



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 85101904

[51]Int.Cl³

C07C 45 / 50

[45]授权公告日 1993年5月19日

[24]颁证日 93.2.21

[21]申请号 85101904.8

[22]申请日 85.4.1

[73]专利权人 联合碳化公司

地 址 美国康涅狄格

[72]发明人 布莱森 登保斯基 芬内尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07C 45 / 78

代理人 卢新华

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 从气化的醛中回收亚磷配位体的方法

[57]摘要

一个改进的铈催化的液相循环醛化工艺方法, 其改进在于有选择地自汽化的醛产物流中分离和回收磷配位体, 该汽化的醛产物流是从含有醛化工艺的反应产物溶液的催化剂中蒸发和分离醛产物而得。

1. 一种生产醛用的液相循环铈催化的醛化方法，其中，烯烃化合物、一氧化碳和氢气在溶解的铈-磷配位催化剂、游离的磷配位体和沸点较高的醛缩合副产物的存在下进行反应生成醛生成物，所述的醛是从含醛生成物、溶解的铈-磷配位催化剂、游离的磷配位体和沸点较高的醛缩合副产物的液相反应的醛生成物溶液中分离和回收，步骤是从醛化反应器中移出所述醛生成物溶液，蒸发所述溶液中所含的醛生成物而得到一汽化的醛生成物流，该醛生成物流基本上由醛生成物、汽化的磷配位体和汽化的沸点较高的醛缩合副产物所组成，使该醛的生成物流在一分离器中与留下的含液相反应生成物溶液的未蒸发的催化剂相分离，将催化剂自分离器底部回收，并循环返回到反应体系中，

其改进部分在于(a) 有选择地分离所述的汽化的醛生成物流中所含的磷配位体，方法是使用一种沸点较所述的沸点较高的醛缩合副产物为低的分散液体，使其与所述的醛生成物流完全接触，从而使在上述汽化的醛生成物流中所含的汽化的磷配位体和汽化的沸点较高的醛缩合副产物冷凝，和(b) 回收由所述的汽化的醛生成物流中取得的，被冷凝的磷配位体和被冷凝的沸点较高的醛缩合副产物，所述的分散的液体以小滴形式使用，其用量为每小时1000磅的汽化的醛生成物流使用每小时5-60磅的分散液体。

2. 根据权利要求1 的方法，其特征是烯烃化合物是含有2 至8 个碳原子的烯烃。

3. 根据权利要求2 的方法，其特征是分散液体的用量为每小时1000 磅的汽化的醛生成物流使用每小时约10 至40 磅的分散液体。

4. 根据权利要求3 的方法，其特征是磷配位体是三有机磷化合物。
5. 根据权利要求4 的方法，其特征是配位体是三苯基磷。
6. 根据权利要求4 的方法，其特征是配位体是环己基二苯基磷。
7. 根据权利要求3 的方法，其特征是从汽化的醛生成物流中分离出的、经回收的冷凝的磷配位体和冷凝的沸点较高的醛缩合副产物，循环返回分离器，在该分离器中所述汽化的醛生成物流自含有反应生成物溶液的未汽化的液相催化剂中分离。

从汽化的醛中回收磷配位体的方法

本发明是有关一种改进铈催化液相循环醛化工艺的方法，改进部分包括从汽化的醛的产物流中有选择地分离和回收磷配位体，该汽化的醛产物流是从含醛化工艺的反应产物溶液的催化剂中蒸发和分离醛产物所得。

在现有技术中，烯属不饱和有机化合物与一氧化碳和氢在有铈—磷配位催化剂和游离磷配位体的存在下，进行醛化生产醛的方法已为人们所熟知，例如，美国专利U. S. P. 3, 527, 809 的低压羧基醛化工艺和美国专利U. S. P. 4, 148, 830 的以铈催化的液相循环的醛化工艺。

例如，在U. S. P. 3, 527, 809 中，公开了一种基本的醛化工艺，该方法中烯属不饱和有机化合物与一氧化碳和氢在有铈—磷配位催化剂和游离磷配位体存在情况下，在低温、低压下高收率地醛化生成醛。

同样也已知，在醛化的反应条件下，部分醛的产物组合成沸点较高的醛缩合的副产物，例如二聚物，三聚物和四聚物。U. S. P. 4, 148, 830 指出，这些较高沸点的液体醛缩合的副产物可用作催化剂的反应溶剂，并且也是连续液相循环工艺的良好载体。例如，该连续的液相循环工艺涉及从反应器中移出部分液相反应的醛产物的溶液，该溶液中含有醛产物、溶解的铈—磷配位催化剂、游离磷配位体和沸点较高的醛缩合副产物，该工艺还涉及快速蒸发醛产物，由此分离醛的产品。挥发的醛产物和含有液体反应溶液的未蒸发的催化剂随后在气——液分离器中予以分离，在分离器中，使汽化的醛产物流从上面通过予以回收，留下的含有

液体反应溶液的经冷凝的未蒸发的催化剂从底部移出，并循环返回反应器。

但是，液相催化循环醛化工艺有一不足之处，就是，由于汽化的醛产物流中带有汽化的磷配位体而使在工艺过程中磷配位体有损失。汽化的醛产物流是由在含反应物溶液的液体催化剂在蒸馏分离醛的过程中所产生的。在工业生产中，这样的配位体的损失不仅在经济上要受到影响，并且对于进一步以醛作原料，在以后的流程中用醛加氢生产醇的工艺中使催化剂遭到破坏，为此应尽量避免或减少。如已知，用这样的醛经加氢生产醇，因含有磷配位体，肯定要引起该加氢催化剂的失活。

为纯化醛产物，曾试图使汽化的醛产物通过采用复杂的处理夹带物的设备，如填料塔或塔盘，都不能解决这一问题。尽管这些方法可能可以移走和回收在汽化醛产物流中夹带的液体，但亦可能促使形成沸点较高的醛缩合副产物。类似的使用冷凝和重复蒸馏的方法纯化粗醛产品，只能进一步促使醛的损失，因为会形成更多的沸点较高的醛缩合副产物，因此这些分离方法，因有进一步的缩合反应生成副产物而使醛损失更多，缺点比较多。

为此，在液相催化循环醛化反应中，需要有一种简单和有效的、能有选择性地包含在连续液相循环铈催化醛化反应工艺所得的汽化的醛产物流中的汽化的磷配位体移出和回收的方法。

现已发现，可以在连续液相铈催化循环醛化工艺过程中得到的汽化的醛产物流中有选择地分离和回收汽化的磷配位体。分离和回收方法是将所述的醛产物流与一种分散的液体相接触，以便有选择地从所述的醛蒸汽中冷凝汽化的磷配位体，然后回收冷凝的磷配位体并按需要使用。

更具体地说，本发明描述了一个改进的液相循环铈催化生产醛的醛化工艺，在本醛化工艺中，一种烯属化合物，一氧化碳和氢气，在有溶解的铈-磷配位体催化剂、游离磷配位体和沸点较高的醛缩合副产物存

在情况下，反应生成醛，工艺中将该醛从液相反应的醛产物的溶液中分离和回收，在该醛产物溶液中含有醛、溶解的铈—磷配位催化剂、游离的磷配位体和沸点较高的醛缩合副产品，此溶液是从醛化反应器中移出的，通过蒸发所述溶液中的醛产物得到汽化的醛产物流，该醛产物流主要是由汽化醛产物，汽化了的磷配位体和汽化的沸点较高的醛缩合副产品所组成，该液相反应醛产物溶液在分离器中与未汽化的、含有液体反应产物溶液的催化剂分离，此催化剂从分离器底部回收并返回反应系统。本发明改进之处包括：(a) 有选择地分离含在所述汽化的醛副产流中的磷配位体和汽化的沸点较高的醛缩合副产品，方法是使气流与一种其沸点比所述的沸点较高的醛缩合副产品低的分散液体接触，从而使上述已汽化的醛产物流中含有的汽化的磷配位体和沸点较高的醛缩合副产品冷凝，和(b) 从汽化的醛产物流回收被冷凝的沸点较高的醛缩合副产品，所说的分散液体采用呈小滴的形式，其用量是如此被分离和回收的磷配位体的百分数至少要较同时被分离和回收的沸点较高的醛产物的百分数高1.2倍。

本发明可用于改进任何一种连续液相循环铈—磷配位体络合催化的醛化反应生成醛的工艺，该工艺是在存在游离有机磷配位体的情况下进行。此类醛化工艺及反应条件在现有技术中都是为人们所知，如美国专利4,148,830所提出的连续液相循环工艺。这些方法中一般是将一种烯属化合物与一氧化碳和氢反应生成醛，反应在液相反应介质中进行，反应介质中含有溶解的铈—磷配位体催化剂、游离有机磷配位体和沸点较高的醛缩合副产品，醛化反应条件为反应温度约自50℃至200℃，氢、一氧化碳和烯烃化合物的总压约为1至10,000磅/平方英寸（绝对压力）。

当然，应当理解，对于本发明，进行醛化反应的具体方式和具体反应条件不是严格的，它可广泛地变化以满足各种需要并生产所需的具体

醛产物。

因此，符合本发明工艺要求的烯属起始反应物，可以是在终端有不饱和键或在中间有不饱和键，可以是直链的、支链的、或环状结构的。这种烯烃可以含2至20个碳原子，可含一个或多个乙烯基不饱和基。另外，这种烯烃还可带各种基团或取代基，这些基团或取代基对醛化反应基本无不利影响，例如羰基、羰氧基、氧基、羟基、氧羰基、卤素、烷氧基、芳基、卤烷基等等。不饱和烯属化合物的例子包括 α -烯烃、不饱和键在中间的烯烃、烷基烯酸酯、链烯基烷基酸酯、链烯基烷基醚、链烯醇等等，例如，乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十八烯、2-丁烯、2-甲基丙烯（异丁烯）、异戊烯、2-戊烯、2-己烯、3-己烯、2-庚烯、环己烯、丙烯二聚物、丙烯三聚物、丙烯四聚物、2-乙基-1-己烯、苯乙烯、3-苯基-1-丙烯，1,4-己二烯，1,7-庚二烯、3-环己基-1-丁烯、烯丙基醇、己烯基-1-4-醇、1-辛烯基-4-醇、醋酸乙烯酯、烯丙基醋酸酯、3-醋酸丁烯酯、乙烯基丙烯酸酯、烯丙基丙酸酯、烯丙基丁酸酯、甲基异丁烯酸酯、3-丁烯基醋酸酯、乙烯基乙基醚、乙烯基甲基醚、烯丙基乙基醚、正丙基-1-辛烯酸酯、3-丁烯基氰、5-己烯酰胺等等。当然，应当理解，如有需要，不同烯烃的混合物也可被使用在本发明涉及的醛化工艺中。在烯烃中较好是使用含2至8个碳原子的 α -烯烃和含4至8个碳原子的中间烯烃，另外还可以用这些 α -烯烃和中间烯烃的混合物。最好的烯烃原料是乙烯、丙烯、丁烯-1，丁烯-2（顺式和/或反式）、异丁烯和它们的不同的混合物。

同样，可以使用任何一种已知的铈-磷配位催化剂，此类催化剂及其制备方法都是现有技术中所熟知的。这些铈-磷配位催化剂包括迄今为止为改进醛化工艺的任何的铈-有机磷或铈-有机亚磷酸酯络合醛化催化剂。如有需要，也可使用这类催化剂的混合物。另外，在一定的反

应工艺的反应介质中所需络合催化剂的量只要求使金属铈达到能在反应中应用、而浓度能尽量低，并使反应正常进行。一般来讲，金属的浓度范围约在10ppm 至1000ppm (以金属计)，这浓度对大部分醛化反应都是适合的，较好的是采用10至500ppm的、更好是25至350ppm的铈(以金属计)。

在前面已提出过，本发明的醛化工艺是在有游离磷配位体存在下进行的，即这分配位体与所用铈配位催化剂是不络合的。一般来讲，游离配位体不一定要与铈-磷配位催化剂的磷配位体相同，可以使用各种不同的配位体于给定工艺。对于配位催化剂，可以任一已有的有机磷配位体用来作游离配位体，这些配位体及制备方法都是在现有技术中所熟知的。这类游离磷配位体可以包括任何的发展至今的用于醛化反应的有机磷或有机亚磷酸酯配位体。当然，如果需要，也可使用此类配位体的混合物。这样，本发明的醛化反应可在有过量的游离磷配位体存在下进行，例如，在反应介质中至少每摩尔铈金属有一摩尔的游离磷配位体存在。所用游离磷配位体的量，一般只与所需的醛的产物和所用的烯烃和配位催化剂有关。总的来说，在反应介质中的游离磷配位体的量与每摩尔铈的比例约为1至300的范围或300以上，这对于大多数情况是适合的。例如，一般用大量的游离三芳基磷配位体，如三苯基磷配位体与每铈的比例大于50，或更好是大于100，以便得到较满意的催化活性和催化稳定性，而其他的磷配位体，如烷基芳基磷和环烷基芳基磷有助于达到相当的催化稳定性和活性，而不减低烯烃转化成醛的收率，这种情况是当游离配位体在反应介质中的量为每摩尔铈为1至100摩尔，更好是15至60摩尔时。

在美国专利3,527,809; 4,148,830; 4,283,562; 4,400,548、欧州专利说明书公开号96,986; 96,987 和96,988 (都是在1983年12月28日公开); PCT专利申请说明书公开号WO80/01690 (1980年8月21日公开) 和

美国申请号581,352(1984年2月17日申请)中公开了更为特别的铈—磷配位催化剂和游离磷配位体的例子。其中较好的配位体和配位催化剂有：美国专利3,527,809和4,148,830中的三苯基膦配位体和铈—三苯基膦配位催化剂，美国专利4,283,562的铈—烷基苯基膦和铈—环烷基苯基膦配位催化剂，和1984年2月17日申请的美国专利申请号581,352的二有机亚磷酸酯配位体和铈—二有机亚磷酸酯配位催化剂。

前面还曾指出过，醛化反应是在有较高沸点的醛缩合副产物的存在下进行的，在醛化反应过程中产生沸点较高的醛副产物（如二聚物、三聚物和四聚物）是这类连续醛化反应的特性，如在美国专利4,148,830和4,247,486中有较充分的说明。这种醛的副产品为液相催化循环工艺，提供了一种良好的载体。当然，需要时可在连续反应开始时使用任何一种合适的溶剂（相应于所希望的醛产物的醛化合物较好），主要的溶剂一般同时由醛产物和沸点较高的醛缩合副产物所组成，这是适合于这类连续工艺的特点。当然醛缩合副产物也可相应地使用。在反应介质中沸点较高的醛副产物可存在的量的限度可以很宽，一般只受设备和所要生产的特定醛的产物的限制。例如，醛化反应开始时，可以在没有或仅有少量的沸点较高的醛缩合副产品的存在下（作铈配位催化剂的溶剂）进行反应，或反应可以在70%（重量），或者甚至多至90%或更多的缩合副产物下进行（以全部液相介质的量计），一般来说，醛与沸点较高的醛缩合副产物之比，其范围约为1:4至4:1（重量），对大部情况都适用。同时，可以理解的是，需要时在反应介质中也可存在少量的其他已知的有机助溶剂。

尽管以上讨论的醛化反应条件一般可在很宽范围内变化，但是本方法较好是在氢、一氧化碳和不饱和烯烃反应原料的总气压低于1500磅/平方英寸，最好能低于500磅/平方英寸，绝对压力的情况下进行反应。反应物的最低总压并无特殊限定，主要只决定于为要得到所需的反

应速度，而必须的反应物料的量。更具体而言，本发明的醛化工艺的一氧化碳分压较好约自1 至120 磅/平方英寸，更好为约自3 至90磅/平方英寸，氢分压较好约自15至160 磅/平方英寸，更好为约自30至100 磅/平方英寸。 $H_2:CO$ 的摩尔比的范围约自1:10至100:1 或更高，更好的氢与一氧化碳的摩尔比约自1:1 至10:1。

前面也还指出过，本发明的醛化反应可以在反应温度约自50℃至200℃进行。一般而言，醛化反应温度约自70℃至120℃，最好为约90℃至110℃。这对于大部分烯烃起始原料是较好的温度范围。

业已指出，本发明的醛化反应工艺是有关一连续液相催化循环体系，此体系中一部分液体反应醛产物溶液从反应器中移出，该溶液中含有醛产物、溶解的铈-磷配位催化剂，游离磷配位体和沸点较高的醛缩合副产物，其中所需的醛产物经一步或多步蒸发或蒸馏，在常压，减压或加压下从液相反应溶液中分离出来，冷凝并收集进一个产品收集器，如有需要可将产品进一步纯化，留下的含有液体反应产物溶液的未挥发的催化剂被返回到反应器中。这类连续醛化体系和方法在已知技术中为人所熟知，在此不需赘述。一般来说，汽化的醛产物可用任何一种合适的气-液分离器加以分离，汽化的醛产物在上部分排出，留下的未挥发的含有反应产物溶液的液体催化剂，在分离器底部收集，并返回反应体系。蒸发醛产物可用任何已知方法进行。较好也能用蒸发器或汽化器，这些设备对停留时间是有影响的，这些设备的停留时间短可避免或最大限度减小在反应产物的物料中对热比较敏感的铈-磷配位催化剂产生分解的程度，如能让醛产物在高温下经历几分钟或更好是几秒钟蒸出，以减小对热比较敏感的催化剂的损伤。蒸发温度一般地说可高达150℃或更高一些，但可能时蒸发温度以低于150℃更好，合适的蒸发器的例子包括降膜蒸发器、薄膜蒸发器、转膜蒸发器、刮表面式蒸发器等，以在实践中所用的降膜蒸发器作参考。虽然汽化的醛产物可从残留的含反应

产物溶液的未挥发的液体催化剂中，用工业上使用的、较复杂的和价格高的气-液分离器进行分离，但是一般较好的是使用一种不复杂的捕集分离器，醛产物蒸汽在该分离器的上部通过，以最后回收所需的醛产物。通常还有将醛产物蒸汽通过一夹带物处理装置，该装置具有一除雾板，使夹带在蒸汽中而移出的任何液体回到分离器中。留下的含反应产物溶液的催化剂然后可自分离器底部简单地回收而返回到反应体系，如有需要，返回反应体系前可将液体循环通过一冷却器，如降膜冷却器，和/或如有需要，在任何另外纯化或催化剂再生步骤之后。另外，需要时本发明的醛化工艺也可包括其他任何已知处理步骤，但并不影响本发明的新颖性，例如，从液体反应产物溶液中蒸发出所需的醛产物之前，将未反应的烯烃、烷烃、一氧化碳、氢气等低沸物闪蒸。

现已发现，上述所讨论的连续液相催化循环醛化工艺，可用选择分离和回收此类反应的汽化的醛产物蒸汽中所含的磷配位体来加以改进，否则这种配位体由于挥发随汽化的醛产物而损失。另外，本发明的改进步骤在于用一种沸点比沸点较高的醛缩合副产物为低的分散的液体与汽化的醛产物蒸汽很好地接触，将汽化的磷配位体冷凝成液体的磷配位体的小滴，并回收所说的液体磷配位体。

如前所述，从含醛产物溶液的液体催化剂分离出的汽化的醛产物流中，主要含有汽化的醛产物、汽化的磷配位体和汽化的沸点较高的醛缩合副产物，含在上述汽化的醛产物流中的配位体和副产物的浓度与存于液体产物中配位体和副产物的量有关。当然，在所说的汽化的醛产物流中还可能含量少的汽化的低沸物，如含有未反应的烯烃、烷烃、一氧化碳、氢气等，但这对本发明并不重要。

申请人现已发明，用一种适宜分散液体与汽化醛产物进行完全的接触，使其中所含的汽化的磷配位体不仅可冷凝成可回收的液滴，并且用控制所用分散液体的量的方法，可使所分离出磷配位体的百分数有选

择地明显高于同样从所说的汽化醛产物流中被冷凝和分离的沸点较高的醛副产物的百分数。因此本发明独特之处在于可有选择地分离和回收汽化的醛产物流中所含的磷配位体。而同时将同样被此方法分离和回收的沸点较高的醛产物的量降至最小。

虽然不打算用什么深奥的理论进行解释，在汽化的醛产物流中含有汽化磷配位体的冷凝液，是由于汽化的醛产物流大约是在它的露点与分散液体液滴进行接触引起，而几乎立即将分散的液滴蒸发或部分蒸发，而将醛产物流冷却到其露点以下，使上述物流中的重组份，即磷配位体和沸点较高的醛缩合副产品冷凝成小滴，而能用任一适当的方法予以回收。这种可冷凝汽化的配位体和副产物的发明方法，也能使初始夹带出的液体磷配位体和/或沸点较高的醛缩合副产品凝集成较大些的和更易分离的液滴。

本发明中所用的分散液体可以是任何一种合适的液体，该液体当与汽化醛产物流接触时，在汽化的醛产物流的露点下蒸发或部分蒸发。当然，分散液体应与醛产物和催化剂溶液两者应能互溶，所以它对醛产物和催化剂溶液不会产生不好的影响，即使将由此回收的配位体和副产物返回到反应器体系中。同时，较好的液体应是纯洁的，而不腐蚀所用的分散装置或回收所需磷配位体用的分离器，更好的是，分散液体在汽化的醛产物流的露点温度下具有满意的挥发性，在此露点温度下，分散液体与醛产物流接触，即使返回到反应器系统中，也不会再在催化剂溶液中聚集至不适当地影响催化剂或其工艺性能而需要设有分离移出步骤。

这类分散液体的例子，可包括含有至3至20个，最好为3至8个碳原子的醛类、含3至20个，最好为3至8个碳原子的醇类、水等，如有需要，一类或一类以上这些液体的混合物也可使用。这些液体比较好的是包括涉及的具体醛化工艺的产品醛及产品醛的相应的醇，以产品醛为最好的分散液体。例如，在生产丙醛、丁醛和戊醛的情况下，较好的分

散液体分别是丙醛、丁醛和戊醛。当然，应该理解的是，由于 C_3 和较高碳键的烯烃的醛化工艺生成醛的混合物，如丙烯醛化生成正丁醛和异丁醛的混合物，以产品醛作分散液体时，一般也就是用醛的混合物，虽然需要时也可单独使用其中之一的醛作分散液体。对于以产品醛相应的醇作分散液时也是如此。一般最好将醛化反应最后得到的纯的醛产品作分散液体用。这样做易于做到，所提供的分散液体不会对醛化反应产生不良影响。

本发明中所用与汽化的醛产物流接触的分散液体的分散，可以采用不同的装置来完成并产生液滴，因为液滴的大小在本发明中不是严格的。这类装置包括喷嘴、喷雾嘴、喷射板、锐孔或任何类似装置。此装置可有不同设计形状，其作用在于使经分散的液体和从含醛产物溶液的液相催化剂中分离出的汽化醛产物的物流相接触或混合。一般，较好的是使用一种喷嘴，该喷嘴封于一管子内或容器内，它可作为液滴的喷淋器，通过该喷嘴，醛产物流可以流过，而使经分散的液体与醛产物流能充分接触和混合。另外，尽管对分散液体的分散，可以与流入的汽化的醛产物流以同流、逆流或交错流向的方式进行，但是最好是在管线中使用喷嘴，该喷嘴带有从分离器中自含有醛产物溶液的液体催化剂分离出的汽化的醛产物流，喷嘴配置的形式是使分散液滴对进来的气流呈逆流。如有需要，也可用多于一个以上的喷嘴。另外，对喷嘴的具体设计，无严格限制，当然，最好是能较容易控制分散的液体与汽化的醛产物流相接触的量。还有，与汽化的醛产物流相接触的分散液滴的温度也不严格限制，分散液体的温度对磷配位体和沸点较高的醛缩合副产物的回收的影响是很小的，因为用分散液体接触来降低蒸汽温度，主要影响因素是由于全部地或部分地蒸发分散液体而引起的冷却效果。为此，在大部份情况分散液体温度约为 20°C 至 80°C 都是适合的。

经冷却后的以液滴形式得到的磷配位体和沸点较高的醛缩合副产

物，然后可采用适当的汽-液分离器，从留下的汽化的产物流中分离和回收，最好是用一种可使液体流速在那果降低的分离器，这样借助重力就发生气-液分离，例如叶片型冲击分离器。除了这一种初始的分离装置外，最好还采用夹带物处理装置，以便充分利用回收系统，以增加回收系统的总的效果。例如，醛产物蒸发工序也会产生某些催化剂溶液的附着夹带，而本发明用分散液体与汽化的醛产物流接触的工艺，可使任何蒸汽产物流的夹带液滴聚集成大液滴。因此，这种夹带物处理装置是起始分离装置主要的附加装置，可增加气-液分离效果。并且，一般最好使用一种除雾沫的烛式过滤夹带物分离器。其作用是收集任何留在蒸汽流中的液体小滴。当然，其他的常用夹带物分离装置或它们的结合装置同样可用于本发明，例如，使用普通的机理变化，包括，重力、惯性冲击、向心力、离心力、布朗运动等的装置。

从冷凝的液体磷配位体和冷凝的较高沸点的醛缩合物副产物中如此分离出的汽化的醛产物，然后可通过顶部，并以任何方式予以回收。如有需要，上述被回收的醛产物可用任何方法予以进一步纯化，如冷凝或再蒸馏。需要着重指出的是，此时进一步纯化所需的醛的产品，就更为有利并有效，这是本发明附带改进步骤的一个结果。

接着，收集在分离器底部的经冷凝的液体磷配位体和经冷凝的沸点较高的醛缩合副产物，可以任何需要的方式予以回收。一般来讲，较好的方式是直接将冷凝的液体磷配位体和冷凝的沸点较高的醛缩合副产物返回到所用的分离器中，该分离器是为了自含有产物溶液的不挥发的液相催化剂中分离出汽化的醛产物，催化剂被循环返回到反应器体系，以使价值高的磷配位体的损失减少到最小。

本发明独特地发现了用控制所用的分散液体的量的方法，可有选择地提高从汽化的醛产物流中冷凝和分离磷配位体的百分数，同时可将被冷凝和分离的沸点的醛缩合副产物的百分数减到最小。另外，回收磷配

位体与回收沸点较高的醛缩合副产物的比率与相对挥发度有关，即较高沸点醛副产物的蒸汽压与相关的磷配位体的蒸汽压之比（用醛缩合副产物的蒸汽压除以磷配位体的蒸汽压而得）及在汽化的醛产物法中各个成份的相对浓度有关。本发明中沸点较高的醛缩合副产物对于磷配位体的相对挥发度范围可以是约10至5,000。

如从经过计算的实例中可看出，沸点较高的醛缩合副产物与磷配位体相比的相对挥发越高，则回收磷配位体的百分数与回收沸点较高的醛缩合副产物的百分数之比也越高。此外，对于一定流量的汽化醛产物流来说，所用的分散液体的量越低（如1,000磅醛产物蒸汽流使用1磅分散液体）则磷配位体的回收率与沸点较高的醛缩合副产物回收率之比也越大。

因此，控制与汽化醛产物流相接触的分散液体的量可以在一个很宽的工艺范围内得到较宽的磷配位体回收率与沸点较高的醛缩合副产物回收率之比。这使本发明可适合任一给定的情况。例如，在一醛化工艺中，体系中的游离配位体的量很小，如每摩尔铈少于70摩尔的配位体而且要求反应物溶液中的沸点较高的醛缩合副产物保持较低的浓度，如约为0.25至2%重量，本发明能在醛产物自反应物溶液中蒸发和分离期间，通过有选择的回收和循环返回体系的方法，使配位体的损失量减到最小，能使汽化的醛产物流中含有高百分率的磷配位体，而同时可将含在汽化醛产物流中的较高沸点的醛缩合副产物的百分数限制在最小，随着液体配位体的回收和循环，该醛缩合副产物一样被回收和循环，这样，有助于在体系中避免产生不需要的沸点较高的醛缩合副产物。

因此，当沸点较高的醛缩合副产物与磷配位体相比的相对挥发度比较低时，为达到较高的配位体的百分回收率对沸点较高的醛缩合副产物的百分收率之比，则要将分散液体的量大大地降低。

一般来讲，在本发明的改进方法中，所使用的分散液体的量最好足

以使从汽化醛产物流中分离出的磷配位体的百分率至少是1.2 倍于, 更好是至少1.5 倍于同样被分离的沸点较高的醛缩合副产物的百分数。当然, 可以理解的是, 在实际中所得的结果一般不如所计算的例子中那样高, 然而选择最佳条件和变化参数, 以得到最好的结果, 与使用本发明的改进工艺的经验有很大关系。对于某一给定条件, 只需很少量的试验, 便可达到最佳的结果。例如, 一般可考虑每小时5 至60, 最好是10 至40 磅的分散液对每小时流量为1000 磅的汽化醛产物流, 在大部份情况下可得到较高的磷配位体回收率与沸点较高的醛缩合副产物的回收率之比。

另外, 如有需要, 本发明所涉及的汽化醛产物流与分散液体相接触的改进工艺, 以一种分散液体有选择地分离和回收其中所含的磷配位体, 同时还分离和回收沸点较高的醛缩合副产物, 需要时同样也可用气态的醛产物流来进行, 当该物流以气态从反应器出来时, 为了得到类似的效果可在气相循环醛化工艺中进行。

下列实例是用来解释本发明, 而不是对本发明的一种限制。除有特别指明之外, 所有下文以及权利要求中所提到的份数, 百分数, 都以重量计。

实例 1-6

对含97.7% (重量) 丙醛、0.5% (重量) 沸点较高的醛缩合副产物, 及不同量(ppm) 的磷配位体、余量为轻组份, 如未反应的烯烃、烷烃、氢和一氧化碳的有关的蒸汽进行了一系列计算, 所述的蒸汽流在露点温度下与分散液体丙醛(40 °C) 接触, 丙醛自喷嘴喷出, 每小时丙醛量相对于每小时1000 磅汽化的醛产物流的流量是变化的。经计算的沸点较高的醛缩合副产物与磷配位体相比的相对挥发度, 以及经计算的可从汽化的醛产物流中分离和回收的磷配位体的百分数与较高沸点的醛缩合副产物的百分数均列于表1 中。

表 1

例号	配位体	所用液体的量 ¹	蒸汽流露点	相对挥发度 ²	分离出的配位体重量%	分离出的醛缩合副产物wt %
1	PDPP*	15磅	117	148	55	2
2	PDPP*	50磅	117	148	98	45
3	CHDPP*	10磅	115	260	49	1
4	CHDPP*	40磅	115	260	98	40
5	TPP***	10磅	133	1730	44	0.1
6	TPP***	50磅	133	1730	96	0.5

1. 每1000磅汽化的醛产物的流量所用液体的磅数
2. 醛缩合副产物对所用的配位体的相对挥发度

*PDPP=丙基二苯基膦(100 ppm)

**CHDPP=环己基二苯基膦(50 ppm)

***TPP=三苯基膦(30 ppm)。

实例 7-10

对含87.6%(重量)的丁醛、0.3%(重量)的沸点较高的醛缩合副产物和不同量(ppm)的各种磷配位体、余量为轻组份,如未反应的烯烃、烷烃、氢和一氧化碳的各种蒸汽流进行了一系列计算。所述的蒸汽流露点温度下与分散的液体丁醛(40℃)相接触,丁醛液体从喷嘴喷出,每小时丁醛量相对于每小时1000磅汽化的醛产物流是不同的。经计算的沸点较高的醛缩合副产物对磷配位体的相对挥发度,以及算出的含在所

述的蒸汽流中并可从汽化的醛产物流中分离和回收的磷配位体的百分数，和相应的所算出的含在所述蒸汽中可分离和回收的沸点较高的醛缩合副产物的百分数，均列于表2。

表 2

例号	配位体	所用液体的量 ¹	蒸汽流露点	相对挥发度 ²	分离出的配位体重量%	分离出的醛缩合副产物wt %
7	PDPP*	10磅	146	224	32	0.2
8	PDPP*	60磅	146	224	93	2
9	TPP**	10磅	138	375	38	0.2
10	TPP**	60磅	138	375	99	3

1. 每1000磅汽化的醛产物流的流量所用液体的磅数

2. 醛缩合副产物对所用的配位体的相对挥发度

*PDPP=丙基二苯基膦(125ppm)

**TPP=三苯基膦(50ppm)。

实例 11-16

对含91.8%(重量) 戊醛、0.5%(重量) 沸点较高的醛缩合副产物和不同量的各种磷配位体(ppm)、余量为轻组份，如未反应的烯烃、烷烃，氢和一氧化碳的不同的蒸汽流进行了一系列的计算，所述的蒸汽流在露点温度下与分散的液体戊醛(40℃)相接触，戊醛液体从喷嘴喷

出，每小时戊醛的量相对于每小时1000磅汽化的醛产物流的流量是不同的。经计算的沸点较高的醛缩合副产物对磷配位体的相对挥发度，以及计算出的含在所述的蒸汽中并可从汽化的醛产物流中分离和回收的磷配位体的百分数，和相应的所算出的含在所述蒸汽中的沸点较高的醛缩合副产物可分离和回收的百分数，均列于表3。

表 3

例号	配位体	所用液体的量 ¹	蒸汽流露点	相对挥发度 ²	分离出的配位体重量%	分离出的醛缩合副产物wt %
11	PDPP*	10磅	145	15	47	14
12	PDPP*	50磅	145	15	91	68
13	CHDPP**	10磅	144	18	53	16
14	CHDPP**	40磅	144	18	90	60
15	TPP***	10磅	149	80	53	3
16	TPP***	50磅	149	80	98	52

1. 每1000磅汽化的醛产物的流量所用液体的磅数

2. 醛缩合副产物对所用的配位体的相对挥发度

*PDPP=丙基二苯基磷(150 ppm)

**CHDPP=环己基二苯基磷(100 ppm)

***TPP=三苯基磷(80 ppm)。

例 17

在一连续液相循环醛化工艺中，丁烯-1与一氧化碳和氢气醛化生成醛，反应在有铈-磷配位催化剂，游离的环己基二苯基膦配位体和沸点较高的C₅醛缩合副产物的存在下进行三天以上。含有C₅醛产物反应溶液的铈催化剂在从醛化反应器中移出后予以蒸发，得到经汽化的C₅醛产物流，估计含有91.8%(重量)的戊醛和2-甲基丁醛的C₅醛混合物、0.35%(重量)的沸点较高的C₅醛缩合副产物和100ppm环己基二苯基膦配位体，该产物流是在一分离器中从留下的含有反应溶液的，未蒸发的液体催化剂中分离出来的。所述的反应溶液再循环返回醛化反应器中。沸点较高的C₇醛缩合副产物对所述溶液中的环己基二苯基膦配位体的相对挥发度为18。所述汽化的C₅醛产物流通入一管子，某些纯化后的(冷凝和回流的)液体C₅醛产物在40℃下，经过一喷嘴，与汽化的C₅醛生成物流呈逆流的方式喷到管内，速度为对于每小时1000磅的汽化的醛产物流每小时约26磅的C₅醛产物。

C₅醛的液体小滴被挥发，并使C₅醛产物蒸汽流冷却至其露点之下，形成环己基二苯基膦配位体和沸点较高的C₅醛缩合副产物的小滴。含有所述的被冷凝小滴的蒸汽通入一气液分离器。在分离器中蒸汽首先通过一叶片型冲击分离器，然后经过一除雾沫的烛式过滤夹带物分离器，从而自所述的冷凝液中分离出汽化的C₅醛产物流，这些小滴自所述的气液分离器的底部收集，并经过一管中，循环至分离器，在该分离器中汽化的C₅醛产物与含有反应产物溶液的未蒸发的液体催化剂相分离。经分离的C₅醛产物流离开所述的气液分离器后予以冷凝，以便回收粗C₅醛产物。分析粗C₅醛产物的不同样品表明，含有约26ppm的环己基二苯基膦和约0.23至0.33%(重量)的沸点较高的C₅醛缩合副产物。这些分析指出，约74%的环己基二苯基膦配位体和约6至34%的沸点较高的C₅醛缩合副产物，从汽化的C₅醛产物流中被分离和移出，而该汽化的C₅醛产物流是从含反应产物溶液的液体催化剂的中分离的。

当用C₅醛的产品液体而不用粗醛产物液体喷雾来进行醛化反应时，则可发现含100ppm的环己基二苯基膦和约0.35%(重量)的沸点较高的C₅醛缩合副产物。

对本发明的各种改进和变化对于本专业领域有经验的工作人员是显而易见的，因此这类改进和变化应包括在本说明书的权限内和所附权利要求的要点和范围内。