroformilare 5 se destinde, gazul de expansiune 6 se îndepărtează și amestecul de hidroformilare, destins în prima etapă de separare a catalizatorului 7, se eliberează de catalizatorul 4, care, opțional, după completare cu catalizator proaspăt, se reintroduce în primul reactor de hidroformilare 1. Amestecul de hidroformilare eliberat de catalizator 8 se conduce în prima etapă de hidrogenare selectivă 9, în care alchidele, precum și acetali și esterii conținuți ca produși secundari, în special formații alcoolilor, se hidrogenează la alcooli. Din primul amestec de hidrogenare 10 se separă, în prima etapă de distilare 11, componentele cu puncte de fierbere scăzute 12, care constau, predominant, din olefine izomere netransformate și care se conduc în cel de-al doilea reactor de hidroformilare 13, în care se introduc gazul de sinteză 14 și catalizatorul 15. Amestecul de hidroformilare 17 din cel de-al doilea reactor de hidroformilare 13 se destinde din nou, iar gazul de expansiune 18 se îndepărtează. Amestecul de hidroformilare destins 17 se eliberează, în cea de-a doua etapă de separare a catalizatorului 19, de catalizatorul 15, care, opțional, din nou, după completare cu catalizator proaspăt, se reintroduce în cel de-al doilea reactor de hidroformilare 13, și se conduce ca amestec de hidroformilare fără catalizator 20 într-o a doua etapă de hidrogenare selectivă comparativ mai redusă 22. Cel de-al doilea amestec de hidrogenare 23 se fracționează, în cea de-a doua etapă de distilare comparativ mai redusă 24, în componente cu puncte de fierbere scăzute, bogate în parafine 16, care se îndepărtează, iar alcoolul brut 25 se conduce în prima etapă de distilare 11 și acolo, împreună cu primul amestec de hidrogenare 10, se distilează. Alcoolul brut 21 se prelucrează din nou la alcoolul pur, într-o etapă de distilare care nu a mai fost reprezentată.

O diferență esențială a celor două variante de procedeu constă, de aceea, în faptul că, conform fig. 1, numai o singură hidrogenare 9 este prevăzută, în care ambele amestecuri de hidroformilare, separate de catalizator 8 și 20, se hidrogenează, și numai o etapă de distilare 11, în care amestecul de hidrogenare 10 se separă, în timp ce, conform fig. 2, cel de-al doilea amestec de hidroformilare 20 se hidrogenează într-o a doua etapă de hidrogenare selectivă 22, iar amestecul de hidrogenare se separă într-o a doua etapă de distilare 24. Varianta conform fig. 2 reprezintă o investiție mai scumpă, întrucât este necesară aparatură suplimentară, totuși comparativ mai mică. Pentru aceasta, se utilizează mai mult olefinele, decât componentele cu puncte de fierbere scăzute 16, conform fig. 2, întrucât sunt în cantități mai mici decât componentele cu puncte de fierbere scăzute 16, conform fig. 1, și, în plus, sunt eliberate substanțial de olefine, în timp ce componentele cu puncte de fierbere scăzute 16, conform fig. 1, încă mai conțin cantități considerabile de olefine.

Hidroformilarea

Eductele de la hidroformilare sunt monoolefine cu 5 până la 24 de atomi de carbon și duble legături marginale sau la mijlocul moleculei, cum ar fi 1- sau 2-pentanul, 2-metil-1-butena, 1-, 2-, sau 3-hexena, amestecul de olefine C_9 produs prin dimerizarea propenei (dipropenă), 1-heptenă, 2- sau 3-metil-1-hexenă, 1-octenă, amestecul de olefine C_8 produs prin dimerizarea butenelor (dibutenă), 1-nonenă, 2-, 3- sau 4-metil-1-octenă, amestecul de olefine C_9 produs prin trimerizarea propenei (tripropenă), 1-, 2- sau 3-decenă, 2-etil-1-octenă, 1-dodecenă, amestecul de olefine C_{12} produs prin tetramerizarea propenei sau trimerizarea butenelor (tetrapropenă sau tributenă), 1-tetradecenă, 1- sau 2-hexadecenă, amestecurile de olefine C_{16} produse prin tetramerizarea butenelor (tetrabutene), precum și amestecurile de olefine preparate prin cooligomerizarea olefinelor cu număr diferit de atomi de carbon (de

preferință 2 până la 4), opțional, după separare prin distilare în fracții cu număr de atomi de carbon identic sau similar. De preferință, eductele sunt amestecuri de olefine C_8 , C_9 , C_{12} , sau C_{16} .	1
Invenția nu se bazează pe tipul sau condițiile reacției de hidroformilare. Olefinele, mai degrabă, se hidroformilează în modul cunoscut. Se lucrează cu catalizatori pe bază de rodiiu sau, de preferință, cu catalizatori pe bază de cobalt, precum și cu sau fără aditivi de stabilizare a complexului, cum ar fi fosfinele sau fosfiții. Temperaturile și presiunile pot să varieze în funcție de catalizator și amestecul de olefine, în limite largi. O descriere a hidroformilării olefinelor se găsește, de exemplu, în J. Falbe, <i>New Syntheses with Carbon Monoxide</i> , Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 1980, pag. 99 în continuare, precum și în Kirk-Othmer, <i>Encyclopedia of Chemical Technology</i> , vol. 17, Ed. 4, John Wiley & Sons., pag. 902-919 (1996). În general, hidroformilarea se conduce în prima etapă, astfel încât se transformă 50 până la 90%, de preferință 60 până la 85% din amestecul de olefine introdus. Este evident faptul că reactoarele de hidroformilare și alte aparate trebuie proiectate corespunzător.	3
Gradul de conversie al olefinelor, în prima etapă de hidroformilare, este limitat la valoarea dorită, prin modificarea adecvată a condițiilor reacției de hidroformilare. Prin alegerea temperaturilor de reacție mai scăzute și/sau a concentrațiilor de catalizator, precum și a timpilor de menținere mai scurți poate fi redusă conversia olefinelor în reactor. Gradul de conversie al olefinelor, în primul reactor, se stabilește pe baza cantității și a compoziției amestecului proaspăt de olefine 2, precum și a cantității și compoziției amestecului de hidroformilare 5. Gradul de conversie total se determină pe baza cantității și a compoziției amestecului proaspăt de olefine 2, precum și a cantității și compoziției componentelor cu puncte de fierbere scăzute descărcate 16 (conform ambelor figuri). Pentru determinarea conținutului de olefine în diferite fluxuri de substanțe se poate aplica analiza gaz-cromatografică.	5
Separarea catalizatorului	7
Amestecul de reacție al hidroformilării, de preferință, se eliberează mai întâi de catalizator, din nou într-un mod cunoscut în sine. Dacă se utilizează un catalizator pe bază de cobalt, acesta poate fi obținut prin reducerea presiunii, separarea fazei apoase conținând catalizatorul, oxidarea cu aer sau oxigen a compușilor cobalt carbonilici, care rămân în amestecul de hidroformilare, și îndepărtarea prin spălare cu apă sau soluții apoase acide, a compușilor cu cobalt rezultați. Procedeele de îndepărtare a cobaltului sunt cunoscute, vezi, de exemplu, J. Falbe, citat aici, 164, 165 (BASF-Process), Kirk-Othmer, citat aici, precum și EP-0 850 905 A1. Dacă drept catalizator de hidroformilare servește un compus pe bază de rodiiu, acesta poate fi îndepărtat din amestecul de hidroformilare prin evaporare în peliculă, ca reziduu de distilare.	9
Când se utilizează catalizatorii pe bază de cobalt, preferați, amestecul de reacție al hidroformilării, eliberat de catalizator rezultat din prima etapă de hidroformilare, conține, în funcție de gradul de conversie, în general, 8-45% în greutate, de obicei 15-35% în greutate, componente cu puncte de fierbere scăzute, mai mici decât cele ale aldehydelor, în principal olefine, alături de hidrocarburi saturate corespunzătoare, precum și apă și metanol; în plus, 30-80% în greutate aldehyde, 5-30% în greutate alcooli, până la 10% în greutate formați ai alcoolilor și 0,5-5% în greutate componente cu puncte de fierbere ridicate, mai mari decât cele ale alcoolilor.	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45

Amestecul de reacție din cea de-a doua etapă de hidroformilare conține apoi, în general, 10-40% în greutate, de obicei 15-30% în greutate componente cu puncte de fierbere scăzute, incluzând mai puține olefine și mai multe hidrocarburi saturate, precum și apă și metanol, în plus 30-70% în greutate aldehide, 5-40% în greutate alcooli, până la 10% în greutate formați ai acestor alcooli, 3-12% în greutate componente cu puncte de fierbere ridicate, mai mari decât cele ale alcoolilor.

Prin utilizarea catalizatorilor pe bază de rodiiu, amestecul de reacție conține clar mai puține parafine și formați.

Hidrogenarea selectivă

Hidrogenarea selectivă a amestecului de reacție, de preferință, eliberat de catalizator din ambele etape de hidroformilare constituie o caracteristică generală a procedurii conform invenției. Astfel, se hidrogenează, la alcoolii doriți, aldehidele și anumite substanțe secundare, incluzând acetalii aldehidelor și esterii alcoolilor și dintre aceștia, în special formații. Astfel, olefinele netransformate nu se hidrogenează sau, practic, nu se hidrogenează, astfel încât se obțin randamente mari în raport cu amestecurile de olefine utilizate. Mai puțin de 5% din olefinele utilizate se pierd din cauza hidrogenării la hidrocarburi saturate.

O hidrogenare selectivă a amestecurilor de hidroformilare este, în același timp, obiect al cererii de brevet neexaminată **198 42 370.5 (O.Z. 5356)**. Amestecul de reacție al hidroformilării se hidrogenează apoi cu hidrogen, la temperatură ridicată și la presiune ridicată, pe un catalizator suport, care conține drept componente active cupru, nichel și crom.

Catalizatori preferați de acest tip sunt catalizatorii suport, care, drept componente active, conțin cupru și nichel, în fiecare caz, în concentrații de 0,3 până la 15% în greutate, crom într-o concentrație de 0,05 până la 3,5% în greutate, precum și o componentă de metal alcalin într-o concentrație de 0,01 până la 1,6% în greutate, în mod avantajos de 0,02-1,2% în greutate, în fiecare caz în funcție de catalizatorul suport. Un alt catalizator suport avantajos conține cupru, nichel și crom, în cantitățile menționate, însă fără componenta alcalină. Substanțele suport adecvate sunt, în special, dioxidul de siliciu și oxidul de aluminiu. Cantitățile menționate depind de catalizatorul care se prepară așa cum este descris mai jos, înainte de reducere.

În etapa de hidrogenare, aldehidele se hidrogenează la alcoolii corespunzători, în amestecul de hidroformilare, într-o singură etapă de hidrogenare, cu o conversie de peste 98% și o selectivitate de peste 99%. Esterii și acetalii se transformă, de asemenea, în alcoolii corespunzători. Olefinele inițiale, conținute în amestec, rămân în cea mai mare parte nemodificate, deși chiar catalizatorii suport preferați, în condiții asemănătoare, hidrogenează practic cantitativ și dubla legătură olefinică din 2-etilhex-2-enal (**EP 0 326 674 A2**). Hidrogenarea se poate efectua într-un interval de presiune mai redus, sub 30 bari și cu randamente spațiu-timp mai mari.

Componentele de catalizator menționate pot fi distribuite, omogen, în porii unui material suport, sau pot fi încărcate în aceste zone marginale. În primul caz, se prepară o soluție apoasă, care conține componentele sub formă de săruri metalice, drept precursori ai catalizatorului, și volumele lor corespund la 0,8 ori din volumul porilor materialului suport. Ca săruri de cupru, nichel și crom se utilizează, în mod avantajos, cele care se transformă, la încălzire, în oxizi, cum ar fi nitrații și acetatii. Când catalizatorul trebuie să conțină o componentă de metal alcalin, aceasta poate fi introdusă sub formă de cromat sau dicromat de metal alcalin, în special sub formă de cromat de sodiu sau dicromat de sodiu. Concentrația de sare metalică în soluție depinde de concentrația dorită a componentei respective, în catalizatorul final. Soluția de sare metalică este apoi pulverizată pe materialul suport care nu a fost preîncălzit și pătrunde în porii acestuia. Apoi, catalizatorul se usucă.

RO 120904 B1

Dacă se dorește un catalizator cu componente care sunt încărcate în zonele marginale ale unui material suport poros sau ale unui material suport mai mult sau mai puțin lipsit de pori, soluția de sare metalică se poate astfel pulveriza pe un material suport preîncălzit și materialul suport se încălzește în continuare în cursul pulverizării, astfel încât apa se evaporă, iar componentele de catalizator se fixează esențial pe suprafața materialului suport.	1 3 5
După aplicarea componentelor de catalizator, catalizatorii de ambele tipuri se calcinează, adică, în funcție de precursorul catalizatorului utilizat, se încălzesc la temperaturi de 200-400°C, în care precursorul de catalizator se transformă în oxid. Apoi, catalizatorul se reduce cu hidrogen. Reducerea poate avea loc imediat după prepararea catalizatorului sau, în mod adecvat, înainte de reactorul de hidrogenare.	7 9
Catalizatorii se utilizează avantajos, într-o formă în care aceștia oferă o rezistență redusă la curgere, de exemplu, sub formă de granule, pelete sau sub formă de corpuri formate, cum ar fi tablete, cilindri, bare extrudate sau cercuri. Aceștia se activează, de preferință, înainte de utilizarea lor prin încălzire în curentul de hidrogen, de exemplu, la temperaturile de hidrogenare menționate, 150 până la 250°C, în măsura în care aceștia nu au fost reduși în reactor.	11 13 15
Hidrogenarea se poate efectua continuu sau discontinuu și atât în fază gazoasă, cât și în fază lichidă. Se preferă hidrogenarea în fază lichidă, întrucât procedeul în faza gazoasă necesită un consum mai mare de energie, din cauza necesității circulării unui volum mai mare de gaz. Reiese că evaporarea aldehidelor cu număr mai mare de atomi de carbon necesită din ce în ce mai multă energie și, în plus, încărcarea eductelor în gazul de reacție scade, astfel încât un procedeu în fază gazoasă, în cazul aldehidelor cu un număr de atomi de carbon mai mare de 8, face ca efectuarea procedurii în ansamblu să fie cu greu posibilă din punct de vedere economic.	17 19 21 23
Pentru hidrogenarea în fază lichidă pot fi selectate diverse variante de procedee. Acestea se pot efectua adiabatic sau practic izoterm, adică cu o creștere a temperaturii de <10°C, într-o singură etapă sau în două etape. În ultimul caz, ambele reactoare, de preferință reactoarele tubulare, pot lucra în condiții adiabate sau practic izoterme, sau unul dintre acestea poate lucra în condiții adiabate, iar celălalt în condiții practic izoterme. În plus, este posibil să se hidrogeneze amestecurile de hidroformilare, într-o singură trecere sau cu recircularea produselor. Reactoarele pot lucra ca reactoare cu curgere în echicurent cu strat de scurgere (curgere laminară), sau, de preferință, cu încărcături de lichid mai mari (curgere turbulentă). În scopul unui randament spațiu-timp mai mare, reactoarele lucrează, de preferință, cu încărcături de lichid mai mari de 5-100 m ³ , în special de 15-50 m ³ pe m ² de secțiune transversală a reactorului gol și pe oră. În cazul în care un reactor funcționează izoterm și într-o singură trecere, se poate astfel ca valorile încărcăturii specifice a catalizatorului (LHSV) să fie cuprinse între 0,1 și 10 h ⁻¹ , de preferință, între 0,5 și 5 h ⁻¹ .	25 27 29 31 33 35 37
Hidrogenarea în fază lichidă se efectuează, în general, la o presiune totală de 5 până la 30 bari, în special între 15 și 25 bari. Hidrogenarea în fază gazoasă se poate efectua, în plus, și la presiuni mai reduse, cu volume de gaz corespunzător mai mari. Temperaturile de reacție se situează, în cazul hidrogenării în fază lichidă sau în fază gazoasă, de regulă, între 120 și 220°C, în special între 140 și 180°C.	39 41
Separarea amestecului de reacție prin distilare	43
După hidrogenare, amestecurile de reacție se prelucrează prin distilare, într-un mod cunoscut în sine. Ca produs de vârf, se separă componentele cu puncte de fierbere scăzute, care conțin predominant olefine și, în plus, hidrocarburi saturate. Conform fig. 1, componentele cu puncte de fierbere scăzute, din ambele etape de hidroformilare, sunt educte pentru	45 47

cea de-a doua etapă de hidroformilare. În această variantă de procedeu, se descarcă, totuși, o parte din aceste componente cu puncte de fierbere scăzute, astfel încât concentrația hidrocarburilor saturate, inerte, obținute prin hidrogenarea olefinelor în etapele de hidroformilare, se menține la o valoare ridicată acceptabilă de cel mult 60%.

În varianta de procedeu conform fig. 2, se introduc toate componentele cu puncte de fierbere scăzute, din prima etapă de distilare, în cea de-a doua etapă de hidroformilare, iar hidrocarburile saturate se descarcă sub formă de fracție de componente cu puncte de fierbere scăzute, comparativ mai redusă, a celei de-a doua etape de distilare.

Distilarea amestecului de hidrogenare se efectuează, de regulă, la presiune redusă, de exemplu, la o presiune absolută de 400-900 mbari. Alcoolul brut, din etapa de distilare, precipitat sub formă de produs rezidual, se poate prelucra la alcoolul pur, în modul convențional, prin distilare.

Următoarele exemple au ca scop ilustrarea invenției, fără însă să limiteze domeniul său de aplicare, prezentat în revendicări.

Exemplul 1 (exemplu comparativ). *Nonanoli obținuți prin hidroformilarea într-o singură etapă a di-n-butenei*

Într-o autoclavă de înaltă presiune, de 5 l, care a fost prevăzută cu un agitator și încălzire electrică, s-au hidroformilat 2000 g de di-n-butenă (compoziția prezentată în tabelul 1, coloana 2) în prezența unui catalizator pe bază de cobalt, la 185°C și presiune a gazului de sinteză menținută constant la 280 bari. Gazul de sinteză a conținut 50% în volum CO și 50% în volum H₂.

Pentru prepararea catalizatorului pe bază de cobalt, de exemplu HCo(CO)₄, s-a utilizat, ca precursor de catalizator, o soluție apoasă de acetat de cobalt cu 1% în greutate Co. Soluția de acetat de cobalt s-a tratat, sub agitare 7 h, la 170°C și 280 bari, cu gaz de sinteză. După răcire la temperatura camerei și destindere, carbonilul de cobalt, format prin extracție cu di-n-butenă, s-a transferat în faza organică. După separarea fazei apoase, di-n-butena încărcată cu carbonil de cobalt cu un conținut de 0,021% în greutate Co (calculat ca metal) s-a hidroformilat în condițiile de reacție menționate mai sus, timp de 3 h. După răcire la temperatura camerei, amestecul de reacție s-a golit din autoclavă și s-a eliberat de catalizator, prin tratare cu soluție de acid acetic 5% și aer la 80°C. S-au obținut 2487 g de amestec de hidroformilare eliberat de catalizator, care s-a analizat prin cromatografie de gaz. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2, coloana 2. Apoi, s-a obținut o conversie a di-n-butenei de 92,3% cu o selectivitate în produs valoros de 87,9%, corespunzând unei valori a randamentului în produs valoros de 81,1%, față de di-n-butena utilizată. Ca produși valoroși s-au considerat aldehydele C₉, alcoolii C₉ și (izo)nonilformiații.

Exemplul 2. *Nonanoli obținuți prin hidroformilare în două etape - etapa 1*

Într-o autoclavă de înaltă presiune, de 5 l, care a fost prevăzută cu un agitator și încălzire electrică, s-au hidroformilat 2000 g de di-n-butenă (compoziția prezentată în tabelul 1, coloana 2), în prezența unui catalizator pe bază de cobalt, la 170°C și o presiune a gazului de sinteză menținută constant de 280 bari. Gazul de sinteză a conținut, din nou, 50% în volum CO și 50% în volum H₂.

Catalizatorul pe bază de cobalt s-a preparat ca în exemplul 1 și s-a transferat în di-n-butenă. Concentrația catalizatorului a fost de 0,019% în greutate Co, raportat la di-n-butenă. Di-n-butena încărcată cu carbonil de cobalt s-a hidroformilat în condițiile de reacție menționate mai sus, timp de 2 h. Amestecul de hidroformilare s-a eliberat de catalizator, ca în exemplul 1.

Această preparare s-a repetat de trei ori, în aceleași condiții. Amestecurile de hidroformilare s-au eliberat după separarea catalizatorului pe bază de cobalt combinat. S-au

obținut 9412 g de amestec de reacție, care, după analiza GC, a avut compoziția prezentată în tabelul 2, coloana 3. Apoi, s-a obținut o conversie a *di-n*-butenei de 67,6%, cu o selectivitate în produs valoros de 94,5%, corespunzând unei valori a randamentului în produs valoros de 63,9%, față de *di-n*-butena utilizată. Ca produși valoroși s-au considerat, din nou, aldehidele C₈, alcoolii C₉ și (izo)nonilformiații.

Exemplul 3. Nonanoli obținuți prin hidroformilare în două etape - etapa 2

7500 g de amestecuri de reacție din exemplul 2 s-au hidrogenat selectiv cu reținerea olefinelor, pentru a obține produsul valoros alcoolul C₉. Hidrogenarea s-a efectuat discontinuu, într-o autoclavă de 20 l, la 175°C și presiune de 20 bari H₂ în fază apoasă, în prezența unui catalizator suport cu 12,1% în greutate Cu, 3,0% în greutate Ni și 2,5% în greutate Cr, pe oxid de aluminiu, ca material suport. În continuare, s-au distilat, din amestecul de hidrogenare, olefinele netransformate, sub formă de componente cu puncte de fierbere scăzute, de produși valoroși și componentele cu puncte de fierbere ridicate.

Fracția de componente cu puncte de fierbere scăzute a conținut, după analiza GC, în afară de 98,5% în greutate hidrocarburi, din care 87,9% în greutate olefine C₈, în jur de 1,5% în greutate metanol, care s-a format prin hidrogenarea (izo)nonilformiaților. Distribuția izomerilor în amestecul de izomeri C₈ este prezentată în tabelul 1, coloana 3. În comparație cu *di-n*-butena proaspătă conținând 23% în greutate dimetilhexeni, acest amestec de izomeri C₈ conținând 44% în greutate dimetilhexeni, a conținut clar cantități mai mari din acești izomeri C₈ mai puțin reactivi.

2000 g din acest amestec de olefine izomere C₈, îmbogățit în dimetilhexeni și cuprinzând 10,6% în greutate parafine C₈, s-au hidroformilat într-o autoclavă de 5 l, la 185°C și o presiune a gazului de sinteză de 280 bari, în prezența unui catalizator pe bază de cobalt, în modul descris în exemplul 1. S-a utilizat, din nou, un gaz de sinteză cu 50% în volum CO și 50% în volum H₂. În cazul unui conținut de cobalt de 0,031% în greutate, față de amestecul de olefine C₈, acest amestec s-a hidroformilat timp de 3 h, la o presiune a gazului de sinteză menținută constantă.

Amestecul de hidroformilare s-a destins și s-a eliberat de catalizatorul pe bază de cobalt, așa cum s-a descris în exemplul 1. S-au obținut 2438 g dintr-un amestec de hidroformilare eliberat de catalizator, a cărui compoziție prin analiza GC este prezentată, de asemenea, în tabelul 2, coloana 4. Apoi, s-a obținut un amestec de olefine C₈ de 91,3%, cu o selectivitate în produs valoros de 83,0%, corespunzând unei valori a randamentului în produs valoros de 75,8%, față de *di-n*-butena utilizată. Ca produși valoroși s-au considerat aldehidele C₉, alcoolii C₉ și (izo)nonilformiații.

În cazul combinării exemplului 2, ca primă etapă de hidroformilare, cu exemplul 3, ca cea de-a doua etapă de hidroformilare a procedurii conform invenției, după ambele etape, s-a obținut o conversie totală de 97,1% cu o selectivitate în produs valoros de 91,5%, corespunzând unui randament total în produs valoros de 88,8%, față de amestecul de olefine utilizat.

Spre deosebire de hidroformilarea într-o singură etapă, conform exemplului 1, se obține, deci, o creștere a randamentului în produs valoros în jurul a 8 puncte procentuale.

Tabelul 1

Distribuția izomerilor C₈ în amestecul de olefine de alimentare

1	2	3
Izomeri C ₈	<i>di-n</i> -butenă educt exemplele 1 și 2 (% în greutate)	amestec de olefine C ₈ educt exemplul 3 (% în greutate)
Dimetilhexene	23	44
3-Metilheptene	62	51
<i>n</i> -Octene	15	5

Compoziția amestecurilor de hidroformilare

1	2	3	4
Compoziție conform analizei GC	Exemplul 1 (% în greutate)	Exemplul 2 (% în greutate)	Exemplul 3 (% în greutate)
Olefine C ₈	6,2	27,4	7,0
Parafine C ₈	3,3	2,4	4,5
Izononoli	55,1	48,7	51,2
Esteri/Izononilformiați	4,5	2,0	8,8
Izononoli	23,9	18,5	18,8
Reziduu	7,0	1,0	9,8

Revendicări

1. Procedeu pentru prepararea oxo-alcoolilor superiori, din amestecuri de olefine izomere cu 5 până la 24 de atomi de carbon, prin hidroformilare în două etape, în prezența unui catalizator pe bază de cobalt sau rodiiu, la temperatură ridicată și la presiune ridicată, **caracterizat prin aceea că** amestecul de reacție de la prima etapă de hidroformilare (1) se hidrogenează selectiv (9), la temperatură ridicată și la presiune ridicată, pe un catalizator suport, care conține, drept componente active, cupru, nichel și crom, amestecul de reacție (10) se separă prin distilare (11) în alcool brut și compuși cu puncte de fierbere scăzute, constând predominant din olefine, compușii cu puncte de fierbere scăzute se conduc în cea de-a doua etapă de hidroformilare (13), amestecul de reacție din cea de-a doua etapă de hidroformilare se hidrogenează din nou, selectiv (9 și 22), amestecul de reacție se separă prin distilare (11 și 24) în alcool brut și compuși cu puncte de fierbere scăzute, alcoolul brut (21) se prelucrează prin distilare la alcool pur și se scoate cel puțin o parte din compușii cu puncte de fierbere scăzute, pentru a descărca hidrocarburile saturate.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de reacție destins din cele două etape de hidroformilare se eliberează de catalizatorul de hidroformilare (7 și 19), înainte de hidrogenarea selectivă.

3. Procedeu conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** se obțin amestecuri de olefine C₈, C₉, C₁₂, sau C₁₆, ca educte pentru hidroformilare.

4. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 3, **caracterizat prin aceea că** se lucrează, în ambele etape de hidroformilare, cu catalizatori pe bază de cobalt.

5. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 4, **caracterizat prin aceea că** se prevede numai o singură etapă de hidrogenare, în care ambele amestecuri, opțional separat de catalizator, din ambele etape de hidroformilare (1 și 13), se hidrogenează selectiv și se separă numai printr-o singură distilare (11) în amestecul de reacție.

6. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** se scoate o parte din compușii cu puncte de fierbere scăzute de la distilare (11 și 24), pentru descărcarea parafinelor.

7. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 4, **caracterizat prin aceea că** amestecul de reacție, opțional separat de catalizator, din cea de-a doua etapă de hidroformilare (13), se hidrogenează într-o a doua etapă de hidrogenare selectivă (22) și se separă amestecul de reacție, printr-o a doua distilare (24).

8. Procedeu conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că** se scot compușii cu puncte de fierbere scăzute de la cea de-a doua distilare, pentru descărcarea parafinelor.

RO 120904 B1

9. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 8, **caracterizat prin aceea că** se utilizează un catalizator suport, care conține drept componente active cupru și nichel în concentrații, în fiecare caz, de la 0,3 până la 15% în greutate, crom într-o concentrație de 0,05 până la 3,5% în greutate și o componentă pe bază de metal alcalin într-o concentrație de 0,01 la 1,6% în greutate, în fiecare caz în funcție de catalizatorul suport. 1
3
5
10. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că**, concentrația de complex pe bază de metal alcalin se situează între 0,2 până la 1,2% în greutate. 7
11. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul suport nu conține nici o componentă pe bază de metal alcalin. 9
12. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 11, **caracterizat prin aceea că** materialul suport al catalizatorului este dioxidul de siliciu sau oxidul de aluminiu. 11
13. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 12, **caracterizat prin aceea că** hidrogenarea se efectuează în mod continuu sau discontinuu, în fază lichidă. 13
14. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 13, **caracterizat prin aceea că** hidrogenarea se efectuează în fază lichidă, la o presiune totală de 5 până la 30 de bari. 15
15. Procedeu conform revendicării 14, **caracterizat prin aceea că** presiunea totală se situează între 15 până la 25 de bari. 17
16. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 15, **caracterizat prin aceea că** hidrogenarea se efectuează la 120 până la 220°C. 19
17. Procedeu conform revendicării 16, **caracterizat prin aceea că** temperatura se situează între 140 până la 180°C. 21
18. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 17, **caracterizat prin aceea că** se efectuează hidrogenarea în fază lichidă și la debite de lichid de 5-100 m³ pe m² de secțiune transversală a reactorului gol și pe oră. 23
19. Procedeu conform revendicării 18, **caracterizat prin aceea că** debitul de lichid se situează între 15-30 m³ pe m² de secțiune transversală a reactorului gol și pe oră. 25

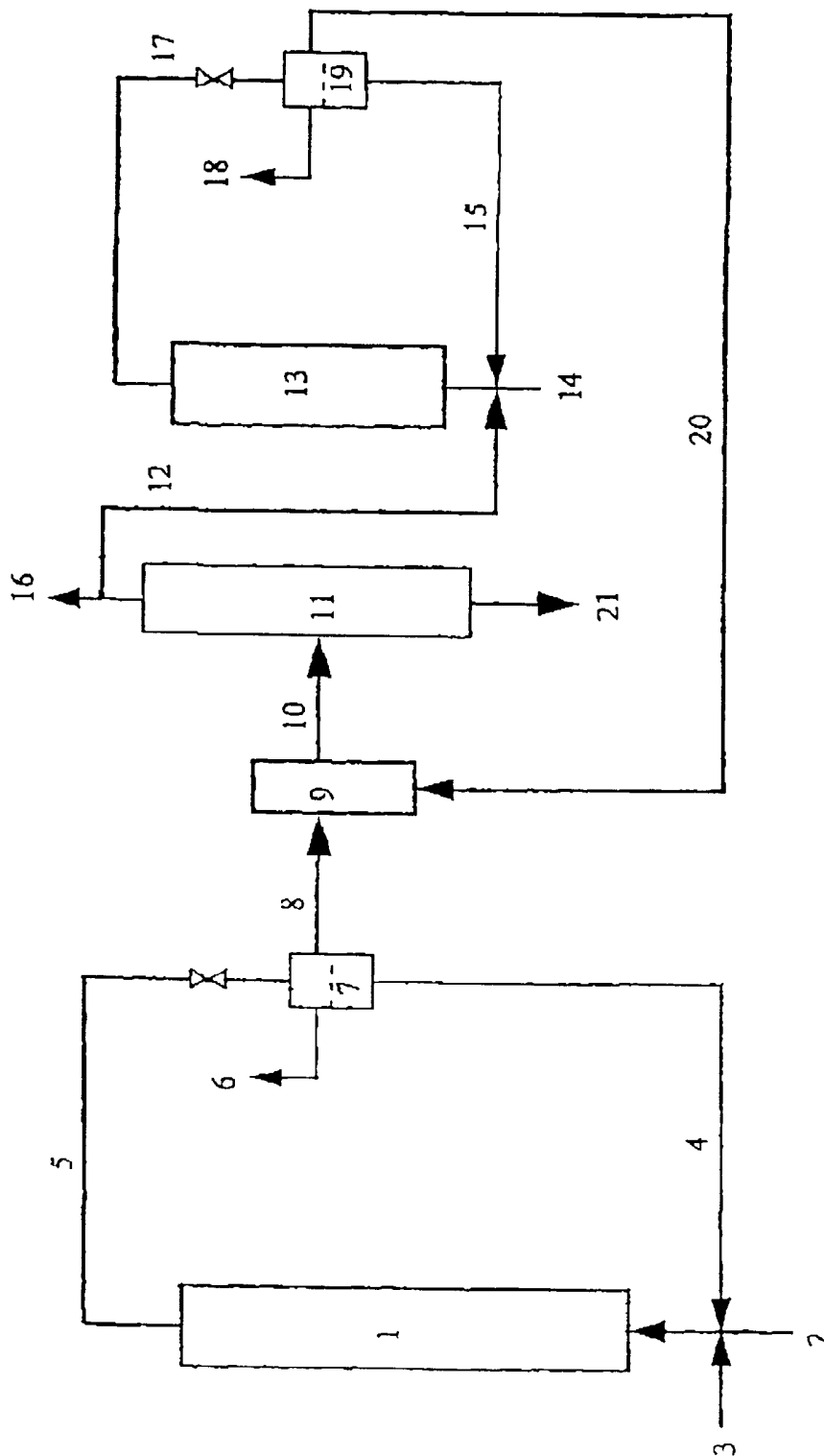


Fig. 1

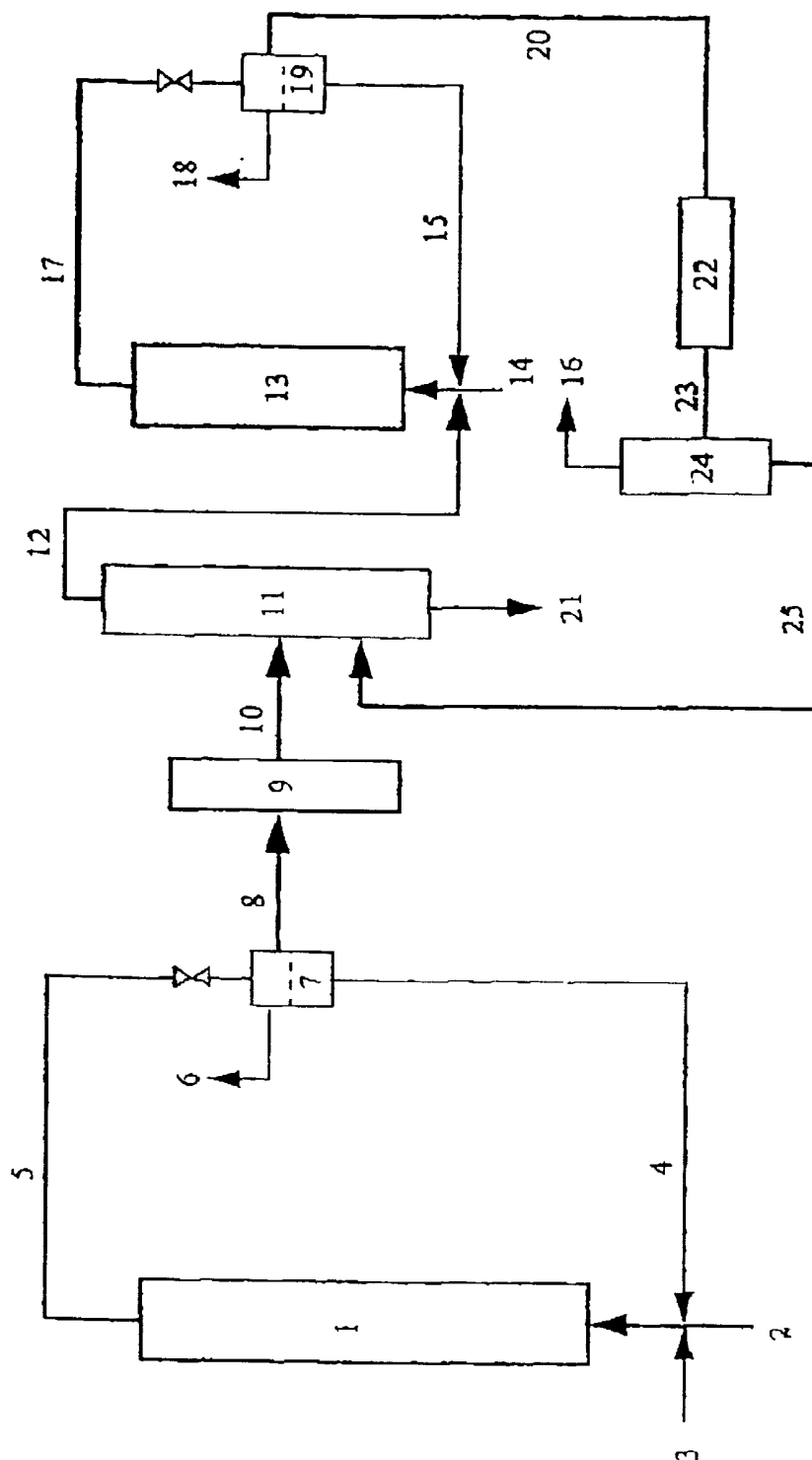


Fig.2