



(51) МПК  
*C07C 43/13* (2006.01)  
*C07C 43/11* (2006.01)  
*C07C 41/03* (2006.01)  
*C08G 65/08* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: **2006124733/04**, **10.12.2004**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**10.12.2004**

(30) Конвенционный приоритет:  
**11.12.2003 US 60/528,693**

(43) Дата публикации заявки: **20.01.2008**

(45) Опубликовано: **20.06.2009** Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 03/091190 A1**, **06.11.2003**. **DE 19840846 A1**, **09.03.2000**. **WO 02/50006 A2**, **27.06.2002**. **RU 2220945 C2**, **10.01.2004**. **SU 1062217 A**, **23.12.1983**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **11.07.2006**

(86) Заявка РСТ:  
**EP 2004/053391 (10.12.2004)**

(87) Публикация РСТ:  
**WO 2005/058784 (30.06.2005)**

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

(72) Автор(ы):

**ДИРКЗВАГЕР Хендрик (NL),  
 ФЕНУЙ Лоран Ален (GB),  
 ВИРСМА Рендерт Ян (NL)**

(73) Патентообладатель(и):

**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ  
 МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

**(54) ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ АЛКОКСИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения смеси алкоксилированных спиртов, которые широко используются как неионные поверхностно-активные компоненты в составе моющих средств и средств личной гигиены. Способ включает следующие стадии: (а) взаимодействие монооксида углерода с водородом в условиях реакции Фишера-Тропша в присутствии катализатора Фишера-Тропша; (b) отделение от продукта стадии (а), по меньшей мере, одной фракции углеводородов,

содержащей парафины, имеющие от 9 до 17 атомов углерода и олефины, имеющие от 9 до 17 атомов углерода, где углеводородная фракция дополнительно содержит, по меньшей мере, 2% спиртов; (с) контактирование одной или нескольких фракций, полученных на стадии (b), с алкиленоксидом и (d) извлечение смеси алкоксилированных спиртов из продукта реакции стадии (с). Изобретение позволяет более простым способом получать смеси алкоксилированных спиртов с использованием дешевого сырья. 9 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C07C 43/13* (2006.01)*C07C 43/11* (2006.01)*C07C 41/03* (2006.01)*C08G 65/08* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006124733/04, 10.12.2004**(24) Effective date for property rights:  
**10.12.2004**(30) Priority:  
**11.12.2003 US 60/528,693**(43) Application published: **20.01.2008**(45) Date of publication: **20.06.2009 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **11.07.2006**(86) PCT application:  
**EP 2004/053391 (10.12.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/058784 (30.06.2005)**

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

(72) Inventor(s):

**DIRKZVAGER Khendrik (NL),  
FENUJ Loran Alen (GB),  
VIRSMA Rendert Jan (NL)**

(73) Proprietor(s):

**ShELL INTERNEhShNL RISERCh  
MAATSKhAPPIJ B.V. (NL)**

**(54) PROCESS OF PRODUCING ALKOXYLATED ALCOHOLS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: proposed method involves the following stages: (a) reaction of carbon monoxide with hydrogen in Fischer-Tropsch reaction conditions in the presence of Fischer-Tropsch catalyst; (b) separation from products of stage (a), of at least one fraction of hydrocarbons, containing paraffins, with 9 to 17 carbon atoms and olefins, with 9 to 17 carbon

atoms, where the hydrocarbon fraction also contains at least 2% alcohols; (c) bringing one or several fractions, obtained at stage (b), into contact with alkylene oxide and (d), extraction of a mixture of alkoxyated alcohols from products of stage (c) reaction.

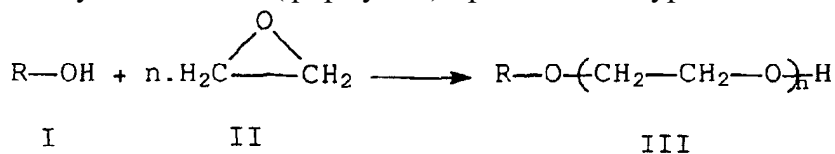
EFFECT: simpler method of producing a mixture of alkoxyated alcohols, using cheap raw materials.

10 cl, 1 tbl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения смеси алкоксилированных спиртов, более предпочтительно способу для получения смеси алкоксилированных спиртов путем прямого алкоксилирования спиртов, присутствующих в продукте реакции Фишера-Тропша.

5 Большое разнообразие продуктов, пригодных, например, в качестве неионных поверхностно-активных веществ, смачивателей и эмульгаторов, растворителей и химических промежуточных продуктов получают реакцией присоединения (реакцией алкоксилирования) алкиленоксидов (эпоксидов) с органическими соединениями, имеющими один или несколько активных атомов водорода. Например, особое  
10 внимание может быть обращено на этоксилаты спиртов, полученные взаимодействием этиленоксида с алифатическими спиртами от 6 до 30 атомов углерода. Такие этоксилаты и в меньшей степени пропоксилаты и соединения, содержащие смешанные оксиэтиленовые и оксипропиленовые группы, широко  
15 используются как неионные поверхностно-активные компоненты в составе моющих средств и средств личной гигиены.

Иллюстрация получения алканолэтоксилата (представленного формулой III ниже) путем добавления нескольких (n) молекул этиленоксида (формула II) к одной  
20 молекуле алканола (формула I) представлена уравнением:



25 Одним из обычных способов получения таких алкоксилированных спиртов является способ получения путем гидроформилирования олефина в оксоалкоголь с последующим алкоксилированием полученного спирта по реакции с подходящим алкиленоксидом, таким как этиленоксид или пропиленоксид.

30 Обычно гидроформируемый олефин получают олигомеризацией этилена, например, как было использовано в способах высших олефинов корпорации Shell.

Гидроформилирование обычно проводят в присутствии гомогенного катализатора, который основан на источнике переходных металлов, обычно  
35 металлов 8 группы (железо, рутений или осмий), 9 группы (кобальт, родий или иридий) или 10 группы (никель, палладий или платина) Периодической таблицы элементов. В своих каталитически активных формах эти металлы могут быть использованы с карбонильными лигандами, но они также могут быть использованы как комплексы с другими лигандами, обычно с фосфорсодержащими лигандами.  
40 Такие катализаторы обычно упоминаются как фосфин- или фосфит-модифицированные катализаторы гидроформилирования.

Первой стадией реакции гидроформилирования является образование оксоальдегида. За этим следует вторая реакция, включающая гидрирование  
45 оксоальдегида до соответствующего спирта. Вторая реакция может идти одновременно с фактической реакцией гидроформилирования в зависимости от типа используемого катализатора. Некоторые катализаторы гидроформилирования достаточно активны, чтобы гидрировать формирующиеся там оксоальдегиды в желаемые оксоалкоголи. Иногда, однако, используется стадия конечного  
50 гидрирования для того, чтобы улучшить качество конечных оксоалкоголей, сведя к минимуму содержание альдегидов.

Проалкилированные оксоалкоголи могут быть использованы как неионные поверхностно-активные вещества в разнообразных продуктах, таких как, например,

в составе моющих средств, смазочных материалов и средств личной гигиены. Особенно полезны для этих целей этоксилированные и/или пропоксилированные спирты, которые содержат от 9 до 17 атомов углерода в углеродном скелете, исключая атомы углерода в этокси/пропокси группах.

5 Как видно из вышеприведенного обсуждения, современные промышленные процессы производства этоксилированных спиртов включают многоступенчатые процессы, включая, например, следующие стадии (1)-(3): (1) олигомеризацию этилена для получения олефина, (2) гидроформилирование олефина для получения  
10 спирта, (3) алкоксилирование спирта для получения алкоксилированного спирта. Более того, используемые в настоящее время процессы производства алкоксилированных спиртов основаны на исходном сырье, которое имеет тенденцию к относительному удорожанию.

15 С точки зрения высокой потребности индустрии поверхностно-активных веществ в неионных поверхностно-активных алкоксилированных спиртах было бы желательно обеспечить менее сложный процесс получения алкоксилированных спиртов. В то же время было бы желательно сделать пригодным исходное сырье, которое было бы дешевле, чем этилен. В частности, было бы желательно  
20 использовать исходное сырье, полученное синтезом углеводородов по методу Фишера-Тропша, который включает реакцию монооксида углерода с водородом (синтез-газ) для получения углеводородов. Синтез-газ, используемый в синтезе углеводородов по Фишеру-Тропшу, получают из дешевого широкодоступного природного газа и угля.

25 В дополнение к углеводородам, таким как парафины и олефины, исходное сырье, полученное синтезом углеводородов по методу Фишера-Тропша, обычно также содержит некоторое количество окисленных компонентов, таких как спирты и альдегиды. Количество спиртов, присутствующих в потоке Фишера-Тропша,  
30 изменяется в зависимости от типа используемого катализатора, хотя оно может быть относительно низким по сравнению с количеством углеводородов (например, парафинов). Изобретатели настоящего изобретения с удивлением обнаружили, что, несмотря на относительно низкие уровни спиртов, присутствующих в исходном сырье, полученном синтезом по методу Фишера-Тропша, эти спирты могут быть  
35 непосредственно этоксилированы. Это приводит к способу получения этоксилированных спиртов, который включает меньше стадий, чем современные промышленные процессы. Кроме того, способы настоящего изобретения способны использовать исходное сырье, полученное по методу Фишера-Тропша, которое  
40 имеет тенденцию быть дешевле по сравнению с этиленом как исходным сырьем и содержит очень низкий уровень серных и/или азотных загрязняющих веществ.

Соответственно настоящее изобретение обеспечивает способ получения смеси алкоксилированных спиртов, включающей один или несколько алкоксилированных спиртов, который включает стадии:

- 45 (а) взаимодействие монооксида углерода с водородом в условиях реакции Фишера-Тропша в присутствии катализатора Фишера-Тропша;
- (б) отделение от продукта стадии (а), по меньшей мере, одной фракции углеводородов, содержащей смесь парафинов, имеющих от 9 до 17 атомов углерода,  
50 и олефинов, имеющих от 9 до 17 атомов углерода, углеводородной фракции, дополнительно содержащей, по меньшей мере, часть спиртов;
- (с) контактирование одной или нескольких фракций, полученных на стадии (б), с алкиленоксидом и

(d) извлечение смеси алкоксилированных спиртов из продукта реакции стадии (с).

На стадии (а) настоящего способа углеводороды получают взаимодействием монооксида углерода с водородом в подходящих условиях. В общем, получение углеводородов из смеси монооксида углерода и водорода при повышенных  
5 температуре и давлении в присутствии катализатора известно как синтез углеводородов по Фишеру-Тропшу. Катализаторы, используемые в этом синтезе углеводородов, обычно относятся к катализаторам Фишера-Тропша и обычно включают один или несколько металлов групп 8,9 и 10 Периодической системы  
10 элементов, вместе, но необязательно, с одним или несколькими промоторами и материалом подложки. В частности, железо, никель, кобальт и рутений являются хорошо известными каталитически активными металлами для таких катализаторов и могут быть использованы в настоящем процессе.

Катализатор предпочтительно также содержит пористый материал-носитель, в частности, огнеупорный окисный носитель. Примеры подходящих огнеупорных окисных носителей включают окись алюминия, двуокись кремния (кварц), двуокись титана, двуокись циркония или их смеси, такие как алюмосиликатная или физические смеси, такие как смесь двуокисей кремния и титана. Особенно подходящими  
15 носителями являются те, которые содержат двуокись титана, двуокись циркония или их смеси.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения катализатором является катализатор Фишера-Тропша на основе кобальта.

В случае катализатора Фишера-Тропша на основе кобальта предпочтителен  
25 носитель из двуокиси титана, в частности двуокиси титана, которая была получена при отсутствии серосодержащих соединений. Этот носитель может, кроме того, содержать до 50% масс. другой огнеупорной окиси, обычно двуокиси кремния или окиси алюминия. Более предпочтительно дополнительная огнеупорная окись, если  
30 таковая присутствует, составляет до 20% масс. по весу, еще более предпочтительно до 10% масс. носителя.

Обычно катализатор Фишера-Тропша на основе кобальта содержит 1-100 частей по весу кобальта (посчитанного как элемент), предпочтительно 3-60 частей по весу и более предпочтительно 5-40 частей по весу на 100 частей по весу носителя. Это  
35 количество кобальта относится к общему количеству кобальта в форме элемента и оно может быть определено известным методом элементного анализа.

В дополнение к кобальту катализатор может содержать один или несколько промоторов, известных специалистам в данной области. Подходящие промоторы  
40 включают марганец, цирконий, титан, рутений, платину, ванадий, палладий и/или рутений. Количество промотора, если таковой присутствует, обычно находится между 0,1 и 150 частями по весу (посчитанного как элемент), например между 0,25 и 50, более обычно между 0,5 и 20 и еще более обычно между 0,5 и 10 частями по весу на 100 частей по весу носителя.

Обычно катализатор Фишера-Тропша на основе кобальта не содержит щелочные или щелочно-земельные металлы, кроме возможных примесей, привнесенных с  
45 исходными материалами в процессе подготовки катализатора настоящего изобретения. Обычно атомное отношение щелочных или щелочно-земельных металлов к кобальту менее чем 0,01, предпочтительно менее чем 0,005.  
50

В другом варианте осуществления настоящего изобретения катализатором Фишера-Тропша является катализатор Фишера-Тропша на основе железа. Катализатор Фишера-Тропша на основе железа предпочтителен для использования

здесь с точки зрения максимального увеличения уровня спиртов в продукте реакции Фишера-Тропша. В частности, подходящие катализаторы Фишера-Тропша на основе железа включают те, которые раскрыты в патентной заявке США 2003/0018086. Альтернативные катализаторы Фишера-Тропша на основе железа включают те, которые используются в так называемом синтол-процессе. Детали по катализаторам, используемым в процессе синтол, могут быть найдены в Frohning с соавт. в Falbe; Chemical Feedstocks from Coal; Chapter 8; Fischer-Tropsch Process, pages 309-432, John Willey&Sons, 1982. В частности, страница 396 раскрывает детали изготовления синтол-катализатора.

В случае катализатора Фишера-Тропша на основе кобальта условия процесса Фишера-Тропша, используемые на стадии (а) настоящего способа, включают температуру в интервале от 125 до 350°C, предпочтительно от 160 до 275°C, более предпочтительно от 175 до 250°C, еще более предпочтительно от 190 до 240°C, и особенно от 190 до 235°C и давление от 5 до 150 абс. бар. Стадия (а) настоящего процесса может осуществляться при обычно прилагаемых давлениях, то есть до 80 абс. бар, обычно до 65 абс. бар, но также могут использоваться более высокие давления.

В случае катализатора Фишера-Тропша на основе кобальта один из предпочтительных вариантов осуществления включает давление на стадии (а), по меньшей мере, до 30 бар, предпочтительно, по меньшей мере, до 50 бар. Наиболее предпочтителен диапазон давлений от 50 до 150 бар, еще более предпочтительно от 55 до 140 бар. Рабочая температура при этих давлениях может быть той, которая обычно используется, но предпочтительная рабочая температура при этих давлениях находится в диапазоне от 150 до 250°C, более предпочтительно от 160 до 230°C.

В случае катализатора Фишера-Тропша на основе железа, в частности тех катализаторов, которые раскрыты в патентной заявке США 2003/0018086, условиями процесса Фишера-Тропша, используемыми на стадии (а) настоящего процесса являются те, как раскрыто в патентной заявке США 2003/0018086.

В случае катализатора Фишера-Тропша на основе железа условиями процесса Фишера-Тропша, используемыми на стадии (а) настоящего процесса, являются те, которые используются в так называемом синтол-процессе, как раскрыто Frohning с соавт. в Falbe; Chemical Feedstocks from Coal; Chapter 8; Fischer-Tropsch Process, pages 309-432, John Willey&Sons, 1982 и A.P.Steynberg, R.L.Espinoza, B.Jager, A.C.Vosloo, "High Temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice", Applied Catalysis A: General 186(1999), pages 41-54.

В предпочтительном варианте осуществления стадия (а) включает реакцию монооксида углерода с водородом при температуре в диапазоне от 125 до 350°C и давлении в диапазоне от 5 до 150 бар в присутствии катализатора, содержащего кобальт на носителе, содержащем двуокись титана.

В особенно предпочтительных здесь вариантах осуществления катализатор и условия проведения процесса на стадии (а) выбираются так, чтобы продукт, получаемый на стадии (а), содержал в пределах от 2 до 20% масс. фракции углеводородов от C11 до C14, в которой углеводородная фракция содержала, по меньшей мере, 2%, предпочтительно, по меньшей мере, 10%, более предпочтительно, по меньшей мере, 30% масс. от C9 до C12 моноспиртов. Это могло бы быть достигнуто, например, при использовании катализатора Фишера-Тропша на основе кобальта, основанном на кобальте и диоксиде титана

при рабочей температуре от 175 до 275°C и рабочем давлении от 30 до 65 абс. бар или при использовании катализатора Фишера-Тропша на основе железа, такого как те, которые раскрыты в патентной заявке США 2003/0018086.

5 Водород и монооксид углерода (синтез-газ) обычно подаются в реактор в молярном соотношении в диапазоне от 0,5 до 4, предпочтительно от 0,5 до 3, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 и особенно от 1,0 до 1,5. Эти молярные соотношения редпочтительны в случае реактора со стационарным слоем катализатора.

10 Реакция Фишера-Тропша на стадии (а) может проводиться с использованием разнообразных типов реакторов и режимов реакции, например, в режиме стационарного слоя катализатора, в режиме суспензированной фазы или в режиме кипящего слоя. Следует принять во внимание, что размер частиц катализатора может варьироваться в зависимости от режима реакции, для которого они  
15 предназначены. Выбор наиболее подходящего размера частиц катализатора для реакционного режима заданного типа находится в рамках обычных знаний квалифицированного специалиста.

Более того понятно, что квалифицированный специалист способен выбрать наиболее подходящие условия для конкретной конфигурации реактора и  
20 реакционного режима. Например, предпочтительная почасовая скорость газа может зависеть от типа используемого реакционного режима. Таким образом, если желательно проводить процесс синтеза углеводородов в режиме со стационарным слоем, предпочтительно, чтобы почасовая скорость газа выбиралась в диапазоне от 500 до 2500 Nl/л/час. Если желательно проводить процесс синтеза углеводородов  
25 в режиме суспензированной фазы, предпочтительно, чтобы почасовая скорость газа выбиралась в диапазоне от 1500 до 7500 Nl/л/час.

После того как монооксид углерода и водород прореагировали с образованием углеводородного продукта на стадии (а), от этого углеводородного продукта  
30 отделяются на последующей стадии (б) одна или несколько углеводородных фракций, содержащих, по меньшей мере, 2% по весу, предпочтительно, по меньшей мере, 10% по весу спиртов. Предпочтительно разделение на стадии (б) включает дистилляцию (перегонку). Могут быть использованы подходящие дистилляционные методики. Например, стадия разделения на стадии (б) могла бы включать  
35 фракционную перегонку, однако стадия разделения могла бы также содержать комбинацию перегонки с другим разделением, таким как конденсация и/или экстракция.

Термин “углеводородная фракция”, как использовано здесь, означает часть  
40 реакционного продукта Фишера-Тропша, которая кипит в пределах определенного температурного интервала. Вышеупомянутая часть включает смесь соединений, синтезированных по реакции Фишера-Тропша, таких как парафины, олефины и спирты. Каждое из соединений в отдельной углеводородной фракции имеет температуру кипения в пределах интервала температур кипения для этой  
45 углеводородной фракции.

Выбираемая отдельная углеводородная фракция будет зависеть от желаемого конечного использования алкоксилированных спиртов. Особенно пригодными для  
50 использования здесь являются углеводородные фракции, которые содержат парафины и олефины, имеющие от 9 до 17 атомов углерода.

Парафины и олефины, имеющие одинаковое число атомов углерода n, склонны иметь температуры кипения, отличающиеся друг от друга в пределах 5°C или меньше. Таким образом, углеводородные фракции могут также быть описаны в

терминах числа углеводородных атомов, присутствующих в содержащихся здесь парафинах и олефинах. Так углеводородная фракция C9 будет в основном содержать парафины, имеющие 9 атомов углерода, и олефины, имеющие 9 атомов углерода. Подходящие углеводородные фракции здесь могут быть обозначены как C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17 углеводородные фракции. Поскольку спирты, имеющие n атомов углерода, склонны иметь более высокие температуры кипения, чем парафины и олефины, имеющие n атомов углерода, то Cn углеводородная фракция будет склонна содержать C(n-2) спирты.

Другие подходящие углеводородные фракции могут содержать смесь парафинов и олефинов, имеющих более широкий интервал чисел углеродных атомов (и, таким образом, более широкий интервал температур кипения). Например, другие такие углеводородные фракции, пригодные для использования здесь, включают C8-C10, C11-C12, C13-C14 и C15-C16 углеводородные фракции. Приводя пример, скажем, что C11-C12 углеводородная фракция будет склонна содержать смесь парафинов и олефинов, имеющих 11-12 атомов углерода, и кроме того спирты, имеющие 9-10 атомов углерода. Однако C11-C12 углеводородная фракция может дополнительно содержать парафины, олефины и спирты с более высоким или более низким числом атомов углерода в зависимости от интервала температур кипения данной фракции.

Для использования в качестве поверхностно-активных веществ предпочтительными углеводородными фракциями являются C11-C14 углеводородные фракции.

Эти углеводородные фракции могут быть использованы индивидуально в качестве сырья на стадии алкоксилирования (с), однако, одна или несколько из этих фракций могут также объединяться в поток сырья на стадии алкоксилирования (с). Процесс настоящего изобретения, в частности, пригоден при использовании потока углеводородов C11-C12 и потока углеводородов C13-C14 в качестве сырья на стадии (с).

В предпочтительных вариантах осуществления углеводородная фракция, получаемая после фракционной перегонки на стадии (b), содержит, по меньшей мере, 2%, предпочтительно, по меньшей мере, 10%, более предпочтительно, по меньшей мере, 30% по весу спиртов.

Стадия алкоксилирования осуществляется реакцией, по меньшей мере, одной углеводородной фракции, полученной на стадии (b), с алкиленоксидом в присутствии катализатора алкоксилирования. Спирты, присутствующие в углеводородной фракции, полученной на стадии (b), взаимодействуют с алкиленоксидом, давая смесь алкоксилированных спиртов, содержащую один или несколько алкоксилированных спиртов.

Алкиленоксидным реагентом может быть любой алкиленоксид, пригодный для производства алкоксилированных спиртов, и предпочтительно выбирается из этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида и их смеси, более предпочтительно из этиленоксида, пропиленоксида и их смеси и особенно из этиленоксида.

Для использования здесь пригоден любой катализатор алкоксилирования. Могут быть использованы как кислые, так и основные катализаторы алкоксилирования. Обычные катализаторы алкоксилирования включают основные соли и гидроксиды щелочных металлов группы I Периодической таблицы, например натрия, калия, рубидия и цезия, и основные соли и гидроксиды определенных щелочно-земельных металлов группы II Периодической таблицы, например кальция, стронция, бария и в некоторых случаях магния. Обычные кислые катализаторы алкоксилирования



включают в общих чертах кислоты Льюиса и катализаторы Фриделя-Крафтса. Специфическими примерами этих кислых катализаторов являются фториды, хлориды и бромиды бора, сурьмы, вольфрама, железа, никеля, цинка, олова, алюминия, титана и молибдена.

5 Другим классом катализаторов алкоксилирования, пригодных для использования здесь, являются катализаторы на основе редкоземельных металлах. EP-A-345861, US-A-5057627 и WO02/047817 описывают процессы алкоксилирования, катализируемые фосфатами редкоземельных элементов. Эти катализаторы обычно получают путем  
10 добавления водного раствора редкоземельного соединения, такого как хлорида лантана, к водному раствору ортофосфата или раствору  $H_3PO_4$ .

Дополнительный класс катализаторов алкоксилирования, пригодных для использования здесь, включает катализаторы из двойных цианидов металлов. Подходящие катализаторы из двойных цианидов металлов получают по реакции  
15 водных растворов солей металлов и цианидов металлов до образования преципитата соединения двойного цианида металла. Подходящие катализаторы из двойных цианидов металлов включают те, которые раскрыты в EP-A-1276562.

Особенно предпочтительными катализаторами алкоксилирования для  
20 использования здесь являются гидроксиды щелочных металлов группы I Периодической таблицы, например гидроксид калия и гидроксид натрия.

Предпочтительными смесями алкоксилированных спиртов, которые получают в настоящем процессе, являются те, которые содержат один или несколько  
25 алкоксилированных спиртов, имеющих формулу (IV):



в которой  $R^1$  есть линейная или разветвленная алкильная группа, имеющая от 1  
30 до 30 атомов углерода, EO, PO и BO представляют собой этиленокси, пропиленокси и бутиленокси части, а p, q и r есть целые числа от 0 до 70. Алкоксилированные спирты, которые особенно полезны для целей использования в качестве поверхностно-активных веществ, являются соединениями формулы (IV), в которой  
35  $R^1$  есть алкильная группа, имеющая от 6 до 22 атомов углерода, предпочтительно от 9 до 15 атомов углерода, p находится в интервале от x до y, q равно 0 и r равно 0.

В формуле (IV) EO, PO и BO группы могут быть распределены по алкоксидной цепи случайным образом или присутствовать как блок-сополимеры.

В случае основных катализаторов алкоксилирования, таких как КОН,  
40 предпочтительно нейтрализовать КОН после стадии алкоксилирования (c) и перед стадией (d). Это может быть сделано добавлением соответствующей кислоты, например уксусной.

Стадия (d) настоящего изобретения включает извлечение смеси  
45 алкоксилированных спиртов из реакционного продукта алкоксилирования на стадии (c). Это может быть достигнуто методами, хорошо известными в данной области. В частности, непрореагировавшие парафины и олефины могут быть выпарены посредством любого метода дистилляции, известного в данной области.

Далее изобретение будет проиллюстрировано примерами, не ограничивая рамок  
50 изобретения этим отдельным вариантом осуществления.

Пример 1: Этоксидирование дистилляционной фракции C13/14 потока продукта реакции Фишера-Тропша

Приблизительно 1405 г C13/C14 дистилляционной фракции, выделенной из потока

продукта синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу с использованием Co/Ti катализатора и имеющей состав, приведенный в таблице 1, загружали в сухой, продуваемый азотом реактор из нержавеющей стали. Номинальный молекулярный вес в 172 г/моль был рассчитан для спиртов в C13/C14 дистиляционной фракции, и среднее EO число в конечном этоксилате выбирали равным 6,5. 50% водный раствор КОН был добавлен для катализирования реакции до уровня 0,1% на общий продукт. Реакционная смесь перемешивалась при 500 об/мин и температура регулировалась на уровне 130°C. Давление в реакторе регулировалось азотом на уровне 2 бара, и 40 г этиленоксида добавлялось в реактор за примерно 2,5 часа. Давление в реакторе тщательно контролировалось. В течение добавления этиленоксида давление повысилось до 2,6 бара и медленно снизилось до 0,72 бара, указывая на то, что этиленоксид прореагировал с реакционной смесью.

Таблица 1  
Состав C13/C14 дистиляционной фракции из потока продукта синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу

Компонент	% в/в
Спирты	
C10	0,14
C11	3,17
C12	1,35
C13	<0,01
Алканы	
n-C10	<0,01
n-C11	<0,01
n-C12	0,7
n-C13	42,9
n-C14	29,3
n-C15	<0,01
Олефины	
α-C13	7,13
β-C13	3,23
α-C14	7,25
β-C14	1,50
Другие C13+C14	1,21
Итого	97,9*

\* другими компонентами в низких концентрациях являлись изомеры разветвленных парафинов и разветвленных олефинов.

После полного реагирования в течение двух часов при постоянном давлении реакционная смесь была охлаждена до 80°C. Потом 1,7 г 99,8% уксусной кислоты добавили при перемешивании при 500 об/мин для нейтрализации реакционной смеси. Общий вес извлеченного продукта был равен 1533.1 г.

После нейтрализации поток этоксилированного продукта был подвергнут перегонке для удаления непрореагировавших компонентов, то есть парафинов и олефинов. Перегонку проводили при 10 мм рт.ст., используя 15-тарелочную дистиляционную колонку Фишера, позволяя температуре ребойлера подниматься максимум до 250°C.

Конечный продукт (приблизительно 150 г) был подвергнут <sup>13</sup>C ЯМР анализу для определения состава продукта и структуры этоксилата. Результаты показали присутствие главным образом этоксилированных спиртов с от 9 до 10 этиленоксидными группами. Другие компоненты, присутствующие в небольших количествах, были непрореагировавшие спирты и полиэтиленгликоли. Образование последних вызвано реакцией с водой из раствора КОН.

## Формула изобретения

1. Способ получения смеси алкоксилированных спиртов, включающий стадии:

(а) взаимодействие монооксида углерода с водородом в условиях реакции

5 Фишера-Тропша в присутствии катализатора Фишера-Тропша;

(b) отделение от продукта стадии (а), по меньшей мере, одной фракции углеводородов, содержащей парафины, имеющие от 9 до 17 атомов углерода и олефины, имеющие от 9 до 17 атомов углерода, где углеводородная фракция

10 дополнительно содержит, по меньшей мере, 2% спиртов;

(с) контактирование одной или нескольких фракций, полученных на стадии (b), с алкиленоксидом и

(d) извлечение смеси алкоксилированных спиртов из продукта реакции стадии (с).

2. Способ по п.1, в котором катализатор Фишера-Тропша содержит кобальт или

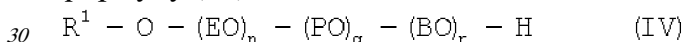
3. Способ по п.2, в котором катализатор Фишера-Тропша является кобальтовым катализатором на инертном носителе, в котором инертный носитель выбирается из двуокиси титана, двуокиси циркония и двуокиси кремния или их смеси.

4. Способ по п.3, в котором катализатор Фишера-Тропша является кобальтовым катализатором на носителе из двуокиси титана.

5. Способ по п.2, в котором катализатор Фишера-Тропша является катализатором на основе железа.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором стадия (а) включает взаимодействие монооксида углерода с водородом при температуре в интервале от 125 до 350°C и давлении в интервале от 5 до 150 абс. бар.

7. Способ по любому из пп.1-5, в котором алкоксилированные спирты имеют формулу (IV):



в которой  $R^1$  представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, имеющую от 1 до 30 атомов углерода, EO, PO и BO представляют собой части этиленокси, пропиленокси и бутиленокси, и p, q и r являются целыми числами от 0

8. Способ по п.7, в котором r равно 1 или 2, q равно 0, и r равно 0.

9. Способ по любому из пп.1-5, в котором углеводородная фракция, которой снабжается стадия (с), представляет собой C13/C14 углеводородную фракцию.

10. Способ по любому из пп.1-5, в котором углеводородная фракция, которой

40 снабжается стадия (с), представляет собой C11/C12 углеводородную фракцию.

45

50