РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 360 899** (13) **C2**

(51) МПК
C07C 29/16 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 31/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006116504/04, 14.10.2004**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.10.2004

(30) Конвенционный приоритет:
15.10.2003 US 60/511,422

(43) Дата публикации заявки: **20.11.2007**

(45) Опубликовано: **10.07.2009** Бюл. № **19**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 02/064532 A2, 22.08.2002. WO 00/12451 A1, 09.03.2000. US 6150322 A, 21.11.2000. WO 01/85654 A2, 15.11.2001. RU 2198159 C2, 10.02.2003.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **15.05.2006**

(86) Заявка PCT:
US 2004/034035 (14.10.2004)

(87) Публикация PCT:
WO 2005/037751 (28.04.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):
ЭЮБ Пол Мари (NL),
ДИРКЗВАГЕР Хендрик (NL),
МЮРРЕЙ Брэндан Дермот (US),
САМРОУ Стивен Клоис (US)

(73) Патентообладатель(и):
ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)

(54) ПОЛУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОТОКА ИЗ УСТАНОВКИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ С РЕЦИКЛИРОВАНИЕМ В УСТАНОВКУ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

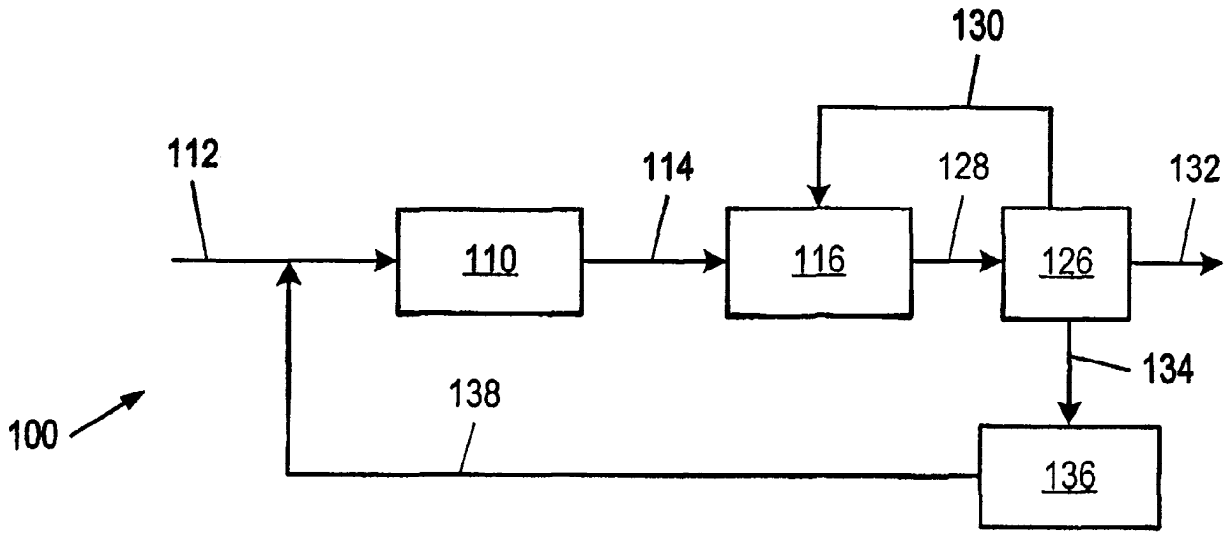
(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения алифатических спиртов, которые могут быть использованы для получения поверхностно-активных веществ, сульфатов. Способ включает введение первого углеводородного потока, включающего олефины и парафины, имеющие число атомов углерода от 4 до 30, в установку изомеризации, где установка изомеризации предназначена для изомеризации, по меньшей мере, части линейных олефинов в первом углеводородном потоке в разветвленные олефины и где, по меньшей мере, часть непрореагировавших компонентов первого углеводородного потока и, по меньшей мере, часть полученных разветвленных олефинов образуют второй углеводородный поток; введение, по меньшей мере, части второго углеводородного потока в установку гидроформилирования, где установка гидроформилирования предназначена для гидроформилирования, по

RU 2360899 C2

RU 2360899 C2

меньшей мере, части олефинов во втором углеводородном потоке с образованием алифатических спиртов и где, по меньшей мере, часть полученных алифатических спиртов включает разветвленную алкильную группу и где, по меньшей мере, часть непрореагировавших компонентов второго углеводородного потока и, по меньшей мере, часть полученных алифатических спиртов образуют поток реакции гидроформилирования; разделение, по меньшей мере, части потока реакции гидроформилирования для получения потока продукта, содержащего алифатические спирты, и потока парафинов и непрореагировавших олефинов и введение, по меньшей мере, части потока парафинов и непрореагировавших олефинов в установку дегидрирования, где установка дегидрирования предназначена для дегидрирования, по меньшей мере, части парафинов в потоке парафинов и непрореагировавших олефинов для получения олефинов и где, по меньшей мере, часть полученных олефинов выходит из установки дегидрирования с образованием олефинового углеводородного потока, и введение, по меньшей мере, части олефинового углеводородного потока в установку изомеризации. 20 з.п. ф-лы, 6 табл., 3 ил.



ФИГ. 1

RU 2360899 C2

RU 2360899 C2

RUSSIAN FEDERATION

(19) **RU** (11) **2 360 899** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07C 29/16 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 31/02 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006116504/04, 14.10.2004**

(24) Effective date for property rights:
14.10.2004

(30) Priority:
15.10.2003 US 60/511,422

(43) Application published: **20.11.2007**

(45) Date of publication: **10.07.2009 Bull. 19**

(85) Commencement of national phase: **15.05.2006**

(86) PCT application:
US 2004/034035 (14.10.2004)

(87) PCT publication:
WO 2005/037751 (28.04.2005)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
EhJuB Pol Mari (NL),
DIRKZVAGER Khendrik (NL),
MJuRREJ Brehndan Dermot (US),
SAMROU Stiven Klois (US)

(73) Proprietor(s):
ShELL INTERNEhShNL RISERCh MAATSKhAPPIJ B.V. (NL)

RU 2360899 C2

(54) OBTAINING BRANCHED ALIPHATIC ALCOHOLS WITH APPLICATION OF TECHNOLOGICAL FLOW FROM INSTALLATION OF ISOMERISATION WITH RECYCLING INTO INSTALLATION OF DEHYDRATION

(57) Abstract:

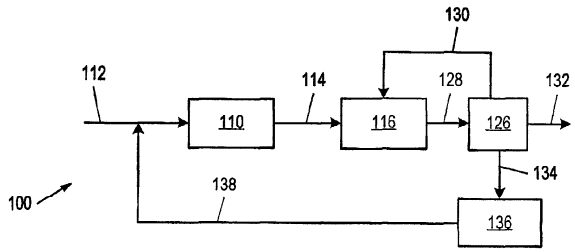
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes introduction of first hydrocarbon flow, including olefins and paraffins, which have number of carbon atoms from 4 to 30, into installation of isomerisation, where installation of isomerisation is intended for isomerisation of at least part of linear olefins in first hydrocarbon flow into branched olefins, and where at least part of components of first hydrocarbon flow, that have not reacted, and at least part of obtained branched olefins form second hydrocarbon flow; introduction of at least part of second hydrocarbon flow into installation of hydroformylation, where installation of hydroformylation is intended for hyroformylation of at least part of olefins in second hydrocarbon flow with formation of aliphatic alcohols and where at least part of obtained aliphatic alcohols include branched alkyl group and where at least part of components of second hydrocarbon flow that have not reacted, and at least part of obtained aliphatic alcohols form flow of hydroformilation reaction; separation of at least part of hydroformylation reaction flow in order to obtain flow of product, containing aliphatic alcohols, and flow of paraffins and olefins that have not reacted, and introduction of at lest part of flow of paraffins and olefins that have not reacted into installation of dehydration, where installation of dehydration is intended for dehydration of at least part of paraffins in flow of paraffins and olefins that have not reacted for obtaining olefins and where at least part of obtained olefins leave installation of dehydration forming olefin hydrocarbon flow and introduction of at least part of olefin hydrocarbon

flow into installation of isomerisation.

EFFECT: obtained aliphatic alcohols can be used for obtaining surface-active substances, sulphates.

21 cl, 6 tbl, 3 dwg, 3 ex



ФИГ. 1

RU 2360899 C2

RU 2360899 C2

Уровень техники

Перекрестная ссылка на родственную заявку

Данная заявка использует преимущество предварительной патентной заявки США, регистрационный № 60/511422, зарегистрированной 15 октября 2003.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в целом относится к системам и способам для получения алифатических спиртов. Более конкретно варианты осуществления, описанные здесь, относятся к системам и способам получения разветвленных алифатических спиртов с применением установки изомеризации.

Описание предшествующего уровня техники

Алифатические спирты являются важными соединениями, которые можно применять в различных областях или превращать в другие химические соединения (например, поверхностно-активные вещества, сульфаты). Поверхностно-активные вещества можно применять в различных областях (например, для получения детергентов, мыл, регенерации масел).

Структурный состав алифатического спирта может оказывать влияние на свойства поверхностно-активного вещества и/или детергента (например, растворимость в воде, биоразлагаемость и моющую способность в холодной воде), полученного из алифатического спирта. Например, на растворимость в воде может влиять линейность алифатической части алифатического спирта. Когда линейность алифатической части повышается, гидрофильность (то есть сродство для воды) поверхностно-активного вещества из алифатического спирта может понижаться. Поэтому растворимость в воде и/или моющая характеристика поверхностно-активного вещества из алифатического спирта может снижаться. Включение разветвлений в алифатическую часть поверхностно-активного вещества из алифатического спирта может повышать растворимость в холодной воде и/или моющую способность поверхностно-активного вещества из алифатического спирта. Однако биоразлагаемость поверхностно-активных веществ из алифатических спиртов может быть снижена, если разветвления в алифатической части спиртового поверхностно-активного вещества включают в себя большое число четвертичных атомов углерода. Введение разветвлений с минимальным числом четвертичных атомов углерода в алифатическую часть поверхностно-активного вещества из алифатического спирта может повысить растворимость в холодной воде и/или моющую способность спиртовых поверхностно-активных веществ при сохранении свойств биоразлагаемости детергентов.

Алифатическая часть алифатичского спирта, применяемого для производства поверхностно-активного вещества, может включать в себя одну или несколько алифатических алкильных групп в качестве разветвлений. Алифатические алкильные группы, которые могут образовывать разветвления в алифатической части, могут включать в себя метильные, этильные, пропильные или высшие алкильные группы. Когда алифатическая часть является разветвленной, могут присутствовать четвертичные и третичные атомы углерода. Число четвертичных и третичных атомов углерода может являться результатом структуры разветвления в алифатической части. Применяемая здесь фраза «алифатический четвертичный атом углерода» относится к атому углерода, который не связан ни с какими атомами водорода.

Способы получения композиций разветвленных первичных спиртов описаны в патенте США № 5849960 на имя Singleton et al., озаглавленном “Highly Branched Primary Alcohol Compositions, and Biodegradable Detergents Made Therefrom”, и в патенте США

№ 6150322 на имя Singleton et al., озаглавленном “Highly Branched Primary Alcohol Compositions, and Biodegradable Detergents Made Therefrom”.

Сущность изобретения

В одном варианте осуществления алифатические спирты можно получить способом, который включает в себя изомеризацию олефинов. Изомеризация олефинов в технологическом потоке может иметь место в установке изомеризации. В некоторых вариантах осуществления технологический поток сырья, входящий в установку изомеризации, получают из процесса Фишера-Тропша. По меньшей мере, часть линейных олефинов в технологическом потоке сырья может быть изомеризована в разветвленные олефины в установке изомеризации. Образовавшиеся разветвленные олефины могут иметь среднее число разветвлений на молекулу олефина от 0,7 до 2,5. Разветвленные олефины могут включать в себя, но не ограничиваются перечисленным, метилом и/или этилом разветвленные олефины. Процесс изомеризации может давать разветвленные олефины, которые включают в себя меньше, чем 0,5 процента алифатических четвертичных атомов углерода.

После обработки потока сырья в установке изомеризации образовавшийся поток, содержащий разветвленные олефины, пропускают в установку гидроформилирования. Один или несколько углеводородных потоков можно объединять с потоком, содержащим разветвленные олефины, для изменения концентрации олефинов, входящих в установку гидроформилирования. После гидроформилирования олефинов непрореагировавшие компоненты из процесса гидроформилирования могут быть отделены от продуктов, являющихся алифатическими спиртами. Парафины и непрореагировавшие олефины в отделенном потоке можно направить в установку дегидрирования.

Дегидрирование парафинов может иметь место в установке дегидрирования. В одном варианте осуществления, по меньшей мере, часть потока парафинов и непрореагировавших олефинов может поступать в установку дегидрирования. В установке дегидрирования, по меньшей мере, часть парафинов в потоке парафинов и непрореагировавших олефинов может дегидрироваться с образованием олефинов. По меньшей мере, часть образованных олефинов может выходить из установки дегидрирования с образованием олефинового углеводородного потока. Образовавшийся олефиновый углеводородный поток из процесса дегидрирования можно рециклировать обратно в установку изомеризации и/или в поток, поступающий в установку изомеризации.

В одном варианте осуществления один или несколько углеводородных потоков могут быть объединены с потоком сырья, поступающим в установку изомеризации, установку гидроформилирования и/или установку дегидрирования. Углеводородный поток может быть смешан с потоком сырья для изменения концентрации олефинов, поступающих в установку изомеризации, установку гидроформилирования и/или установку дегидрирования.

В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть алифатических спиртов можно сульфатировать с образованием алифатических сульфатов. В некоторых вариантах осуществления алифатические сульфаты могут включать в себя разветвленные алкильные группы. В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть полученных алифатических спиртов можно оксиалкилировать с образованием оксиалкилированных спиртов. В некоторых вариантах осуществления оксиалкилированные спирты могут включать в себя разветвленные алкильные группы. В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть

произведенных разветвленных алифатических спиртов можно этоксилировать с образованием разветвленных этоксиалкиловых спиртов. По меньшей мере, часть оксиалкилированных спиртов можно сульфатировать с образованием оксиалкилсульфатов. В некоторых вариантах осуществления оксиалкилсульфаты могут включать в себя разветвленные алкильные группы.

Краткое описание чертежей

Преимущества настоящего изобретения станут очевидны специалистам в данной области при помощи нижеследующего подробного описания вариантов осуществления и на основании ссылки на прилагаемые чертежи, в которых

на фиг.1 изображена схематическая диаграмма варианта осуществления системы для получения разветвленных алифатических спиртов с применением установки изомеризации олефинов;

на фиг.2 изображена схематическая диаграмма одного варианта осуществления системы для получения разветвленных алифатических спиртов с применением установки изомеризации и установки разделения для отделения разветвленных олефинов от неразветвленных олефинов и парафинов;

на фиг.3 изображена схематическая диаграмма одного варианта осуществления системы для получения разветвленных алифатических спиртов с применением установки изомеризации олефинов с добавлением дополнительного углеводородного потока.

Хотя изобретение допускает создание различных модификаций и альтернативных форм, конкретные варианты осуществления его показаны посредством примера на чертеже и будут описаны здесь подробно. Должно быть понятно, что чертежи и подробное описание к ним не предназначены для ограничения изобретения определенной описанной формой, но, наоборот, изобретение должно охватывать все модификации, эквиваленты и альтернативы, находящиеся в пределах сущности и объема настоящего изобретения, определяемых прилагаемой формулой изобретения.

Подробное описание вариантов осуществления

Углеводородные продукты можно синтезировать из синтез-газа (то есть смеси водорода и монооксида углерода) с применением процесса Фишера-Тропша. Синтез-газ может быть получен неполным сгоранием нефти (например, угля, углеводородов), реформингом природного газа или неполным окислением природного газа. Процесс Фишера-Тропша каталитически превращает синтез-газ в смесь продуктов, которые включают в себя насыщенные углеводороды, ненасыщенные углеводороды и небольшое количество кислородсодержащих продуктов. Продукты процесса Фишера-Тропша можно применять для получения топлив (например, бензина, дизельного топлива), смазочных масел и парафинов.

Потоки процесса Фишера-Тропша можно также применять для получения продуктов широкого потребления, которые имеют экономическую ценность. Например, линейные олефины являются продуктами широкого потребления, которые являются применимыми для получения поверхностно-активных веществ. Применение части технологического потока для получения линейных олефинов может повысить экономическую ценность потока процесса Фишера-Тропша.

Поверхностно-активные вещества, полученные из разветвленных олефинов, могут иметь свойства, отличающиеся от свойств поверхностно-активных веществ, полученных из линейных олефинов. Например, поверхностно-активные вещества, полученные из разветвленных олефинов, могут иметь повышенную растворимость в воде и/или улучшенные моющие свойства по сравнению с поверхностно-активными

веществами, полученными из линейных олефинов. Однако на биоразлагаемые свойства поверхностно-активных веществ может влиять присутствие четвертичных атомов углерода в разветвленной части поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активные вещества, полученные из разветвленных олефинов с минимальным числом четвертичных атомов углерода, могут иметь биоразлагаемые свойства, сходные со свойствами поверхностно-активных веществ, полученных из линейных олефинов. Получение разветвленных олефинов из потока процесса Фишера-Тропша может повысить экономическую ценность потока. В некоторых вариантах осуществления линейные олефины можно превратить в разветвленные олефины с минимальным числом четвертичных атомов углерода с применением катализатора изомеризации. Повышение количества разветвленных олефинов, полученных из потока процесса Фишера-Тропша, может повысить экономическую ценность технологических потоков.

Описаны способы повышения количества разветвленных олефинов, полученных из технологического потока, который включает в себя некоторое количество олефинов, таким образом повышающие экономическую ценность технологического потока. Такие способы являются применимыми для потоков процесса Фишера-Тропша и потоков продукта из других источников, которые включают в себя углеводороды.

Композиция потока углеводородного сырья может включать в себя парафины и олефины. По меньшей мере, часть углеводородного потока могут составлять линейные парафины и олефины, имеющие, по меньшей мере, 4 атома углерода и до 18 атомов углерода. Поток углеводородного сырья может быть получен процессом Фишера-Тропша или процессом олигомеризации этилена. Катализаторы и условия реакции Фишера-Тропша могут быть выбраны для получения определенной смеси продуктов в потоке продукта реакции. Например, катализатор и условия реакции Фишера-Тропша могут быть выбраны для повышения количества олефинов и снижения количества парафинов и окисленных соединений в потоке. В альтернативном варианте катализатор и условия реакции могут быть выбраны для повышения количества парафинов и снижения количества олефинов и окисленных соединений в потоке.

Катализатором, применяемым в процессе Фишера-Тропша, могут быть соединения Mo, W, металлов группы VIII или их комбинации. Соединения металлов группы VIII включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, соединения железа, кобальта, рутения, родия, платины, палладия, иридия и осмия. Комбинации соединений Mo, W и металлов группы VIII можно получить в форме свободных металлов. В одном варианте осуществления комбинации соединений Mo, W и металлов группы VIII можно получить в форме сплавов. Комбинации соединений Mo, W и металлов группы VIII можно получить в некоторых вариантах осуществления в виде оксидов, карбидов или других соединений. В других вариантах осуществления комбинации соединений Mo, W и металлов группы VIII можно получить в виде солей. Катализаторы на основе железа и на основе кобальта применяли коммерческим образом в качестве катализаторов Фишера-Тропша. Рутениевые катализаторы имеют тенденцию благоприятствовать образованию имеющих высокую точку плавления парафиновых соединений в условиях высоких давлений. Синтетические катализаторы Фишера-Тропша могут включать в себя плавленое железо. В некоторых вариантах осуществления катализатор Фишера-Тропша в виде плавленого железа может включать в себя промотор (например, калий или оксиды на носителе из диоксида кремния, носителе из оксида

алюминия или носителе из алюмосиликата). В катализаторе Фишера-Тропша можно также применять металлический кобальт. При подходящем выборе носителей, промоторов и других комбинаций металлов кобальтовый катализатор можно «настраивать» на получение композиции, обогащенной требуемыми углеводородными соединениями. Другие катализаторы, такие как катализаторы из сплава железо-кобальт, известны по их селективности по отношению к получению олефинов. Катализаторы и комбинации для производства углеводородных соединений процессом Фишера-Тропша обычно являются известными.

Хотя сделана ссылка на поток Фишера-Тропша, подходящим может быть любой поток олефинов и насыщенных углеводородов. Многие потоки процесса Фишера-Тропша могут содержать от 5 до 80 процентов олефинов, причем остальной частью являются насыщенные углеводороды, включающие в себя парафины и другие соединения.

В некоторых вариантах осуществления потоки сырья, содержащие олефины и парафины, получают посредством крекинга парафинов или олигомеризации олефинов. Коммерческие олефиновые продукты, произведенные олигомеризацией этилена, продаются в Соединенных Штатах Chevron Phillips Chemical Company, Shell Chemical Company (как NEODENE®) и British Petroleum. Крекинг парафинов для получения сырьевых потоков альфа-олефинов и парафинов описан в патенте США № 4579986 на имя Sie, озаглавленном “Process For The Preparation Of Hydrocarbons”, и в заявке на патент США с регистрационным № 10/153955 на имя Ansorge et al., озаглавленной “Process For The Preparation of Linear Olefins and Use Thereof To Prepare Linear Alcohols”. Конкретные методики получения линейных олефинов из этилена описаны в патенте США № 3676523 на имя Mason, озаглавленном “Alpa-Olefin Production”; патенте США № 3686351 на имя Mason, озаглавленном “Alpa-Olefin Production”; патенте США № 3737475 на имя Mason, озаглавленном “Alpa-Olefin Production”; и патенте США № 4020121 на имя Kister et al., озаглавленном “Oligomerization Reaction System”. Большинство из указанных выше способов производят альфа-олефины. Высшие линейные олефины с внутренней связью можно получить в промышленном масштабе (например, хлорированием-дегидрохлорированием парафинов, дегидрированием парафинов, изомеризацией альфа-олефинов).

В одном варианте осуществления сырьевой поток обрабатывают для получения углеводородного потока, который включает в себя разветвленные олефины. Эти разветвленные олефины можно превратить в разветвленные алифатические спирты с применением различных способов. Сырьевой поток может иметь диапазон содержания парафинов между 50 мас.% и 90 мас.% сырьевого потока. В некоторых вариантах осуществления сырьевой поток может иметь содержание парафинов больше, чем 90 мас.% Сырьевой поток может включать в себя также олефины. Содержание олефинов в сырьевом потоке может быть между 10 мас.% и 50 мас.%. В другом варианте осуществления сырьевой поток может иметь содержание олефинов выше чем 90 мас.%.

Композиция сырьевого потока может включать в себя углеводороды, имеющие среднее число атомов углерода в диапазоне от 4 до 30. В одном варианте осуществления среднее число атомов углерода углеводородов в сырьевом потоке может быть в диапазоне от 4 до 24. В других вариантах осуществления среднее число атомов углерода в сырьевом потоке может быть в диапазоне от 4 до 18. Среднее число атомов углерода углеводородов в сырьевом потоке может быть в диапазоне от 7

до 18. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода углеводородов в сырьевом потоке может быть в диапазоне от 10 до 17. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода углеводородов в сырьевом потоке быть в диапазоне от 10 до 13. В других вариантах осуществления среднее число атомов углерода углеводородов в сырьевом потоке может быть в диапазоне от 14 до 17.

В одном варианте осуществления сырьевой поток для установки изомеризации включает в себя моноолефины и/или парафины. Моноолефины могут иметь линейную или разветвленную структуру. Моноолефины могут иметь двойную связь в альфа-положении или во внутреннем положении. Сырьевой поток может включать в себя олефины, в которых 50 процентов или больше присутствующих олефиновых молекул могут быть альфа-олефинами со структурой линейного (неразветвленная цепь) углеродного скелета. В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, 70 процентов олефинов являются альфа-олефинами с линейной углеродной скелетной структурой. Углеводородный поток, в котором больше, чем 70 процентов всех олефиновых молекул являются альфа-олефинами линейной углеродной скелетной структуры, можно применять в некоторых вариантах осуществления для превращения олефинов в алифатические спирты. Такой поток может быть получен процессом Фишера-Тропша. В некоторых вариантах осуществления сырьевой поток включают в себя олефины, в которых, по меньшей мере, 50 процентов присутствующих молекул олефинов являются олефинами с внутренней связью.

Олефины с разветвленной цепью могут быть превращены в разветвленные алифатические спирты (например, разветвленные первичные спирты) способом гидроформилирования. Термин «гидроформилирование», применяемый здесь, относится к получению спиртов из олефинов посредством способа карбонилирования и гидрирования. Для получения алифатических спиртов из олефинов можно применять другие способы. Примеры других способов получения алифатических спиртов из олефинов включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, гидратацию, окисление и гидролиз, сульфатирование и гидратацию и эпоксидирование и гидратацию. Композиция потока спиртового продукта может включать в себя алифатические спирты, имеющие среднее число атомов углерода в диапазоне от 5 до 31. В одном варианте осуществления среднее число атомов углерода алифатических спиртов в потоке спиртового продукта может быть в диапазоне от 7 до 20. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода алифатических спиртов в потоке спиртового продукта может быть в диапазоне от 11 до 18. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода алифатического спирта в потоке спиртового продукта может быть в диапазоне от 11 до 14. В других вариантах осуществления среднее число атомов углерода алифатических спиртов в потоке спиртового продукта может быть в диапазоне от 15 до 18.

В некоторых вариантах осуществления для снижения себестоимости производимых разветвленных алифатических спиртов поток, содержащий значительное количество парафинов и небольшое количество олефинов, можно сначала изомеризовать, затем гидроформилировать для получения разветвленных алифатических спиртов. Превращение потока, содержащего небольшое количество олефинов, при пропускании через установку изомеризации перед гидроформилированием может сэкономить время производства, затраты на катализатор дегидрирования и/или повысить общую экономическую характеристику потока. В некоторых вариантах осуществления после гидроформилирования парафины и непрореагировавшие

олефины можно рециклировать в установку дегидрирования для получения потока, обогащенного олефинами. Обогащенный олефинами поток можно рециклировать в установку изомеризации.

Что касается системы 100 на фиг.1, первый углеводородный поток можно ввести в установку изомеризации 110 через первый трубопровод 112. В установке изомеризации 110, по меньшей мере, часть олефина в первом углеводородном потоке может быть изомеризована в разветвленные олефины с образованием второго углеводородного потока. Условия для изомеризации олефинов в установке изомеризации 110 можно регулировать таким образом, чтобы число атомов углерода в олефинах до и после изомеризации было по существу одинаковым. Катализаторы и условия процесса для скелетной изомеризации линейных олефинов в разветвленные олефины описаны в патенте США № 5648584 на имя Murray, озаглавленном “Process for Isomerizing Linear Olefins to Isoolefins”, и в патенте США № 5648585 на имя Murray et al., озаглавленном “Process for Isomerizing Linear Olefins to Isoolefins”.

В одном варианте осуществления линейные олефины в первом углеводородном потоке изомеризуют в установке изомеризации 110 контактированием, по меньшей мере, части первого углеводородного потока с цеолитным катализатором. Цеолитный катализатор может иметь, по меньшей мере, один канал с кристаллографическим диаметром свободного канала в диапазоне от больше, чем 4,2 Å, и меньше, чем 7Å. Цеолитный катализатор может иметь достаточно большой размер эллиптической поры, чтобы обеспечить вход линейного олефина и диффузию, по меньшей мере, частично разветвленного олефина. Размер пор цеолитного катализатора может быть достаточно малым для замедления образования кокса.

Температуры, при которых можно проводить изомеризацию олефинов, находятся в диапазоне от 200 до 500°С. Температуры в установке изомеризации 110 в некоторых вариантах осуществления поддерживают ниже температуры, при которой олефин будет интенсивно подвергаться крекингу. Для ингибирования крекинга низкие температуры можно применять при низких скоростях подачи сырья. В некоторых вариантах осуществления более низкие температуры можно применять, когда количество продуктов окисления, присутствующих в технологическом потоке, является низким. Более высокие скорости подачи сырья могут быть желательными для повышения скорости получения изомеризованных продуктов. Более высокие скорости подачи сырья можно применять в некоторых вариантах осуществления, когда операции проводят при более высоких температурах реакции. Однако температура реакции должна быть установлена такой, чтобы минимизировать крекинг с образованием более низко кипящих продуктов с более низкой молекулярной массой. Например, больше, чем 90 процентов линейных олефинов можно превратить в разветвленные олефины при 230°С и при скорости подачи сырья 60 граммов в час с минимальным крекингом. Давление, поддерживаемое в установке изомеризации 110, может быть парциальным давлением углеводородов в диапазоне от 0,1 ат (10 кПа) до 20 ат (2026 кПа). В одном варианте осуществления парциальное давление может быть в диапазоне приблизительно от выше 0,5 ат (51 кПа) до 10 ат (1013 кПа).

Разветвленный олефин, образованный в установке изомеризации 110, может включать в себя метильные, этильные разветвления и/или разветвления с более длинной углеродной цепью. Состав изомеризованных олефинов можно анализировать ^{1}Н ЯМР. В одном варианте осуществления среднее число разветвлений на молекулу олефина, присутствующую в полученной композиции разветвленных олефинов, может быть больше, чем 0,7. В некоторых вариантах осуществления средним числом

разветвлений на молекулу олефина, присутствующую в композиции разветвленных олефинов, является число от 0,7 до 2,5. В некоторых вариантах осуществления средним числом разветвлений на молекулу олефина, присутствующую в композиции разветвленных олефинов, является число от 0,7 до 2,2. В некоторых вариантах осуществления средним числом разветвлений на молекулу олефина, присутствующую в композиции разветвленных олефинов, является число от 1,0 до 2,2. Степень разветвления в продукте можно регулировать регулированием условий процесса установки изомеризации. Например, высокие температуры реакции и низкие скорости подачи сырья могут привести к высокой степени разветвления. Метильные разветвления могут составлять от 20 до 90 процентов общего числа разветвлений, присутствующих в молекулах олефинов. В некоторых вариантах осуществления метильные разветвления могут составлять больше, чем 50% общего числа разветвлений в олефиновых молекулах. Число этильных разветвлений в молекулах олефинов может составлять в некоторых вариантах осуществления меньше, чем 30 процентов общего числа разветвлений. В других вариантах осуществления число этильных разветвлений, если они присутствуют, может быть между 0,1 процента и 2 процентами общего числа разветвлений. Разветвления другие, чем метил или этил, если они присутствуют, могут быть меньше, чем 5 процентов общего числа разветвлений.

В установке изомеризации 110 может образовываться второй углеводородный поток, который включает в себя олефины и парафины. По меньшей мере, часть второго углеводородного потока содержит разветвленные олефины. Второй углеводородный поток может выходить из установки изомеризации 110 через второй трубопровод 114 и может быть введен в установку гидроформилирования 116. По меньшей мере, часть олефинов во втором углеводородном потоке может быть гидроформилирована.

В одном варианте осуществления олефины, если нужно, могут быть выделены из второго углеводородного потока при помощи методов, обычно известных в данной области (например, дистилляцией, молекулярными ситами, экстракцией, адсорбцией, адсорбцией/десорбцией и/или мембранами). Что касается фиг.2, второй углеводородный поток может выходить из установки изомеризации 110 и входить в установку разделения 118 через трубопровод разделения 120. В установке разделения 118 может образовываться, по меньшей мере, два потока: поток разветвленных олефинов и поток линейных олефинов и парафинов. В установке разделения 118 второй углеводородный поток может быть контактирован с молекулярными ситами (например, цеолитом или мочевиной) с точным размером пор для абсорбции разветвленных олефинов и/или линейных олефинов и парафинов. Последующая десорбция, по меньшей мере, части разветвленных олефинов и/или, по меньшей мере, части линейных олефинов и парафинов из молекулярных сит может дать, по меньшей мере, два потока: поток разветвленных олефинов и поток линейных олефинов и парафинов.

Установка разделения 118 может включать в себя неподвижный слой, содержащий адсорбент для разделения второго углеводородного потока для получения потока разветвленных олефинов и потока линейных олефинов и парафинов. Температуры разделения в установке разделения 118 могут быть в диапазоне от 100 до 400°C. В некоторых вариантах осуществления температуры разделения могут быть в диапазоне от 180 до 380°C. Разделения на установке разделения 118 можно проводить при давлении в диапазоне от 2 ат (202 кПа) до 7 ат (710 кПа). В некоторых вариантах осуществления можно проводить предварительную обработку второго

углеводородного потока для предотвращения отравления адсорбента.

По меньшей мере, часть потока линейных олефинов и парафинов можно рециклировать, перенести к другим установкам обработки и/или сохранять на месте. В одном варианте осуществления, по меньшей мере, часть потока линейных олефинов и парафинов можно объединить с первым углеводородным потоком в первом трубопроводе 112 через трубопровод 122 рецикла линейных олефинов и парафинов. Объединенный поток может поступать в установку изомеризации 110 через первый трубопровод 112 для продолжения процесса получения изомеризованных олефинов. В некоторых вариантах осуществления поток линейных олефинов и парафинов может быть введен непосредственно в установку изомеризации 110. В некоторых вариантах осуществления поток линейных олефинов и парафинов можно ввести в установку дегидрирования.

По меньшей мере, часть потока разветвленных олефинов может переноситься и применяться в других потоках обработки и/или сохраняться на месте через трубопровод разветвленных олефинов 124. В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть потока разветвленных олефинов может выходить из установки разделения 118 и может быть объединена со вторым углеводородным потоком во втором трубопроводе 114 перед установкой гидроформилирования 116 через трубопровод разветвленных олефинов 124. В других вариантах осуществления, по меньшей мере, часть потока разветвленных олефинов может выходить из зоны разделения и может быть введена непосредственно в установку гидроформилирования.

Второй углеводородный поток может выходить из установки изомеризации 110 через второй трубопровод 114 и может поступать в установку гидроформилирования 116, как показано на фиг. 1 и 2. В процессе гидроформилирования олефины превращают в альдегиды, спирты или их комбинации реакцией, по меньшей мере, части олефинов с монооксидом углерода и водородом в соответствии с оксосинтезом (гидроформилированием). Применяемый здесь термин «оксосинтез» относится к реакции олефина с монооксидом углерода и водородом в присутствии металлического катализатора (например, кобальтового катализатора) для получения спирта, содержащего на один атом углерода больше, чем исходный олефин. В других способах гидроформилирования применяют «модифицированный оксосинтез». Применяемый здесь термин «модифицированный оксосинтез» относится к оксосинтезу, в котором применяют кобальтовый или родиевый катализатор, модифицированный лигандом фосфином, фосфитом, арсином или пиридином. Получение и применение катализаторов модифицированного оксосинтеза описано в патенте США № 3231621 на имя Slaugh, озаглавленном “Reaction Rates In Catalytic Hydroformylation; патенте США № 3239566 на имя Slaugh et al., озаглавленном “Hydroformylation Of Olefins”; патенте США № 3239569 на имя Slaugh et al., озаглавленном “Hydroformylation Of Olefins”; патенте США № 3239570 на имя Slaugh et al., озаглавленном “Hydroformylation Of Olefins”; патенте США № 3239571 на имя Slaugh et al., озаглавленном “Hydroformylation Of Olefins”; патенте США № 3400163 на имя Mason et al., озаглавленном “Bicyclic Heterocyclic Sec- And Tert-Phosphines; патенте США № 3420898 на имя Van Winkle et al., озаглавленном “Single Stage Hydroformylation Of Olefins To Alcohols Single Stage Hydroformylation Of Olefins To Alcohols”; патенте США № 3440291 на имя Van Winkle et al., озаглавленном “Single Stage Hydroformylation Of Olefins To Alcohols”; патенте США № 3448157 на имя Slaugh et al., озаглавленном “Hydroformylation Of Olefins”; патенте США № 3488158 на

имя Slaugh et al., озаглавленном “Hydroformylation Of Olefins”; патенте США № 3496203 на имя Morris et al., озаглавленном “Tertiary Organophosphine-Cobalt-Carbonyl Complexes”; патенте США № 3496204 на имя Morris et al., озаглавленном “Tertiary Organophosphine-Cobalt-Carbonyl Complexes”; патенте США № 3501515 на имя Van Winkle et al., озаглавленном “Bicyclic Heterocyclic Terteriary Phosphine-Cobalt-Carbonyl Complexes”; патенте США № 3527818 на имя Mason et al., озаглавленном “Oxo Alcohols Using Catalysts Comprising Ditertiary Phosphines”; заявке на патент США с регистрационным № 10/075682, озаглавленной “A Process For Preparing A Branched Olefin, A Method Of Using The Branched Olefin For Making A Surfactant, and a Surfactant”, и в заявке на патент США с регистрационным № 10/167209, озаглавленной “Process for the Preparation Of A Highly Linear Alcohol Composition”. Способы получения спиртов описаны также Othmer в “Encyclopedia of Chemical Technology”, 2000, Fourth Edition; и Wickson в “Monohydric Alcohols; Manufacture, Applications and Chemistry”, Ed. Am. Chem. Soc. 1981.

Катализатор гидроформилирования, применяемый в установке гидроформилирования 116, может включать в себя металл группы VIII периодической таблицы. Примеры металлов группы VIII включают в себя кобальт, родий, никель, палладий или платину. Металл группы VIII можно применять в виде комплексного соединения. Комплексным соединением может быть металл группы VIII, комбинированный с лигандом. Примеры лигандов включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, лиганд фосфин, фосфит, арсин, стибин или пиридин. Примеры катализаторов гидроформилирования включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, катализатор кобальт-гидрокарбонил, катализатор кобальт-фосфиновый лиганд, катализатор родий-фосфиновый лиганд или их комбинации.

На установке гидроформилирования 116 олефины можно гидроформилировать с применением непрерывного, полунепрерывного или периодического способа. В случае непрерывного способа операции часовые объемные скорости подачи жидкости могут быть в диапазоне 0,1 - 10 $час^{-1}$. При работе установки гидроформилирования 116 как процесса периодического действия время реакции может варьировать от 0,1 до 10 часов или даже продолжительнее.

Температуры реакции в установке гидроформилирования 116 могут быть в диапазоне от 100 до 300°C. В некоторых вариантах осуществления можно применять температуры реакции в установке гидроформилирования в диапазоне от 125 до 250°C. Давление в установке гидроформилирования 116 может быть в диапазоне от 1 ат (101 кПа) до 300 ат (30398 кПа). В одном варианте осуществления можно применять давление от 20 (2027 кПа) до 150 ат (15199 кПа). Количество катализатора относительно количества олефина, который нужно гидроформилировать, может изменяться. Типичные молярные отношения из катализатора к олефину в потоке углеводорода могут быть в диапазоне от 1:1000 до 10:1. В некоторых вариантах осуществления можно применять отношение между 1:10 и 5:1. В одном варианте осуществления для регулирования условий реакции в установку гидроформилирования 116 может быть добавлен второй поток. Второй поток может включать в себя растворители, которые по существу не мешают протеканию требуемой реакции. Примеры таких растворителей включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, спирты, простые эфиры, ацетонитрил, сульфолан и парафины.

В установке гидроформилирования 116 можно достичь селективности для

моноспиртов, по меньшей мере, 90 процентов и даже, по меньшей мере, 92 процента. Кроме того, превращения олефинов в алифатические спирты может быть в диапазоне от 50 до более чем 95 мас.%. В некоторых вариантах осуществления превращение олефинов в алифатические спирты может быть больше, чем 75 мас.%. В некоторых вариантах осуществления превращение олефинов в алифатические спирты может быть больше, чем 99 мас.%.

Выделение образованных алифатических спиртов из потока продукта гидроформилирования может быть достигнуто в общем известными способами. В одном варианте осуществления выделение алифатических спиртов включает в себя проведение первой дистилляции образованных алифатических спиртов, омыления, обработки промыванием водой и второй дистилляции.

Поток смеси реакции гидроформилирования можно подавать в сепаратор 126 через трубопровод 128. В сепараторе 126 поток смеси реакции гидроформилирования может быть подвергнут первой стадии дистилляции (например, флэш-дистилляции или молекулярной перегонке). В одном варианте осуществления молекулярную перегонку можно применять для получения, по меньшей мере, двух потоков: нижнего потока и верхнего потока. В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть нижнего потока можно рециклировать в установку гидроформилирования 116 через трубопровод 130 рециклирования нижнего потока. Верхний поток может включать в себя, но не ограничивается перечисленным, парафины, непрореагировавшие олефины и неочищенный продукт из алифатических спиртов.

В одном варианте осуществления верхний поток можно подвергнуть обработке омылением для удаления любых кислот и сложных эфиров, присутствующих в потоке. Омыление можно проводить контактированием верхнего потока с водным раствором гидроксидного основания (например, гидроксида натрия или гидроксида калия) при повышенной температуре с перемешиванием. Омыление можно проводить контактированием верхнего потока с водным 0,5-процентным или 10-процентным раствором гидроксидного основания при отношении неочищенный спирт/вода 10:1 - 1:1. Количество применяемого гидроксидного основания зависит от вычисленного количества присутствующих сложных эфиров и кислот.

Омыление верхнего потока можно проводить способом, подобным периодическому, или непрерывно. Верхний поток можно подвергнуть одной или нескольким стадиям омыления. Температуры реакции омыления могут быть от 40 до 99°C. В одном варианте осуществления температуры омыления могут быть в диапазоне от 60 до 95°C. Смешивание верхнего потока со слоем воды основного характера можно проводить во время реакции омыления. Отделение верхнего потока от слоя воды основного характера можно проводить с применением известных способов. Верхний поток можно подвергнуть промыванию водой после отделения для удаления любых присутствующих солей натрия. Верхний поток можно разделять с применением обычно известных методик (например, фракционной дистилляции) для получения, по меньшей мере, двух потоков: потока неочищенного спиртового продукта и потока парафинов и непрореагировавших олефинов. Применяемая здесь «фракционная дистилляция» относится к дистилляции жидкостей и последующему сбору фракций жидкостей, определяемых точкой кипения. Поток парафинов и непрореагировавших олефинов можно рециклировать, перенести к другим установкам для обработки, сохранять на месте, перенести в другое место и/или продать.

В некоторых вариантах осуществления поток неочищенного продукта, алифатических спиртов, может содержать нежелательные побочные продукты

(например, альдегиды, полуацетали). Побочные продукты можно удалить подверганием потока продукта, неочищенных спиртов, стадии обработки гидроочисткой для получения потока продукта, алифатических спиртов. «Гидроочистка», применяемая здесь, относится к реакции гидрирования, проводимой в относительно мягких условиях. Гидроочистку можно проводить с применением общепринятых способов гидрирования. Общепринятые способы гидрирования могут включать в себя пропускание неочищенного спиртового сырья вместе с потоком водорода над слоем подходящего катализатора гидрирования. Поток продукта в виде алифатических спиртов может включать в себя больше, чем 50 мас.% образованных алифатических спиртов. В некоторых вариантах осуществления поток продукта в виде алифатических спиртов может включать в себя больше, чем 80 мас.% образованных алифатических спиртов. В других вариантах осуществления поток продукта в виде алифатических спиртов может включать в себя больше, чем 95 мас.% образованных алифатических спиртов. Поток продукта в виде алифатических спиртов может включать в себя разветвленные алифатические первичные спирты. Образовавшиеся алифатические спирты в потоке продукта в виде алифатических спиртов могут быть проданы коммерческим образом, перенесены из места получения, сохраняться на месте и/или их можно направлять для применения в установках других обработок через трубопровод 132.

Композиция потока продукта в виде алифатических спиртов может включать в себя углеводороды со средним числом атомов углерода в диапазне от 8 до 20. В одном варианте осуществления среднее число атомов углерода углеводородов в потоке продукта из алифатических спиртов может быть в диапазоне от 10 до 18. Поток продукта из алифатических спиртов может включать в себя разветвленные первичные спирты. Продукт в виде разветвленных первичных спиртов может быть подходящим для производства анионогенных, неионогенных и катионогенных поверхностно-активных веществ. В некоторых вариантах осуществления продукты в виде разветвленных первичных спиртов можно применять в качестве предшественников для производства анионогенных сульфатов, включающих в себя алифатические сульфаты, и оксиалкилсульфатов, и оксиалкиловых спиртов.

Алифатические спирты могут иметь несколько более высокую степень алифатического разветвления и несколько более высокое число четвертичных атомов углерода, чем олефиновые предшественники. В некоторых вариантах осуществления алифатическое разветвление может включать в себя метильные и/или этильные разветвления. В других вариантах осуществления алифатическое разветвление может включать в себя метильное, этильное и/или высшее алифатическое разветвление. В некоторых вариантах осуществления число четвертичных атомов углерода в продукте в виде алифатических спиртов может быть меньше, чем 0,5 процента. В других вариантах осуществления число четвертичных атомов углерода в продукте в виде алифатических спиртов может быть меньше, чем 0,3 процента. Разветвление спиртового продукта можно определить анализом ^{1}H ЯМР. Число четвертичных атомов углерода можно определить ^{13}C ЯМР. Метод ^{13}C ЯМР для определения четвертичных атомов углерода для разветвленных алифатических спиртов описан в патенте США № 6150322 на имя Singleton et al., озаглавленном “Highly Branched Primary Alcohol Compositions and Biodegradable Detergents Made Therefrom”.

По меньшей мере, часть потока парафинов и непрореагировавших олефинов может выходить из установки разделения 126 и может быть перенесена через четвертый трубопровод 134 к другой установке обработки и/или сосуду для хранения. По

меньшей мере, часть отделенных парафинов и непрореагировавших олефинов можно подавать в установку дегидрирования 136 через четвертый трубопровод 134. Среднее число атомов углерода углеводородов в потоке парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 7 до 18. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода потока парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 10 до 17. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода потока парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 10 до 13. В других вариантах осуществления среднее число атомов углерода углеводородов в потоке парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 14 до 17.

В одном варианте осуществления, по меньшей мере, часть потока парафинов и непрореагировавших олефинов может быть введена в установку дегидрирования 136 через четвертый трубопровод 134. По меньше мере, часть непрореагировавших парафинов в углеводородном потоке может быть дегидрирована с получением олефинового углеводородного потока с применением катализатора, выбранного из широкого диапазона типов катализаторов. Например, катализатор может быть на основе металла и/или соединения металла, осажденного на пористый носитель. Металл или соединение металла может включать в себя, но не ограничивается указанным, оксид хрома, оксид железа и благородные металлы.

Способы получения катализаторов для проведения стадии дегидрирования и для проведения связанных с ней стадий разделения обычно являются в общем известными. Например, подходящие методики получения катализаторов и проведения стадии дегидрирования описаны в патенте США № 5012021 на имя Vora et al., озаглавленном “Process For The Production of Alkyl Aromatic Hydrocarbons Using Solid Catalysts”; патенте США № 3274287 на имя Moore et al., озаглавленном “Hydrocarbon Conversion Process and Catalyst”; патенте США № 3315007 на имя Abell et al., озаглавленном “Dehydrogenation of Saturated Hydrocarbons Over Noble-Metal Catalyst”; в патенте США № 3315008 на имя Abell et al., озаглавленном “Dehydrogenation of Saturated Hydrocarbons Over Noble-Metal Catalyst”; патенте США № 3745112 на имя Rausch, озаглавленном “Platinum-Tin Uniformly Dispersed Hydrocarbon Conversion Catalyst and Process”; патенте США № 4506032 на имя Imai et al., озаглавленном “Dehydrogenation Catalyst Composition”, и патенте США № 4430517 на имя Imai et al., озаглавленном “Dehydrogenation Process Using a Catalytic Composition”.

Условия реакции в установке дегидрирования 136 можно варьировать для регулирования образования нежелательных побочных продуктов (например, кокса, диенов, олигомеров, циклизованных углеводородов) и регулирования положения двойной связи в олефине. В некоторых вариантах осуществления температуры могут быть в диапазоне от выше, чем 300°C, до меньше, чем 700°C. В других вариантах осуществления температура реакции дегидрирования может быть в диапазоне от 450 до 550°C. Во время дегидрирования давление в установке дегидрирования 136 может быть в диапазоне от более, чем 0,010 ат (1 кПа) до 25,0 ат (2534 кПа). В одном варианте осуществления общее давление установки дегидрирования 136 во время реакции может быть в диапазоне от 0,10 ат (10 кПа) до 15,0 ат (15200 кПа). В некоторых вариантах осуществления давление в установке дегидрирования 136 может быть в диапазоне от 1,0 ат (101 кПа) до 5,0 ат (510 кПа). Для предотвращения образования кокса водород можно подавать в установку дегидррования 136 вместе с потоком парафинов и непрореагировавших олефинов. Молярное отношение водорода к парафинам может быть установлено между 0,1 моля водорода на 20 моль

парафинов. В некоторых вариантах осуществления молярным отношением водорода к парафину является 1:10.

Время (например, время пребывания), в течение которого технологический поток остается в установке дегидрирования 136, может определять, до некоторой степени, количество образуемых олефинов. Обычно, чем дольше технологический поток остается в установке дегидрирования 136, тем выше уровень превращения парафинов в олефины до тех пор, пока не будет установлено термодинамическое равновесие олефин-парафин. Время пребывания потока парафинов и непрореагировавших олефинов в установке дегидрирования 136 может быть таким, чтобы уровень превращения парафинов в олефины можно было поддерживать ниже 50 молярных процентов. В некоторых вариантах осуществления уровень превращения парафинов в олефины можно поддерживать в диапазоне от 5 до 30 молярных процентов. Поддерживанием низкого уровня превращения можно предотвращать побочные реакции (например, образование диенов и реакции циклизации).

В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть непревращенных парафинов можно выделить из олефинового потока и, если нужно, непревращенные парафины можно рециклировать в установку дегидрирования 136, чтобы подвергнуть их дегидрированию. Такое выделение можно выполнить методиками экстракции, дистилляции или адсорбции.

В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть потока парафиновых углеводородов можно ввести перед установкой дегидрирования 136 для получения комбинированного потока. Комбинированный поток может поступать в установку дегидрирования 136 для проведения дегидрирования. В другом варианте осуществления поток парафиновых углеводородов вводят непосредственно в установку дегидрирования 136 через одно или несколько мест введения.

Поток олефиновых углеводородов можно объединить с первым углеводородным потоком в первом трубопроводе 112 установки изомеризации 110 через пятый трубопровод 138. Объединенный поток может поступать в установку изомеризации 110 и, по меньшей мере, часть олефинов, присутствующих в объединенном потоке, может быть изомеризована в разветвленные олефины. В некоторых вариантах осуществления поток олефиновых углеводородов может выходить из установки дегидрирования 136 и может быть непосредственно введен в установку изомеризации 110 через одно или несколько мест введения.

В некоторых вариантах осуществления дополнительные углеводородные отоки можно применять для регулирования условий реакции и/или оптимизации концентрации парафинов и непрореагировавших олефинов в установке изомеризации 110, установке гидроформилирования 116, установке дегидрирования 136 и/или установках других обработок, применяемых для получения алифатических спиртов. Что касается фиг.3, первый углеводородный поток можно ввести в установку изомеризации 110 через первый трубопровод 112. Первый углеводородный поток может включать в себя олефины и парафины. Условия изомеризации олефинов можно регулировать, как ранее описано для системы 100, так, чтобы число атомов углерода в олефине до и после условий изомеризации было по существу одинаковым.

По меньшей мере, часть потока парафиновых углеводородов можно ввести в первый трубопровод 112 через шестой трубопровод 140 перед установкой изомеризации 110 для получения комбинированного потока. Комбинированный поток можно подавать в установку изомеризации 110 через первый трубопровод 112. В

других вариантах осуществления поток парафиновых углеводородов вводят непосредственно в установку изомеризации 110 через одно или несколько мест введения.

По меньшей мере, часть олефинов в объединенном потоке может быть изомеризована в разветвленные олефины в установке изомеризации 110 с образованием второго углеводородного потока. Добавление потока парафиновых углеводородов можно применять для оптимизации концентрации олефинов в установке изомеризации 110 и для регулирования степени разветвления в образованных олефинах. Концентрация парафинов в потоке парафиновых углеводородов может быть между 10 и 99 мас.%. В некоторых вариантах осуществления концентрация парафинов может быть в диапазоне между 10 и 50 мас.%. В некоторых вариантах осуществления концентрация парафинов может быть в диапазоне между 25 и 75 мас.%. В других вариантах осуществления парафиновый поток может включать в себя олефины. Концентрация олефинов в углеводородном потоке может быть между 20 и 80 процентами.

Второй углеводородный поток может выходить из установки изомеризации 110 и может быть введен в установку гидроформилирования 116 через второй трубопровод 114 для продолжения процесса получения алифатических спиртов. Второй поток углеводородов может включать в себя разветвленные олефины. По меньшей мере, часть третьего потока углеводородов может быть введена во второй трубопровод 114 через седьмой трубопровод 142 перед установкой гидроформилирования 116 с образованием смешанного потока. Смешанный поток можно затем ввести в установку гидроформилирования 116 через второй трубопровод 114. По меньшей мере, часть олефинов в смешанном потоке может быть гидроформилирована с применением условий процесса, как описано ранее. В некоторых вариантах осуществления третий углеводородный поток может быть введен непосредственно в установку гидроформилирования 116 через одно или несколько мест введения. Должно быть понятно, что концентрацию олефинов в технологических потоках можно регулировать добавлением потока только через шестой трубопровод 140, только через седьмой трубопровод 142 непосредственно только в установку гидроформилирования 116 или их комбинациями.

Третий углеводородный поток в трубопроводе 142 можно применять для оптимизации концентрации олефинов в установке гидроформилирования 116 для обеспечения максимума гидроформилирования олефинов. Третий углеводородный поток может быть из того же источника, что и первый углеводородный поток. В альтернативном варианте третий углеводородный поток может быть углеводородным потоком, который включает в себя олефины, парафины и/или углеводородные растворители, полученные из другого источника.

Третий углеводородный поток может включать в себя олефины и парафины. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода углеводородов в третьем углеводородном потоке находится в диапазоне от 7 до 18. В некоторых вариантах осуществления третий углеводородный поток может включать в себя олефины и парафины. В некоторых вариантах осуществления содержание парафинов в третьем углеводородном потоке может быть между 60 и 90 мас.%. В других вариантах осуществления содержание парафинов третьего углеводородного потока может быть больше, чем 90 мас.%.

В одном варианте осуществления содержание олефинов третьего углеводородного потока находится в диапазоне между 1 и 99 процентами общего содержания

углеводородов. В некоторых вариантах осуществления содержание олефинов третьего углеводородного потока может быть между 45 и 99 мас.%. В других вариантах осуществления содержание олефинов третьего углеводородного потока может быть больше, чем 80 мас.%.

В некоторых вариантах осуществления третий углеводородный поток может включать в себя линейные олефины. Добавление потока, который включает в себя линейные олефины, после установки изомеризации позволяет создавать поток сырья для гидроформилирования, который включает в себя смесь линейных и разветвленных олефинов. Введением потока, включающего в себя разветвленные и линейные олефины, в установку гидроформилирования 116 можно получить смесь продуктов из разветвленных и линейных алифатических спиртов. Изменением количества линейных олефинов, добавленных к потоку сырья для гидроформилирования, можно регулировать отношение в продуктах линейных алифатических спиртов к разветвленным алифатическим спиртам. Смесь разветвленных и линейных алифатических спиртов может иметь улучшенные свойства при превращении в поверхностно-активные вещества или другие продукты. Примеры улучшенных свойств поверхностно-активных веществ включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, низкое раздражение кожи и глаз, свойства пенообразования, биоразлагаемость, растворимость в холодной воде и моющая способность в холодной воде. Применения этих поверхностно-активных веществ включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, продукты личной гигиены, продукты для домашней и производственной стирки белья, продукты для ручного мытья посуды, добавки к смазочным материалам для машин и композиции смазочных масел.

Поток смеси реакции гидроформилирования может поступать в сепаратор 126 через третий трубопровод 128. Выделение продукта, алифатических спиртов, по меньшей мере, из части потока реакции гидроформилирования можно проводить в установке разделения 126, как описано ранее. Разделение может дать, по меньшей мере, два потока: нижний поток и верхний поток, с применением обычно известных способов (например, дистилляции). По меньшей мере, часть нижнего потока можно рециклировать в установку гидроформилирования 116 через трубопровод для рецикла 130. Верхний поток можно дополнительно очистить и разделить для получения, по меньшей мере, двух потоков: потока парафинов и непрореагировавших олефинов и потока продукта в виде неочищенных алифатических спиртов. По меньшей мере, часть потока продукта в виде неочищенных алифатических спиртов можно дополнительно очистить для получения потока продукта в виде алифатических спиртов с применением обычно известных способов. Поток продукта в виде алифатических спиртов может выходить из установки разделения 126 и может быть перенесен через трубопровод для продукта 132 к месту для хранения, продан коммерческим образом, перенесен из места получения и/или может применяться в установках других обработок. Полученные алифатические спирты в потоке продукта из алифатических спиртов имеют среднее число атомов углерода от 8 до 19. В некоторых вариантах осуществления полученные алифатические спирты в потоке продукта в виде алифатических спиртов имеют среднее число атомов углерода от 11 до 18. В некоторых вариантах осуществления полученные алифатические спирты в потоке продукта в виде алифатических спиртов имеют среднее число атомов углерода от 11 до 14. В других вариантах осуществления полученные алифатические спирты в потоке продукта в виде алифатических спиртов имеют среднее число атомов углерода от 15 до 18.

По меньшей мере, часть потока парафинов и непрореагировавших олефинов может выходить из установки разделения 126 и может быть перенесена через четвертый трубопровод 134 к установке другой обработки и/или сосуду для хранения. По меньшей мере, часть отделенных парафинов и непрореагировавших олефинов может поступать в установку дегидрирования 136 через четвертый трубопровод 134. Среднее число атомов углерода углеводородов в потоке парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 7 до 18. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода потока парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 10 до 17. В некоторых вариантах осуществления среднее число атомов углерода потока парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 10 до 13. В других вариантах осуществления среднее число атомов углерода углеводородов потока парафинов и непрореагировавших олефинов может быть в диапазоне от 14 до 17.

По меньшей мере, часть парафинов в углеводородном потоке может быть дегидрирована с применением условий процесса, как описано ранее. По меньшей мере, часть образовавшегося потока олефиновых углеводородов может выходить из установки дегидрирования 136 и может быть перенесена в другую установку обработки и/или сосуд для хранения через пятый трубопровод 138.

По меньшей мере, часть потока парафиновых углеводородов может быть введена в четвертый трубопровод 134 через восьмой трубопровод 144 перед установкой дегидрирования 136 для получения объединенного потока. Объединенный поток может поступать в установку дегидрирования 136 через четвертый трубопровод 134. В других вариантах осуществления поток парафиновых углеводородов вводят непосредственно в установку дегидрирования 136 через одно или несколько мест введения.

В некоторых вариантах осуществления, по меньшей мере, часть непревращенных парафинов может быть отделена от дегидрированных соединений в олефиновом потоке. Такое отделение может быть выполнено способами экстракции, дистилляции или адсорбции. По меньшей мере, часть непревращенных парафинов может быть рециклирована в установку дегидрирования 136, чтобы подвергнуть ее дополнительному дегидрированию.

По меньшей мере, часть потока олефиновых углеводородов может выходить из установки дегидрирования 136 через пятый трубопровод 138 и может объединяться с первым углеводородным потоком в первом трубопроводе 112 перед установкой изомеризации 110 с получением объединенного потока. Объединенный поток может быть введен в установку изомеризации 110 через первый трубопровод 112 и, по меньшей мере, часть олефинов в объединенном потоке может быть зомеризована в разветвленные олефины. В некоторых вариантах осуществления поток олефиновых углеводородов может быть введен непосредственно в установку изомеризации 110 через одно или несколько мест введения. В альтернативном варианте, по меньшей мере, часть потока олефиновых углеводородов может быть объединена со вторым углеводородным потоком во втором трубопроводе 114 после установки изомеризации 110 с образованием смешанного потока. В зависимости от условий дегидрирования смешанный поток может включать в себя линейные олефины. Добавление к потоку олефиновых углеводородов второго углеводородного потока может дать смешанный поток, который включает в себя как линейные, так и разветвленные олефины.

Алифатические спирты могут быть превращены в оксиспирты, сульфаты или другие

коммерческие продукты. По меньшей мере, часть алифатических спиртов в потоке спиртового продукта может реагировать в установке оксиалкилирования с эпоксидом (например, оксидом этилена, оксидом пропилена, оксидом бутилена) в присутствии основания с образованием оксиалкилированного спирта. Конденсация спирта с эпоксидом позволяет спиртовой функциональной группе увеличиться на одну или несколько оксигрупп. Число оксигрупп может быть в диапазоне от 3 до 12. Например, реакция спирта с оксидом этилена может дать спиртовые продукты, имеющие от 3 до 12 этоксигрупп. Реакция спирта с оксидом этилена и оксидом пропилена может дать спирты с отношением этокси/пропокси этоксигрупп к пропоксигруппам от 4:1 до 12:1. В некоторых вариантах осуществления значительная часть спиртовых остатков может становиться соединенной с более чем тремя остатками оксида этилена. В другом варианте осуществления приблизительно равная часть может быть соединена с менее чем тремя остатками оксида этилена. В типичной смеси продуктов оксиалкилирования в смеси продуктов может присутствовать небольшая часть непрореагировавшего спирта. В одном варианте осуществления, по меньшей мере, часть потока продукта в виде алифатических спиртов можно получить конденсацией алифатических C_5-C_{31}-спиртов с эпоксидом. В некоторых вариантах осуществления разветвленный первичный C_5-C_{15}-спирт можно конденсировать с оксидом этилена и/или оксидом пропилена. В других вариантах осуществления разветвленный первичный C_{11}-C_{17}-спирт можно конденсировать с оксидом этилена и/или оксидом пропилена. Образовавшиеся оксиалкилированные спирты могут быть проданы коммерческим образом, перенесены из места получения, сохраняться на месте и/или применяться в установках других обработок. В некоторых вариантах осуществления оксиалкилированный спирт может быть сульфатирован с образованием анионогенного поверхностно-активного вещества.

В одном варианте осуществления, по меньшей мере, часть спиртов в потоке продукта, содержащего алифатические спирты, может быть добавлена к основанию. Основанием может быть гидроксид щелочного металла или щелочноземельного металла (например, гидроксид натрия или гидроксид калия). Основание может действовать в качестве катализатора для реакции оксиалкилирования. Для оксиалкилирования спирта можно применять количество основания от 0,1 до 0,6 мас.% в расчете на общую массу спирта. В одном варианте осуществления массовый процент основания может быть от 0,1 до 0,4 мас.% в расчете на общее количество спирта. Реакция спирта с основанием приводит к образованию алкоксида. Образовавшийся алкоксид можно сушить для удаления любой присутствующей воды. Высушенный алкоксид можно подвергнуть реакции с эпоксидом. Количеством применяемого эпоксида может быть от 1 до 12 молей эпоксида на моль алкоксида. Образовавшейся смеси алкоксид-эпоксид можно предоставить возможность для реакции до тех пор, пока не будет достигнут расход эпоксида. Снижение общего давления реакции может указывать на то, что реакция завершилась.

Температуры реакции в установке оксиалкилирования могут быть в диапазоне от 120 до 220°C. В одном варианте осуществления температуры реакции могут быть в диапазоне от 140 до 160°C. Давления реакции могут быть достигнуты введением в реакционный сосуд требуемого количества эпоксида. Эпоксиды имеют высокое давление пара при желаемой температуре реакции. С целью обеспечения безопасности процесса парциальное давление эпоксидного реагента может быть ограничено, например, до меньше, чем 4 ат (413 кПа). Другие меры безопасности могут включать в себя разбавление реагента инертным газом, таким как азот. Например, разбавление

инертным газом может привести к концентрации реагента в паровой фазе 50 процентов или меньше. В некоторых вариантах осуществления реакция спирт-эпоксид может быть выполнена безопасно при более высокой концентрации эпоксида, при более высоком общем давлении и при более высоком парциальном давлении эпоксида, если принимают подходящие, обычно известные меры предосторожности, чтобы справиться с рисками взрыва. Что касается оксида этилена, можно применять общее давление от 3 ат (304 кПа) до 7 ат (709 кПа). В некоторых вариантах осуществления можно применять общие давления оксида этилена от 1 ат (101 кПа) до 4 ат (415 кПа). В одном варианте осуществления в случае оксида этилена можно применять общие давления от 1,5 ат (150 кПа) до 3 ат (304 кПа). Давление может служить в качестве показателя степени протекания реакции. Реакцию можно рассматривать по существу завершенной, когда давление больше не понижается со временем.

Алифатические спирты и оксиалкилованные спирты можно превратить в производные с образованием композиций (например, сульфонатов, сульфатов, фосфатов), применимых в коммерческих продуктах (например, детергентах, поверхностно-активных веществах, присадках к маслам, композициях смазочных масел). Например, спирты могут быть сульфурированы SO_3 с образованием сульфатов. Термин «сульфурированный» относится к атому серы или содержащей серу функциональной группе, присоединенной к атому углерода или кислорода. Способы сульфуризации описаны в патенте США № 6462215 на имя Jacobson et al., озаглавленном “Sulfonation, Sulfation and Sulfamation”; патенте США 6448435 на имя Jacobson et al., озаглавленном “Sulfonation, Sulfation and Sulfamation”; патенте США 3462525 на имя Levinsky et al., озаглавленном “Dental Compositions Comprising Long-Chain Olefin Sulfonates”; патенте США № 3428654 на имя Rubinfeld et al., озаглавленном “Alkene Sulfonation Process and Products”, патенте США № 3420875 на имя DiSalvo et al., озаглавленном “Olefin Sulfonates”; патенте США № 3506580 на имя Rubinfeld et al., озаглавленном “Heat-Treatment Of Sulfonated Olefin Products”, и патенте США № 3579537 на имя Rubinfeld et al., озаглавленном “Process For Separation Of Sultones from Alkenyl Sulfonic Acids”.

Общий класс сульфатов алифатических спиртов можно характеризовать химической формулой: $(R\text{-}O\text{-}(A)_x\text{-}SO_3)_nM$. R представляет собой алифатический остаток. “A” представляет собой остаток алкиленоксида; x представляет собой среднее число остатков A на остаток R-O и может быть в диапазоне от 0 до 15 и n представляет собой число, зависящее от валентности катиона M. Примеры катиона M включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, ионы щелочных металлов, ионы щелочноземельных металлов, ионы аммония и/или их смеси. Примеры катионов включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, магний, калий, моноэтаноламин, диэтаноламин или триэтаноламин.

Алифатические и оксиалкилированные спирты могут быть сульфатированы в установке сульфатирования. Методики сульфатирования могут включать в себя реакцию триоксида серы (SO_3), хлорсульфоновой кислоты ($ClSO_3H$), сульфаминовой кислоты (NH_2SO_3H) или серной кислоты со спиртом. В одном варианте осуществления триоксид серы в концентрированной (например, дымящей) серной кислоте можно применять для сульфатирования спиртов. Концентрированная серная кислота может иметь концентрацию от 75 до 100 мас.% в воде. В одном варианте осуществления концентрированная серная кислота может иметь концентрацию от 85 до 98 мас.% в

воде. Количество триоксида серы может быть в диапазоне от 0,3 до 1,3 моля триоксида серы на моль спирта. В некоторых вариантах осуществления количество триоксида серы может быть в диапазоне от 0,4 до 1,0 моля триоксида серы на моль спирта.

В одном варианте осуществления методика сульфатирования триоксидом серы может включать в себя контактирование жидкого спирта или оксиалкилированного спирта и газообразного триоксида серы в сульфаторе с падающей пленкой с получением эфира серной кислоты спирта. Зона реакции сульфатора с падающей пленкой может функционировать при атмосферном давлении и при температуре в диапазоне от 25 до 70°С. Эфир серной кислоты спирта может выходить из сульфатора с падающей пленкой и поступать в реактор нейтрализации. Эфир серной кислоты можно нейтрализовать раствором щелочного металла с образованием алкилсульфатной соли или оксиалкилсульфатной соли. Примеры раствора щелочного металла могут включать в себя растворы гидроксида натрия или калия.

Производные спиртов можно применять в различных областях применения. Пример применения включает в себя моющие композиции. Моющие композиции включают в себя, но не ограничиваются перечисленным, гранулированную моющую композицию для стирки белья, жидкие моющие композиция для стирки белья, жидкие моющие композиция для мытья посуды и разнообразные композиции. Примеры разнообразных композиций могут включать в себя чистящие агенты общего назначения, жидкие мыла, шампуни и жидкие чистящие агенты.

Гранулированные моющие композиции для стирки белья могут включать в себя ряд компонентов помимо производных спиртов (например, поверхностно-активные вещества, модифицирующие добавки, совместно модифицирующие добавки, отбеливающие агенты, активаторы отбеливающих добавок, агенты, регулирующие пенообразование, ферменты, агенты против придания серости, оптические отбеливатели и стабилизаторы). Примеры других поверхностно-активных веществ включают в себя ионогенные, неионогенные, амфотерные или катионогенные поверхностно-активные вещества.

Жидкие моющие композиция для стирки белья могут включать в себя такие же компоненты, как гранулированные моющие композиция для стирки белья. В некоторых вариантах осуществления жидкие моющие композиция для стирки белья могут включать в себя меньше неорганического модифицирующего компонента, чем гранулированные моющие композиция для стирки белья. В жидких моющих композициях могут присутствовать гидротропы. Чистящие агенты общего назначения могут включать в себя другие поверхностно-активные вещества, модифицирующие добавки, агенты регулирования пенообразования, гидротропы и спирты-солюбилизаторы.

Композиции обычно включают в себя один или несколько инертных компонентов. Например, остальной частью жидких моющих композиций обычно является инертный растворитель или разбавитель (например, вода). Порошкообразные или гранулированные моющие композиции обычно содержат некоторые количества инертного наполнителя или материалы-носители.

ПРИМЕРЫ

Пример 1: Изомеризация олефинов в углеводородном потоке, полученном процессом Фишера-Тропша

Монооксид углерода и водород подвергали реакции в условиях процесса Фишера-Тропша с образованием углеводородной смеси линейных парафинов,

линейных олефинов, небольшого количества диенов и небольшого количества продуктов окисления. Поток углеводородов Фишера-Тропша разделяли на разные углеводородные потоки с применением способов фракционной дистилляции. Получали углеводородный поток, содержащий олефины и парафины со средним числом атомов углерода от 8 до 10. Состав образовавшегося C_8-C_{10}-углеводородного потока анализировали газовой хроматографией и представили в таблице 1.

Таблица 1

Состав потока углеводородов Фишера-Тропша	мас.%
C_7 и более легкие углеводороды	0,12
Разветвленные C_8-олефины	0,02
Линейные C_8-олефины	0,75
1-Октен	0,69
Н-Октан	2,21
Разветвленные C_9-олефины	0,16
Линейные C_9-олефины	8,52
1-Нонен	8,07
н-Нонан	20,03
Разветвленные C_{10}-олефины	0,28
Линейные C_{10}-олефины	22,92
1-Децен	20,87
н-Декан	41,12
C_{11} и более тяжелые углеводороды	0,21
C_9-C_{11}-спирты	3,56

Цеолитный катализатор, применяемый для изомеризации линейных олефинов в углеводородном потоке, получали следующим образом. Ферриерит аммония (645 граммов), демонстрирующий 5,4% потерю при прокаливании и проявляющий следующие свойства: молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия 62:1, площадь поверхности 369 квадратных метров на грамм (P/Po = 0,03), содержание соды 480 м.д. и способность сорбировать н-гексан 7,3 г на 100 г ферриерита аммония, загружали в дробильные валки Ланкастера. К дробильным валкам добавляли оксид алюминия катапал® (91 грамм), проявляющий потерю при прокаливании 25,7%. Во время пятиминутного периода дробления к смеси оксид алюминия-ферриерит аммония добавляли 152 миллилитра деионизированной воды. Затем к смеси оксид алюминия/ферриерит аммония в дробильных валках для пептизации оксида алюминия медленно добавляли смесь 6,8 грамма ледяной уксусной кислоты, 7,0 граммов лимонной кислоты и 152 миллилитров деионизированной воды. Образовавшуюся смесь оксид алюминия/ферриерит аммония/кислота размалывали в течение 10 минут. На протяжении периода 15 минут к размолотой смеси оксид алюминия/ферриерит аммония/кислота медленно добавляли смесь 0,20 грамма тетрааминпалладийнитрата в 153 граммах деионизированной воды. Образовавшаяся смесь имела отношение цеолита к оксиду алюминия 90:10 и проявляла потерю при прокаливании 43,5%. Смесь цеолит/оксид алюминия формовали экструзией смеси через плиту пресса для крепления формы из нержавеющей стали (отверстия 1/16”) экструдера Боннота 2,25 дюйма.

Сырой экструдат цеолита/оксида алюминия сушили при 125°C в течение 16 часов. После сушки экструдат цеолита/оксида алюминия долго измельчали вручную. Экструдат цеолита/оксида алюминия кальцинировали при продувании воздухом при 200°C в течение двух часов. Температуру повышали до максимальной

температуры 500°C и экструдат цеолита/оксида алюминия кальцинировали в течение дополнительных двух часов, получая при этом катализатор изомеризации. Катализатору изомеризации давали возможность охладиться в эксикаторе в атмосфере азота.

В качестве реактора изомеризации применяли трубку из нержавеющей стали с наружным диаметром 1 дюйм, внутренним диаметром 0,6 дюйма и длиной 26 дюймов. Карман для термопары имел протяжение 20 дюймов от верха реакционной трубки из нержавеющей стали. Для загрузки реакционной трубки реакционную трубку переворачивали и клочок стеклянной ваты перемещали вдоль стенки реакционной трубки над карманом для термопары и помещали у дна реакционной трубки, чтобы он служил в качестве пробки для реакционной трубки. До глубины приблизительно 6 дюймов в реакционную трубку добавляли карбид кремния (20 меш). Второй клочок стеклянной ваты помещали над карбидом кремния. Смесь 6,0 граммов частиц катализатора изомеризации (6-20 меш) и 45 граммов свежего карбида кремния (60-80 меш) добавляли в реакционную трубку в виде двух частей. Добавление в виде двух частей равномерно распределяло катализатор изомеризации в реакционной трубке и приводило к получению слоя катализатора изомеризации длиной 10 дюймов. Третий клочок стеклянной ваты добавляли к верху катализатора в реакционной трубке. Карбид кремния (20 меш) помещали в виде слоя на третий клочок стеклянной ваты. Четвертый клочок стеклянной ваты помещали над карбидом кремния, чтобы он служил в качестве пробки для низа реакционной трубки. Для проведения мониторинга температуры реакции у различных точек в реакционной трубке многоточечную термопару вставляли в карман для термопары реакционной трубки. Проводили мониторинг температуры выше, ниже и у трех разных мест в слое катализатора. Реакционную трубку переворачивали и вставляли в печь. Реакционную трубку нагревали до рабочей температуры 280°C на протяжении периода четырех часов при продувании азота. После того, как была достигнута температура 280°C, реакционную трубку выдерживали при рабочей температуре в течение дополнительных двух часов для кондиционирования катализатора изомеризации.

После кондиционирования катализатора изомеризации углеводородный поток перекачивали через реакционную трубку при скорости потока 60 г/час. Одновременно с углеводородным потоком над катализатором изомеризации пропускали азот при скорости 6 л/час. Углеводородный поток испаряли перед контактированием с катализатором изомеризации. Операцию в реакционной трубке проводили при давлении на выходе на 20 кПа выше атмосферного давления.

В таблице 2 приводится массовый процент разветвленных C_8-C_{10}-олефинов, линейных C_8-C_{10}-олефинов и C_8-C_{10}-парафинов в углеводородном потоке при времени 0 часов и в выходящем из реакционной трубки потоке спустя 24 и 48 часов изомеризации. Больше, чем 90% линейных олефинов в углеводородном потоке превратилось в разветвленные олефины в реакторе изомеризации. Во время стадии изомеризации образовывалось небольшое количество вещества, кипящего ниже C_8, вследствие крекирующих побочных реакций. Кроме того, часть спиртов C_9-C_{11}, присутствующих в сырье, дегидратировалась с образованием дополнительных олефинов в продукте. Было обнаружено, что среднее число алкильных разветвлений на C_8-C_{10}-олефинах в продукте было 1,0, как определено ^{1}H ЯМР-анализом.

Таблица 2

Состав углеводородного потока Фишера-Тропша во время реакции изомеризации	0 час мас.%	24 час мас.%	48 час мас.%
Разветвленные C_8-C_{10}-олефины	0,46	33,04	33,16
Линейные C_8-C_{10}-олефины	32,19	2,52	2,54
C_8-C_{10}-парафины	63,19	63,32	63,27
Отношение разветвленных к линейным C_8-C_{10}-олефинам	0,01	13,1	13,1

Пример 2. Изомеризация 1-додецена. 1-Додецен получили от Shell Chemical Co. Состав 1-додецена, анализируемый газовой хроматографией, приведен в таблице 3.

Таблица 3

Состав 1-додецена	мас.%
1-Додецен	98,0
Другие C_{10}-C_{14}-олефины	1,2
$<C_{10}$-углеводороды	0,2
$>C_{14}$-углеводороды	0,2
Парафины	0,4
Всего C_{10}-C_{14}-углеводородов	99,6

1-Додецен изомеризовали с применением такой же конструированной реакционной трубки и препарата катализатора изомеризации, описываемого в примере 1. Поток 1-додецена прокачивали через реакционную трубку при скорости потока 90 г/час. Азот при скорости потока 6 л/час пропускали над катализатором изомеризации одновременно с потоком 1-додецена. Поток 1-додецена испаряли перед контактированием с катализатором изомеризации. Реакционная трубка функционировала при давлении на выходе на 20 кПа выше атмосферного давления и температуре 290°C.

В таблице 4 представлены мас.% молекул меньше, чем C_{10}, C_{10}-C_{14} и больше, чем C_{14}, в 1-додецене при времени 0 часов и в выходящем потоке реакционной трубки после 168 и 849 часов. Линейные C_{10}-C_{14}-олефины превращались с выходом 94% в разветвленные C_{10}-C_{14}-олефины спустя 168 часов времени процесса. Во время стадии изомеризации вследствие крекирующих побочных реакций образовывалось меньше, чем 3 мас.% веществ, кипящих ниже C_{10}. Было определено, что среднее число алкильных разветвлений на C_{10}-C_{14}-олефинах в продукте было 1,3, как определено ^{1}H ЯМР-анализом.

Таблица 4

Состав потока 1-додецена во время реакции изомеризации	0 час мас.%	168 час мас.%	849 час мас.%
$<C_{10}$-углеводороды	0,2	2,5	2,4
C_{10}-C_{14}-углеводороды	99,6	97,2	97,4
$>C_{14}$-углеводороды	0,2	0,3	0,2
Разветвленные C_{10}-C_{14}-олефины	0,6	93,2	93,4
Линейные C_{10}-C_{14}-олефины	99,0	2,8	2,9
Парафины	1,0	2,0	1,9

Пример 3. Дегидрирование додекана. Додекан получали от Aldrich Chemical Company и хранили в атмосфере азота до обработки. Состав додекана, анализируемый газовой хроматографией, приводится в таблие 5.

Таблица 5

Состав додекана	мас.%
Додекан	99,3
$<C_{10}$-углеводороды	<0,1
C_{10}-, C_{11}-, C_{13}- и C_{14}-углеводороды	<0,6
$>C_{14}$-углеводороды	<0,1
Другие C_{10}-C_{14}-олефины	<0,1

Катализатор дегидрирования парафинов получали в соответствии с примером 1 (катализатор А) патента США 4430517 на имя Imai et al., озаглавленном "Dehydrogenation Process Using A Catalytic Composition". Образовавшийся катализатор включал в себя 0,8 мас.% платины, 0,5 мас.% олова, 2,7 мас.% олова, 2,7 мас.% калия и 1,3 мас.% хлора и был на носителе из гамма-оксида алюминия. Атомное отношение калия к платине для этого катализатора было 16,8.

Катализатор дегидрирования получали растворением гранул по существу чистого алюминия в растворе хлористоводородной кислоты. К образовавшемуся раствору добавляли такое количество хлорида олова(IV), чтобы обеспечить получение конечного композита, содержащего 0,5 мас.% олова, и смесь перемешивали для равномерного распределения компонента олова на всем протяжении смеси. К образовавшейся смеси олова добавляли гексаметилентетрамин и образовавшуюся смесь олово-амин добавляли по каплям к масляной бане способом с образованием сферических частиц, имеющих средний диаметр частиц приблизительно 1/16 дюйма. Сферы выдерживали для старения, промывали аммиачным раствором, сушили и кальцинировали с образованием сферического материала-носителя из гамма-оксида алюминия. Образовавшиеся сферы содержали приблизительно 0,5 мас.% олова в форме оксида олова. Более подробно метод получения материала-носителя из оксида алюминия описан в патенте США № 2620314 на имя Hoesktra, озаглавленном “Spheroidal Alumina”.

Композит олово-оксид алюминия контактировали с деионизированным раствором платинохлористоводородной кислоты и хлористоводородной кислоты (2 мас.% в расчете на массу оксида алюминия) во вращающейся сушилке в течение 15 минут при комнатной температуре. Количеством применяемой платинохлористоводородной кислоты было количество, необходимое для введения 0,8 мас.% платины в композит олово-оксид алюминия. Раствор затем нагревали и продували азотом для удаления воды, образовавшейся в композите платина-хлор-олово-оксид алюминия. Включенный хлор удаляли нагреванием композита платина-хлор-олово-оксид алюминия до 550°С и обработкой композита смесью 50/50 воздух/80°С водяной пар при часовой объемной скорости подачи газа (GHSV) 300 $час^{-1}$. После обработки смесью воздух/водяной пар композит платина-олово-оксид алюминия содержал меньше, чем 0,1 мас.% хлора.

Композит платина-олово-оксид алюминия контактировали с раствором нитрата калия в деионизированной воде. Количеством применяемого нитрата калия было количество, необходимое для включения 2,7 мас.% калия в композит платина-олово-оксид алюминия. Воду удаляли из композита платина-олово-калий-оксид алюминия нагреванием композита при 100°С при продувании сухого воздуха (GHSV 1000 $час^{-1}$) в течение 0,5 часа. Температуру повышали до 525°С и композит платина-олово-калий-оксид алюминия обрабатывали потоком хлористоводородной кислоты (12 $см^3$/час, 0,9 М HCl) и потоком 50/50 смеси

воздух/80°C водяной пар (GHSV 300 час$^{-1}$) для включения хлора в композит платина-олово-калий-оксид алюминия. Композит платина-олово-калий-хлор-оксид алюминия сушили при 525°C при продувании сухого воздуха (GHSV 1000 час$^{-1}$). Образовавшиеся сферы катализатора имели средний диаметр частиц 1/16 дюйма и перед испытанием их измельчали и сортировали по размерам для получения частиц 6-20 меш.

В качестве реактора изомеризации применяли трубку из нержавеющей стали с наружным диаметром 1 дюйм, внутренним диаметром 0,6 дюйма и длиной 26 дюймов. Карман для термопары располагали в 20 дюймах от верха реакционной трубки из нержавеющей стали. Для загрузки реакционной трубки реакционную трубку переворачивали и клочок стеклянной ваты перемещали вдоль стенки реакционной трубки над карманом для термопары и помещали у дна реакционной трубки, чтобы он служил в качестве пробки для реакционной трубки. До глубины приблизительно 6 дюймов в реакционную трубку добавляли карбид кремния (20 меш). Второй клочок стеклянной ваты помещали над карбидом кремния. Смесь 6,0 граммов частиц катализатора платина-олово на оксиде алюминия (6-20 меш) и 45 граммов свежего карбида кремния (60-80 меш) добавляли в реакционную трубку в виде двух частей. Добавление в виде двух частей равномерно распределяло катализатор в реакционной трубке и приводило к получению слоя катализатора длиной 10 дюймов. Третий клочок стеклянной ваты добавляли к верху катализатора в реакционной трубке. Карбид кремния (20 меш) помещали в виде слоя на третий клочок стеклянной ваты. Четвертый клочок стеклянной ваты помещали над карбидом кремния, чтобы он служил в качестве пробки для низа реакционной трубки. Для проведения мониторинга температуры реакции у различных точек в реакционной трубке многоточечную термопару вставляли в карман для термопары реакционной трубки. Проводили мониторинг температуры выше, ниже и у трех разных мест в слое катализатора. Реакционную трубку переворачивали и вставляли в печь. Реакционную трубку продували азотом. Реакционную трубку нагревали до рабочей температуры 425°C на протяжении периода четырех часов при продувании азота (250 стандартных литров в час). После того, как была достигнута температура 425°C, реакционную трубку выдерживали при рабочей температуре в течение дополнительных двух часов. Катализатор предварительно сульфидировали продуванием через реакционную трубку 1% смеси газообразного сульфида водорода в газообразном водороде при 425°C в течение пяти минут. Через пять минут поток газа сульфид водорода в водороде, пропускаемый через реакционную трубку, переключали на поток газообразного водорода.

После предварительного сульфидирования катализатора реакционную трубку выдерживали при 425°C в течение восьми часов. Спустя восемь часов давление реакционной трубки повышали до 25 фунт/кв. дюйм газообразным водородом. Додекан прокачивали через реакционную трубку при скорости потока 40 г/час при скорости подачи потока водорода 125 стандартных литров в час. Спустя четыре часа скорость подачи потока додекана повышал до 80 г/час. После достижения скорости потока 80 г/час температуру реакционной трубки повышали до 460°C. Образцы из реакционной трубки отбирали каждые восемь часов после достижения рабочей температуры 460°C.

Спустя двадцать четыре часа массовый процент додекана был 11,4 мас.%, как показано в таблице 6. При температуре 479°C через двадцать четыре часа превращение додекана в олефины было 16 мас.%. Из образованных олефинов 84

мас.% были моноолефинами, 4,1 мас.% были ароматическими соединениями и 7,5 мас.% были диолефинами. Из всего количества образованных олефинов 6 процентов были разветвленными, как определено анализом ^{1}H ЯМР.

Таблица 6

Результаты испытания	
Превращение (мас.%) потока через 24 часа при 460°C	11,4
Температура, требуемая для превращения 16 мас.%	479°C
Селективность для моноолефинв при превращении 16 мас.%	84 мас.%
Селективность для ароматических соединений при превращении 16 мас.%	4,1 мас.%
Селективность для диолефинов при превращении 16 мас.%	7,5 мас.%
% разветвленных C_{12}-олефинов в общем количестве C_{12}-олефинов	6

Формула изобретения

1. Способ получения алифатических спиртов, включающий

введение первого углеводородного потока, включающего олефины и парафины, имеющие число атомов углерода от 4 до 30, в установку изомеризации, где установка изомеризации предназначена для изомеризации, по меньшей мере, части линейных олефинов в первом углеводородном потоке в разветвленные олефины, и где, по меньшей мере, часть непрореагировавших компонентов первого углеводородного потока и, по меньшей мере, часть полученных разветвленных олефинов образуют второй углеводородный поток;

введение, по меньшей мере, части второго углеводородного потока в установку гидроформилирования, где установка гидроформилирования предназначена для гидроформилирования, по меньшей мере, части олефинов во втором углеводородном потоке с образованием алифатических спиртов и где, по меньшей мере, часть полученных алифатических спиртов включает разветвленную алкильную группу и где, по меньшей мере, часть непрореагировавших компонентов второго углеводородного потока и, по меньшей мере, часть полученных алифатических спиртов образуют поток реакции гидроформилирования;

разделение, по меньшей мере, части потока реакции гидроформилирования для получения потока продукта, содержащего алифатические спирты, и потока парафинов и непрореагировавших олефинов и введение, по меньшей мере, части потока парафинов и непрореагировавших олефинов в установку дегидрирования, где установка дегидрирования предназначена для дегидрирования, по меньшей мере, части парафинов в потоке парафинов и непрореагировавших олефинов для получения олефинов и где, по меньшей мере, часть полученных олефинов выходит из установки дегидрирования с образованием олефинового углеводородного потока и

введение, по меньшей мере, части олефинового углеводородного потока в установку изомеризации.

2. Способ по п.1, где первый углеводородный поток получают из процесса олигомеризации олефинов.

3. Способ по п.1, где первый углеводородный поток получают из процесса Фишера-Тропша.

4. Способ по любому из пп.1-3, где первый углеводородный поток включает олефины и парафины, имеющие число атомов углерода от 10 до 17, в частности, от 10 до 13.

5. Способ по любому из пп.1-3, где установка изомеризации функционирует при температуре реакции между 200 и 500°C.

6. Способ по любому из пп.1-3, где установка изомеризации функционирует при давлении реакции между 0,1 и 20 ат.

7. Способ по любому из пп.1-3, где установка гидроформилирования предназначена для получения более чем 50% алифатических спиртов.

8. Способ по п.7, где установка гидроформилирования предназначена для получения более чем 95% алифатических спиртов.

9. Способ по любому из пп.1-3, где установка гидроформилирования функционирует при температуре реакции от 100 до 300°С.

10. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку изомеризации, добавлением, по меньшей мере, части парафинового углеводородного потока в установку изомеризации.

11. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку изомеризации, объединением парафинового углеводородного потока с, по меньшей мере, частью первого углеводородного потока перед установкой изомеризации с образованием объединенного потока и введение объединенного потока в установку изомеризации.

12. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку изомеризации, объединением, по меньшей мере, части парафинового углеводородного потока с, по меньшей мере, частью первого углеводородного потока перед установкой изомеризации с образованием объединенного потока;

введение объединенного потока в установку изомеризации;

регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, объединением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока, включающего парафины и/или олефины, с, по меньшей мере, частью второго углеводородного потока перед установкой гидроформилирования с образованием объединенного потока;

введение объединенного потока в установку гидроформилирования.

13. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, добавлением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока, включающего парафины и/или олефины, в установку гидроформилирования.

14. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношния олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, добавлением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока в установку гидроформилирования, где третий углеводородный поток включает более чем 80 мас.% олефинов.

15. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий

регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, объединением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока, включающего парафины и/или олефины, с, по меньшей мере, частью второго углеводородного потока перед установкой гидроформилирования с образованием объединенного потока и введение объединенного потока в установку гидроформилирования.

16. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, объединением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока с, по

меньшей мере, частью второго углеводородного потока перед установкой гидроформилирования с образованием объединенного потока, где третий углеводородный поток включает более чем 80 мас.% олефинов, и введение объединенного потока в установку гидроформилирования.

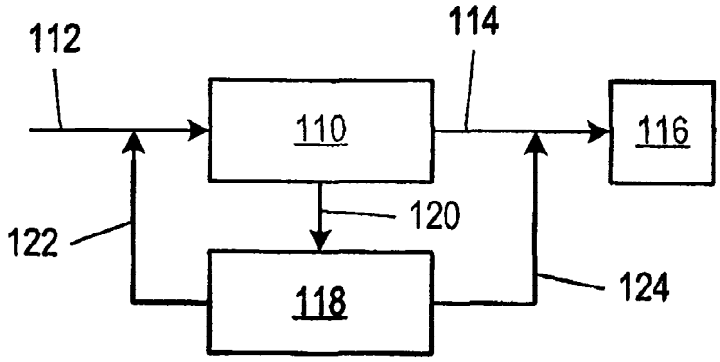
17. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, объединением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока с, по меньшей мере, частью второго углеводородного потока перед установкой гидроформилирования с образованием объединенного потока, где третий углеводородный поток включает линейные олефины, и введение объединенного потока в установку гидроформилирования.

18. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, объединением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока, включающего парафины и/или олефины, с, по меньшей мере, частью второго углеводородного потока перед установкой гидроформилирования с образованием объединенного потока, где, по меньшей мере, часть второго углеводородного потока включает разветвленные олефины, и введение объединенного потока в установку гидроформилирования.

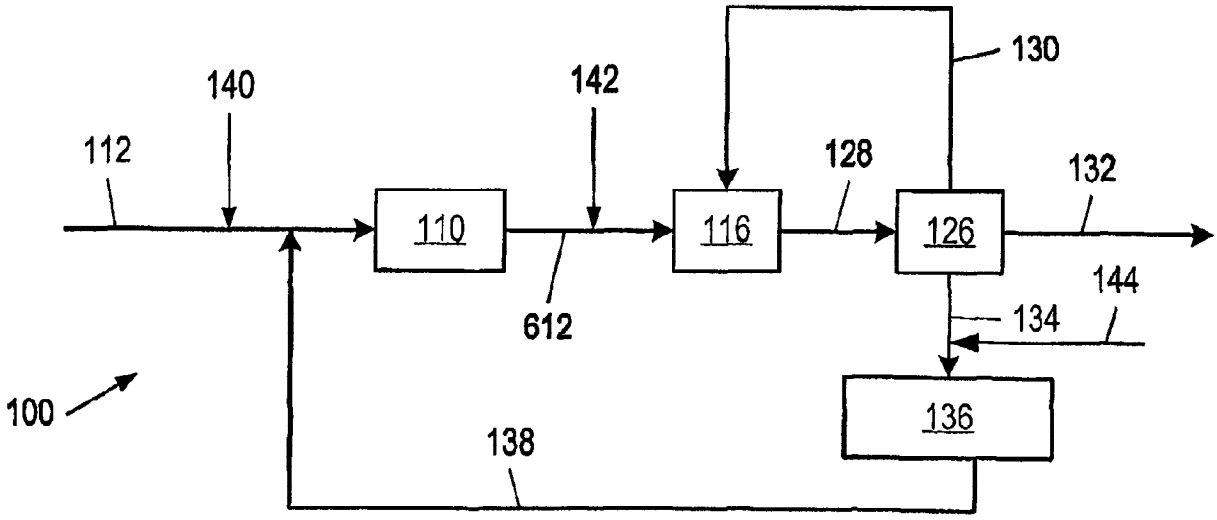
19. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий регулирование отношения олефинов к парафинам, вводимых в установку гидроформилирования, объединением, по меньшей мере, части третьего углеводородного потока с, по меньшей мере, частью второго углеводородного потока перед установкой гидроформилирования с образованием объединенного потока, где, по меньшей мере, часть третьего углеводородного потока включает линейные олефины и, по меньшей мере, часть второго углеводородного потока включает разветвленные олефины, и введение объединенного потока в установку гидроформилирования.

20. Способ по любому из пп.1-3, где установка дегидрирования функционирует при температуре между 300 и 700°С.

21. Способ по любому из пп.1-3, где установка дегидрирования функционирует при давлении между 0,01 и 25 ат.


112
114
110
116
120
122
118
124

ФИГ. 2


130
140
142
112
128
132
110
116
126
144
612
134
100
136
138

ФИГ. 3