

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044340**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.17

(51) Int. Cl. **C07C 29/40** (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)

(21) Номер заявки
202391636

(22) Дата подачи заявки
2023.06.29

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

(31) **2022135301/04**

(32) **2022.12.29**

(33) **RU**

(43) **2023.08.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ФАРУС" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Фаттахов Линар Фаритович,
Асадуллин Тимур Ильдарович, Жогов
Вячеслав Сергеевич, Филина Мария
Петровна, Гарсия Серпас Карлос
Энрике, Пенцак Евгений Олегович,
Дьяконов Владимир Анатольевич,
Козлов Михаил Андреевич, Максимов
Владимир Владимирович (RU)**

(74) Представитель:
Малахова Е.С. (RU)

(56) **SU-A1-365350**

Федосов Алексей Евгеньевич. Разработка научных основ высокоэффективных технологий алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений: диссертация ... доктора технических наук: 05.17.04 / Федосов Алексей Евгеньевич, Место защиты: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева" - Москва, 2015. - 312 с.
**US-B2-7718834
EP-A1-577020**

(57) Изобретение относится к способу получения высших жирных спиртов, включающего в себя трехстадийный синтез в реакторе. На первой стадии происходит реакция между триэтилалюминием (ТЭА) и этиленом в присутствии промотирующей добавки общего вида - R_nAlCl_{3-n} , где R - алкильный радикал с четным количеством атомов углерода, а n равен от 0 до 1. При этом используют R_nAlCl_{3-n} в количестве от 3 до 35 мол.% по отношению к ТЭА в алифатическом или ароматическом углеводородном растворителе с температурным диапазоном кипения от 60 до 300°C с образованием алкилов алюминия. На второй стадии проводят окисление образовавшихся алкилов алюминия с получением алкоксидов алюминия. На третьей стадии осуществляют гидролиз алкоксидов алюминия с получением смеси высших жирных спиртов. Технический результат - разработка способа получения высших жирных спиртов с содержанием целевых фракций C_{12} и C_{14} не менее 16 и 14% соответственно, без применения катализаторов на основе переходных металлов на стадии роста.

B1**044340****044340****B1**

Описание изобретения

Изобретение относится к способу получения высших жирных спиртов (ВЖС), а именно к получению из этилена смеси высших жирных спиртов, с узким распределением целевых фракций в пользу спиртов C₁₂, C₁₄, которые используются для производства ПАВ для бытовых и промышленных нужд: пенных стабилизаторов, присадки для смазочных масел. Потребность в данных спиртах многократно превышает востребованность спиртов с иной длиной цепи.

Известно, что около половины высших жирных спиртов в промышленности получают из этилена тремя способами:

Известен "Alfol процесс", нашедший широкое промышленное применение и многократно описанный в технической литературе (Noweck K. Fatty alcohols // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, - 2012. - V. 31, № 11. - P. 124; 10.1002/14356007.al0_277.pub2) [1]. Этот способ основан на взаимодействии ТЭА с этиленом под давлением 120 атм и при температуре 120°C в результате чего образуются алкилы алюминия, которые затем подвергаются окислению при 5 атм и 50°C с образованием алкоксидов, которые потом гидролизуются при 90°C. "Alfol процесс" основан на технологии, запатентованной Карлом Циглером и Гансом-Георгом Геллертом (US 2699457, опубл. 1955.01.11) [2], заключающейся в полимеризации этилена в присутствии активатора с общей формулой Me(R)_n, в которой Me представляет собой один металл третьей группы (алюминий, галлий, индий и бериллий). Практическое значение получило использование Et₃Al (ТЭА).

Главным недостатком известного способа является то, что в процессе Alfol образуется смесь чётных высших жирных спиртов с широким распределением Пуассона, что снижает выход целевых фракций C₁₂, C₁₄ и даёт большое количество побочных продуктов.

Известно, что Ethyl Corp. запатентована улучшенная технология (US 3391175, опубл. 1968.07.02; US 3391219, опубл. 1968.07.02) [3], которая позволяет получать более узкое распределение спиртов по длине цепи с максимальным содержанием фракций C₁₂, C₁₄. В известном процессе был реализован принцип выделения фракции алкилов алюминия с малой длиной цепи и запуска их в рецикл с проведением реакции вытеснения короткоцепочечных заместителей при атоме алюминия на более длинные алкены с выделением алкенов с короткой цепью. Трансалкилирование происходит при температуре 180-200°C и давлении 3,5 МПа. Данный способ внедрен в промышленность под названием "Eral процесс".

Недостатком известного способа является сложность ведения технологического процесса, многостадийность, а также высокая температура процесса.

Ряд патентов был посвящен способам улучшить процесс на стадии роста цепи, используя дополнительные каталитические добавки.

Так, в более позднем патенте BP Corp North America Inc (патент US5233103, опубл. 1993.08.03) [4] усовершенствован способ путем применения кобальт-содержащего катализатора на этапе реакции вытеснения в количестве от 5 до 100 м.д. Далее получение ВЖС проводилось по следующей схеме: олефины, образующиеся в результате реакции вытеснения, удаляются из реакционной смеси, затем проводится окисление высших триалкилов алюминия с последующим гидролизом алкоксидов алюминия на завершающей стадии процесса с образованием высших линейных спиртов.

Кроме сложности технологического процесса, недостатком такого способа является загрязнение продукта соединениями кобальта, что является неблагоприятным фактором, ограничивающим возможности использования продукта.

Ещё один способ модернизации процесса с применением катализаторов на основе переходных металлов был предложен Ethyl Corp. (патент US 2962513 A, опубл. 1960.11.29) [5]. В предложенном способе в реакцию вытеснения с высшими α-олефинами вступает непосредственно триэтилалюминий с получением высших алкилов алюминия. В качестве катализаторов процесса используются соединения на основе солей и оксидов металлов VIII группы, а также марганца, титана и меди.

Кобальтовый катализатор стадии роста цепи также известен из EP 0577020, опубл. 2001.08.08 [6], в котором предложен способ получения высших жирных спиртов. Способ отличается тем, что катализируемая соединениями кобальта реакция вытеснения с участием высших α-олефинов и низших триалкилов алюминия проводится при давлении ниже атмосферного, так что вытесненные олефины удаляются из реакционной смеси одновременно с образованием высших триалкилов алюминия. На завершающем этапе последние подвергаются окислению и гидролизу с образованием ВЖС.

Известно, что переходные металлы в качестве каталитической добавки были использованы в способе предложенным Shell Internationale Research Maatschappij (патент GB 1004108 A) [7], где в качестве исходного сырья для получения первичных спиртов предложено использование нетерминальных олефинов. Первичные спирты получают путем окисления соединения алкилов алюминия, полученных, как указано выше. Образующиеся алкоксиды алюминия затем подвергают гидролизу. В примере продукт реакции из смеси нетерминальных октенов окисляют путем барботирования на воздухе и затем гидролизуют 10%-ной соляной кислотой с получением 1-октанола после разделения и очистки.

Недостатками известного способа является токсичность переходных металлов, полная очистка от которых продукта является сложным процессом.

Известен способ, запатентованный Shell Oil Company (US 8017811, опубл. 09.13.2011) [8], заключающийся в гидроформилировании олефинов в присутствии катализатора на основе кобальта, модифицированного органофосфином. Процесс проводят в реакторе с двумя реакционными зонами. Преимуществом данного метода является низкое давление, при котором происходит образование продукта, а также высокая доля линейных альфа-спиртов. В то же время получаемые спирты имеют нечетное количество атомов углерода в углеводородном радикале.

Недостатками данного метода также являются сложность и многостадийность технологии, а также сложность приготовления и токсичность катализатора на основе кобальтового соединения с органофосфиновым лигандом.

Использование алкилгалогенидов для получения алкилов алюминия описано в US 2931820, опубл. 1960.04.05 [9]. В известном способе алкилы алюминия получают реакцией алюминия с первичными алкилгалогенидами в присутствии инертного растворителя и последующей реакцией образовавшегося сесквиоксида алкила алюминия с щелочным металлом. В результате образуется алюминий и раствор алкила алюминия.

Известен способ получения линейных первичных моноспиртов из патента RU 2291848, опубл. 20.01.2007 [10]. Изобретение относится к способу получения спиртов, включающему синтез олефинов в условиях реакции Фишера-Тропша с последующим гидроформилированием и выделением смеси спиртов. От продуктов синтеза по Фишеру-Тропшу с кобальтовым катализатором дистилляцией отделяют фракцию углеводородов с содержанием линейных олефинов 10-45 мас.%, которую подвергают гидроформилированию с монооксидом углерода и водородом в присутствии катализатора на основе источника кобальта и замещенного или незамещенного монофосфабициклоалканового лиганда. Молярное отношение водорода и монооксида углерода составляет от 1,0 до 5,0. Далее следуют стадии гидрирования и дистилляции. Технический результат - получение композиции с содержанием линейных спиртов C₇-C₁₂ не менее 60 мас.% с высокой скоростью реакции при высокой селективности процесса.

Недостатками известного способа является то, что данный способ не позволяет селективно получать четные спирты. Кроме того, сложность аппаратного оформления; высокие энергетические затраты на поддержание технологических параметров процесса гидроформилирования и гидрирования - высокого давления и температуры; недостатки, связанные с использованием катализатора, - дезактивация, потери вследствие уноса с реакционной массой, необходимость выделения катализатора из реакционной смеси, отложения металлического катализатора на стенках реакционной аппаратуры.

Известен способ получения высших жирных спиртов из патента RU 2378244, опубл. 10.01.2010 [11]. Способ получения высших жирных спиртов (ВЖС), включает взаимодействие углеводородной фракции C₁₀-C₁₈ с пероксидом водорода в присутствии растворителя. При этом процесс проводят при 20-50°C, при мольном соотношении углеводородной фракции C₁₀-C₁₈ и пероксида водорода (1,0-13,0):1, на катализаторе - титансодержащем цеолите, загружаемом в количестве от 0,1 до 70 г/л реакционной массы, которую после стадии синтеза подвергают атмосферной ректификации для удаления растворителя, и вакуумной ректификации - для отделения возвращаемой на стадию синтеза непрореагировавшей углеводородной фракции C₁₀-C₁₈ в виде дистиллята и товарных высших жирных спиртов. Как правило, в качестве катализатора используют титансодержащий цеолит с топологией MFI, MEL или β-цеолита, с содержанием титана от 0,1 до 9,5%. Способ позволяет получить ВЖС с высоким выходом при сниженных энергетических затратах на их выделение.

Недостатком известного способа являются то, что в известном изобретении решается иная техническая задача, чем в предлагаемом изобретении. Известный способ не решает задачу формирования углеводородного радикала нужной длины с четным количеством атомов углерода.

Наиболее близким прототипом авторы предлагаемого изобретения считают приведенный в уровне техники источник информации [1].

Технической задачей изобретения является разработка способа получения высших жирных спиртов с содержанием целевых фракций C₁₂ и C₁₄ не менее 16 и 14% соответственно, без применения катализаторов на основе переходных металлов на стадии роста.

Указанный технический результат достигается тем, что способ получения высших жирных спиртов включает трёхстадийный синтез в реакторе, где:

на первой стадии происходит реакция между триэтилалюминием (ТЭА) и этиленом в присутствии промотирующей добавки с образованием алкилов алюминия;

на второй стадии проводят окисление образовавшихся алкилов алюминия с получением алкоксидов алюминия;

на третьей стадии осуществляют гидролиз алкоксидов алюминия с получением смеси высших жирных спиртов, при этом на первой стадии реакция между ТЭА и этиленом происходит в присутствии промотирующей добавки, общего вида - R_nAlCl_{3-n},

где R - алкильный радикал с четным количеством атомов углерода, выбранный из ряда: этил, гексил, октил, а n равен от 0 до 1. При этом используют R_nAlCl_{3-n} в количестве от 3 до 35 мол.% по отношению к ТЭА в алифатическом или ароматическом углеводородном растворителе с температурным диапа-

зоном кипения от 60 до 300°C. В предлагаемом способе, реакция между ТЭА и этиленом в присутствии промотирующей добавки происходит при температуре 90-125°C и давлении 80-140 атм в течение 4-7 ч.

При этом окисление алкилов алюминия проводят следующим образом: в реактор при давлении 1-5 атм подают в проточном режиме осушенный воздух, далее реактор нагревают до температуры 30-55°C, затем добавляют раствор катализатора на основе соединения титана (IV), например тетраизопропилата титана.

В предлагаемом способе алкоксиды алюминия извлекают из реактора и подвергают водному гидролизу.

Раскрытие сущности изобретения

Поставленная техническая задача изобретения решается путем использования при получении ВЖС из этилена и триэтилалюминия на стадии роста алюминийорганического соединения в качестве промотирующей добавки химического соединения общей формулы - R_nAlCl_{3-n} , обеспечивающего более узкое распределение спиртов по длине углеродной цепи, где R - алкильный радикал с четным количеством атомов углерода, а n равен от 0 до 1, в количестве от 3 до 35 мол.% по отношению к триэтилалюминию.

При этом промотирующая добавка указанной выше формулы, может быть выбрана из ряда соединений: $AlCl_3$; $EtAlCl_2$; $C_8H_{17}AlCl_2$; $C_6H_{13}AlCl_2$.

Получение ВЖС осуществляют следующим образом.

На первой стадии в реактор периодического действия в инертной атмосфере загружают раствор триэтилалюминия в алифатическом или ароматическом углеводородном растворителе, туда же добавляется соединение R_nAlCl_{3-n} в количестве от 3 до 35 мол.% по отношению к ТЭА. Затем подается этилен под давлением 80-140 атм, реакция проводится при температуре 90-125°C в течение 4-7 ч. При меньших температурах и давлениях выход целевых спиртов резко падал. При температуре выше 125°C значительно возрастала доля олефинов в качестве побочных продуктов.

Промотирующая добавка в виде соединения R_nAlCl_{3-n} , добавляемая в количестве от 3 до 35 мол.% на первой стадии синтеза алкилов алюминия вследствие реакции между этиленом и ТЭА подобрана экспериментальным путем.

При меньшем чем 3 мол.% введении промотирующей добавки не достигается заявленный технический эффект выхода целевой продукции.

Полученные алкилы алюминия превращают в высшие жирные спирты в процессе окисления и гидролиза. Окисление проводят в том же реакторе высокого давления, что и стадия роста цепи. Окисление проводят в два этапа. На первом этапе в реактор при давлении 1-5 атм подается в проточном режиме осушенный воздух. Реактор нагревается до температуры 30-55°C. На втором этапе добавляется раствор катализатора на основе соединения титана (IV), например, тетраизопропилат титана. Вторая стадия проводится при той же температуре и давлении.

Продукт второго окисления, представляющий собой алкоксиды алюминия, извлекается из реактора и помещается в перегонный куб для удаления растворителя. Целевые фракции затем подвергаются водному гидролизу. Порция подкисленного с помощью HCl или H_2SO_4 до pH от 7 до 1 водного раствора медленно добавляется к реакционной смеси. Для лучшего разделения смесь перемешивается с добавлением неполярного органического растворителя (например, нефраса) и нагревается до температуры 60°C. После разделения слоев органическая фаза отбирается, а водный (неорганический слой) промывается 2-3 раза вышеупомянутым неполярным углеводородным растворителем. При необходимости органические фазы объединяются для второй перегонки. Полученная органическая фракция содержит четные линейные α -спирты.

Существенным отличием предлагаемого изобретения от наиболее близкого аналога [1] является использование соединения R_nAlCl_{3-n} в качестве промотирующей добавки, обеспечивающей более узкое распределение спиртов по длине углеродной цепи, а также обеспечивающей рост выхода целевых фракций по отношению к другим фракциям.

Преимуществами предложенного способа по сравнению с прототипом [1] является:

высокая селективность по целевым фракциям C_{12} , C_{14} ;

более гибкий диапазон технологических условий, позволяющий получать целевые продукты C_{12} , C_{14} с высоким выходом.

Изобретение иллюстрирует фигура, на которой представлена схема способа получения ВЖС из этилена и ТЭА с использованием заявленной промотирующей добавки.

Осуществление предлагаемого способа получения ВЖС иллюстрируют приведенные ниже примеры конкретного выполнения.

Пример 1.

ВЖС получали на лабораторной установке в реакторе периодического действия. Раствор 10 мл 40% триэтилалюминия в растворителе марки Нефрас-П1 -63/75 в инертной атмосфере помещали в реактор, добавляли 1,0 мл $EtAlCl_2$. Затем обеспечивали подачу этилена при давлении 105 атм. и температуре 115°C в течение 5 ч. После этого в реактор обеспечивали подачу воздуха в течение 5 часов при давлении 3,5 атм и нагреве в диапазоне 30-55°C. Затем добавляли раствор тетраизопропилтитаната (100 мкл) и

продолжали окисление ещё 4 ч в аналогичных условиях. После окисления полученную смесь алкоксидов разделяли, удаляли растворитель и подвергали гидролизу для получения ВЖС. Распределение спиртов определялось хроматографическим методом.

Примеры 2 и 3.

Аналогичны примеру 1 и отличаются пониженной долей промотирующей добавки EtAlCl_2 . (таблица). В качестве органического растворителя использовался Нефрас-А-150/330. Показано, что промотирующий эффект добавки сохраняется при уменьшении её доли относительно ТЭА вплоть до 3 мол.% (Пример 3).

Примеры 4 и 5.

Аналогичны примеру 1 и отличаются измененным давлением (таблица). Показано, что промотирующая добавка EtAlCl_2 работает в широком диапазоне давлений от 80 до 140 атм. В качестве органического растворителя использовался ксилол. При уменьшении давления распределение спиртов смещалось в сторону низкомолекулярных (пример 5), а при увеличении пик распределения спиртов по длине углеродного радикала смещался, наоборот, в сторону более тяжелых спиртов (пример 4).

Примеры 6-8.

Аналогичны примеру 1 и отличаются измененной температурой (таблица). Показано, что промотирующая добавка EtAlCl_2 работает в широком диапазоне условий от 90 до 125°C. В качестве органического растворителя использовался гептан. При снижении температуры распределение спиртов смещалось в сторону низкомолекулярных (пример 7), а при увеличении пик распределения спиртов по длине углеродного радикала смещался, наоборот, в сторону более тяжелых спиртов (пример 6).

Примеры 9-11.

Аналогичны примеру 1 и отличаются использованием в качестве промотирующей добавки AlCl_3 и растворов $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AlCl}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{AlCl}_2$. В качестве органического растворителя использовался гексан. Показано, что при варьировании алкильного радикала и даже при его отсутствии достигается необходимый эффект промотирующей добавки.

В таблице показаны результаты использования промотирующей добавки с общей формулой $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$, в количестве от 3 до 35 мол.% по отношению к триэтилалюминию при заявленных технологических параметрах и условиях формулы предлагаемого способа.

№	Промотирующая добавка	Количество добавки, г	Давление, атм	Температура, °C	Выход C_{12} , мас.%	Выход C_{14} , мас.%
1.	EtAlCl_2	1,2	105	115	30	24
2.	EtAlCl_2	0,6	105	115	27	22
3.	EtAlCl_2	0,1	105	115	18	15
4.	EtAlCl_2	1,2	140	115	15	28
5.	EtAlCl_2	1,2	80	115	25	12
6.	EtAlCl_2	1,2	105	125	17	25
7.	EtAlCl_2	1,2	105	90	16	10
8.	EtAlCl_2	1,2	140	90	26	18
9.	AlCl_3	1,2	105	115	27	21
10.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AlCl}_2$	1,6	105	115	22	17
11.	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{AlCl}_2$	2,0	105	115	23	19
12.	прототип		105	115	16	14

Предлагаемый способ не описан ни в одном информационном источнике, что позволяет говорить о его "новизне". Анализ известных разработок в исследуемой области техники и сравнение их с разработанным изобретением показывает, что оно явным образом не следует из уровня техники, следовательно, соответствует условию патентоспособности - "изобретательский уровень" и может быть использовано в промышленности и других областях техники, следовательно, соответствует условию патентоспособности - "промышленно применимо", т.е. отвечает всем необходимым условиям патентоспособности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения высших жирных спиртов - это трёхстадийный синтез в реакторе, где:
на первой стадии происходит реакция между триэтилалюминием (ТЭА) и этиленом в присутствии промотирующей добавки с образованием алкилов алюминия;
на второй стадии проводят окисление образовавшихся алкилов алюминия с получением алкоксидов алюминия;

на третьей стадии осуществляют гидролиз алкоксидов алюминия с получением смеси высших жирных спиртов, отличающийся тем, что на первой стадии реакция между ТЭА и этиленом происходит в присутствии промотирующей добавки общего вида - R_nAlCl_{3-n} , где R - алкильный радикал с четным количеством атомов углерода, а n равен от 0 до 1, при этом используют R_nAlCl_{3-n} в количестве от 3 до 35 мол.% по отношению к триэтилалюминию в алифатическом или ароматическом углеводородном растворителе с температурным диапазоном кипения от 60 до 300°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакция между ТЭА и этиленом в присутствии промотирующей добавки происходит при температуре 90-125°C и давлении 80-140 атм в течение 4-7 ч.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют промотирующие добавки R_nAlCl_{3-n} , где R - алкильный радикал, выбранный из ряда: этил, гексил, октил.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что окисление алкилов алюминия проводят следующим образом, в реактор при давлении 1-5 атм подают в проточном режиме осушенный воздух, далее реактор нагревают до температуры 30-55°C, затем добавляют раствор катализатора на основе соединения титана (IV), например тетраизопропилата титана.

Технология получения ВЖС из этилена и ТЭА с использованием промотирующей добавки

