



(12)

BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **99-00990**
(22) Data de depozit: **16.09.1999**
(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.09.2006** BOPI nr. **9/2006**

- (30) Prioritate:
16.09.1998 DE 198 42 371.3
- (41) Data publicării cererii:
30.06.2000 BOPI nr. **6/2000**
- (73) Titular:
• **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH,**
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1, 45772
MARL, DE
- (72) Inventatori:
• **KAIZIK ALFRED,**
GENDORFER STRASSE 30, 45772, MARL,
DE;
• **SCHOLZ BERNHARD,**
BRUGGENPOTH 55, 45768, MARL, DE;

- **TOTSCH WALTER,**
HEYERHOFFSTRASSE 148, 45770 MARL,
MARL, DE;
• **TROCHA MARTIN, LEINESTRASSE 10,**
45136 ESSEN, ESSEN, DE;
• **BUSCHKEN WILFRIED, ROSENKAMP 10,**
45721, HALTERN, DE;
• **NIERLICH FRANZ, VIKARIESTRASSE 16,**
45768, MARL, DE

- (74) Mandatar:
PATENTMARK S.R.L.,
STR. DR. N. TURNESCU NR.2, SECTOR 5,
BUCUREȘTI

- (56) Documente din stadiul tehnicii:
DE 2538037, 3232557, 1935900;
JP 1160928

(54) **PROCEDEU PENTRU PREPARAREA OXO-ALCOOLILOR
SUPERIORI DIN AMESTECURI DE OLEFINE**

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru prepararea oxo-alcoolilor superiori, din amestecuri de olefine izomere cu 5 până la 24 de atomi de carbon, prin hidroformilare, în prezența unui catalizator, la temperatură ridicată și la presiune ridicată, în care hidroformilarea se efectuează într-o etapă, astfel încât conversia olefinelor la o trecere este limitată la 40 până

la 90%, amestecul de reacție, după separarea catalizatorului, se hidrogenează, amestecul de reacție se separă prin distilare, iar fracția conținând olefine se reintroduce în etapa de hidroformilare.

Revendicări: 17
Figuri: 1



1 Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea alcoolilor superiori prin hidro-
formilarea amestecurilor de olefine, care include o hidrogenare a amestecului de hidro-
3 formilare, precum și o recirculare a olefinelor netransformate.

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

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

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

25 Viteza reacției de hidroformilare scade cu creșterea numărului de atomi de C, precum
și cu gradul de ramificare. Viteza de reacție a olefinelor liniare poate fi mai mare cu un factor
27 5 până la 10 față de izomerii lor ramificați. Reactivitatea este influențată și de poziția dublei
legături în molecula de olefină. Olefinele cu dublă legătură marginală reacționează mai rapid
29 decât izomerii cu dublă legătură în interiorul moleculei. Datorită reactivității diferite a izome-
rilor olefinici, sunt necesari timpi de reacție relativ mai lungi. Ca urmare, totuși, randamentul
în produs este redus din cauza reacțiilor secundare și a reacțiilor în lanț nedorite. Același re-
31 zultat se obține în cazul încercărilor de a scurta timpii de reacție prin creșterea temperaturilor
de reacție. În special, din cauza reactivității diferite a izomerilor, este dificil de atins conversii
33 mai mari și, simultan, selectivități mai mari ale hidroformilării amestecurilor de olefine.

35 Este cunoscută prepararea alcoolilor prin hidroformilarea olefinelor și hidrogenarea
aldehidelor astfel obținute; de aceea, s-au făcut, mai multe propuneri pentru creșterea se-
37 lectivității acestei reacții. Astfel, **DE 32 32 557** descrie un procedeu de hidroformilare în două
etape, în care se efectuează cea de-a doua etapă de hidroformilare simultan cu reacția de
hidrogenare. Selectivitățile, care se pot atinge, în special, în cea de-a doua etapă de reacție,
39 pot fi îmbunătățite.

41 În **DE 25 38 037** se descrie, de asemenea, un procedeu în două etape pentru
hidroformilarea olefinelor, în care conținutul reactorului din etapa de hidroformilare se supune
43 unei hidrogenări complete. Olefinele netransformate se hidrogenează, în acest mod, la
compușii alifatici corespunzători și se pierd în proces.

45 În **JP 11 60 928** este, de asemenea, descriasă o reacție de hidroformilare a olefinelor,
urmată de o hidrogenare totală a conținutului reactorului.

47 În **DE 19 35 900** este descriasă o hidrogenare selectivă a fluxului produsului, care
conține aldehidele și olefinele netransformate din reacția de hidroformilare.

Procedeele menționate pot fi îmbunătățite în privința conversiei și a selectivității.

RO 120903 B1

Un obiect al invenției constă, de aceea, în furnizarea unui procedeu de preparare a alcoolilor superiori din amestecuri de olefine corespunzătoare, care asociază conversia ridicată cu selectivități ridicate și se distinge, în plus, prin randamente ridicate spațiu-timp.

Obiectul invenției este, în consecință, un procedeu pentru prepararea oxo-alcoolilor superiori din amestecuri de olefine izomere cu 5 până la 24 de atomi de carbon, prin hidroformilare în prezența unui catalizator, la temperatură ridicată și la presiune ridicată, în care hidroformilarea se efectuează într-o etapă, astfel încât conversia olefinelor la o trecere este limitată la 40 până la 90%, amestecul de reacție, după separarea catalizatorului, se hidrogenează, amestecul de reacție se separă prin distilare, iar fracția conținând olefine se reintroduce în etapa de hidroformilare.

Procedeul conform invenției poate fi efectuat discontinuu, avantajos fiind totuși modul de lucru continuu. În figură, se prezintă schema bloc a unei instalații, în care procedeul poate fi efectuat continuu. În reactorul 1, se introduc amestecul de olefine 2, gazul de sinteză (monoxid de carbon și apă) 3, precum și catalizatorul 4. Amestecul de hidroformilare 5 se detensionează, gazul de expansiune 6 (gaz de sinteză neconsumat) se îndepărtează și amestecul de hidroformilare se separă de catalizatorul 4, în etapa de separare a catalizatorului 7, care, după completare cu catalizator proaspăt, se reintroduce în reactorul 1. Amestecul de hidroformilare 8, separat de catalizator, este condus la hidrogenare 9, în care se hidrogenează, la alcooli, aldehidele, precum și produșii secundari conținând acetalii aldehideilor și esterii alcoolilor, în special formiații. Din amestecul de hidrogenare 10, se separă în etapa de distilare 11 componentele cu puncte de fierbere scăzute, care constau din olefine netransformate și care, împreună cu olefine proaspete 13, se reintroduc, ca amestec de olefine, în reactorul 1. O parte din componentele cu puncte de fierbere scăzute poate fi îndepărtată din circuitul olefinelor, drept componente cu puncte de fierbere scăzute, reziduale. Amestecul brut de alcooli 15 se prelucrează la alcooli puri, într-o altă etapă de distilare, nereprezentată.

Hidroformilarea

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

Invenția nu se bazează pe tipul sau condițiile reacției de hidroformilare. Olefinele, mai degrabă, se hidroformilează în modul cunoscut. Se lucrează cu catalizatori pe bază de rodiiu sau, de preferință, cu catalizatori pe bază de cobalt, precum și cu sau fără aditivi de stabilizare a complexului, cum ar fi fosfinele sau fosfiții. Temperaturile și presiunile pot să varieze în limite largi, în funcție de catalizator și amestecul de olefine. O descriere a hidroformilării olefinelor se găsește, de exemplu, în J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, Heidelberg-New York, 1980, pag. 99 în continuare, precum și în Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 17, Ed. 4, John Wiley & Sons., pag. 902-919 (1996).

RO 120903 B1

1 O caracteristică importantă a invenției constă, de aceea, în faptul că se limitează
gradul de conversie la o trecere la 40 până la 90%. În mod avantajos, conversia olefinelor
3 este de aproximativ 65 până la 80%. Eductele preferate sunt amestecurile de olefine C₈, C₉,
C₁₂, sau C₁₆, care constau dintr-un număr mare de diferiți izomeri. Așa cum s-a menționat
5 anterior, reacționează cu ușurință olefinele cu catenă liniară, cu dublă legătură în poziție
7 marginală. Reactivitatea scade cu cât molecula este mai ramificată și/sau cu cât dubla
legătură este situată mai în interiorul moleculei. Limitarea conversiei, conform invenției, are
9 ca efect faptul că olefinele reactive reacționează, de preferință, total, cele mai puțin reactive
rămân în amestecul de reacție și, după hidrogenarea selectivă a amestecului de reacție, se
11 reintroduc în etapa de hidroformilare. Prin limitarea conversiei, crește selectivitatea
hidroformilării. Prin recircularea olefinelor, se prelungește durata de reținere a olefinelor mai
13 puțin reactive. Ca urmare a recirculării olefinelor, se obțin conversii totale mai mari ale
olefinelor, cu formarea, în cantități mai reduse, a produșilor secundari și, astfel, randamente
15 în aldehide mai ridicate și, după hidrogenare, randamente în alcooli mai mari. În plus,
cantitățile mai reduse de produși secundari ușurează prelucrarea amestecului de reacție.
17 Spre deosebire de procedeul într-o singură etapă, procedeul conform invenției crește
eficiența economică a preparării oxo-alcoolilor, datorită hidrogenării selective și a recirculării
olefinelor.

19 Gradul de conversie al olefinelor este limitat la o valoare dorită, prin modificarea
adecvată a condițiilor reacției de hidroformilare. Prin alegerea temperaturilor de reacție mai
21 scăzute și/sau a concentrațiilor de catalizator mai mici, precum și a timpilor de reacție mai
reduși, se poate obține scăderea conversiei olefinelor. Gradul de conversie al amestecului
23 de olefine **2** (= amestec proaspăt de olefine **13** + componente cu puncte de fierbere scăzute
recirculate **12**), la o trecere, se stabilește pe baza cantității și a compoziției amestecului de
25 olefine **2**, precum și a cantității și a compoziției componentelor cu puncte de fierbere scăzute
recirculate **12**, plus componentele cu puncte de fierbere scăzute descărcate **14**. Gradul de
27 conversie totală se stabilește pe baza cantității și a compoziției amestecului proaspăt de
olefine **13**, precum și a cantităților de olefine descărcate cu componentele cu puncte de
29 fierbere scăzute reziduale **14**. Pentru determinarea conținutului de olefine, în diversele flu-
xuri, se poate aplica analiza gaz-cromatografică.

31 *Separarea catalizatorului*

Amestecul de reacție al hidroformilării, de preferință, se eliberează mai întâi de
33 catalizator, din nou într-un mod cunoscut în sine. Dacă se utilizează un catalizator pe bază
de cobalt, acesta poate fi obținut prin reducerea presiunii, separarea fazei apoase conținând
35 catalizatorul, oxidarea cu aer sau oxigen a compușilor cobalt carbonilici care rămân în
amestecul de hidroformilare și îndepărtarea, prin spălare cu apă sau soluții apoase acide,
37 a compușilor cu cobalt rezultați. Procedeele de îndepărtare a cobaltului sunt cunoscute, vezi,
de exemplu, J. Falbe, citat aici, 164, 165 (BASF-Process), Kirk-Othmer, citat aici, precum și
39 **EP-0 850 905 A1**. Dacă drept catalizator de hidroformilare servește un compus pe bază de
rodiu, acesta poate fi îndepărtat din amestecul de hidroformilare prin evaporare în peliculă,
41 ca reziduu de distilare.

Amestecul de reacție, de la hidroformilare, eliberat de catalizator, cuprinde, în funcție
43 de gradul de conversie, în general, 3-40% în greutate, de obicei 5 până la 30% în greutate
componente cu puncte de fierbere scăzute, mai reduse decât cele ale aldehydelor, în prin-
45 cipal olefine, alături de hidrocarburi saturate corespunzătoare, precum și apă și opțional
metanol, în plus 30-90% în greutate aldehide, 5-60% în greutate alcooli, până la 10% în
47 greutate formați ai acestor alcooli, 5-15% în greutate componente cu puncte de fierbere

RO 120903 B1

ridicate, mai mari decât cele ale alcoolilor. Trebuie subliniat, totuși, faptul că procedeul conform invenției poate fi efectuat și cu amestecuri de hidroformilare, a căror compoziție nu corespunde cu aceste specificații în această și/sau aceste privințe.	1
<i>Hidrogenarea selectivă</i>	3
Hidrogenarea selectivă a amestecurilor de hidroformilare, opțional eliberate de catalizatorul de hidroformilare, este o altă caracteristică generală a procedurii conform invenției. Astfel, se hidrogenează, la alcoolii doriți, aldehidele și anumite substanțe secundare, incluzând acetalii aldehydelor și esterii alcoolilor și dintre aceștia în special formații. Întrucât conversia în etapa de hidroformilare este limitată, aceasta este determinantă pentru eficiența economică a procedurii, încât, în etapa de hidrogenare, olefinele netransformate nu se hidrogenează, sau practic nu se hidrogenează, astfel încât acestea se pot separa din amestecul de hidrogenare și pot fi recirculate în etapa de hidroformilare.	5
O hidrogenare selectivă a amestecului de hidroformilare este în același timp obiect al cererii de brevet neexaminată 198 42 370.5 (O.Z. 5356). Amestecul de reacție al hidroformilării se hidrogenează apoi cu hidrogen, la temperatură ridicată și la presiune ridicată, pe un catalizator suport, care conține drept componente active cupru, nichel și crom.	7
Catalizatori preferați de acest tip sunt catalizatorii suport, care, drept componente active, conțin cupru și nichel, în fiecare caz, în concentrații de 0,3 până la 15% în greutate, crom într-o concentrație de 0,05 până la 3,5% în greutate, precum și o componentă de metal alcalin într-o concentrație de 0,01 până la 1,6% în greutate, în mod avantajos de 0,02-1,2% în greutate, în fiecare caz, în funcție de catalizatorul suport. Un alt catalizator suport avantajos conține cupru, nichel și crom în cantitățile menționate, însă fără componenta alcalină. Substanțe suport adecvate sunt în special dioxidul de siliciu și oxidul de aluminiu. Cantitățile menționate depind de catalizatorul care se prepară așa cum este descris mai jos, înainte de reducere.	9
În etapa de hidrogenare, aldehidele se hidrogenează la alcoolii corespunzători în amestecul de hidroformilare, într-o singură etapă de hidrogenare, cu o conversie de peste 98% și o selectivitate de peste 99%. Esterii și acetalii se transformă, de asemenea, în alcoolii corespunzători. Olefinele inițiale conținute în amestec rămân în cea mai mare parte nemodificate, deși chiar catalizatorii suport, preferați în condiții asemănătoare, hidrogenează practic cantitativ și dubla legătură olefinică din 2-etilhex-2-enal (EP 0 326 674 A2). Hidrogenarea se poate efectua într-un interval de presiune mai redus, sub 30 bari și cu randamente spațiu-timp mai mari.	11
Componentele de catalizator menționate pot fi distribuite omogen în porii unui material suport, sau pot fi încărcate în aceste zone marginale. În primul caz, se prepară o soluție apoasă, care conține componentele sub formă de săruri metalice, drept precursori ai catalizatorului, și volumele lor corespund la 0,8 ori din volumul porilor materialului suport. Ca săruri de cupru, nichel și crom se utilizează, în mod avantajos, cele care se transformă la încălzire în oxizi, cum ar fi nitrații și acetații. Când catalizatorul trebuie să conțină o componentă de metal alcalin, aceasta poate fi introdusă sub formă de cromat sau dicromat de metal alcalin, în special sub formă de cromat de sodiu, sau dicromat de sodiu. Concentrația de sare metalică în soluție depinde de concentrația dorită a componentei respective în catalizatorul final. Soluția de sare metalică este apoi pulverizată pe materialul suport, care nu a fost preîncălzit, și pătrunde în porii acestuia. Apoi, catalizatorul se usucă.	13
Dacă se dorește un catalizator cu componente care sunt încărcate în zonele marginale ale unui material suport poros sau ale unui material suport mai mult sau mai puțin lipsit de pori, soluția de sare metalică se poate astfel pulveriza pe un material suport preîncălzit	15

RO 120903 B1

1 și materialul suport se încălzește în continuare în cursul pulverizării, astfel încât apa se
evaporă, iar componentele de catalizator se fixează, esențial, pe suprafața materialului
3 suport.

După aplicarea componentelor de catalizator, catalizatorii de ambele tipuri se
5 calcinează, adică, în funcție de precursorul catalizatorului utilizat, se încălzesc la temperaturi
de 200...400°C, în care precursorul de catalizator se transformă în oxid. Apoi, catalizatorul
7 se reduce cu hidrogen. Reducerea poate avea loc imediat după prepararea catalizatorului
sau, în mod adecvat, înainte de reactorul de hidrogenare.

9 Catalizatorii se utilizează avantajos într-o formă în care aceștia oferă o rezistență
redușă la curgere, de exemplu, sub formă de granule, pelete sau sub formă de corpuri
11 formate, cum ar fi tablete, cilindri, bare extrudate sau cercuri. Aceștia se activează, de
preferință, înainte de utilizarea lor prin încălzire în curentul de hidrogen, de exemplu, la
13 temperaturile de hidrogenare menționate, 150 până la 250°C, în măsura în care aceștia nu
au fost reduși în reactor.

15 Hidrogenarea se poate efectua continuu sau discontinuu și atât în fază gazoasă, cât
și în fază lichidă. Se preferă hidrogenarea în fază lichidă, întrucât procedeul în faza gazoasă
17 necesită un consum mai mare de energie, din cauza necesității circulării unui volum mai
mare de gaz. Reiese că evaporarea aldehydelor cu număr mai mare de atomi de carbon
19 necesită din ce în ce mai multă energie și, în plus, încărcarea eductelor în gazul de reacție
scade, astfel încât un procedeu în fază gazoasă, în cazul aldehydelor cu un număr de atomi
21 de carbon mai mare de 8, face ca efectuarea procedurii în ansamblu să fie cu greu posibilă
din punct de vedere economic.

23 Pentru hidrogenarea în fază lichidă pot fi selectate diverse variante de procedee.
Acestea se pot efectua adiabatic sau practic izoterm, adică cu o creștere a temperaturii de
25 <math><10^{\circ}\text{C}</math>, într-o singură etapă sau în două etape. În ultimul caz, ambele reactoare, de preferință
reactoarele tubulare, pot lucra în condiții adiabate, sau practic izoterm, sau unul dintre
27 acestea poate lucra în condiții adiabate, iar celălalt în condiții practic izoterme. În plus, este
posibil să se hidrogeneze amestecurile de hidroformilare într-o singură trecere sau cu
29 recircularea produselor. Reactoarele pot lucra ca reactoare cu curgere în echicurent cu strat
de scurgere (curgere laminară), sau, de preferință, cu încărcături de lichid mai mari (curgere
31 turbulentă). În scopul unui randament spațiu-timp mai mare, reactoarele lucrează, de
preferință, cu încărcături de lichid mai mari de 5...100 m³, în special de 15...50 m³ pe m² de
33 secțiune transversală a reactorului gol și pe oră. În cazul în care un reactor funcționează
izoterm și într-o singură trecere, se poate astfel ca valorile încărcăturii specifice a
35 catalizatorului (LHSV) să fie cuprinse între 0,1 și 10 h⁻¹, de preferință, între 0,5 și 5 h⁻¹.

Hidrogenarea în fază lichidă se efectuează, în general, la o presiune totală de 5 până
37 la 30 bari, în special între 15 și 25 bari. Hidrogenarea în fază gazoasă se poate efectua, în
plus, și la presiuni mai reduse, cu volume de gaz corespunzător mai mari. Temperaturile de
39 reacție se situează, în cazul hidrogenării în fază lichidă sau în fază gazoasă, de regulă, între
120 și 220°C, în special între 140 și 180°C.

41 *Separarea amestecului de reacție prin distilare*

După hidrogenare, amestecurile de reacție se prelucrează prin distilare într-un mod
43 cunoscut în sine. Aceasta se efectuează, de preferință, la presiune redusă, de exemplu, la
o presiune absolută de 400 până la 900 mbari. Astfel, olefinele se recuperează drept com-
45 ponente predominante ale fracției cu punct de fierbere scăzut. De preferință, partea predo-
minantă a fracției cu punct de fierbere scăzut se reintroduce în etapa de hidroformilare, de
47 regulă în proporție de 60 până la 98%. Partea care rămâne din fracția cu punct de fierbere

RO 120903 B1

scăzut, adică 2 până la 40%, poate fi descărcată din fluxul olefinelor, astfel încât concentrația hidrocarburilor saturate, obținute prin hidrogenarea olefinelor rezultate în etapa de hidroformilare, nu depășește 70% și, de preferință, este sub 60%. 1
3

Revendicări 5

1. Procedeu pentru prepararea oxo-alcoolilor superiori din amestecuri de olefine izomere cu 5 până la 24 de atomi de carbon, prin hidroformilare, în prezența unui catalizator, la temperatură ridicată și la presiune ridicată, **caracterizat prin aceea că** hidroformilarea se efectuează într-o etapă, conversia olefinelor este limitată la 40 până la 90% la o trecere, amestecul de reacție, în mod adecvat, după separarea catalizatorului, se hidrogenează selectiv la temperatură ridicată și la presiune ridicată, pe un catalizator suport, care conține, drept componente active, cupru, nichel și crom, amestecul de la hidrogenare se separă prin distilare, iar fracția de olefine se reintroduce la hidroformilare. 7
9
11
13
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecurile de olefine C₈, C₉, C₁₂ sau C₁₆ se utilizează ca educte pentru hidroformilare. 15
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** se utilizează un catalizator suport, care conține, drept componente active, cupru și nichel, în fiecare caz în concentrații de 0,3 până la 15% în greutate, crom într-o concentrație de 0,05 până la 3,5% în greutate și o componentă pe bază de metal alcalin, într-o concentrație de 0,01 până la 1,6% în greutate, în fiecare caz în funcție de catalizatorul suport. 17
19
21
4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, concentrația componentei pe bază de metal alcalin este de 0,2...1,2% în greutate. 23
5. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul suport nu conține componentă pe bază de metal alcalin. 25
6. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 5, **caracterizat prin aceea că** materialul suport al catalizatorului este dioxidul de siliciu sau oxidul de aluminiu. 27
7. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 6, **caracterizat prin aceea că**, componentele active ale catalizatorului sunt distribuite omogen în porii substanței suport. 29
8. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 7, **caracterizat prin aceea că**, componentele catalizatorului, menționate, se acumulează omogen în zonele periferice ale substanței suport. 31
9. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 8, **caracterizat prin aceea că** hidrogenarea se efectuează în mod continuu sau discontinuu, în fază lichidă. 33
10. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 9, **caracterizat prin aceea că** hidrogenarea se efectuează în fază lichidă și la o presiune de 5 până la 30 de bari. 35
11. Procedeu conform revendicării 10, **caracterizat prin aceea că** presiunea totală se situează între 15 până la 25 de bari. 37
12. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 11, **caracterizat prin aceea că** hidrogenarea se efectuează la 120 până la 220°C. 39
13. Procedeu conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că** temperatura se situează între 140 până la 180°C. 41
14. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 13, **caracterizat prin aceea că** hidrogenarea se efectuează în fază lichidă și cu un debit de lichid de 5...100 m³ pe m² de secțiune transversală a reactorului gol și pe oră. 43
45

RO 120903 B1

- 1 15. Procedeu conform revendicării 14, **caracterizat prin aceea că** debitul de lichid este de 15-50 m³ pe m² de secțiune transversală a reactorului gol și pe oră.
- 3 16. Procedeu conform uneia dintre revendicările 1 la 15, **caracterizat prin aceea că** amestecul de la hidrogenare se separă prin distilare și olefinele se reintroduc la hidrofornilare.
- 5
- 7 17. Procedeu conform revendicării 16, **caracterizat prin aceea că** se descarcă, din circuitul olefinelor, 2 până la 40% compuși cu puncte de fierbere scăzute.

