



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 183 210** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 29/16, 45/50**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97122178/04, 23.12.1997
(24) Дата начала действия патента: 23.12.1997
(30) Приоритет: 24.12.1996 DE 196 54 340.1
(43) Дата публикации заявки: 10.09.1999
(46) Дата публикации: 10.06.2002
(56) Ссылки: DE 2139630 A, 22.02.1973. RU 1825486 A3, 10.03.1997. DE 2244373 A, 04.04.1974. SU 541493 A, 12.03.1977.
(98) Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и Партнеры", Д.А. Сапельникову

(71) Заявитель:
ДЕГУССА - ХЮЛЬС АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)
(72) Изобретатель: ГУБИШ Дитмар (DE),
АРМБРУСТ Клаус (DE), КАЙЗИК Альфред
(DE), ШОЛЬЦ Бернхард (DE), НЕРИНГ
Рудольф (DE)
(73) Патентообладатель:
ДЕГУССА - ХЮЛЬС АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Сапельников Дмитрий Алексеевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ ОКСО-СПИРТОВ

(57)
Изобретение относится к способу получения спиртов с 7-18 атомами углерода путем гидроформилирования соответствующих олефинов синтез-газом в присутствии содержащей кобальтовый катализатор органической фазы при 50 - 220 °С и давлении 100 - 400 бар с последующим гидрированием полученных таким образом альдегидов. Кобальтовый катализатор получают путем взаимодействия водного раствора кобальтовой соли с синтез-газом в присутствии органического растворителя, несмешивающегося или только в малой степени поддающегося смешению с водой. Органическую фазу, содержащую кобальтовый катализатор, получают путем экстракции образовавшегося кобальтового

катализатора из водной фазы при помощи несмешивающегося или только в малой степени поддающегося смешению с водой органического экстрагирующего агента. Получение кобальтового катализатора, экстракцию образовавшегося кобальтового катализатора в органическую фазу и гидроформилирование соответствующих олефинов осуществляют в одну стадию, предпочтительно в одном реакторе. Подачу всех потоков реагентов осуществляют с помощью смесительного сопла. В качестве органического растворителя, экстрагирующего агента могут быть использованы олефин и/или альдегид, и/или спирт или продукты реакции. Технический результат - упрощение технологии, улучшение экономических показателей процесса. 20 з.п. ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 183 210** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 29/16, 45/50**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97122178/04, 23.12.1997

(24) Effective date for property rights: 23.12.1997

(30) Priority: 24.12.1996 DE 196 54 340.1

(43) Application published: 10.09.1999

(46) Date of publication: 10.06.2002

(98) Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i Partnery", D.A.
Sapel'nikovu

(71) Applicant:
DEGUSSA - KhJuL'S AKTsIENGEZEL'ShAFT
(DE)

(72) Inventor: GUBISh Ditmar (DE),
ARMBRUST Klaus (DE), KAJZIK Al'fred
(DE), ShOL'Ts Bernhard (DE), NERING Rudol'f
(DE)

(73) Proprietor:
DEGUSSA - KhJuL'S AKTsIENGEZEL'ShAFT
(DE)

(74) Representative:
Sapel'nikov Dmitrij Alekseevich

(54) **METHOD OF SYNTHESIS OF HIGHER OXO-ALCOHOLS**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to a method of synthesis of alcohols with 7-18 carbon atoms by reaction of hydroformylation of corresponding olefins with synthesis gas in the presence of an organic phase containing a cobalt catalyst at 50-220 °C under pressure 100-400 bars followed by hydrogenation of aldehydes synthesized by this method. Cobalt catalyst is produced by interaction of cobalt salt an aqueous solution with synthesis gas in the presence of an organic solvent with low or absent ability to be mixed with water. An organic phase containing a cobalt catalyst is

prepared by extraction of a cobalt catalyst formed from an aqueous phase using extracting agent with low or absent ability to be mixed with water. The production of a cobalt catalyst, extraction of the formed cobalt catalyst into an organic phase and reaction of hydroformylation of corresponding olefins are carried out for a single stage and in a single reactor preferably. Feeding of all reagents flows is performed using a mixing nozzle. Olefin and/or aldehyde, and/or alcohol, or products of reaction can be used as an organic solvent and extracting agent. EFFECT: simplified technology, improved economy indices of process. 21 cl

Изобретение относится к способу получения спиртов с 7 - 18 атомами углерода путем гидроформилирования соответствующих олефинов синтез-газом в присутствии содержащей кобальтовый катализатор органической фазы при температурах от 50 до 220°C и давлениях от 100 до 400 бар с последующим гидрированием полученных таким образом альдегидов, причем кобальтовый катализатор получают путем взаимодействия водного раствора кобальтовой соли с синтез-газом в присутствии органического растворителя, не или только в малой степени поддающегося смешению с водой, а органическую фазу, содержащую кобальтовый катализатор, получают путем экстракции образовавшегося кобальтового катализатора из водной фазы при помощи не или только в малой степени поддающегося смешению с водой органического экстрагирующего агента.

Кроме того изобретение относится к применению полученных спиртов для получения сложных эфиров карбоновой кислоты в качестве пластификаторов, используемых в пластмассах.

Гидроформилирование олефинов окисью углерода и водородом с получением имеющих один дополнительный атом углерода альдегидов в присутствии переходного металла в качестве катализатора, такого, как, например, соединения кобальта и родия, известно как оксосинтез. Как правило при гидроформилировании олефинов с получением альдегидов стремятся к достижению высокой доли неразветвленных альдегидов - промежуточных продуктов при получении имеющих экономическое значение спиртов, предназначенных для пластификаторов, используемых в пластмассах, и спиртов для моющих средств.

Если линейные олефины и олефины с концевой двойной связью (так называемые α -олефины) очень хорошо поддаются гидроформилированию в присутствии модифицированных фосфином родиевых или кобальтовых катализаторов (см. J. Falbe, изд. : "New Synthesis With Carbon Monoxide", издательство Springer Verlag, Берлин, 1980 г. , стр.55 сл.), то для слабо реактивных олефинов, олефинов с неконцевой двойной связью, а также для разветвленных олефинов с неконцевой двойной связью предпочтительно используют не модифицированные кобальтовые и родиевые катализаторы.

В присутствии модифицированных катализаторов олефины с неконцевой двойной связью и разветвленные олефины очень медленно или только частично поддаются гидроформилированию. Это исключает возможность использования модифицированных катализаторов для эффективного в экономическом отношении гидроформилирования разветвленных олефинов с неконцевой двойной связью.

Гидроформилирование полимерных и изомерных смесей олефинов, содержащих олефины с концевой двойной связью и олефины с неконцевой двойной связью, а также разветвленные олефины с неконцевой двойной связью, предпочтительно осуществляют при помощи не модифицированных кобальтовых

катализаторов. По сравнению с родиевыми катализаторами при помощи кобальтовых катализаторов, исходя из того же исходного олефина, получают больший выход особенно желательных неразветвленных альдегидов.

5 Примерами для типичных полимерных и изомерных смесей олефинов, которые предпочтительно превращают до соответствующих оксо-альдегидов путем гидроформилирования в присутствии кобальтового катализатора, являются димеры, тримеры и тетрамеры пропена, н-бутенов (1- и 2-бутена) и изо-бутена.

10 Согласно известным способам гидроформилирования в присутствии кобальтового катализатора осуществляют в виде многостадийного процесса, содержащего следующие четыре технологические стадии: получение катализатора (предварительное карбонилирование), экстракция катализатора, гидроформилирование олефинов и удаление катализатора из продукта реакции (декобальтизация).

15 С момента разработки оксосинтеза отдельные технологические стадии гидроформилирования в присутствии кобальтового катализатора подвергали постоянному процессу усовершенствования и модификации.

20 На первой технологической стадии, предварительном карбонилировании, исходя из водного раствора кобальтовой соли путем взаимодействия с окисью углерода и водородом получают необходимый для гидроформилирования катализаторный комплекс $(HCo(CO)_4)$. Согласно заявке DE 2139630 предварительное карбонилирование осуществляют предпочтительно при 30 температурах от 100 до 160°C и при давлениях синтез-газа от 200 до 300 бар в присутствии активного угля, цеолитов или основных ионообменников, нагруженных карбонилами кобальта.

35 В заявке DE 2244373 описывается улучшенный, непрерывный способ карбонилирования, при котором достигают существенного сокращения времени реакции путем подачи исходных веществ, т.е. синтез-газа и водного раствора кобальтовой соли, прямогоком через зону, в которой обеспечивают турбулентное течение, в присутствии трудно или не поддающихся 40 смешению с водой кислородосодержащих органических растворителей. В качестве преимущественного выполнения приводят применение напорной трубы турбулентности для обеспечения турбулентного течения и 45 добавку спиртов или альдегидов с 4 - 10 атомами углерода в качестве органического растворителя.

50 На второй технологической стадии, экстракции катализатора, полученный на первой технологической стадии кобальтовый катализатор экстрагируют из водной фазы при помощи органической фазы, предпочтительно при помощи подвергаемого гидроформилированию олефина. Согласно 55 заявке DE 2106252 целесообразно наряду с олефином использовать продукты реакции и побочные продукты гидроформилирования для экстракции катализатора, если они являются водонерастворимыми и жидкими в условиях реакции. Экстракцию катализатора осуществляют предпочтительно в 60

противотоке при температурах от 20 до 100 °С и давлениях синтез-газа от 100 до 400 бар. После разделения фаз нагруженную кобальтовым катализатором органическую фазу подают на третью технологическую стадию, на гидроформилирование.

По заявке DE 2139630 известно, что на третьей технологической стадии, гидроформилировании, можно гидроформилировать нагруженные кобальтовым катализатором олефины в реакторе высокого давления синтез-газом при температурах от 70 до 170 °С и давлениях от 100 до 400 бар с получением соответствующих альдегидов. Часть образовавшегося альдегида в условиях гидроформилирования, в частности при высоких температурах, можно гидрировать с получением спирта.

Отводимый из реактора продукт, содержащий помимо ценных продуктов альдегида и спирта также побочные продукты, не гидроформилированный остаточный олефин и кобальтовый катализатор, доводят до давления от 1 до 15 бар, а затем продукт подают на стадию обработки катализатора.

На четвертой технологической стадии, декобальтизации, органическую фазу отводимого из реактора продукта освобождают от комплексов карбонила кобальта в присутствии свободной от комплексных соединений технологической воды путем обработки кислородом или воздухом. В соответствии с международной заявкой 93/24438 декобальтизацию осуществляют при температурах от 60 до 100 °С и давлениях от 1 до 20 бар. При этом кобальтовый катализатор разрушают путем окисления, а образовавшиеся кобальтовые соли переводят в водную фазу. Образовавшийся водный раствор кобальтовой соли из процесса декобальтизации возвращают на первую технологическую стадию, предварительное карбонилирование.

Другая форма выполнения способа описывается в международной заявке 93/24437 и в заявке EP 0183546. Здесь перед разрушением кобальтового катализатора окислением проводят газовую очистку синтез-газом или азотом.

Продукты реакции в оставшейся органической фазе после отделения газовой фазы на последующих стадиях переработки, таких, как гидрирование и перегонка, превращают до соответствующих спиртов.

Известные многостадийные способы получения оксо-альдегидов в присутствии кобальтовых катализаторов имеют ряд технических недостатков. Например, для получения необходимого для гидроформилирования кобальтового катализатора нужны две технически сложные технологические стадии - предварительное карбонилирование и экстракция катализатора. Из-за происходящих на двух технологических стадиях процессов превращения веществ, т.е. перехода газа в жидкость при предварительном карбонилировании и жидкости в жидкость при экстракции катализатора, необходимы два отдельных прочных при сжатии аппарата, таких, как, например, котел с мешалкой или насадочные колонны. Само гидроформилирование затем осуществляют в отдельном реакторе,

работающем под давлением. Удаление кобальтового катализатора требует дополнительного узла установки.

Известные многостадийные способы гидроформилирования тем самым помимо больших технологических усилий требуют также больших инвестиций.

Задачей настоящего изобретения поэтому является разработка нового способа гидроформилирования олефинов с последующим гидрированием полученных альдегидов, который является более простым в технологическом отношении и более экономичным.

Неожиданно было найдено, что образование кобальтового катализатора, экстракцию образовавшегося кобальтового катализатора в органическую фазу и гидроформилирование соответствующих олефинов можно осуществлять в одностадийном процессе.

Первые три стадии стандартных способов, т.е. предварительное карбонилирование, экстракцию катализатора и гидроформилирование осуществляют в одностадийном процессе, предпочтительно в реакторе.

Таким образом отпадает технически более сложное распределение стадий по отдельным аппаратам. Это имеет особое экономическое значение, поскольку сокращение количества технологических стадий означает значительное уменьшение затрат на капиталовложения. В предлагаемом способе предварительное карбонилирование, экстракция и гидроформилирование происходят одновременно и частично in situ. Кроме того предлагаемый одностадийный процесс предпочтительно осуществляют непрерывно, причем полученный после декобальтизации раствор кобальтовой соли предпочтительно циркулируют.

Поэтому объектом настоящего изобретения является способ получения спиртов с 7 - 18 атомами углерода путем гидроформилирования соответствующих олефинов синтез-газом в присутствии содержащей кобальтовый катализатор органической фазы при температурах от 50 до 220 °С и давлениях от 100 до 400 бар с последующим гидрированием полученных таким образом альдегидов, причем кобальтовый катализатор получают путем взаимодействия водного раствора кобальтовой соли с синтез-газом в присутствии органического растворителя, не или только в малой степени поддающегося смешению с водой, а органическую фазу, содержащую кобальтовый катализатор, получают путем экстракции образовавшегося кобальтового катализатора из водной фазы при помощи не или только в малой степени поддающегося смешению с водой органического экстрагирующего агента, отличающийся тем, что образование кобальтового катализатора, экстракцию образовавшегося кобальтового катализатора в органическую фазу и гидроформилирование соответствующих олефинов осуществляют в одностадийном процессе.

Предпочтительно образование кобальтового катализатора, экстракцию образовавшегося кобальтового катализатора в органическую фазу и гидроформилирование соответствующих олефинов производят лишь

в одном реакторе.

Кроме того объектом настоящего изобретения является применение полученных согласно изобретению спиртов для получения сложных эфиров карбоновой кислоты в качестве пластификаторов, используемых в пластмассах.

Предлагаемый способ предпочтительно осуществляют в непрерывном режиме.

В качестве кобальтовых солей предпочтительно используют водорастворимые кобальтовые соли, как, например, формиаты и ацетаты. Особенно зарекомендовал себя ацетат кобальта, который предпочтительно используют в форме водного раствора с содержанием кобальта от 0,2 до 2 вес.%, особенно предпочтительно от 0,5 до 1,5 вес.%, в пересчете на металл.

Органическим растворителем может быть подвергаемый гидроформилированию олефин, и/или альдегид, и/или спирт, причем альдегид и спирт предпочтительно представляют собой образовавшиеся во время гидроформилирования продукты реакции.

Тем самым органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, предпочтительно представляет собой олефин, и/или альдегид, и/или спирт, особенно предпочтительно продукт реакции из одностадийного процесса.

Необходимым для экстракции кобальтового катализатора из водной фазы экстрагирующим агентом может быть любой органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, если он обладает достаточной растворяющей способностью для кобальтового катализатора. Предпочтительно, однако, используют смесь подвергаемого гидроформилированию олефина и образовавшихся во время гидроформилирования альдегидов и/или спиртов.

Следовательно в качестве органического растворителя, не или только в малой степени поддающегося смешению с водой, предпочтительно используют олефин, и/или альдегид, и/или спирт, особенно предпочтительно продукт реакции из одностадийного процесса.

Лучше всего органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, является идентичным с органическим экстрагирующим агентом, не или только в малой степени поддающимся смешению с водой.

Особое значение в предлагаемом способе придать дозированной подаче исходных веществ в реактор одностадийного процесса. Дозатор должен обеспечить хорошее перемешивание фаз и наличие как можно большей поверхности обмена фазами.

Для дозировки исходных веществ можно использовать известные в технике дозаторы, такие, как, например, наполненные элементами насадки турбулентные трубы или смесительные сопла для многофазовых систем. Дозировку предпочтительно осуществляют посредством смесительного сопла с сохранением турбулентного течения.

Водный раствор кобальтовой соли, олефин, синтез-газ, органический растворитель, не или только в малой степени

поддающийся смешению с водой, и органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, можно подавать в реактор одностадийного процесса одновременно, в частности, посредством смесительного сопла.

В другом варианте выполнения предлагаемого способа органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, и органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, можно подавать в реактор одностадийного процесса, а затем одновременно добавлять к ним водный раствор кобальтовой соли, олефин и синтез-газ, в частности, посредством смесительного сопла.

В другом варианте выполнения настоящего изобретения органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, можно подавать в реактор одностадийного процесса, а затем одновременно добавлять к нему водный раствор кобальтовой соли, олефин, синтетический газ и органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, в частности, посредством смесительного сопла.

Предпочтительно водный раствор кобальтовой соли, олефин и синтез-газ подают в реактор одностадийного процесса одновременно, особенно предпочтительно посредством смесительного сопла.

Одностадийный процесс, охватывающий предварительное карбонилирование, экстракцию катализатора и гидроформилирование, можно осуществлять в реакторе при температурах от 100 до 250°C и при давлениях от 100 до 400 бар. Особенно зарекомендовали себя температуры от 160 до 220°C и давления синтез-газа от 200 до 300 бар. Объемное отношение окиси углерода и водорода в синтез-газе, как правило, составляет от 2 : 1 до 1 : 2, в частности 1:1. Синтез-газ преимущественно используют в небольшом избытке по отношению к стехиометрически необходимому количеству.

Одностадийный процесс можно осуществлять, например, в общеизвестных цилиндрических, вертикальных барботажных колоннах высокого давления со встроенной коаксиальной вставной трубой или без нее.

В предпочтительном варианте выполнения предлагаемого способа реакционную камеру одностадийного процесса разделяет как минимум одно разделительное устройство.

Это разделительное устройство может представлять собой, например, перфорированную плиту или сетчатую тарелку и целесообразно устанавливать вертикально к направлению потока реагента и продукта.

Благодаря каскадной конструкции реактора сильно уменьшается обратное перемешивание по сравнению с простой барботажной колонной, а характеристика течения сближается с характеристикой трубчатого реактора. Такая технологическая мера приведет к улучшению как выхода на объем/время, так и избирательности гидроформилирования.

В пригодном варианте выполнения предлагаемого способа отводимый из

реактора (органической и водной фаз) продукт, причем водную фазу можно отводить полностью или частично у днища реактора, по выходе из реактора можно доводить до давления от 10 до 15 бар и подавать продукт в необходимый для удаления кобальтового катализатора процесс декобальтизации. На стадии декобальтизации отводимый продукт можно освобождать от комплексов карбонила кобальта в присутствии водного, кислого раствора кобальтовой соли (технологической воды) при помощи воздуха или кислорода при температурах от 50 до 180°C. Водный, кислый раствор кобальтовой соли (технологическая вода) имеет содержание кобальта от 0,2 до 2,0 вес.%, в пересчете на металл, и значение pH от 3 до 4. Значение pH можно устанавливать, например, при помощи уксусной кислоты. Декобальтизацию целесообразно проводить при температурах от 120 до 150°C для обеспечения того, чтобы образовавшиеся в одностадийном процессе вследствие последовательных реакций ацеталы обратно расщеплялись как можно более полностью до желаемых ценных продуктов альдегида и спирта.

Декобальтизацию предпочтительно осуществляют в наполненном элементами насадки, такими, как, например, кольца Рашига, напорном сосуде, в котором создается как можно большая поверхность обмена фазами. Освобожденную от кобальтовых соединений органическую фазу продукта в подключенном разделительном резервуаре можно отделять от водной фазы. Водную фазу, содержащую экстрагированные из органической фазы кобальтовые соединения, например, в форме ацетата кобальта или формиата кобальта, предпочтительно возвращают в одностадийный процесс и снова используют в качестве исходного вещества для получения кобальтового катализатора.

Поэтому целесообразно проводить предлагаемый способ таким образом, что продукт реакции одностадийного процесса с целью окисления кобальтового катализатора подвергают обработке воздухом с добавкой водного, кислого раствора кобальтовой соли, а после разделения на содержащую продукты реакции органическую фазу и содержащую кобальтовую соль водную фазу, водную фазу возвращают в одностадийный процесс.

Затем оставшуюся после удаления кобальтового катализатора органическую фазу можно гидрировать, а полученные таким образом спирты можно извлекать из продукта гидрирования, например, путем перегонки.

В условиях реакции предлагаемого способа наряду с альдегидами в результате гидрирования частично также образуются соответствующие спирты. Альдегиды и спирты после декобальтизации можно отделять из отводимого из реактора органического продукта и отдельно подвергать дальнейшей переработке. Однако предпочтительно весь отводимый из реактора органический продукт перерабатывают в соответствующий спирт по известным способам, например, путем гидрирования с последующей перегонкой.

Полученные по предлагаемому способу спирты особенно пригодны в качестве спиртов, предназначенных для пластификаторов, используемых в

пластмассах, и спиртов для моющих средств. Кроме того альдегиды можно использовать для получения карбоновых кислот.

Спирты, предназначенные для пластификаторов, используемых в пластмассах, путем эстерификации, например, ангидридом фталевой кислоты, превращают в стандартные пластификаторы для поливинилхлорида (ПВХ).

При помощи предлагаемого способа можно гидроформилировать олефины с 6 - 17 атомами углерода и гидрировать полученные таким образом альдегиды.

Предлагаемый способ особенно пригоден для гидроформилирования изомерных смесей олефинов, получаемых путем олигомеризации пропена и бутенов. К типичным олигомерам, применяемым в качестве сырья для гидроформилирования, относятся, например, ди-, три- и тетрапропен, а также ди-, три- и тетрабутен.

Предпочтительно при помощи предлагаемого способа получают спирты с 9 - 13 атомами углерода из соответствующих олефинов, в частности, изонанолы из дибутенов.

Олигомеры n-бутенов можно получать в крупнотехническом масштабе при помощи известных способов олигомеризации, например, процесса с названием Октол фирмы Хюльс или способа с названием Димерсол фирмы ИФП (см. Й.Шульце, М.Хоманн: "C₄-Hydrocarbons and Derivates", стр. 69 сл., издательство Springer Verlag, Берлин/Хайдельберг, 1989 г.).

Полученные предлагаемым способом альдегиды при помощи известных способов гидрирования можно гидрировать в газовой или жидкой фазах в необходимые спирты (см. SRI International, Report Nr. 21 C, апрель 1986 г., стр.53 сл.). Пригодными катализаторами для гидрирования альдегидов являются, в частности, катализаторы на основе хромита меди, никеля, меди и цинка. Частично гидрирование альдегидов в спирты происходит уже в одностадийном процессе.

Нижеприведенные примеры поясняют настоящее изобретение.

Сравнительный пример: известный способ получения изонананола из дибутена

Предварительное карбонилирование:

В автоклав с мешалкой (объем 2 л) из нержавеющей стали подают 1000 мл содержащей ацетат кобальта воды (ок. 1,0 вес.% кобальта в пересчете на металл). При перемешивании (1000 об/мин) в автоклав подают синтез-газ с объемным отношением CO и H₂ 1 : 1 при температуре 170°C и давлении 280 бар. Путем смещения по времени взятия проб можно осуществлять аналитическое прослеживание образования комплексов карбонила кобальта во время предварительного карбонилирования. После предварительного карбонилирования в течение 6 часов около 65% используемой кобальтовой соли превращают до активного кобальтового катализатора, комплексов гидридкарбонила кобальта.

Существенного сокращения срока предварительного карбонилирования можно достигнуть добавлением не или трудно поддающихся смешению с водой спиртов, таких, как, например, 2-этилгексанол или изонанол. Если предварительное

карбонилирование осуществляют при помощи смеси воды, кобальтовой соли и изонананола (250 мл изонананола и 750 мл водного раствора ацетата кобальта с 1 вес.% кобальта, в пересчете на металл) в вышеуказанных условиях, то 65%-ное превращение используемой кобальтовой соли до комплексов карбонила кобальта достигается уже через 5 минут.

Экстракция катализатора:

По окончании предварительного карбонилирования для проведения экстракции катализатора давление синтез-газа в автоклаве уменьшают до 100 бар, а температуру - до ок. 60°C. В этих условиях комплекс карбонила кобальта после добавки 500 мл ди-н-бутена при интенсивном перемешивании (1000 об/мин) экстрагируют в действующий в качестве органической фазы ди-н-бутен. После экстракции в течение ок. 10 мин экстракционную смесь оставляют стоять при выключенной мешалке еще на 10 минут для разделения фаз. Олефиновая фаза содержит 0,22 вес. % кобальта в виде комплекса карбонила кобальта ($\text{HCo}(\text{CO})_4$). Водная фаза помимо 0,35 вес.% кобальта в виде кобальтовой (II)-соли содержит также 0,57 вес. % кобальта в виде не экстрагированного комплекса карбонила кобальта. Это означает, что лишь ок. 12% экстрагируемого комплекса карбонила кобальта экстрагировались в олефиновую фазу.

Гидроформилирование:

После экстракции катализатора водную фазу удаляют из автоклава и подают еще 500 мл ди-н-бутена. Затем нагруженную комплексом гидридокарбонила кобальта олефиновую фазу подвергают гидроформилированию синтез-газом с объемным отношением CO и H_2 1: 1 при температуре 175°C и давлении 260 бар. После реакции в течение 4 часов фактически больше не поглощается синтез-газ, гидроформилирование завершено.

Декобальтизация:

Для декобальтизации сбрасывают давление в автоклаве и смесь продуктов охлаждают до ок. 100°C. Обработкой реакционной смеси воздухом при температуре ниже 100°C в присутствии разбавленной уксусной кислоты окисляют комплексы карбонила кобальта, а образовавшиеся кобальтовые соли переводят в водную фазу.

Согласно газохроматографическому анализу органическая фаза имеет следующий состав:

12,5 вес.% углеводородов с 8 атомами углерода, 44,5 вес.% изонананалов, 29,5 вес.% изонананолов, 3,5 вес.% сложных эфиров (изонилформиаты), 5 вес. % ацеталов и 5 вес.% высококипящего остатка.

Гидрирование:

Изонананалы и изонилформиаты в присутствии катализатора на основе хромита меди гидрируют в газовой фазе с получением изонананолов при давлении от 20 до 30 бар и температуре от 150 до 250°C.

Пример 1: получение изонананолов из дибутена

Предлагаемый способ осуществляют на опытной установке непрерывного действия, состоящей в основном из трубчатого реактора

высокого давления (диаметр 90 мм, длина 3600 мм), подключенного, наполненного кольцами Рашига резервуара декобальтизации (емкость 20 л) и резервуара разделения фаз. Получается каскадная конструкция реакционной камеры реактора высокого давления при помощи пяти установленных вертикально к направлению течения перфорированных плит. Для дозировки исходных веществ используют трехкомпонентное смесительное сопло. Содержимое реактора по необходимости можно нагревать или охлаждать посредством установленных нагревательных или холодильных устройств.

Поскольку предварительное

карбонилирование в присутствии спирта и/или альдегида ускоряется, то в начале предлагаемого одностадийного процесса можно подавать в реактор изонананол или смесь изонананала и изонананола в качестве инициатора реакции. После нагревания реактора до рабочей температуры в пределах от 160 до 180°C через смесительное сопло в реактор непрерывно подают ди-н-бутен из процесса с названием Октол фирмы Хюльс, водный раствор ацетата кобальта с 1 вес.% кобальта в пересчете на металл, и синтез-газ с объемным отношением CO и H_2 1: 1.

Устанавливают следующие расходы: 5,0 кг/ч ди-н-бутена и 0,45 кг/ч раствора ацетата кобальта. Синтез-газом регулируют константное реакционное давление в реакторе в 280 бар при расходе синтез-газа от 2,5 до 3,5 норм. $\text{м}^3/\text{ч}$. Указанный расход ди-н-бутена соответствует объемной скорости около $0,3 \text{ ч}^{-1}$ ($0,3 \text{ м}^3$ ди-н-бутена на м^3 объема реактора и час).

Органическую фазу непрерывно отводят из верхней части реактора и подают на стадию декобальтизации при одновременном снижении давления до 10 - 15 бар. Подаваемую в реактор в форме раствора ацетата кобальта водную фазу при регулировании уровня отводят у днища реактора в виде технологической воды, содержащей комплексы кобальта, и также подают на стадию декобальтизации при сбросе давления.

На стадии декобальтизации обе жидкие фазы вместе с образующимся при сбросе давления газом (не прореагировавшим синтез-газом) при температуре 140°C при помощи воздуха или кислорода в присутствии водного, кислого раствора кобальтовой соли (технологической воды) путем окисления комплексов карбонила кобальта освобождают от кобальтового катализатора, а затем их разделяют в подключенном разделительном резервуаре. Свободную от кобальта органическую фазу подвергают дальнейшей переработке, а водный раствор кобальтовой соли через смесительное сопло возвращают в одностадийный процесс. Не прореагировавший синтез-газ используют дальше или удаляют.

В условиях реакции достигают степени конверсии ди-н-бутена выше 90%. Отводимый из реактора сырой продукт после декобальтизации согласно газо-хроматографическому анализу имеет следующий состав: 7,0 вес.% углеводородов с 8 атомами углерода, 29,7 вес.% изонананалов, 53,1 вес.% изонананолов, 4,2 вес. % сложных эфиров (изонилформиатов)

и 6,0 вес.% высококипящего остатка.

Высококипящий остаток можно очень легко отделять от ценных продуктов путем перегонки.

После декобальтизации сырой продукт на последующих известных стадиях переработки путем гидрирования с последующей перегонкой превращают до изонананола (смеси изомеров),

Гидрирование сырого продукта осуществляют в газовой фазе при давлении от 20 до 25 бар и температуре от 170 до 250 °C в присутствии катализатора на основе хромита меди.

Пример 2: получение изотридекананола из три-н-бутена

Предлагаемый способ осуществляют на описанной в примере 1 опытной установке аналогичным образом.

Поскольку предварительное карбонилирование в присутствии спирта и/или альдегида ускорится, то в начале предлагаемого одностадийного процесса можно подавать в реактор изо-тридеканол и/или смесь изо-тридекананола и изо-тридекананола в качестве инициатора реакции.

После нагревания реактора до рабочей температуры в пределах от 160 до 180°C в реактор через смесительное сопло непрерывно подают исходные вещества три-н-бутен из процесса с названием Октол фирмы Хюльс, водный раствор ацетата кобальта с 1 вес.% кобальта в пересчете на металл и синтез-газ с объемным отношением CO и H₂ 1 : 1.

Устанавливают следующие расходы: 1,65 кг/ч три-н-бутена и 0,15 кг/ч раствора ацетата кобальта. Синтез-газом регулируют постоянное реакционное давление в реакторе в 280 бар при расходе синтез-газа от 0,8 до 1,2 норм. м³/ч. Указанный расход три-н-бутена соответствует объемной скорости около 0,1 ч⁻¹ (0,1 м³ три-н-бутена на м³ объема реактора и час).

Отводимый из реактора продукт дальше перерабатывают описанным в примере 1 образом.

В условиях реакции достигают степени конверсии три-н-бутена не менее 80%. Отводимый из реактора сырой продукт после декобальтизации согласно газохроматографическому анализу имеет следующий состав: 16,5 вес.% углеводородов с 8 атомами углерода, 73,5 вес.% изо-тридеканолов и 10,0 вес.% высококипящего остатка.

После декобальтизации сырой продукт на последующих известных стадиях переработки путем гидрирования в присутствии катализатора на основе хромита меди при давлении от 20 до 30 бар и температуре от 150 до 250°C в жидкой фазе с последующей перегонкой превращают до изо-тридеканолов (смеси изомеров).

Формула изобретения:

1. Способ получения спиртов с 7-18 атомами углерода путем гидроформилирования соответствующих олефинов синтез-газом в присутствии содержащей кобальтовый катализатор органической фазы при 50 - 220°C и давлении 100 - 400 бар с последующим гидрированием полученных таким образом альдегидов,

причем кобальтовый катализатор получают путем взаимодействия водного раствора кобальтовой соли с синтез-газом в присутствии органического растворителя, не или только в малой степени поддающегося смешению с водой, а органическую фазу, содержащую кобальтовый катализатор, получают путем экстракции образовавшегося кобальтового катализатора из водной фазы при помощи не или только в малой степени поддающегося смешению с водой органического экстрагирующего агента, отличающийся тем, что образование кобальтового катализатора, экстракцию образовавшегося кобальтового катализатора в органическую фазу и гидроформилирование соответствующих олефинов можно осуществлять в одностадийном процессе.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что образование кобальтового катализатора, экстракцию образовавшегося кобальтового катализатора в органическую фазу и гидроформилирование соответствующих олефинов осуществляют в одном лишь реакторе.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что получают спирты с 9-13 атомами углерода из соответствующих олефинов.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что изонананола получают из дибутенов.

5. Способ по пп. 1-4, отличающийся тем, что способ осуществляют в непрерывном режиме.

6. Способ по пп. 1-5, отличающийся тем, что реакционную камеру одностадийного процесса разделяет как минимум одно разделительное устройство.

7. Способ по пп. 1-6, отличающийся тем, что водный раствор кобальтовой соли, олефин, синтез-газ, органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, и органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, подаются в реактор одностадийного процесса одновременно.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что водный раствор кобальтовой соли, олефин, синтез-газ, органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, и органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, подаются в реактор одностадийного процесса посредством смесительного сопла.

9. Способ по пп. 1-6, отличающийся тем, что органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, и органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, подаются в реактор одностадийного процесса, а затем одновременно добавляются водный раствор кобальтовой соли, олефин и синтез-газ.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, подаются в реактор одностадийного процесса, а затем добавляются водный раствор кобальтовой соли, олефин и синтез-газ посредством смесительного сопла.

11. Способ по пп. 1-6, отличающийся тем, что органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, подается в реактор

одностадийного процесса, а затем одновременно добавляются водный раствор кобальтовой соли, олефин, синтез-газ и органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, подается в реактор одностадийного процесса, а затем добавляются водный раствор кобальтовой соли, олефин, синтез-газ и органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, посредством смесительного сопла.

13. Способ по пп. 1-12, отличающийся тем, что органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, представляет собой олефин и/или альдегид и/или спирт.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что органический растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, представляет собой продукт реакции из одностадийного процесса.

15. Способ по пп. 1-12, отличающийся тем, что органический экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, представляет собой олефин и/или альдегид и/или спирт.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что органический экстрагирующий агент, не

или только в малой степени поддающийся смешению с водой, представляет собой продукт реакции из одностадийного процесса.

17. Способ по пп. 1-16, отличающийся тем, что растворитель, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, и экстрагирующий агент, не или только в малой степени поддающийся смешению с водой, являются идентичными.

18. Способ по пп. 1-17, отличающийся тем, что водный раствор кобальтовой соли, олефин и синтез-газ одновременно подают в реактор одностадийного процесса.

19. Способ по п. 18, отличающийся тем, что водный раствор кобальтовой соли, олефин и синтез-газ подаются в реактор одностадийного процесса посредством смесительного сопла.

20. Способ по пп. 1-19, отличающийся тем, что продукт реакции одностадийного процесса с целью окисления кобальтового катализатора подвергается обработке воздухом с добавкой водного, кислого раствора кобальтовой соли, а после разделения на содержащую продукты реакции органическую фазу и содержащую кобальтовую соль водную фазу водную фазу возвращают в одностадийный процесс.

21. Способ по пп. 1-20, отличающийся тем, что после удаления кобальтового катализатора органическую фазу гидрируют, а полученные таким образом спирты извлекают из продукта гидрирования.

30

35

40

45

50

55

60