



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01804852.8

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1223568C

[22] 申请日 2001.2.13 [21] 申请号 01804852.8

[30] 优先权

[32] 2000.2.14 [33] DE [31] 10006489.2

[86] 国际申请 PCT/EP2001/001582 2001.2.13

[87] 国际公布 WO2001/058844 德 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.12

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 K-H·瓦尔楚赫 R·穆勒

R·克罗科斯基斯克 B·盖斯勒

审查员 彭晓琦

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

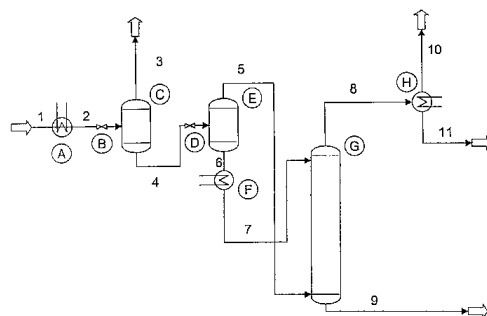
代理人 隗永良 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 处理加氢甲酰化的液体排出物的方法

[57] 摘要

本发明涉及处理连续加氢甲酰化的液体排出物的方法，该液体排出物基本上包括醛、高沸点副产物、均匀溶解的加氢甲酰化催化剂、未反应的烯烃、低沸点副产物和溶解的合成气。本发明包括：a) 在第一降压阶段中将加氢甲酰化液体排出物降至低于反应器压力 2 至 20 巴的压力，导致分离成液相和气相，和 b) 将在第一降压阶段中得到的液相在第二降压阶段中降至低于第一降压阶段的压力，导致分离成基本上包含加氢甲酰化的高沸点副产物、均匀溶解的加氢甲酰化催化剂和少量加氢甲酰化产品以及未反应烯烃的液相和基本上包含大部分加氢甲酰化产品、未反应烯烃和低沸点副产物的气相。



1. 一种处理 C_2-C_{20} 烯烃或其混合物连续加氢甲酰化制备相对应的醛的工艺中的液体排出物的方法，该排出物包括所述相对应的醛、具有较高沸点的加氢甲酰化产物的缩聚物、均匀溶解的加氢甲酰化铑催化剂、未反应烯烃、对应于烯烃的烷烃和溶解的合成气，其中，

a) 在第一降压阶段将加氢甲酰化液体排出物降至低于反应器压力 2×10^5 至 20×10^5 帕斯卡的压力，导致分离成包含加氢甲酰化产物、具有较高沸点的加氢甲酰化产物的缩聚物、催化剂和溶剂的液相和包含过量的合成气、未反应的烯烃和对应于烯烃的烷烃的气相，和

b) 将在第一降压阶段得到的液相在第二降压阶段中降至低于第一降压阶段的压力，导致分离成包含具有较高沸点的加氢甲酰化产物的缩聚物、均匀溶解的加氢甲酰化铑催化剂和少量加氢甲酰化产物以及未反应烯烃的液相和包含大部分加氢甲酰化产物、未反应烯烃和对应于烯烃的烷烃的气相。

2. 权利要求 1 的方法，其中在第一降压阶段前将加氢甲酰化的排出物加热至高于加氢甲酰化的反应温度 5 至 50°C 的温度。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中加氢甲酰化排出物在第一降压阶段中被降到 2×10^5 至 40×10^5 帕斯卡的压力。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在第一降压阶段中得到的液相在第二降压阶段中被降到 0 至 10×10^5 帕斯卡的压力。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在第二降压阶段中得到的液相被引入塔的上部，而在第二降压阶段中得到的气相被引入该塔的底部，使气相和液相进行逆流处理。

6. 权利要求 5 的方法，其中在该塔的塔顶得到的气相通过冷凝被分离成包含未反应合成气和未反应烯烃以及对应于此烯烃的烷烃的气相和包含加氢甲酰化产品和少量未反应烯烃和对应于此烯烃的烷烃的液相。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中将在第一降压阶段中得到的气相循环至反应器。

8. 权利要求 6 的方法，其中将在塔的底部得到的液相全部或部分循环至反应器。

9. 权利要求 6 的方法，其中将冷凝后得到的气相全部或部分循环至反应器。

10. 权利要求 1 或 2 的方法，其中使用的烯烃为丙烯。

处理加氢甲酰化的液体排出物的方法

本发明涉及综合处理连续加氢甲酰化反应中的液体加氢甲酰化产物排出物的方法，该排出物包括作为加氢甲酰化产品的至少一种醛、未反应的烯烃、溶解的合成气、均匀溶解的加氢甲酰化催化剂和加氢甲酰化反应的副产物。

烯烃加氢甲酰化成为相对应的醛在经济上非常重要，因为以此方法制备的醛本身又是许多工业品如溶剂或增塑剂醇的原材料。所以，在世界范围内对加氢甲酰化的方法有许多研究，例如改进此方法的能量平衡、增加选择性和使均相铑催化剂承受少一些的应力等方面。

一般使用 EP-A-114 611、US-4148830 或 EP-A-016 286 中液体排出物的方法进行 C₂-C₂₀-烯烃的加氢甲酰化，其中将加氢甲酰化反应的基本上为液体的排出物降压进入膨胀容器。压力下降的结果是排出物被分离成为含催化剂、溶剂、高沸点副产物和少量醛以及未反应烯烃的液相和含过量合成气以及形成的大部分醛和大部分未反应烯烃的气相。将液相作为循环流返回反应器，将气相移走。气相被分离成合成气加未反应烯烃和醛，醛通过蒸馏与未反应烯烃分离。合成气和未反应烯烃被循环至反应器中。

WO 97/07086 描述了一种改进的方法，其中将膨胀容器中的液相加入至塔的上部而将气相引入塔的较下面部位，以便使液相与气相进行逆流处理。这改进了产品与高沸点组分的分离。在尽可能低的压力下进行此分离是有利的，这得以使产品与高沸点组分的分离在不损害催化剂的温度下进行。

该方法的不利之处是为了将过量合成气、未反应烯烃和低沸副产物压缩至反应压力并循环至反应器中，必须使用消耗高能量的大压缩机。

本发明的目的是提供一种更经济的加氢甲酰化烯烃的方法，其中可以避免在进一步综合处理加氢甲酰化反应器的加氢甲酰化液体排出物的过程中的上述不足。

我们发现通过包括两段闪蒸加氢甲酰化排出物的方法达到上述目的。

因此,本发明提供一种综合处理连续加氢甲酰化的液体排出物的方法,排出物包括醛、高沸点副产物、均匀溶解的加氢甲酰化催化剂、未反应烯烃、低沸点副产物和溶解的合成气,其中,

a) 在第一降压阶段将加氢甲酰化液体排出物降至低于反应器压力 2 至 20 巴的压力,导致分离成液相和气相,和

b) 将在第一降压阶段得到的液相在第二降压阶段中降至低于第一降压阶段的压力,导致分离成基本上包含加氢甲酰化的高沸点副产物、均匀溶解的加氢甲酰化催化剂和少量加氢甲酰化产品以及未反应烯烃的液相和基本上包含大部分加氢甲酰化产品、未反应烯烃和低沸点副产物的气相。

本发明的方法适于处理使用铑催化的加氢甲酰化烯烃的液体排出物。使用的烯烃一般为含 2 至 20 个碳原子、特别是 2 至 10 个碳原子、特别优选 2 至 5 个碳原子的烯烃或其混合物。使用的烯烃可以是未取代的或带有在加氢甲酰化条件下为惰性的一或两个取代基,例如酯基、腈基、烷氧基或羟基。

所用的铑催化剂一般为带有作为配体的一个或多个有机磷化合物的配合物并在加氢甲酰化反应的反应介质中均匀溶解。这样配体的例子为选自三芳基膦、特别是三苯基膦, C_1-C_6 -烷基二芳基膦或芳基烷基二膦的膦配体。可用的催化剂在,例如, WO 97/07086 和其中引用的专利出版物中有描述。

加氢甲酰化一般在 50 至 150℃ 下和在 5 至 50 巴之间的压力下进行。

在特定的温度和压力下,合成气,即 CO/H₂ 摩尔比一般在 20/80 至 80/20 之间、优选在 40/60 至 60/40 之间的一氧化碳/氢气混合物,溶解在加氢甲酰化排出物中至对应其溶解度的范围,合成气在加氢甲酰化中过量使用。部分合成气可以小气泡的形式悬浮在加氢甲酰化排出物中。

加氢甲酰化反应排出物的液体部分包括作为重要组分的铑催化剂、加氢甲酰化产物,即由所用烯烃或烯烃混合物产生的醛以及其沸点比加氢甲酰化产物沸点高的这些醛的缩聚产品,它们在加氢甲酰化过程中可作为副产物形成,例如, US 4,158,830 所述,以及低沸点组分,特别是诸如所对应烯烃的烷烃。液体排出物可进一步包括高沸点的惰性溶剂如甲苯或二甲

苯。

上面提供的加氢甲酰化方法的细节和所用的铑催化剂用来对本发明的方法进行技术定位。这里可以指出本发明方法之前的加氢甲酰化可使用本身已知的，例如，EP-A-0 16 286、EP-A-188 246 或 US 4,158,830 中所述的常规产生液体排出物的加氢甲酰化的方法进行实施。

首先优选将加氢甲酰化液体排出物加热至高于反应器温度 5 至 50℃、优选 10 至 30℃ 的温度。以常规的方式、一般利用热交换器进行加热。

再在第一降压阶段中将加热或未加热的加氢甲酰化排出物在降压至低于反应器压力 2 至 20 巴、优选 5 至 15 巴的压力下进入一个容器（膨胀容器）中。在膨胀容器中的压力一般在 2 至 40ba 之间、优选在 2 至 20 巴之间。

在第一降压阶段中，加氢甲酰化排出物分离成液相和气相。气相基本上包括过量的合成气、未反应烯烃并可能包括对应于烯烃的烷烃。气相通常在压缩至反应器压力后循环至反应器。液相基本上包括加氢甲酰化产品、具有更高沸点的加氢甲酰化产品的缩聚产品、催化剂并可能包括诸如甲苯或二甲苯之类的溶剂。

然后将第一降压阶段中分离出来的液相作为液流从膨胀容器中排出，并在第二降压阶段中在另一膨胀容器内降至低于第一降压阶段的压力。在第二降压阶段中优选降压到 0 至 10 巴、优选 1 至 5 巴之间的压力。在第二降压阶段中的压力一般比在第一降压阶段中的压力低 2 至 20 巴、特别是低 3 至 15 巴。

将从第一降压阶段中得到的液相在第二降压阶段中分离成液相和气相。液相包括加氢甲酰化产品的高沸点缩聚产品、催化剂和可能的溶剂和少量加氢甲酰化产品。气相包括大部分的加氢甲酰化产品以及残余合成气和低沸点组分（未反应烯烃和对应于此烯烃的烷烃）。

令人惊奇地发现当实施如本发明提供的加氢甲酰化排出物两阶段降压时，能量消耗和压缩过量合成气和未反应烯烃所要求的压缩机容量均可降低。

在第二降压阶段中得到的液相和气相可通过常规方法进行进一步处

理。例如，将气相通过一个冷凝器，在冷凝器中将加氢甲酰化产品、仍存在的未反应烯烃和低沸点组分（首先是对应此烯烃的烷烃）以液体形式分离出来并，例如，通过蒸馏进行进一步提纯。从冷凝器中得到的气相基本上包括未反应合成气、未反应烯烃和低沸点次要组分，可将其全部或部分循环至反应器。

可将在第二降压阶段中得到的液相直接或例如通过蒸馏除去仍存在的加氢甲酰化产品后循环至反应器。

优选使用在 W097/07086 中所述的方法对第二降压阶段中得到的气相和液相进行处理。为此，将液相引入塔的上部，气相在此塔的底部引入。因此逆流处理液相和气相。为了增加液相和气相之间的接触，优选使用配备无规则填充部件如腊希圈、螺旋管或鞍形物或有规则填充物或内件如滴流塔盘的塔以产生很大的表面积。液相和气相之间紧密接触的结果是将残余量的加氢甲酰化产品和存在于液相中的未反应烯烃转移至气相，使得在顶部离开塔的气流与在此塔的较低端引入的气流相比，富含加氢甲酰化产品和未反应烯烃。然后按例如上述的常规方式对离开此塔的气流和离开此塔的液流进行进一步处理。

本发明的优选方法借助于附图使用图中表示的参考数字在下面进行描述。此图纯粹是用于图解说明本发明方法的示意流程图。为了简明扼要，仅画出解释此方法的必要设备，而进行此方法必需的其它本身很明显的设备如泵、额外的阀、仪表等在此图中省略了。本发明的方法并不局限于此图中所述的实施方案。

将加氢甲酰化排出物（1）在热交换器（A）中加热至高于反应器温度不超过 50℃ 的温度。优选对反应器排出物进行加热，但是也可没有此加热步骤实施此方法。被加热的加氢甲酰化排出物（2）通过阀门（B）降压进入容器（C）（第一膨胀容器）。容器（C）中的优势压力一般比加氢甲酰化排出物（1）的压力低 2 至 20 巴。在容器（C）中，加氢甲酰化排出物被分离成包括主要部分的过量合成气、未反应烯烃和低沸点副产品的气相和一液相。容器（C）中得到的液相通过调节阀（D）输送至容器（E）（第二膨胀容器）并进行降压。进入容器（E）时的降压导致分离成液相和气相。

液相基本上包括催化剂、加氢甲酰化反应的较高沸点的副产品，残余量烯烃和加氢甲酰化产品以及可能的用于加氢甲酰化的高沸点溶剂。气相基本上包括主要部分的加氢甲酰化产品和残余的未反应烯烃、低沸点组分和未反应的合成气。

取出在容器(E)中分离出的液相(6)并通过流动加热器或热交换器(F)加热至比在容器(E)中液相的温度高10℃至80℃的温度。

将从容器(E)中被加热的液相(7)通过管线输送至塔(G)的顶部或顶部区域。将在容器(E)中得到的气相(5)引入塔(G)的底部。塔(G)为备有用于气体/液体充分交换的，例如，无规则填充物、有规则填充物或内件的常规塔。从塔底离开塔(G)的液流(9)基本上包括催化剂和具有比加氢甲酰化产品更高沸点的加氢甲酰化反应副产品、可能的另外用于加氢甲酰化的高沸点溶剂和残余量的醛，将其循环至加氢甲酰化反应器(没有在此图中画出)。从塔(G)的塔顶取出的气流(8)包括加氢甲酰化产品加上残余量的低沸点组分和未反应烯烃以及合成气，将其输送至冷凝器(H)中，被冷却并被分离成液相(11)和气相(10)。液相(11)包括加氢甲酰化产品和少量未反应烯烃和低沸组分，通常将其通过蒸馏步骤进一步的提纯。气相(10)包括残余的合成气和未反应烯烃以及低沸点次要组分。将此气相在压缩至加氢甲酰化反应器的压力后返回至加氢甲酰化反应器。为了避免次要的干扰组分蓄积，将部分流体(9)和(10)卸出是有利的。

下列实施例对本发明进行详细说明，但并不限制本发明的范围。

实施例

对比实施例

由丙烯、一氧化碳、氢气和铑-三苯基膦催化剂生产10kg/h丁醛的反应器在90℃和20巴的压力下进行操作。将24kg/h量的反应器液体内含物从反应器中取出并在如W0 97/07086所述的排出物体系中进行进一步处理。与本发明的方法相比，该方法的前面没有热交换器和另外的膨胀容器，即

将液体排出物(1)直接降压进入容器(E)中。对应于W0 97/07086的方法,液体排出物在此容器中被降至1.5巴的压力。

加氢甲酰化液体排出物降压进入膨胀容器(E)中的结果是将基本上为液体的加氢甲酰化排出物分离成液相和气相。液相基本上包括催化剂和加氢甲酰化反应的较高沸点副产物、残余量的烯烃和加氢甲酰化产品。气相基本上包括主要部分的加氢甲酰化产品、主要部分未反应烯烃、低沸点次要组分和未反应的合成气。

将在膨胀容器(E)中分离出来的液相作为液流(6)从膨胀容器中通过管线取出并通过流动加热器或热交换器(F)加热至高于膨胀容器(E)中液相温度25℃的温度。将以此方式被加热的液流(7)通过管线输送至塔(G)的顶部。塔(G)为包含鲍尔(PALL)环并具有5个理论塔板的填充塔。膨胀容器(E)中的气相作为流体(5)被输送至塔(G)的底部,因此与液流(7)逆流通过塔。通过管线从塔底离开塔(G)的液流(9)在加氢甲酰化产品和未反应烯烃含量上已被贫化,主要包括催化剂和具有沸点比加氢甲酰化产品沸点更高的加氢甲酰化反应副产物,将其全部或部分返回至加氢甲酰化反应器中(在图中没有画出)。从塔(G)的塔顶通过管线取出的气流(8)富含加氢甲酰化产品和未反应烯烃并包括作为额外重要组分的饱和烃和未反应合成气,将其输送至冷凝器(H)中以进行进一步处理,其中较高沸点组分即加氢甲酰化产品和少量未反应烯烃以及低沸组分通过冷凝与未反应合成气进行分离。将以此方式分离的合成气压缩至加氢甲酰化反应的压力并返回加氢甲酰化反应器中。

在以上排出物的处理方法中,在热交换器(H)中冷凝后得到1.0标准立方米气体。此气体包含溶于反应器排出物中的未反应合成气、丙烷和丙烯。通过压缩机将此气体压缩至反应压力并循环至反应器。

实施例1

通过图中描述的方法处理反应器排出物(1),但不使用热交换器(A)。大部分(约40vol%)的溶解气体(合成气、丙烯和丙烷)转入气相中。直接将这些气体循环至反应器中。将剩余液相从容器(C)中取出并通过管线

和调节阀 (D) 输送至膨胀容器 (E) 中, 再按对比实施例所述进行进一步处理。

必须在下游热交换器 (H) 进行再压缩的气体量由 1.0 标准立方米/小时减少至 0.6 标准立方米/小时。

实施例 2

使用热交换器 (A) 重复实施例 1, 其中将液体反应器排出物由 90℃ 加热至 110℃。其结果是在降至约 6 巴后得到并直接由容器 (C) 循环至反应器中的气体 (3) 量增加 (约 60vol% 的溶解气体)。

必须在下游热交换器 (H) 进行再压缩的气体量由 1.0 标准立方米/小时减少至 0.4 标准立方米/小时。

