



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1436867** **A3**

(50) 4 С 07 С 47/02, 45/50

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 3876801/23-04
(22) 29.03.85
(31) 595408
(32) 30.03.84
(33) US
(46) 07.11.88. Бюл. № 41
(71) Юнион Карбид Корпорейшн (US)
(72) Майкл Альваро Блессинг,
Грегори Джозеф Дембовски
и Грегори Кейт Финнелл (US)
(53) 547.281.07 (088.8)
(56) Патент США № 4322564,
кл. С 07 С 45/50, опублик. 1982.
Патент США № 4148830,
кл. С 07 С 47/02, опублик. 1978.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ
C₃ - C₅
(57) Изобретение касается алифатичес-
ких альдегидов, в частности получе-
ния C₃ - C₅-альдегидов, что может
быть использовано в промышленном
органическом синтезе. Цель - увели-
чение степени извлечения свободного
фосфорного лиганда (ФЛ). Процесс
ведут непрерывно реакцией C₂ - C₄-
олефинов, СО и Н₂ в присутствии Rh/P
комплексного катализатора (КТ), сво-
бодного ФЛ (трифенилфосфин или цикло-

гексилфенилфосфин) и высококипящих
побочных продуктов конденсации альде-
гида (ВПП). Часть реакционной массы
выводят из зоны реакции и из нее
испаряют альдегидный продукт, содер-
жащий альдегиды, ФЛ и ВПП, а остаток,
содержащий КТ, возвращают в зону ре-
акции. Парообразный продукт пропуска-
ют через первый сепаратор для отделен-
ия КТ от жидкого реакционного про-
дукта. КТ рециклизуют из нижней час-
ти сепаратора в зону реакции. Очищен-
ный от КТ парообразный продукт подают
в установку, где он реагирует с не-
которым количеством диспергированно-
го конечного жидкого альдегида при
40°C и массовом соотношении потоков
в кг/ч (4,095-24,571): 409,512.
Полученный после второй сепарации
газообразный сырой целевой продукт
конденсируют и жидкий продукт, со-
держащий сконденсированные ФЛ и ВПП
рециркулируют в первый сепаратор.
Конденсацию ФЛ и ВПП ведут при мас-
совом соотношении (1,3-440):1. Спо-
соб позволяет повысить степень из-
влечения ФЛ до 99%. 1 з.п. ф-лы,
3 табл.

(19) **SU** (11) **1436867** **A3**

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения альдегидов $C_3 - C_5$.

Цель изобретения - увеличение степени извлечения фосфорного лиганда.

Примеры 1-6. Проводят серию расчетных (компьютеризованных) исследований, включая различные потоки паров, содержащие 97,7% пропиональдегида, 0,5 мас.% более высококипящих продуктов конденсации альдегида и различные количества (млн. доли - ppm) различных фосфорных лигандов, остальное составляют примеси, а именно непрореагировавший олефин, алкан, водород и моноокись углерода, указанные потоки контактируют при их точке росы с диспергированным жидким пропиональдегидом ($40^\circ C$) из распылительного сопла при различной часовой количественной скорости жидкого пропиональдегида при скорости потока парообразного альдегидного продукта 409 кг 512 г. Вычисленная относительная летучесть более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида к включенному фосфорному лиганду, а также вычисленное массовое количество фосфорного лиганда, содержащегося в указанном парообразном потоке, по сравнению с вычисленным массовым количеством более высококипящего побочного продукта конденсации альдегида, содержащегося в указанном потоке, которое может быть отделено и извлечено из потока парообразного альдегидного продукта, приведены в табл. 1.

Примеры 7-10. Проводят серию компьютеризованных (расчетных) исследований, включая различные потоки паров, содержащие 87,6 мас.% бутиральдегида, 0,3 мас.% более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида и различные количества (ppm) различных фосфорных лигандов, остальное составляют примеси, а именно непрореагировавший олефин, алкан, водород и моноокись углерода, указанные потоки контактируют при их точке росы с жидким бутиральдегидом ($40^\circ C$), диспергированным из распылительного сопла при различной часовой количественной скорости жидкого бутиральдегида при скорости потока парообразного альдегидного продукта 409 кг 512 г. Вычисленная относительная летучесть более высококипящих побочных продук-

тов конденсации альдегида к включенному фосфорному лиганду, а также вычисленные количества фосфорного лиганда, содержащегося в указанном потоке, по сравнению с вычисленным количеством более высококипящим побочных продуктов конденсации альдегида, содержащимся в указанном паровом потоке, которое может быть отделено и извлечено из потока парообразного альдегидного продукта, приведены в табл. 2.

Примеры 11-16. Проводят серию компьютеризованных (расчетных) исследований, включающих различные потоки паров, содержащих 91,8 мас.% валеральдегида, 0,5 мас.% более высококипящих побочных продуктов конденсации и различные количества (ppm) различных фосфорных лигандов, остаток состоит из примесей, а именно непрореагировавшего олефина, алкана, водорода и моноокси углерода, указанные потоки контактируют при их точках росы с диспергированным жидким валеральдегидом ($40^\circ C$), диспергируемого из распылительного сопла при скорости потока 409 кг 512 г парообразного альдегидного продукта. Рассчитанная относительная летучесть более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида к фосфорному лиганду, включающая также рассчитанное количество (мас.%) фосфорного лиганда, содержащегося в указанном потоке паров, по сравнению с рассчитанным весовым количеством (мас.%) более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида, содержащихся в указанном потоке, которые могут быть разделены и извлечены из потока парообразного альдегидного продукта, приведена в табл. 3.

Пример 17. Проводят в течение трех дней непрерывный процесс гидроформилирования с рециклом жидкости, в котором бутен-1-гидроформируют с C_5 -альдегид с помощью моноокси углерода и водорода в присутствии родиевого комплексного катализатора, свободного циклогексилдифенилфосфинового лиганда и более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида C_5 . Жидкий катализатор, содержащий раствор реакционного продукта C_5 -альдегида, после выведения из реактора гидроформилирования под-

вергают испарению для получения потока парообразного альдегидного C_5 продукта, содержащего 91,8 мас.% C_5 - альдегидной смеси из валеральдегида и 2-метилбутиральдегида, 0,35 мас.% более высококипящих побочных продуктов конденсации C_5 -альдегида и 100 ppm циклогексилдифенилфосфинового лиганда, который освобождают в сепараторе от остатков нелетучего жидкого катализатора, содержащего реакционный раствор. Указанный реакционный раствор рециклизуют обратно в реактор гидроформилирования. Относительная летучесть более высококипящих побочных продуктов конденсации C_5 -альдегида к циклогексилдифенилфосфиновому лиганду в указанном растворе составляет примерно 18. Указанный поток парообразного C_5 -альдегидного продукта пропускают в трубопровод, в котором через распылительное сопло распыляют некоторое количество готового очищенного (конденсированного и перегнанного жидкого C_5 -альдегидного продукта при $40^\circ C$, выведенного из процесса гидроформилирования, противотоком к потоку парообразного C_5 -альдегидного продукта и при скорости примерно 10 кг 647 г/ч жидкого C_5 -альдегидного продукта для скорости потока парообразного альдегидного продукта 409 кг 512 г/ч.

Жидкие капли C_5 -альдегидного продукта испаряются, охлаждая поток парообразного C_5 -альдегидного продукта ниже его точки росы с образованием капелек циклогексилдифенилфосфинового лиганда и более высококипящих побочных продуктов конденсации C_5 -альдегидного продукта. Пары, содержащие указанные сконденсировавшиеся капли, подают в сепаратор газ - жидкость, в котором пар сначала пропускают через сепаратор с отражающей крыльчаткой, а затем влагоотделитель с фильтром, чтобы освободить поток парообразного C_5 -альдегидного продукта от указанной сконденсировавшейся жидкости, капельки которой собираются внизу указанного сепаратора газ - жидкость и рециклизуются по трубопроводу в начальный сепаратор, в котором испаренный C_5 -альдегидный продукт освобождают от нелетучего жидкого катализатора, содержащего раствор реакционного продукта. Освобожденный поток C_5 -альде-

гидного продукта, выходящий из указанного разделителя газ-жидкость, затем конденсируют в жидкость для извлечения сырого C_5 -альдегидного продукта. Анализ различных образцов сырого C_5 -альдегидного продукта показывает, что он содержит примерно 26 ppm (мас.%) циклогексилдифенилфосфина и примерно 0,23-0,33 мас.% более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида. Такой анализ показывает, что расчетные 74% циклогексилдифенилфосфинового лиганда и примерно 6-34% более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида, содержащихся в парообразном потоке C_5 -альдегидного продукта, освобожденном от жидкого катализатора, содержащего раствор реакционного продукта, выделяются и удаляются из указанного потока парообразного C_5 -альдегидного продукта.

При проведении процесса гидроформилирования с распылением жидкого C_5 -альдегидного продукта, прекращая подачу жидкости, сырой альдегидный продукт содержит около 100 ppm циклогексилдифенилфосфина и примерно 0,35 мас.% более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида C_5 .

Таким образом, предлагаемый способ позволяет извлекать лиганд на 99%, что существенно выше, чем в известном способе.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения альдегидов C_3 - C_5 путем гидроформилирования олефинов C_2 - C_4 моноокисью углерода и водорода в присутствии растворенного родийфосфорного комплексного катализатора, свободного фосфорного лиганда и высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида с получением альдегидного продукта с последующим отделением альдегидного продукта и извлечением из альдегидного продукта растворенного родийфосфорного комплексного катализатора, свободного фосфорного лиганда и высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида, которые выводят из процесса гидроформилирования путем испарения альдегидного продукта с получением потока парообразного альдегидного продукта,

состоящего из альдегидного продукта, испаренного фосфорного лиганда и испаренных более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида, который направляют в сепаратор для отделения жидкого раствора реакционного продукта, содержащего катализатор, который рециклизуют из нижней части сепаратора на стадию гидроформилирования, отличающийся тем, что, с целью увеличения степени извлечения фосфорного лиганда, поток парообразного альдегидного продукта вводят во взаимодействие с диспергированным в виде капель альдегидом, имеющим температуру кипения ниже, чем температура кипения высококипящих побочных продуктов, при массовом в 1 г соотношении потока парообразного альдегидного продукта к дисперги-

рованному жидкому альдегиду 4,095-24,571: 409, 512 соответственно с конденсацией испаренного фосфорного лиганда и испаренных более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида, содержащихся в потоке парообразного альдегидного продукта, так, чтобы массовое соотношение сконденсированного фосфорного лиганда и сконденсированных более высококипящих побочных продуктов конденсации альдегида изменялось в пределах 1,3-440:1, с последующим извлечением сконденсированного фосфорного лиганда и сконденсированных более высококипящих продуктов конденсации альдегида.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что фосфорным лигандом является трифенилфосфин или циклогексилдифенилфосфин.

Т а б л и ц а 1

При- мер	Лиганд	Количество использован- ной жидкости ¹	Точка розы потока паров	Относи- тельная летучесть ²	Отдельный лиганд, мас. %	Отделенный побочный продукт конденсации альдегида, мас. %	Массовое отношение skonденсированного фосфорного лиганда и сконденсированных более высококипящих побочных продуктов конденсации альдеги- да
1	PDPP*	6 кг 143 г	117	148	55	2	27,5
2	PDPP*	20 кг 476 г	117	148	98	45	2,18
3	CHDPP**	4 кг 095 г	115	260	49	1	49
4	CHDPP**	16 кг 38 г	115	260	98	40	2,45
5	TRP***	4 кг 095 г	133	1730	44	0,1	440
6	TRP***	20 кг 476 г	133	1730	96	0,5	192

П р и м а ч а н и я. ¹ - кг/ч жидкости, использованной при скорости потока 409 кг 512 г парообразного альдегидного продукта;

² - относительная летучесть побочных продуктов конденсации альдегидов к примененному лиганду;

*PDPP - пропилдифенилфосфин (100 ppm);

**CHDPP - циклогексилдифенилфосфин (50 ppm);

***TRP - трифенилфосфин (30 ppm).

Таблица 2

При- мер	Лиганд	Количество использованной жидкости ¹	Точка росы потока паров	Относи- тельная летуче- сть ²	Отделенный лиганд, мас. %	Побочный продукт конденсации альдегида, мас. %	Массовое отношение сконденсированного фосфорного лиганда и сконденсированных более высококипящих побочных продуктов конденсации альдеги- да
7	PDPP*	4 кг 095 г	146	224	32	0,2	160
8	PDPP*	24 кг 571 г	146	224	93	2	46,5
9	TRP**	4 кг 095 г	138	375	38	0,2	190
10	TRP**	24 кг 571 г	138	375	99	3	33

Примечания. ¹ - кг/ч жидкости, использованной при скорости потока 409 кг 512 г испаренного альдегидного продукта;
² - относительная летучесть побочных продуктов конденсации альдегида к использованному лиганду;
 *PDPP - пропилдифенилфосфин (125 ppm);
 **TRP - трифенилфосфин (50 ppm).

Таблица 3

При- мер	Лиганд	Количество использованной жидкости ¹	Точка росы потока паров	Относи- тельная летуче- сть ²	Отделенный лиганд, мас. %	Отделенный побочный продукт конденсации альдегида, мас. %	Массовое отношение сконденсированного фосфорного лиганда и сконденсированных более высококипящих побочных продуктов конденсации альдеги- да
11	PDPP*	4 кг 095 г	145	15	47	14	3,4
12	PDPP*	20 кг 476 г	145	15	91	68	1,3
13	CHDPP**	4 кг 095 г	144	18	53	16	3,3
14	CHDPP**	16 кг 38 г	144	18	90	60	1,5
15	TRP***	4 кг 095 г	149	80	53	3	17,7
16	TRP***	20 кг 476 г	149	80	98	52	1,9

Примечания. ¹ - кг/ч жидкости, использованные для потока парообразного альдегидного продукта со скоростью 409 кг 512 г;
² - относительная летучесть побочных продуктов конденсации альдегида к использованному фосфорному лиганду;
 *PDPP - пропилдифенилфосфин (150 ppm);
 **CHDPP - циклогексилдифенилфосфин (100 ppm);
 ***TRP - трифенилфосфин (80 ppm).

Редактор С.Полякова Составитель Р.Марголина Техред А.Кравчук Корректор М.Васильева

Заказ 5662/58

Тираж 370

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4