

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036859**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.29

(21) Номер заявки
201990944

(22) Дата подачи заявки
2017.10.12

(51) Int. Cl. **C07C 29/17** (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-АЛКИЛАЛКАНОЛА**

(31) **1617463.3**

(32) **2016.10.14**

(33) **GB**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/GB2017/053087**

(87) **WO 2018/069714 2018.04.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
Лорд Эдриан, Смидт Мартин (GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2004092780**

(57) Описан способ получения 2-алкилалканолола из альдегида. Способ включает стадии загрузки альдегида в реактор (42), работающий в условиях конденсации и дегидратации, так, что проходит реакция и образуется ненасыщенный альдегид; выделения потока из реактора (42), содержащего ненасыщенный альдегид, и загрузки указанного потока в первый реактор гидрогенизации (45), работающий в таких условиях, что по меньшей мере часть ненасыщенного альдегида превращается в 2-алкилалканол; выделения потока из первого реактора гидрогенизации (45), содержащего 2-алкилалканол, один или более непрореагировавший акролеин, алкилалкенол и алкилалканаль и тяжелые фракции; подачи потока, выделенного из первого реактора гидрогенизации (45), в первую дистилляционную зону (48), где, по меньшей мере, некоторую часть тяжелых фракций отделяют из потока; выделения потока из первой дистилляционной зоны (48), содержащего 2-алкилалканол, один или более непрореагировавший акролеин, алкилалкенол и алкилалканаль, где указанный поток содержит пониженное количество тяжелых фракций по сравнению с потоком, загружаемым в первую дистилляционную зону (48), и подачи указанного потока во второй реактор гидрогенизации (51), работающий в таких условиях, что по меньшей мере один из непрореагировавшего акролеина, алкилалкенола и алкилалканала превращается в 2-алкилалканол; и выделения потока из второго реактора гидрогенизации (51), содержащего повышенное количество 2-алкилалканолола по сравнению с потоком, загружаемым во второй реактор гидрогенизации (51).

B1

036859

036859

B1

Настоящее изобретение относится к способу получения 2-алкилалканолов. Более конкретно, оно относится к получению 2-алкилалканолов конденсацией двух молекул альдегида. Еще более конкретно, оно относится к получению 2-этилгексанола из н-бутиральдегида или получению 2-пропилгептанола из н-валеральдегида.

2-Этилгексанол получают промышленно в большом масштабе. Для производства 2-этилгексанола две молекулы н-бутиральдегида подвергают альдольной конденсации и дегидратации с получением 2-этилгексеналя, который также известен как этилпропилакролеин. Затем его подвергают гидрогенизации с получением неочищенного 2-этилгексанола. Обычно реакция гидрогенизации не проходит до конца, и неочищенный продукт содержит не только непрореагировавший 2-этилгексеналь, но также может содержать один или оба из 2-этилгексенола и 2-этилгексаналя, т.е. соединения, в которых только одна из ненасыщенной группы и карбоксильной группы гидрирована.

Так как желаемый 2-этилгексанол в основном применяют для получения сложных эфиров, таких как диоктиофталат, который служит в качестве пластификатора при получении поливинилхлорида, необходимо получать 2-этилгексанол с высокой чистотой.

Одним из показателей чистоты является цвет продукта или, скорее, отсутствие цвета в продукте. Показателем желаемого уровня чистоты является то, что продукт не только имеет низкий характеристический цвет, он также должен давать малую цветность при стандартном тестировании после кипячения с серной кислотой. Один из таких тестов представлен в BS 4583. В этом тесте образец обрабатывают концентрированной серной кислотой в условиях, указанных в Стандарте. Любые примеси в образце образуют окрашенные соединения в реакциях, которые катализируются серной кислотой. После реакции образца с серной кислотой цвет сравнивают с цветом ряда платиново-кобальтовых стандартов равного объема в соразмерных 100 мл пробирках Несслера. Эти стандарты также известны как стандарты APHA или Hazen. Стандарт APHA относится к стандарту США ASTM D1209. При использовании этого теста обеспечивается ускоренное определение любого нежелательного цвета, который может быть получен при реакции 2-этилгексанола с кислотами, такими как фталевая кислота, с образованием сложных эфиров.

Это присутствие непрореагировавшего 2-этилгексеналя и любого частично гидрированного 2-этилгексенола и/или 2-этилгексаналя, который дает нежелательные результаты, и тестирование серной кислотой может идентифицировать их присутствие.

Аналогичные проблемы отмечены при получении других 2-алкилалканолов, таком как получение 2-пропилгептанола из н-валеральдегида, где продукт содержит непрореагировавший валеральдегид и продукты частичной гидрогенизации. н-Валеральдегидный исходный материал обычно содержит вплоть до около 10% других C5 альдегидов. Если они присутствуют, продукт будет содержать такие другие C5 альдегиды.

Обычный способ получения 2-алкилалканолов, таких как 2-этилгексанол или 2-пропилгептанол, схематически показан на фиг. 1. В этом способе исходный альдегид пропускают по линии 1 в реактор 2, где проводят реакцию альдольной конденсации с получением ненасыщенного альдегида, т.е. акролеина. Побочную воду, которая обычно отделяется декантацией, удаляют на линии 3. Акролеин затем пропускают по линии 4 в реактор гидрогенизации 5, в который водород добавляют по линии 6. Гидрогенизация может проводиться в жидкой или паровой фазе. Обычно применяют катализатор, например, содержащий один или более металлов группы VI-X, таких как медь, хром, никель, цинк, иридий или рутений. Подходящие катализаторы гидрогенизации обычно включают доступные от Johnson Matthey под наименованием Pricat и НТС.

Поток продукта, выделяемый из реактора гидрогенизации 5, содержащий некоторое количество алкилалканолола, восстанавливают на линии 7. Этот поток обычно также содержит незначительные количества ненасыщенного спирта и насыщенного альдегида. Также может присутствовать некоторое количество непрореагировавшего ненасыщенного альдегида. Затем поток пропускают в зону доочищающей гидрогенизации 8, где он контактирует с водородом, подаваемым по линии 9, для дальнейшей гидрогенизации ненасыщенного спирта и насыщенного альдегида. Катализатор обычно применяют для доочищающей гидрогенизации.

Поток продукта выделяют из реактора доочищающей гидрогенизации 8 по линии 10 и затем подвергают двухстадийной дистилляции. В первой дистилляционной зоне 11 легкие фракции удаляют по линии 12. Поток, содержащий восстановленные концентрации легких фракций, затем пропускают по линии 13 во вторую дистилляционную зону 14, где тяжелые фракции отделяют и удаляют по линии 15. Поток продукта алкилалканол восстанавливают по линии 16.

Различные модификации последовательности гидрогенизации и очистки предлагали для улучшения качества продукта, улучшения срока службы катализатора или для одновременного улучшения качества продукта и улучшения срока службы катализатора.

В DE 1003702 описан способ, в котором проводят реакцию гидрогенизации при низком давлении. Она оставляет 4-15% альдегида непрореагировавшим. Продукт такой первой реакции гидрогенизации необязательно может подвергаться дистилляции для удаления легких соединений, таких как 2-этилгексеналь. Продукт первой гидрогенизации, из которого удалено, по меньшей мере, некоторое количество легких соединений, затем подвергают гидрогенизации под высоким давлением для удаления лег-

ких и тяжелых фракций. Хотя кислотный цвет продукта конкретно не описан, описано, что карбонильное число составляет 0,1 и поэтому можно сделать вывод, что кислотный цвет будет выше 60.

Альтернативная установка описана в GB 1252678. В этой установке продукт альдолизации подвергают дистилляции для удаления тяжелых фракций перед проведением реакции гидрогенизации.

Другой способ иллюстрирован в US 7663006. Там выдвинуто предположение, что дигидропираны являются побочными продуктами, обеспечивающими кислотный цвет. Также имеется комментарий, что трудно отделять эти дигидропираны от 2-этилгексенала дистилляцией, и поэтому предлагается ограничить их присутствие на стадии очистки. В одной установке предполагается, что это достигается дистилляцией потока, направленного в реактор гидрогенизации, для удаления тяжелых фракций, или двухстадийный реактор гидрогенизации с применением различных катализаторов. Способ, описанный в US 7663006, иллюстрирован схематически на фиг. 2.

В этом способе исходный альдегид пропускают по линии 21 в реактор 22, где проводят реакцию альдольной конденсации с получением ненасыщенного альдегида, т.е. акролеина. Побочную воду отделяют декантированием и удаляют по линии 23. Затем акролеин пропускают по линии 24 в первую дистилляционную зону 25, в которой тяжелые фракции отделяют и удаляют по линии 26. Поток ненасыщенного альдегида, имеющего пониженное содержание твердых фракций, пропускают по линии 27 в реактор гидрогенизации 28, куда добавляют водород по линии 29. Поток продукта, выделенный из реактора гидрогенизации 29, выделяют по линии 30. Этот поток содержит некоторое количество алкилалканолов и обычно также содержит небольшие количества ненасыщенного спирта и насыщенного альдегида. Также может присутствовать некоторое количество непрореагировавшего ненасыщенного альдегида. Этот поток затем пропускают в реактор доочищающей гидрогенизации 31, где он контактирует с водородом, подаваемым по линии 32 для дальнейшей гидрогенизации любого непрореагировавшего ненасыщенного спирта и насыщенного альдегида.

Поток продукта выделяют из реактора доочищающей гидрогенизации 31 по линии 33 и затем подвергают способу двухстадийной дистилляции. Во второй дистилляционной зоне 34 легкие фракции отделяют и удаляют по линии 35. Поток, имеющий пониженную концентрацию легких фракций, затем пропускают по линии 36 в третью дистилляционную зону 37, где тяжелые фракции отделяют и удаляют по линии 38. Поток продукта отделяют по линии 39.

Хотя этот способ может способствовать удалению соединений, дающих цвет, потребность в зоне дистилляции между реактором альдолизации и реактором гидрогенизации и потребность в двух реакционных зонах после реактора доочищающей гидрогенизации увеличивает капитальные и эксплуатационные расходы способа.

Кроме того, проведение дистилляции на потоке, содержащем ненасыщенный альдегид, которая обычно является вакуумной дистилляцией, нежелательно, так как может возникнуть утечка воздуха, которая может вызвать образование кислот и альдегидов, которые известны как образующие тяжелые соединения в реакциях конденсации при нагревании.

Поэтому желательно разработать способ, который позволяет получать 2-алкилалканолы с низким кислотным цветом и с минимальным количеством стадий обработки для снижения капитальных и операционных расходов. Также желательно, чтобы, по меньшей мере, некоторые из других проблем способов известного уровня техники были, по меньшей мере частично, преодолены и предпочтительно устранены.

Было обнаружено, что продукт, имеющий приемлемую чистоту, измеренную кислотным цветом, может быть получен с применением упрощенной гидрогенизации и очистки, в которых продукт реакции альдолизации подают на гидрогенизацию без предварительной дистилляции, и затем продукт из первого реактора гидрогенизации подвергают дистилляции для удаления тяжелых фракций до проведения реакции доочищающей гидрогенизации. Неожиданно было обнаружено, что при таком порядке может быть не только получен желаемый продукт с требуемым уровнем чистоты, но также можно исключить двухстадийный способ дистилляции после доочищающей гидрогенизации так, что требуется удалить только легкие фракции.

Таким образом, согласно данному изобретению представлен способ получения 2-алкилалканолов из альдегида, включающий стадии:

- a) подача альдегида в реактор, работающий в условиях конденсации и дегидратации, так, чтобы прошла реакция и был получен ненасыщенный альдегид;
- b) выделение потока из реактора на стадии (a), включающего ненасыщенный альдегид, и подача указанного потока в первый реактор гидрогенизации, работающий в таких условиях, чтобы, по меньшей мере, некоторая часть ненасыщенного альдегида превращалась в 2-алкилалканол;
- c) выделение потока из первого реактора гидрогенизации, содержащего 2-алкилалканол, один или более непрореагировавший акролеин, алкилалканол и алкилалканаль и тяжелые фракции;
- d) пропускание потока, выделенного на стадии (c) из первого реактора гидрогенизации, в первую дистилляционную зону, где, по меньшей мере, некоторая часть тяжелых фракций отделяется от потока;
- e) выделение потока из первой дистилляционной зоны, содержащего 2-алкилалканол, один или более непрореагировавший акролеин, алкилалканол и алкилалканаль, где указанный поток имеет пониженное содержание тяжелых фракций по сравнению с входным потоком, в первую дистилляционную зону и

подача указанного потока во второй реактор гидрогенизации, работающий в таких условиях, чтобы по меньшей мере один из непрореагировавшего акролеина, алкилалканола и алкилалканаля превращался в 2-алкилалканол; и

f) выделение потока из второго реактора гидрогенизации, содержащего повышенное количество 2-алкилалканола по сравнению с входящим потоком, во второй реактор гидрогенизации.

Необязательно поток, выделенный из второго реактора гидрогенизации на стадии (f), может быть направлен во вторую дистилляционную зону для удаления легких фракций.

Неожиданно было обнаружено, что удаление тяжелых фракций между первым реактором гидрогенизации и вторым реактором гидрогенизации исключает необходимость удаления тяжелых фракций после второго реактора гидрогенизации и в отличие от порядка в US 7663006, здесь отсутствует увеличение количества требуемых дистилляционных зон. Таким образом, способ в соответствии с данным изобретением не включает удаление тяжелых фракций после обработки потока во втором реакторе гидрогенизации.

Должно быть понятно, что "тяжелые фракции" являются компонентами, которые имеют более высокую температуру кипения, чем 2-алкилалканол, и "легкие фракции" являются компонентами, которые имеют более низкую температуру кипения, чем 2-алкилалканол.

Способ в соответствии с данным изобретением может применяться для получения 2-алкилалканола из альдегида. В одном варианте альдегид содержит по меньшей мере 3 атома углерода. В другом варианте он может содержать от 3 до 10 атомов углерода. Альдегид может быть прямым или разветвленным. Способ в соответствии с данным изобретением особенно подходит для применения для получения 2-этилгексанола из н-бутиральдегида или для получения 2-пропилгептанола из н-валеральдегида.

Должно быть понятно, что альдегид, применяемый в соответствии с данным изобретением, может содержать незначительные количества углеводородов и/или тяжелых побочных продуктов реакции, в которой получают альдегид. Обычно альдегид образуется в реакции гидроформилирования и, таким образом, тяжелыми побочными продуктами могут быть такие, которые образуются при гидроформилировании. Обычно такие углеводороды и/или тяжелые побочные продукты присутствуют в количествах менее около 0,5%. Другие альдегиды также могут присутствовать в сырье. Например, если сырьем для способа в соответствии с данным изобретением является н-бутиральдегид, может присутствовать 2-метилпропиональдегид. Также, если сырьем является н-валеральдегид, могут присутствовать 2-метилбутиральдегид и 3-метилбутиральдегид.

Реактор, в котором проходят конденсация и дегидратация так, что альдегид превращается в ненасыщенный альдегид, может иметь любую подходящую конфигурацию. Должно быть понятно, что конденсацией является альдольная реакция. Реакция может проводиться любым способом. Примеры подходящих способов могут быть найдены в US 5434313, US 6340778 и US 90006495, которые включены сюда в качестве ссылок. В общем, альдегид взаимодействует при температуре от около 80 до около 100°C. Может присутствовать катализатор. В одном варианте в качестве катализатора может применяться гидроксид натрия. Он может присутствовать в 1-5 мас.% водном растворе.

Жидкую реакционную смесь обычно разделяют на водную фазу, содержащую водный щелочной раствор, который включает воду из реакции. Эта фаза может быть удалена любыми подходящими средствами. Обычно ее удаляют фильтрованием. По меньшей мере, некоторая часть водной фазы может быть рециркулирована в реактор в качестве катализатора. Она может быть концентрирована перед рециркулированием.

Масляную фазу из реактора, которая содержит ненасыщенный альдегид, пропускают в первый реактор гидрогенизации. В этом реакторе основная часть ненасыщенного альдегида гидрируется. Поэтому процесс обычно называют "массовой гидрогенизацией".

Реактор гидрогенизации может работать в любых подходящих условиях. Обычно применяют катализатор. Может применяться любой подходящий катализатор. Обычно активный компонент катализатора основан на металлах из группы VI-X. Подходящие примеры включают медь, никель, марганец, цинк, кобальт, палладий, рутений и железо. Катализатор может быть на подложке. Может применяться любая подходящая подложка. Подходящие подложки включают окись алюминия, двуокись кремния или диатомовую землю. Особенно предпочтительным катализатором может быть катализатор на основе хромита меди на подложке. Катализатор также может включать промотор для улучшения селективности. Может применяться любой подходящий промотор. Подходящим промотором может быть барий.

Гидрогенизация может проводиться в жидкой или паровой фазе. Может применяться любая подходящая конфигурация, и реактор может работать в любых подходящих условиях. Хотя конкретные выбранные условия зависят от выбранного катализатора, гидрогенизация может проводиться при температуре от около 100 до около 200°C и при давлении от атмосферного до около 15 МПа.

Если применяют гидрогенизацию в жидкой фазе, она может проводиться любым подходящим образом. В одном варианте она может проводиться как нисходящий поток через уплотненные слои катализатора. Большой рецикл охлажденного продукта может быть смешан с сырьем для удаления тепла реакции. Один из примеров подходящего способа описан в GB 1362071, который включен сюда в качестве ссылки. В альтернативном варианте один или более обменников могут применяться для удаления тепла реакции.

Если применяют никелевый катализатор в жидкофазной реакции, температура может быть ниже около 150°C при давлении от около 10 до около 30 бар. Если применяют катализатор на основе хромита меди в жидкофазной реакции, температура может быть от около 100 до около 200°C при давлении от около 15 до около 30 бар.

Если применяют гидрогенизацию в газообразной фазе, она может проводиться любым подходящим образом. Типовая газофазная гидрогенизация, которая может применяться, описана в Hydrocarbon Processing, March 1983, стр. 67-74, которая включена сюда в качестве ссылки.

Если никелевый катализатор применяют в газофазной реакции, температура может быть от около 100 до около 150°C при давлении от атмосферного до около 5 бар. Если в газофазной реакции применяют катализатор на основе хромита меди, температура может быть до около 135 до около 170°C при давлении от атмосферного до около 5 бар.

При такой массовой гидрогенизации основная часть ненасыщенного альдегида гидрируется.

Основная часть ненасыщенного альдегида превращается в желаемый 2-алкилалканол. Однако также образуются некоторые продукты частичного гидрирования. Таким образом, могут получаться один или оба из алкилалканола и алкилалканаля. Тяжелые фракции также образуются во время гидрогенизации.

Продукт из первого реактора гидрогенизации затем переносят в первую дистилляционную зону для удаления тяжелых фракций. Могут применяться любые подходящие средства при условии, что они позволяют удалять тяжелые фракции. Дистилляция в первой дистилляционной зоне может проводиться любыми подходящими средствами. В одном варианте она может проводиться с применением дефлегмационной дистилляционной колонки, имеющей от около 20 до около 50 теоретических тарелок. В одном варианте колонка может включать ситчатые или клапанные тарелки. В другом варианте может применяться структурированное уплотнение. Дистилляция может проводиться в любых подходящих условиях. В одном варианте давление в верхней части колонки составляет порядка от около 0,05 до около 0,5 бар. Температура в нижней части обычно составляет ниже около 175°C.

Как только удалены тяжелые фракции, поток переносят во второй реактор гидрогенизации. Так как основная часть ненасыщенного альдегида была гидрирована в первом реакторе гидрогенизации, эта вторая гидрогенизация обычно направлена на завершение любого частичного гидрирования. Конечно, если имеется какой-либо негидрированный ненасыщенный альдегид, оставшийся во входящем потоке во второй реактор гидрогенизации, он будет гидрирован. Реактор, условия и/или катализатор, применяемые во втором реакторе гидрогенизации, могут быть такими же или отличаться от тех, которые применяют в первом реакторе гидрогенизации. Однако в основном вторую гидрогенизацию проводят в жидкой фазе. Оно может проводиться в уплотненном слое катализатора. Поток через слой катализатора может быть восходящим или нисходящим. Может применяться любой подходящий катализатор. В одном варианте активным компонентом катализатора может быть никель. Палладий или рутений также могут применяться в качестве активных компонентов. Катализатор может быть на подложке. Подходящие подложки включают окись алюминия, двуокись кремния или диатомовую землю. Может применяться промотор. Обычно нет необходимости рециркулировать охлажденный продукт для смешивания с входящим потоком для удаления тепла реакции. Гидрогенизация может проводиться в любых подходящих условиях. В одном варианте вторая гидрогенизация может проводиться при температуре от около 80 до около 150°C при давлении от около 10 до около 35 бар.

Поток продукта из второго реактора гидрогенизации будет иметь более высокое содержание желаемого 2-алкилалканаля, чем входящий поток.

Этот поток продукта затем подают во вторую дистилляционную зону, где удаляют легкие фракции. Могут применяться любые подходящие средства при условии, что они позволяют удалять легкие фракции. Дистилляция, проводимая во второй дистилляционной зоне, может проводиться любыми подходящими средствами. Средства могут быть такими же или отличаться от тех, которые применяют в первой дистилляционной зоне. В одном варианте она может проводиться с применением дефлегмационной дистилляционной колонки, имеющей от около 20 до около 50 теоретических тарелок. В одном варианте колонка может включать ситчатые или клапанные тарелки. Дистилляция может проводиться в любых подходящих условиях. В одном варианте давление в верхней части колонки составляет порядка от около 0,05 до около 0,5 бар. Температура в нижней части обычно составляет ниже около 175°C.

Продукт, выделенный со дна или около него во второй дистилляционной зоне, будет иметь повышенное содержание 2-алкилалканаля по сравнению с входящим потоком в дистилляционную зону. В одном варианте поток будет содержать более 98%, более 99% или более 99,5% 2-алкилалканаля.

Данное изобретение далее описано с помощью примера со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых

на фиг. 1 дана схема одного удобного способа известного уровня техники;

на фиг. 2 - схема способа известного уровня техники, описанного в US 7663006; и

на фиг. 3 - схема способа в соответствии с данным изобретением.

Специалист в данной области техники поймет, что чертежи являются схематическими, и что другие части оборудования, такие как сборники орошающей фракции, насосы, вакуумные насосы, датчики температуры, датчики давления, клапаны для сброса давления, контрольные клапаны, регуляторы расхода,

регуляторы уровня, сборные резервуары, резервуары для хранения и подобные могут потребоваться на коммерческом заводе. Предоставление таких вспомогательных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и соответствует общепринятой практике химической технологии.

Данное изобретение описано со ссылкой на получение 2-этилгексанола из н-бутиральдегида. Однако должно быть понятно, что оно равнозначно применяется к получению других 2-алкилальдегидов, включая получение 2-пропилгептанола из н-валеральдегида.

Как показано на фиг. 3, н-бутиральдегид загружают по линии 41 в реактор 42, который работает так, что происходит альдольная конденсация и реакция дегидратации с образованием ненасыщенного альдегида акролеина. Образовавшуюся воду удаляют по линии 43. Поток продукта из реактора пропускают по линии 44 в первый реактор гидрогенизации 45, где он взаимодействует с водородом, который подают по линии 46. В этом реакторе гидрогенизации 45 масса ненасыщенного альдегида превращается в желаемый 2-этилгексанол. Также имеет место некоторая частичная гидрогенизация с образованием одного или обоих 2-этилгексенола и 2-этилгексаналь.

Этот поток затем пропускают по линии 47 в первую дистилляционную зону, которая работает на удалении тяжелых фракций, которые могут образоваться. Эти тяжелые фракции удаляют по линии 49. Поток, из которого удалены тяжелые фракции, затем пропускают по линии 50 во второй реактор гидрогенизации 51. В этом доочищающем реакторе 51 поток контактирует с водородом, добавляемым по линии 52. В общем, этот доочищающий реактор 51 позволяет превращать 2-этилгексенол и 2-этилгексаналь в желаемый 2-этилгексанол, тем самым повышая чистоту продукта.

Поток продукта из второй зоны гидрогенизации 51 необязательно пропускают по линии 53 во вторую дистилляционную зону 54, где легкие фракции, такие как гептан, отделяют и удаляют по линии 55. Продукт 2-этилгексанол затем отделяют по линии 56. Этот продукт имеет кислотный цвет ниже 20 АРНА.

Данное изобретение далее описывается со ссылкой на прилагаемые примеры.

Получение стандартов.

Стандарты, применяемые для определения кислотного цвета в примерах в соответствии с данным изобретением, получают согласно BS4583. Исходный раствор хлорплатината калия с нормальным 500 АРНА готовят растворением 1,245 г хлорплатината калия K_2PtCl_6 и 1,000 г хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде. Добавляют 100 мл хлористоводородной кислоты и смесь разбавляют до 1 л дистиллированной водой в мерной колбе. Платиновокобальтовые сылочные стандарты в 100 мл пробирках Несслера получают разбавлением исходного раствора 500 АРНА так, чтобы, например, разбавление 1 мл исходного раствора до 100 мл дает сылочный цвет 5 АРНА.

Тестирование образцов.

После получения продукта его кипятят с серной кислотой и сравнивают цвет со сылочными цветами. 8 мл концентрированной серной кислоты (Aristar) добавляют по каплям к 100 мл образца в 250 мл широкогорлой конической колбе. Содержимое колбы перемешивают постоянно во время добавления кислоты с применением магнитной мешалки и толкателя. Смесь нагревают в течение 60 ± 1 мин на бане с кипящей водой, поддерживая температуру 99-100°C. Колбу удаляют с бани и сразу же помещают в холодную воду для быстрого охлаждения содержимого до комнатной температуры.

100 мл образца помещают в пробирку Несслера после необходимой фильтрации. По шкале цветов цвет в пробирке сопоставляют с одним из ранее полученных стандартов. Затем записывают количество стандартов цвета, которые наиболее близко соответствуют образцу. Если цвет образца находится между двумя стандартами, применяют более темный из двух.

Пример 1.

98% 2-этилгексанол, полученный катализируемой едкой щелочью альдолизацией н-бутиральдегида, сушат ниже 1000 ч./млн воды с помощью молекулярного сита. Его закачивают и пропускают нисходящим потоком через слой не содержащего хрома медного катализатора в течение 1620 ч при средней ЧОСЖ $0,5 \text{ ч}^{-1}$ при температуре слоя на входе/выходе 165°C и 180°C, соответственно, при давлении водорода 28 бар. Температуру слоя контролируют рециркулированием охлажденного продукта от выхода из слоя до входа в реактор. Концентрация 2-этилгексальдегида на выходе составляет 0,15 мас. %.

Продукт дистиллируют для удаления тяжелых соединений до менее 0,02 мас. % при 0,3 бар при температуре кипятильника 165°C. Затем его доочищают над никелевым катализатором при 85°C и скорости потока ЧОСЖ 3 ч^{-1} . Так как в потоке после второй гидрогенизации содержится менее 0,02 мас. % тяжелых фракций, дальнейшая дистилляция для удаления тяжелых фракций не требуется. Без дистилляции для удаления легких фракций продукт является кондиционным по кислотному цвету. Цвет АРНА <5 и цвет серной кислоты <5. Кислотность по уксусной кислоте составляет $\leq 0,005$ мас. %, карбонил по этилгексанолу составляет $\leq 0,01$ мас. % и йодное число составляет $\leq 0,01$ г/100 г.

Пример 2.

Пример 1 повторяют за исключением того, что первую реакцию гидрогенизации проводят с применением медного/хромового катализатора. Продукт из первого реактора гидрогенизации дистиллируют для удаления тяжелых соединений и затем доочищают во втором реакторе гидрогенизации над никеле-

вым катализатором при 85°C, ЧОСЖ 3 ч⁻¹, 28,5 бар давлении водорода с применением 0-5% избыточного водорода. Без дистилляции для удаления легких фракций продукт является кондиционным по кислотному цвету. Цвет серной кислоты ≤5. Карбонил по этилгексаналу составляет ≤0,015 мас.%, и йодное число составляет 0,015 г/100 г.

Пример 3.

Неочищенный пропилбутилакролеин, содержащий 0,1 мас.% C5 альдегида, 0,4 мас.% легких фракций и 4,9 мас.% пропилбутилакролеиновых изомеров, получают альдолизацией смешанного потока C5 альдегида при ЧОСЖ 1,7 ч⁻¹ нисходящим потоком в уплотненный слой медного катализатора. Водород подают для сохранения давления 29 бар. Продукт рециркулируют со скоростью 13:1 альдегид:исходное сырье из основания реактора в точку подачи в верхней части реактора для контроля температуры реактора на входе и выходе от 150 до 175°C. Продукт гидрогенизации дистиллируют для удаления тяжелых фракций при 0,1 бар со скоростью орошения/сырья 0,5 и температуре дна 160°C. Продукт верха колонны доочищают при 112°C нисходящим потоком ЧОСЖ 3,2 ч⁻¹ над никелевым катализатором при 20 бар. Цвет серной кислоты >5 и <10 до удаления легких фракций. После удаления легких фракций тяжелые примеси составляют ниже 0,02 мас.% так, что не требуется дистилляция для удаления тяжелых фракций.

Пример 4.

Неочищенный пропилбутилакролеин, содержащий 0,3 мас.% C5 альдегид, 0,1 мас.% легких фракций, 4,9 мас.% пропилбутилакролеиновых изомеров и 1,1 мас.% тяжелых фракций, получают альдолизацией смешанных C5 альдегидов и подают при ЧОСЖ 0,5 ч⁻¹ нисходящим потоком в уплотненный слой не содержащего хром медного катализатора. Водород подают для сохранения давления 19 бар. Охлажденный продукт рециркулируют из основания реактора в точку подачи сырья в верхней части реактора для контроля температур на входе и выходе реактора 140 и 165°C. Продукт подвергают гидрогенизации. Продукт гидрогенизации дистиллируют для удаления тяжелых фракций при верхнем давлении 0,1 бар со скоростью орошения/потока сырья 0,5 и температуре на дне 160°C. Доочищающую гидрогенизацию проводят нисходящим потоком над не содержащим хром медным катализатором при ЧОСЖ 1,0 ч⁻¹, 140-145°C и 19 бар давлении водорода. Кислотный цвет 15, и тяжелые фракции в продукте <0,05 мас.%.

Сравнительный пример 1.

Повторяют пример 4. Однако дистилляцию для удаления тяжелых фракций не проводят до доочищающей гидрогенизации, но вместо этого проводят после. Продукт имеет кислотный цвет 25-30.

Следовательно, видно, что проведение удаления тяжелых фракций между объемной и доочищающей гидрогенизацией значительно улучшает качество полученного продукта.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения C6-C20 2-алкилалканолов из насыщенного C3-C10 альдегида, включающий стадии:

а) подача насыщенного C3-C10 альдегида в реактор, работающий в условиях конденсации и дегидратации, так, чтобы прошла реакция и был получен ненасыщенный C6-C20 альдегид;

б) выделение потока из реактора на стадии (а), включающего ненасыщенный C6-C20 альдегид, и подача указанного потока в первый реактор гидрогенизации, работающий в таких условиях, чтобы, по меньшей мере, некоторая часть ненасыщенного C6-C20 альдегида превращалась в C6-C20 2-алкилалканол;

в) выделение потока из первого реактора гидрогенизации, содержащего C6-C20 2-алкилалканол, один или более непрореагировавший ненасыщенный C6-C20 альдегид, C6-C20 алкилалкенол и C6-C20 алкилалканаль и тяжелые фракции;

г) пропускание потока, выделенного на стадии (в) из первого реактора гидрогенизации, в первую дистилляционную зону, где, по меньшей мере, некоторая часть тяжелых фракций отделяется от потока;

д) выделение потока из первой дистилляционной зоны, содержащего C6-C20 2-алкилалканол, один или более непрореагировавший ненасыщенный C6-C20 альдегид, C6-C20 алкилалкенол и C6-C20 алкилалканаль, где указанный поток имеет пониженное содержание тяжелых фракций по сравнению с входным потоком, в первую дистилляционную зону и подача указанного потока во второй реактор гидрогенизации, работающий в таких условиях, чтобы по меньшей мере один из непрореагировавшего ненасыщенного C6-C20 альдегида, C6-C20 алкилалкенола и C6-C20 алкилалканала превращался в C6-C20 2-алкилалканол; и

е) выделение потока из второго реактора гидрогенизации, содержащего повышенное количество C6-C20 2-алкилалканолов по сравнению с входящим потоком во второй реактор гидрогенизации.

2. Способ по п.1, где поток, выделяемый из второго реактора гидрогенизации на стадии (е), пропускают во вторую дистилляционную зону, где удаляют легкие фракции, где в указанной второй дистилляционной зоне тяжелые фракции не удаляют.

3. Способ по пп.1 и 2, где насыщенным C3-C10 альдегидом является н-бутиральдегид и продуктом является 2-этилгексанол.

4. Способ по пп.1 и 2, где насыщенным C3-C10 альдегидом является н-валеральдегид и продуктом

является 2-пропилгептанол.

5. Способ по любому из пп.1-4, где первый реактор гидрогенизации работает при температуре от около 100 до около 200°C и при давлении от атмосферного давления до около 15 МПа.

6. Способ по любому из пп.1-5, где никелевый катализатор применяют в первом реакторе гидрогенизации.

7. Способ по п.6, где первый реактор гидрогенизации работает при температуре около 150°C или ниже и давлении от около 10 до около 30 бар, где реакцию проводят в жидкой фазе, или при температуре от около 100 до около 150°C и давлении от атмосферного до около 5 бар, где реакцию проводят в газовой фазе.

8. Способ по п.5 или 6, где медный катализатор применяют в первом реакторе гидрогенизации.

9. Способ по п.8, где первый реактор гидрогенизации работает при температуре от около 100 до около 150°C и давлении от около 15 до около 30 бар, где реакцию проводят в жидкой фазе, или при температуре от около 135 до около 170°C и давлении от атмосферного до около 5 бар, где реакцию проводят в газовой фазе.

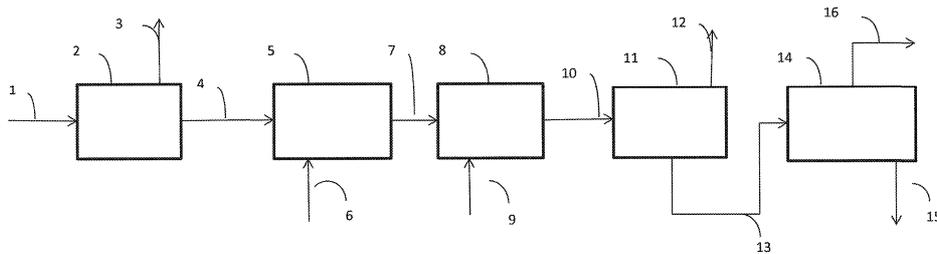
10. Способ по любому из пп.1-9, где второй реактор гидрогенизации работает в жидкой фазе.

11. Способ по п.10, где второй реактор гидрогенизации работает при температуре от около 80 до около 150°C и при давлении от около 10 до около 35 бар.

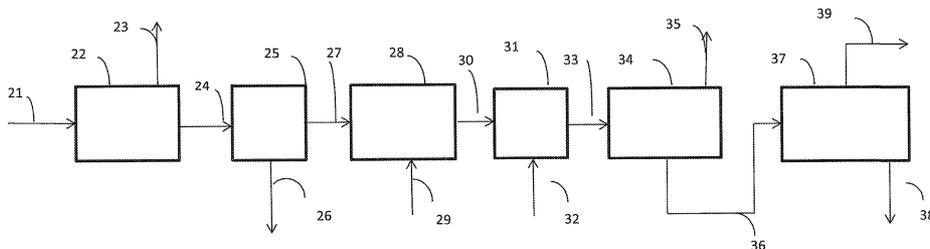
12. Способ по любому из пп.1-11, где температура на дне первой и второй дистилляционной зоны ниже около 175°C.

13. Способ по любому из пп.1-12, где давление в верхней части первой дистилляционной зоны составляет от около 0,05 до около 0,5 бар.

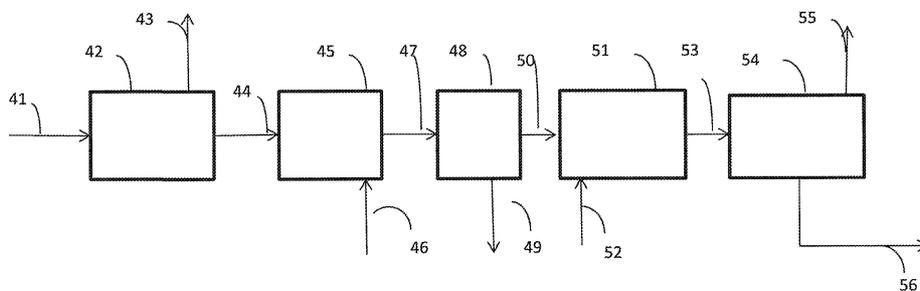
14. Способ по любому из пп.2-13, где давление в верхней части второй дистилляционной зоны составляет от около 0,1 до около 0,8 бар.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2