



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 162960

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 45/49, 47/02

- (21) Patentsøknad nr. 851286
- (22) Inngivelsesdag 29.03.85
- (24) Løpedag 29.03.85
- (62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.
- (71)(73) Søker/Patenthaver **UNION CARBIDE CORPORATION,**
Old Ridgebury Road,
Danbury, CT 06817,
US.
- (86) Internasjonal søknad nr. -
- (86) Internasjonal inngivelsesdag -
- (85) Videreføringsdag -
- (41) Ailment tilgjengelig fra 01.10.85
- (44) Utlegningsdag 04.12.89
- (72) Oppfinner **MICHAEL ALVARO BLESSING,** Sissonville,
WV, **GREGORY JOSEPH DEMBOWSKI,** League
City, TX, **GREGORY KEITH FINNELL,**
Charleston, WV, US.
- (74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.
- (30) Prioritet begjært 30.03.84, US, nr. 595408.
- (54) Oppfinnelsens benevnelse **VÆSKE-RESIRKULERINGS-RHODIUM-KATALYSERT
HYDROFORMYLERINGSPROSESS FOR FREMSTIL-
LING AV ALDEHYDER.**
- (57) Sammendrag Forbedret rhodium-katalysert væske-resirkulerings-
hydroformuleringsprosess med selektiv separering
og gjenvinning av fosforligand fra den fordampede
aldehyd-produktstrøm oppnådd etter forflyktigelse
og separering av aldehydproduktet fra katalysator-
holdig reaksjonsprodukt-oppløsning fra hydroformu-
leringsprosessen.
- (56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår en forbedret, rhodium-katalysert væske-resirkuleringsformyleringsprosess, der forbedringen ligger i selektivt å separere og å gjenvinne fosforligander fra fordampet aldehydproduktstrøm etter forflyktigelse og separering av aldehydproduktet fra katalysatoren inneholdende reaksjonsproduktopløsning fra hydroformyleringsprosessen.

Fremgangsmåter for fremstilling av aldehyder ved hydroformylering av en olefinisk umettet organisk forbindelse med karbonmonoksyd og hydrogen i nærvær av en rhodiumfosfor-komplexkatalysator og fri fosforligand er velkjente i denne teknikk. Se for eksempel den basiske lavtrykksohydroformyleringsprosess ifølge US-PS 3.572.809 og den rhodiumkatalyserte væske-resirkuleringshydroformyleringsprosess ifølge US-PS 4.148.830.

For eksempel beskriver US-PS 3.572.809 en basisk hydroformyleringsprosess der olefinisk umettede organiske forbindelser hydroformyleres med karbonmonoksyd og hydrogen i nærvær av en rhodiumfosfor-komplexkatalysator og fri fosforligand for derved å fremstille aldehyder i høye utbytter ved lave temperaturer og lave trykk.

Det er også kjent at noe av produktaldehyd ved slike hydroformyleringsprosesser kondenserer og danner høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som dimerer, trimerer og tetramerer. US-PS 4.148.830 beskriver bruken av disse høyerekokende flytende aldehydkondensasjonsbiprodukter som reaksjonsoppløsningsmidler for katalysatoren som også utgjør en utmerket bærer for en kontinuerlig væskeresirkuleringsprosess. For eksempel involverer slike kontinuerlige væskeresirkuleringsprosesser fjerning fra reaktoren av noe av den flytende reaksjonsaldehydproduktopløsning inneholdende aldehydprodukt. Det oppløseliggjorte rhodiumfosforkomplexkatalysator, fri fosforligand og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter og separering av aldehydproduktet

162960

2

derfra ved hurtig forflyktigelse av aldehydproduktet. Forflyktiget aldehydprodukt og ikke-forflyktiget katalysator inneholdende flytende reaksjonsoppløsning oppnås så i en gass-væske-separator der forflyktiget aldehydprodukt dampstrøm føres over topp for gjenvinning og gjenværende kondensert ikke-forflyktiget katalysator inneholdende flytende reaksjonsoppløsning fjernes fra bunnen og resirkuleres til reaktoren.

Imidlertid ligger en mangel i flytende katalysator-resirkuleringsformyleringsprosesser i tapet av fosforligand under prosessen på grunn av innholdet av forflyktiget fosforligand i den fordampede aldehydproduktstrøm som oppnås etter forflyktigelsesseparatoring av aldehydprodukt fra flytende katalysator inneholdende reaksjonsproduktoppløsning. Ved kommersiell drift kan et slikt ligandtap ikke bare bety en sterk økonomisk belastning på grunn av konkret tap av ligand, men gjør ytterligere behandling av råaldehydproduktet nødvendig, hvis ikke skade på nedstrøms hydrogeneringskatalysatorer som benyttes for fremstilling av alkoholer fra aldehydet skal forhindres eller minimaliseres. For eksempel er en primær anvendelse av slike aldehyder å fremstille alkoholer via hydrogenering og fosforligand inneholdt i råaldehydproduktet funnet å forårsake deaktivering av slike hydrogeneringskatalysatorer.

Forsøk på å rense råaldehydproduktet ved å føre forflyktiget aldehydprodukt gjennom sofistiskert medføringsutstyr slik som pakkede kolonner eller kar er ikke ansett å være en tilfredsstillende løsning på dette problem. Mens slike sofistiskerte metoder kan være egnet for å fjerne og å gjenvinne medrevne væsker i fordampet aldehydprodukt damp, kan de også fremme dannelsen av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter. På samme måte kan rensing av råaldehydproduktet ved kondensering kun tjene til også ytterligere å fremme aldehydprodukttap ved dannelsen av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter, hvilke mangler ytterligere forsterkes av det

direkte tap av ytterligere aldehyd som forblir i kondensasjonsbiproduktene under slik separering.

5 Det foreligger således et behov ved flytende katalysator-resirkuleringshydroformylering for en enkel og effektiv metode for selektiv fjerning og gjenvinning av fordampet fosforligand inneholdt i fordampet aldehydproduktstrøm oppnådd under en kontinuerlig vaskeresirkuleringsrhodium-katalysert hydroformyleringsprosess.

10 Det er nå funnet at fordampet fosforligand selektivt kan separeres og gjenvinnes fra forflyktiget aldehydproduktstrøm inneholdende liganden og oppnådd under en kontinuerlig flytende rhodiumkatalysator-resirkuleringshydroformyleringsprosess ved å bringe aldehydproduktstrømmen i kontakt med en
15 dispergert væske for selektivt å kondensere fordampet fosforligand fra aldehydproduktstrømmen, hvilken kondensert fosforligand så kan gjenvinnes og benyttes etter ønske.

20 I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en vaskeresirkulerings-rhodium-katalysert hydroformyleringsprosess for fremstilling av aldehyder, der en olefinisk forbindelse, karbonmonoksyd og hydrogen omsettes i nærvær av en oppløseliggjort rhodiumfosfor-kompleksskatalysator, fri for fosforligand og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter for
25 derved å fremstille et aldehydprodukt og der aldehydet separeres og gjenvinnes fra en flytende reaksjonsaldehydproduktoppløsning inneholdende aldehydprodukt, oppløseliggjort rhodiumfosfor-kompleksskatalysator, fri fosforligand og
30 høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som er fjernet fra hydroformyleringsreaktoren, ved fordamping av aldehydproduktet inneholdt i oppløsningen for å oppnå en fordampet en aldehydproduktstrøm bestående i det vesentlige av aldehydprodukt, fordampet fosforligand og fordampet høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som settes fri i en
35 separator fra den gjenværende ikke fordampede katalysatorholdige flytende reaksjonsproduktoppløsning som gjenvinnes

162960

4

fra bunnen av separatoren og resirkuleres tilbake til reaksjonssystemet, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at den omfatter (a) selektivt å separere fosforligand inneholdt i den fordampede aldehydproduktstrøm ved grundig kontakt med strømmen og dispergerte aldehyder med 3 - 20 karbonatomer, alkoholer med 3 - 20 karbonatomer, vann, eller blandinger derav, for derved å kondensere fordampet fosforligand og fordampede høyerekokende aldehydkondensasjons biprodukter inneholdt i den fordampede aldehyd produktstrøm, og (b) gjenvinning av kondensert fosforligand og kondenserte høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter oppnådd på denne måte fra fordampet aldehydproduktstrøm, idet den dispergerte væske benyttes i form av dråper og i en mengde slik at prosentandelen fosforligand som separeres og gjenvinnes på denne måte er minst 1,2 ganger høyere enn prosentandelen høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som også separeres og gjenvinnes på denne måte, idet man som olefinisk forbindelse anvender et C₂₋₈ karbonatom, som fosforligand anvender en triorganofosfinforbindelse og at man anvender et mengdeforhold mellom dispergert væske og fordampet aldehydproduktstrøm på 2,3 til 27 kg/t dispergert væske pr. 454 kg fordampet aldehydproduktstrøm.

Oppfinnelsen kan anvendes for å forbedre enhver konvensjonell og kontinuerlig vaskeresirkulerings-rhodiumfosfor-komplekskatalysert hydroformyleringsprosess for fremstilling av aldehyder, hvilken prosess gjennomføres i nærvær av fri organisk fosforligand. Slike oksoprosesser og betingelsene for disse er velkjente i denne teknikk som for eksempel vist ved den kontinuerlige vaskeresirkuleringsprosess ifølge US-PS 4.148.830. Slike hydroformyleringsprosesser involverer generelt å fremstille aldehyder ved å omsette en olefinisk forbindelse med hydrogen og karbonmonoksydgass i et flytende reaksjonsmedium som inneholder en oppløselig rhodiumfosfor-komplekskatalysator, fri organofosforligand og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter, og der hydroformyleringsreaksjonsbetingelsene kan omfatte en temperatur fra ca. 50-

200°C og et totalt gasstrykk for hydrogen, karbonmonoksyd og olefinisk forbindelse fra ca. 0,07 - 700 kg/cm² abs.

Selvfølgelig skal det være klart at den spesielle måte på
5 hvilken hydroformyleringsreaksjonen gjennomføres og spesielle
hydroformyleringsreaksjonsbetingelser som benyttes ikke er
vesentlige for oppfinnelsen og således kan varieres innen
vide grenser og skreddersys for å møte individuelle behov og
å fremstille de spesielle ønskede aldehydprodukter.

10 I henhold til dette kan de olefiniske utgangsstoffreaktanter
som omfattes av oppfinnelsens prosess være terminalt eller
indre umettede og av rettkjedet, forgrenet eller cyklisk
struktur. Slike olefiner kan inneholde fra 2-20 karbonatomer
15 og kan inneholde en eller flere etylenisk umettede grupper.
Videre kan slike olefiner inneholde grupper eller substitu-
enter som ikke i vesentlig grad ugunstig påvirker hydro-
formyleringsprosessen slik som karbonyl, karbonyloksy, oksy,
hydroksy, oksykarbonyl, halogen, alkoksy, aryl, halogenalkyl
20 og liknende. Illustrerende olefiniske umettede forbindelser
inkluderer α -olefiner, indre olefiner, alkylalkenotater,
alkenylalkanoater, alkenylalkyletere, alkenoler og liknende,
for eksempel etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen,
1-okten, 1-decen, 1-dodecen, 1-oktadecen, 2-buten, 2-
25 metylpropen(isobutylene), isoamylene, 2-penten, 2-heksen, 3-
heksen, 2-hepten, cykloheksen, propylendimerer, propylen-
trimerer, propylentetramerer, 2-etyl-1-heksen, styren, 3-
fenyl-1-propen, 1,4-heksadien, 1,7-oktadien, 3-cykloheksyl-1-
buten, allyl-alkohol, heks-1-en-4-ol, okt-1-en-4-ol,
30 vinylacetat, allylacetat, 3-butenylacetat, vinylpropionat,
allylpropionat, allylbutyrat, metylmetakrylat, 3-butenyl-
acetat, vinyletyleter, vinylmetyleter, allyletyleter, n-
propyl-7-oktenoat, 3-butennitril, 5-heksenamid og liknende.
Selvfølgelig er det klart at blandinger av forskjellige
35 olefiniske utgangstoffer kan benyttes, hvis ønskelig, ved
hydroformyleringsprosessen ifølge oppfinnelsen. Blant de
mere foretrukne olefiner er α -olefiner inneholdende fra 2-8

162960

6

karbonatomer og indre olefiner inneholdende fra 4-8 karbon-
atomer så vel som utgangsstoffblandinger av slike α -olefiner
og indre olefiner. De mest foretrukne olefinutgangsstoffer er
etylen, propylen, buten-1, buten-2 (cis og/eller trans),
isobuten og forskjellige blandinger derav.

På samme måte kan en hvilken som helst rhodiumfosfor-
kompleks-katalysator benyttes og slike katalysatorer så vel
som metoder for deres fremstilling er velkjente i denne
teknikk. Slike rhodiumfosfor-komplekshydroformyleringskataly-
satorer kan inkludere en hvilken som helst av de rhodium-
organofosfin- eller rhodiumorganofosfittkompleks-hydroformy-
leringskatalysatorer som tidligere er nevnt for slike
hydroformyleringsprosesser. Selvfølgelig kan blandinger av
slike katalysatorer også benyttes hvis ønskelig. Videre er
det klart at mengden komplekskatalysator som er tilstede i
reaksjonsmediet for en gitt prosess, kun behøver å være den
minimale mengde som er nødvendig til å gi den rhodium-metall-
konsentrasjon som er ønskelig å anvende og som vil gi basis
for minst den katalytiske mengde rhodium-metall som er
nødvendig for å katalysere den spesielle ønskede hydroformy-
leringsprosess. Generelt bør rhodium-metallkonsentrasjoner i
området fra ca. 10 til ca. 100 ppm, beregnet som fritt
metall, være tilstrekkelig for de fleste hydroformylerings-
prosesser. Det er generelt foretrukket å benytte fra ca. 10
til 500 ppm rhodium, beregnet som fritt metall.

Som notert ovenfor gjennomføres hydroformyleringsprosessen
ifølge oppfinnelsen i nærvær av fri fosforligand, det vil si
en ligand som ikke er kompleksdannet med rhodiumkompleks-
katalysatoren som benyttes. Imidlertid er det, selv om det er
generelt foretrukket at den frie fosforligand er den samme
som fosforliganden i rhodiumfosfor-komplekskatalysatoren
ikke nødvendig, og forskjellige ligander kan benyttes i en
gitt prosess hvis dette er ønskelig. På samme måte som når
det gjelder den komplekse katalysator, kan en hvilken som
helst konvensjonell organofosforligand benyttes som fri

ligand og slike ligander såvel som metoder for deres fremstilling er velkjente i denne teknikk. Slike frie fosforligander kan omfatte en hvilken som helst av de organofosfin- eller organofosfittligander som tidligere har vært antydnet brukt for slike hydroformyleringsprosesser. 5 Selvfølgelig kan blandinger av slike ligander også benyttes hvis dette er ønskelig. Således kan hydroformyleringsprosessen ifølge oppfinnelsen gjennomføres i en hvilken som helst mengde fri fosforligand, for eksempel minst 1 mol fri fosforligand pr. mol rhodium-metall som er tilstede i 10 reaksjonsmediet. Mengden fri fosforligand som benyttes avhenger generelt kun av det ønskede aldehydprodukt og olefinet og den komplekse katalysator som benyttes. I henhold til dette bør mengder fri fosforligand som er tilstede i 15 reaksjonsmediet på ca. 1-300 eller mer pr. mol rhodium som er tilstede, være egnet for de fleste formål. For eksempel har generelt store mengder fri triarylfosfinligand, for eksempel trifenylofosfin på mer enn 50 eller mer og fortrinnsvis mer enn 100 mol fri ligand pr. mol rhodium vært benyttet for å 20 oppnå tilfredsstillende katalytisk virkning og/eller katalysatorstabilisering, mens andre fosforligander, for eksempel alkylarylofosfiner og cykloalkylarylofosfiner kan understøtte og tilveiebringe akseptabel katalysatorstabilitet og reaktivitet uten utilbørlig å redusere omdanningshastig- 25 hetene av visse olefiner til aldehyder når mengden friligand som er tilstede i reaksjonsmediet er helt ned til 1-100 og mere fortrinnsvis 15-60 mol pr. mol tilstedeværende rhodium.

Mere spesielt illustrerende rhodiumfosfor-komplekskatalysatorer og illustrerende frie fosforligander inkluderer for 30 eksempel de som er beskrevet i US-PS 3.527.809, 4.148.830, 4.283.562 og 4.400.548, EP-publ. 96.986, 96.987 og 96.988, PCT WO 80/01690 og US-SN 581.352. Blant de mere foretrukne ligander og komplekse katalysatorer som kan nevnes er for eksempel de trifenylofosfinligand-og rhodium-trifenylofosfin- 35 komplekskatalysatorer som beskrives i US-PS 3.527.809 og 4.148.830, de alkylfenylofosfin- og cykloalkylfenylofosfin-

162960

8

ligander og rhodiumalkylfenylfosfin- og rhodiumcykloalkylfenylfosfin-komplekskatalysatorer som beskrives i US-PS 4.283.562 og de diorganofosfittligander og rhodiumdiorganofosfitt-komplekskatalysatorer som beskrives i US-SN 581.352.

5 Som ytterligere bemerket ovenfor blir hydroformyleringsreaksjonen gjennomført i nærvær av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter. Det er naturen til slike kontinuerlige hydroformyleringsreaksjoner som her kan benyttes for å gi
10 slike høyerekokende aldehydbiprodukter (for eksempel dimerer, trimerer og tetramerer) in situ under hydroformyleringsprosessen. Mens man således, hvis ønskelig, kan benytte et hvilket som helst egnet oppløsningsmiddel ved oppstartning av en kontinuerlig prosess (aldehydforbindelser tilsvarende de
15 ønskede aldehydprodukter er foretrukket), vil det primære oppløsningsmiddel vanligvis eventuelt omfatte både aldehydprodukter og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter på grunn av arten av slike kontinuerlige prosesser. Selvfølgelig er det også klart at mengden slike høyerekokende aldehydbi-
20 produkter som er tilstede i reaksjonsmediet kan variere innen vide grenser og er generelt styrt kun av utstyrsbegrensninger og det spesielle aldehydprodukt som skal fremstilles. For eksempel kan til å begynne med hydroformyleringsreaksjonen gjennomføres i fravær eller nærvær av små mengder høyere-
25 kokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som et oppløsningsmiddel for rhodium-komplekskatalysatoren, eller reaksjonen kan gjennomføres med opptil 70 vekt-% eller sågar helt opptil 90 vekt-% og mere av slike kondensasjonsbiprodukter, beregnet det totale flytende medium. Generelt er forhold mellom
30 aldehyd og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter innen området ca. 1:4 til ca. 4:1 tilstrekkelig for de fleste formål. På samme måte skal det være klart at mindre mengder andre konvensjonelle organiske med oppløsningsmidler kan være tilstede, hvis ønskelig.

35 Mens hydroformyleringsreaksjonsbetingelsene kan variere innen vide grenser som beskrevet ovenfor, er det generelt mere

foretrukket at prosessen gjennomføres ved et totalt gasstrykk for hydrogen, karbonmonoksyd og olefinisk umettet utgangsforbindelse på mindre enn ca. 35 kg/cm² abs. Det minimale totale trykk for reaktantene er ikke spesielt kritisk og er begrenset hovedsakelig kun av mengden reaktanter som er nødvendig for å oppnå en ønsket reaksjonsgrad. Mere spesielt er karbonmonoksyd-partialtrykket for hydroformyleringsprosessen ifølge oppfinnelsen fortrinnsvis fra ca. 0,07 til ca. 8,4 kg/cm² abs og mere spesielt fra ca. 2 til ca. 7 kg/cm² abs. Generelt kan H₂:CO-molforholdet mellom gassformig hydrogen og karbonmonoksyd ligge fra ca. 1:10 til 100:1 eller derover, idet det mest foretrukne H₂:CO-forhold er fra ca. 1:1 til ca. 10:1.

Som videre bemerket ovenfor kan hydroformyleringsprosessen ifølge oppfinnelsen gjennomføres ved en reaksjonstemperatur fra ca. 50 til ca. 200°C. Imidlertid er generelt hydroformylering ved reaksjonstemperaturer på ca. 70 til ca. 120°C og helst ca. 90 til ca. 110°C foretrukket for de fleste typer olefiniske utgangsstoffer.

Som angitt heri involverer hydroformyleringsprosessen ifølge oppfinnelsen et kontinuerlig flytende katalysator-resirkuleringsystem der en andel av flytende reaksjonsaldehydprodukt-oppløsning inneholdende aldehydprodukt, oppløseliggjort rhodiumfosfor-komplekskatalysator, fri fosforligand og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter fjernes fra reaktoren og er et ønskede aldehydprodukt separeres via fordamping eller destillasjon i et eller flere trinn under vanlig, redusert eller forhøyet trykk fra den flytende reaksjonsoppløsning, kondenseres og samles i en produktmottaker, og hvis ønskelig, ytterligere renses, hvorved resten av ikke-forflyktiget katalysatorholdig flytende reaksjonsproduktoppløsning resirkuleres til reaktoren.

Slike typer kontinuerlige hydroformyleringsystemer og metoder for gjennomføring av disse er velkjente i denne

teknikk og behøver således ikke beskrives detaljert her. Generelt blir det forflyktigede aldehydprodukt frigitt fra væsken i en hvilken som helst egnet gass-væske-separator der forflyktiget aldehydproduktstrøm føres over topp og gjenværende ikke-forflyktiget flytende katalysatorholdig reaksjonsproduktoppløsning samles fra bunnen av separatorens og resirkuleres tilbake til reaksjonssystemet. Forflyktigelse av aldehydproduktet kan gjennomføres på en hvilken som helst konvensjonell måte. Fortrinnsvis blir en fordampere av en egnet type benyttet som gir en oppholdstid som er kort nok til å unngå eller å minimalisere graden av mulig dekomponering av den tilstedeværende varmfølsomme rhodium-fosfor-kompleksskatalysator i reaksjonsproduktstrømmen. For eksempel tillater dette at aldehydproduktet forflyktiges ved høy temperatur i løpet av minutter eller fortrinnsvis sekunder for derved å minimalisere enhver skade på den varmfølsomme katalysator. Generelt kan forflyktigelsestemperaturene være helt opp til 150°C eller mer, selv om det generelt er foretrukket å benytte temperaturer under 150°C, hvis mulig. Illustrerende egnede fordampere inkluderer fallfilmfordampere, tyntfilmfordampere, strykefilmfordampere, fordampere med skrappt overflate og liknende, der man fortrinnsvis foretrekker å benytte en fallfilmfordampere. Mens det forflyktigede aldehydproduktet kan frigis fra gjenværende ikke-forflyktiget flytende katalysatorholdig reaksjonsproduktoppløsning i sofistikerte og kostbare gassvæske-separatorene er det i kommersiell praksis generelt foretrukket å benytte en enkel og ikke innviklet "catchpot"-separator, hvori aldehydprodukt dampstrømmen føres over topp for eventuell gjenvinning av ønsket aldehydprodukt. Det har tidligere vært vanlig å føre aldehydprodukt dampstrømmen gjennom en medrivningsinnretning med en tåkefjerningspute for retur til separatorens av enhver væske som kunne være medrevet i dampstrømmen som således fjernes. Gjenværende, ikke-forflyktiget flytende katalysatorholdig reaksjonsproduktoppløsning blir så ganske enkelt gjenvunnet fra bunnen av separatorens og resirkulert til reaktorsystemet etter

føring av væskeresirkulatet gjennom en kjøler slik som en fallfilmkjøler, hvis ønskelig, og/eller etter at en eventuelt ønsket annen rensing eller katalysatorregenereringsprosedyre er gjennomført. Videre skal det være klart at hydroformyle-
5 ringsprosessen, hvis ønskelig, også kan involvere enhver annen konvensjonell behandlingsprosedyre som ikke har noen ugunstig virkning på nyhetspunktet ifølge oppfinnelsen, slik som for eksempel flash-destillat av lette, for eksempel ikke omsatte olefiner, alkaner, karbonmonoksyd, hydrogen og
10 liknende fra den flytende reaksjonsproduktoppløsning før forflyktigelse av det ønskede aldehydprodukt.

Det er nå funnet at slike ovenfor angitte kontinuerlige flytende katalysator-resirkuleringshydroformyleringsprosesser
15 kan forbedres ved selektiv separering og gjenvinning av fosforligand inneholdt i den forflyktigede aldehydprodukt-
damp fra slike prosesser og som ellers kan gå tapt på grunn av forflyktigelse sammen med fordampet aldehydprodukt. Videre kan forbedringen ifølge oppfinnelsen gjennomføres ved grundig
20 å bringe i kontakt fordampet aldehydproduktstrøm med en dispergert væske med et lavere kokepunkt enn de høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som også inneholdes i
strømmen for derved å kondensere fordampet fosforligand
25 inneholdt i aldehydproduktstrømmen til flytende fosforligand-
dråper og så å gjenvinne den kondenserte flytende fosfor-
ligand fra aldehydprodukt-dampstrømmen.

Som angitt ovenfor består den fordampede aldehydproduktstrøm som separeres fra den flytende katalysatorholdige aldehyd-
30 produktoppløsning som fjernes fra reaktoren, i det vesentlige av fordampet aldehydprodukt, fordampet fosforligand og for-
dampede høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter, hvorved konsentrasjonen av ligander og biprodukter inneholdt i den fordampede produktstrøm hovedsakelig er avhengig av
35 mengden ligand og biprodukt som er tilstede i det flytende produkt, hvorfra den fordampede produktstrøm frigis. Selvfølgelig skal det være klart at den fordampede aldehyd-

162960

12

produktstrøm også kan inneholde mindre mengder fordampede, lette materialer slik som ikke omsatt olefin, alkaner, karbonmonoksyd, hydrogen og liknende, noe som er uvesentlig i forbindelse med oppfinnelsen.

5 Søkeren har oppdaget at ved grundig å bringe i kontakt fordampet aldehydproduktstrøm med en egnet dispergert væske, så vil den deri inneholdte fordampede fosforligand ikke bare kondenseres inni de gjenvinnbare væskedråper, men også at ved
10 å kontrollere mengden dispergert væske som benyttes, vil prosentandelen fosforligand som separeres på denne måte selektivt være adskilling høyere enn prosentandelen høyerekokende aldehydbiprodukter som også kondenseres og separeres fra forflyktiget aldehydproduktstrøm. Således er forbedringen
15 ifølge oppfinnelsen unik, idet den tillater selektiv separering og gjenvinning av fosforligand inneholdt i forflyktiget aldehydproduktstrøm under samtidig minimalisering av mengden høyerekokende aldehydbiprodukt som også separeres og gjenvinnes ved samme prosedyre.

20 Uten å ønske å være bundet av noen spesiell teori og kun som en forklaring, blir kondensasjonen av fordampet fosforligand inneholdt i den fordampede aldehydproduktstrøm forårsaket av denne strøm som befinner seg omtrent ved duggpunktet og
25 kommer i kontakt med dispergerte flytende dråper for derved å forflyktige eller i det minste partielt å forflyktige dispergerte væskedråper så og si øyeblikkelig for derved å avkjøle aldehydproduktstrømmen til under duggpunktet og derved forårsake at de tyngre komponenter av dampstrømmen som
30 er fosforliganden og de høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter kondenserer til dråper av liganden og biproduktene som lett kan gjenvinnes på egnet måte. I tillegg antas det også at denne foreliggende prosedyre med kondensering av forflyktiget ligand og biprodukter også kan forårsake
35 at til å begynne med medreven flytende fosforligand og/eller høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukt i aldehydprodukt-

dampstrømmen agglomereres til større og lettere separerbare dråper av væske.

I henhold til dette kan den dispergerte væske som benyttes ifølge oppfinnelsen være en hvilken som helst væske som fordampes eller i det minste partielt fordampes ved duggpunktet til fordampet aldehydproduktstrøm når denne bringes i intim kontakt dermed. Selvfølgelig skal det være klart at dispergert væske må være forenelig med både produktaldehydet og katalysatoropløsningen hvorfra aldehyddampstrømmen er satt fri slik at det ikke skjer noen ugunstig påvirkning på aldehydproduktet og katalysatoropløsningen hvis liganden og biproduktene som gjenvinnes på denne måte skal tilbakeføres til reaktorsystemet. På samme måte bør den foretrukne væske være av en slik renhet at den ikke skader den benyttede dispergeringsanordning eller separatoren som benyttes for gjenvinning av ønsket fosforligand. Det er videre foretrukket at dispergert væske har tilstrekkelig flyktighet ved duggpunktet for den fordampede aldehydproduktstrøm med hvilken den bringes i kontakt slik at den, hvis den returneres til reaktorsystemet, ikke akkumuleres i katalysatoropløsningen i en slik grad at den på utilbørlig måte ugunstig påvirker katalysatoren eller dennes prosessytelse, noe som derved krever et separat fjernetrinn.

Illustrerende eksempler på slike dispergerte væsker inkluderer aldehyder inneholdende fra 3-20 og mere fortrinnsvis 3-8 karbonatomer, alkoholer inneholdende 3-20 og helst 3-8 karbonatomer, vann og liknende. Selvfølgelig kan blandinger av en eller flere slike væsker benyttes hvis ønskelig. Fortrinnsvis inkluderer slike væsker produktaldehydet av den spesielle hydroformyleringsprosess som benyttes og de tilsvarende alkoholer av produktaldehydet, mens produktaldehydene er de mest foretrukne dispergerte væsker. Når det for eksempel gjelder fremstilling av propionaldehyd, butyraldehyd og valeraldehyd, er de mest foretrukne dispergerte ligander propionaldehyd, butyraldehyd og valeraldehyd.

162960

14

Selvfølgelig skal det være klart at siden slike hydroformyleringsprosesser for C₃- og høyere olefiner gir blandinger av aldehyder. For eksempel propylen som hydroformyleres til blandinger av n-butyraldehyd og isobutyraldehyd, vil produktaldehydet når det benyttes som dispergerende væske også generelt være blandinger av slike typer produktaldehyder kan benyttes hvis ønskelig. Det samme gjelder selvfølgelig tilsvarende alkoholer av slike produktaldehyder når disse benyttes som dispergerende væske. Generelt er det foretrukket å benytte det til slutt oppnådde rensede aldehydprodukt som oppnås hydroformyleringsprosessen som dispergerende væske, fordi disse tjener som lett tilgjengelige og enkelt tilsettbare dispergerende væsker som ikke skulle ha noen ugunstig virkning uansett på hydroformyleringsprosessen.

Dispergering av væsken for å oppnå den dispergerte væske som benyttes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen som skal bringes direkte i kontakt med fordampet aldehydproduktstrøm som kan oppnås ved et antall innretninger som gir væskedråper, fordi væskedråpestørrelsen ikke er kritisk ifølge oppfinnelsen. Eksempler på slike innretninger inkluderer sprøytedyser, tåkedyser, spruteplater, diverse munnings og andre tilsvarende anordninger. Anordningen kan ha mange utførelsesformer, funksjonen er å sørge for kontakt eller blanding av dispergert væske og fordampet aldehydproduktstrøm etter at den er satt fri fra den flytende katalysatorholdige aldehydproduktoppløsning. Generelt er det foretrukket å benytte en sprøytedyse i en rørledning eller en beholder og som gir en dusj av dråper gjennom hvilken aldehydproduktstrømmen tillates å strømme for derved å gi grundig kontakt eller blanding mellom dispergert væske og aldehydproduktampstrøm. Mens videre dispersjonen av dispergert væske kan være medstrøms, motstrøms eller tverrstrøms i forhold til innkommende strøm av aldehydproduktampstrøm, er det foretrukket å benytte en spraydyse i rørledningen som fører forflyktiget aldehydproduktstrøm fra separatorene hvori strømmen frigjøres fra flytende katalysatorholdig aldehydproduktoppløsning, som

er anbragt på en slik måte at dispergerte væskedråper er motstrøms innkommende dampstrøm. Selvfølgelig er det klart at flere enn en slik spraydyse kan benyttes hvis ønskelig. Mens videre den spesielle konstruksjon av spraydysen som benyttes ikke er kritisk, er det selvfølgelig foretrukket å benytte en der mengden dispergert væske som bringes i kontakt med fordampet aldehydproduktstrøm lett kan kontrolleres. I tillegg er væsketemperaturen for dispergerte væskedråper som skal komme i kontakt med fordampet aldehydproduktstrøm ikke kritisk. Temperaturen for dispergert væske påvirker kun i liten grad gjenvinningen av fosforligand og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter fordi hovedvirkningen ved reduksjon av damptemperaturen ved kontakt med dispergert væske er på grunn av den kjølevirkning som skjer ved fordamping av all eller en del av den dispergerte væske. I henhold til dette kan temperaturer for den dispergerte væske fra ca. 20 til ca. 80°C for de fleste tilfeller være tilfredsstillende.

Den kondenserte fosforligand og kondenserte høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som oppnås i form av dråper kan så separeres og gjenvinnes fra gjenværende fordampet produktstrøm ved en hvilken som helst egnet gass-væskeseparator og fortrinnsvis ender fluid (væske)-hastigheten reduseres slik at damp-væske-separering skjer ved tyngdekraften, slik som en finneanslagsseparator. I tillegg til en slik første frisettingsanordning er det foretrukket å trekke full fordel av gjenvinningssystemet ved også å benytte en medrivningsanordning i separatorene i tillegg til den første gravitetsstrømningsfrisettingsanordning for å øke den totale effektivitet i gjenvinningssystemet. For eksempel kan aldehydproduktfordampingsprosessen også resultere i en viss inherent grad av medrivning av katalysatoropløsning og prosessen for å bringe dispergert væske i kontakt med fordampet aldehydproduktstrøm kan forårsake at eventuelt medrevne dråper i dampproduktstrømmen agglomereres til større dråper. I henhold til dette, er en slik medrivningsanordning

i det vesentlige en utvidelse av den første frisettelsesan-
ordning for å øke damp-váske-separeringseffektiviteten og
generelt er det foretrukket å benytte en medrivningsseparator
med tåke-eliminator. Dennes funksjon er å samle gjenværende
5 væskedråper i dampstrømmen. Selvfølgelig kan enhver annen
egnet separator eller kombinasjoner av slike også benyttes
ifølge oppfinnelsen hvis dette er ønskelig, for eksempel ved
bruk av det vanlige spektrum av mekanismer inkludert tyngde-
kraft, inertanslag, sentrifugalkrefter, Brownske bevegelser
10 og liknende.

Det kondenserte aldehydprodukt som således frisettes fra
kondensert flytende fosforligand og kondenserte flytende
høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter kan så føres
15 over topp og gjenvinnes på en hvilken som helst hensikts-
messig måte. Hvis ønskelig, kan nevnte gjenvunne aldehyd-
produkt også renses ytterligere på en hvilken som helst
hensiktsmessig måte slik som kondensasjon og omdestillasjon.
Det er imidlertid viktig å bemerke seg at enhver ytterligere
20 rensing av det ønskede aldehydprodukt nå er mere effektiv som
et resultat av oppfinnelsens forbedrede prosedyre.

Den kondenserte flytende fosforligand og de kondenserte
flytende høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som
25 samles ved bunnen av separatoren som benyttes, kan så
gjenvinnes på en hvilken som helst ønsket måte. Generelt er
det foretrukket å resirkulere slik kondensert høyerekokende
aldehydkondensasjonsbiprodukter direkte tilbake til separa-
toren som ble benyttet for frisetting av flyktige aldehyd-
30 produkter fra ikke-forflyktiget flytende katalysatorholdig
produktopløsning som skal tilbakeføres til reaktorsystemet
for å minimalisere tap av verdifull fosforligand benyttet i
hydroformyleringsprosessen.

35 Foreliggende oppfinnelse har på unik måte oppdaget ved at å
kontrollere mengden dispergert væske, kan prosentandelen
fosforligand som kondenseres og separeres fra forflyktiget

aldehydproduktstrøm fremmes selektivt, mens samtidig prosentandelen høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som på denne måte kondenseres og separeres, minimaliseres. Videre er forholdet mellom fosforligand-gjenvinning i forhold til gjenvinning av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter avhengig av den relative flyktighet, det vil si forholdet mellom damptrykkene for høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter og fosforliganden som benyttes (som kan oppnås ved å dividere damptrykket for slike aldehydkondensasjonsbiprodukter med damptrykket for fosforligand) og de relative konsentrasjoner av hver i den forflyktigede aldehydproduktstrøm. Den relative flyktighet for høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter i forhold til fosforligand kan ifølge oppfinnelsen ligge fra ca. 10 til ca. 5000.

Slik det for eksempel fremgår av de her angitte datamaskin-eksempler gjelder det at jo høyere den relative flyktighet for de høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter er i forhold til fosforliganden som benyttes, jo høyere er forholdet mellom prosentandel gjenvinning av fosforligand og prosentandel gjenvinning av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter. I tillegg til den lavere mengde dispergert væske som benyttes pr. gitt strømningshastighet for forflyktiget aldehydproduktstrøm (for eksempel kg dispergert væske pr. 1000 kg aldehydprodukt dampstrøm) jo høyere er forholdet mellom prosentandel gjenvinning av fosforligand og prosentandel gjenvinning av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter.

I henhold til dette vil kontroll over mengden av dispergert væske i kontakt med fordampet aldehydproduktstrøm gi et stort prosentspillerom for å oppnå vide prosentgjenvinningsforhold av fosforligand i forhold til høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter og således tillate å skreddersy oppfinnelsen for tilpasning til enhver gitt situasjon.

162960

18

I en hydroformyleringsprosess der mengden fri fosforligand for eksempel er liten, det vil si mindre enn 70 mol ligand pr. mol rhodium og der det er ønskelig å holde en lav konsentrasjon av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter, for eksempel fra 0,25 til 2 vekt-% i reaksjonsproduktopløsningen, gir foreliggende oppfinnelse en minimalisering av tapet av slik ligand under forflyktigelse og separering av aldehydproduktet fra reaksjonsproduktopløsningen ved selektiv gjenvinning og resirkulering tilbake til systemet av en høy prosentandel fosforligand som kan være inneholdt i forflyktiget aldehydproduktstrøm, med samtidig minimalisering av prosentandelen høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukt som kan være inneholdt i fordampet aldehydproduktstrøm som også gjenvinnes og resirkuleres med flytende fosforligand som således gjenvinnes og resirkuleres, noe som også understøtter og forhindrer uønsket oppbygging av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter i systemet.

Således vil overraskende lavere mengder dispergert væske være nødvendig for å oppnå høyere forhold av prosentualgjenvinning av fosforligand i forhold til prosentualgjenvinning av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter, når den relative flyktighet av de høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter i forhold til fosforligand er lav.

Generelt er det foretrukket å benytte den mengde dispergert væske som er tilstrekkelig til å forårsake at prosentandelen fosforvæske som således separeres fra fordampet aldehydproduktstrøm ved oppfinnelsens forbedrede fremgangsmåte er minst 1,2 og helst 1,5 ganger høyere enn prosentandelen høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som også separeres slik.

Selvfølgelig skal det være klart at mens de fordeler som oppnås i virkelig praksis generelt ikke vil være så høye som de som oppnås i de simulerte eksempler og mens valget av de

optimale involverte parametre og variabler for å oppnå de best ønskede resultater vil være avhengig av erfaring ved anvendelse av den spesielle forbedrede prosess, kan kun et visst minstemål av eksperimentering gi de optimale resultater som er ønsket for en gitt situasjon. Generelt er det for eksempel ansett foretrukket å benytte kun ca. 2,3 til ca. 30 og helst fra ca. 4,5 til ca. 18 kg pr. time dispergert væske pr. en strømningshastighet på ca. 450 kg pr. time fordampet aldehydproduktstrøm, fordi dette i de fleste tilfeller vil gi et akseptabelt høyt forhold mellomprosentuell gjenvinning av fosforligand og prosentuell gjenvinning av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter.

Videre skal det være klart at forbedringen ifølge oppfinnelsen involvert kontakt mellom fordampet aldehydproduktstrøm og en dispergert væske for selektivt å separere og gjenvinne fosforligand inneholdt deri, sammenliknet med den samtidige separering og gjenvinning av høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter, kan det hele hvis ønskelig, gjennomføres på det gassformige aldehydprodukt når dette forlater reaktoren i gassresirkuleringshydroformyleringsprosessen for å oppnå tilsvarende fordelaktige resultater.

De følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen og er ikke å anse som begrensende. Alle deler, prosentandeler og mengder som angis her og i de ledsagende krav er på vektbasis, hvis ikke annet er sagt.

EKSEMPLENE 1-6

En serie datasimulerte studier ble gjennomført med forskjellige dampstrømmer inneholdende 97,7 vekt-% propionaldehyd, 0,5 vekt-% høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter og forskjellige mengder i ppm av forskjellige fosforligander, resten bestående av lette stoffer, det vil si ikke omsatt olefin, alkan, hydrogen og karbonmonoksyd, hvorved strømmene bringes i kontakt ved duggpunktet med dispergert flytende propionaldehyd av 40°C fra en spraydyse

162960

20

ved en variabel pr. time mengde av flytende propionaldehyd pr. strømningsmengde på 453 kg pr. time av fordampet aldehydproduktstrøm. Den beregnede relative flyktighet for høyerekokende aldehydbiprodukter i forhold til fosforligand, så vel som beregnet vektprosent av fosforligand inneholdt i nevnte dampstrøm sammenlignet med beregnet vektprosentandel høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter i strømmen som kan separeres og gjenvinnes fra fordampet aldehydproduktstrøm er gitt i tabell 1.

EKSEMPLENE 7-10

En serie datasimulerte studier ble gjennomført ved å bruke forskjellige dampstrømmer inneholdende 87,6 vekt-% butyraldehyd, 0,3 vekt-% høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter og forskjellige ppm mengder av forskjellige fosforligander mens resten besto av lette stoffer, for eksempel ikke omsatt olefin, alkan, hydrogen og karbonmonoksyd, idet strømmene ved duggpunktene ble bragt i kontakt med dispergert, flytende butyraldehyd av 40°C fra en spraydyse ved variable pr. time mengder flytende butyraldehyd pr. 453 kg pr. time fordampet aldehydproduktstrøm. Den beregnede relative flyktighet for høyerekokende aldehydbiprodukter i forhold til involvert fosforligand så vel som beregnet vektprosent fosforligand inneholdt i strømmen sammenliknet med den beregnede vektprosentmengde høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter inneholdt i dampstrømmen som kan separeres og gjenvinnes fra den flyktige aldehydproduktstrøm er gitt i tabell 2.

EKSEMPLENE 11-16

En serie datasimulerte studier ble gjennomført ved bruk av forskjellige dampstrømmer inneholdende 91,8 vekt-% valeraldehyd, 0,5 vekt-% høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter og forskjellige ppm mengder av forskjellige fosforligander, mens resten besto av lette stoffer, for eksempel ikke omsatt olefin, alkan, hydrogen og karbonmonoksyd, idet strømmene ved duggpunktet ble bragt i kontakt med

dispergert, flytende valeraldehyd av 40°C fra en spraydyse ved variable pr. time mengder flytende valeraldehyd pr. 453 kg pr. time fordampet aldehydproduktstrøm. Den beregnede relative flyktighet for høyerekokende aldehydbiprodukter i forhold til involvert fosforligand så vel som beregnet vektprosent fosforligand inneholdt i strømmen sammenliknet med den beregnede vektprosentmengde høyerekokende aldehyd-kondensasjonsbiprodukter inneholdt i dampaldehydproduktstrøm er gitt i tabell 3.

5

10

15

20

25

30

35

TABELL 1

Eksempel nr.	Ligand	Mengde benyttet væske ¹	Dampstrøm, duggpunkt °C	Relativ flyktighet ²	Vekt-% separert ligand	Vekt-% separert aldehyd-kondensasjonsbiprodukt
1	PDPP*	6,8 kg	117	148	55	2
2	PDPP*	22,7 "	117	148	98	45
3	CHDPP**	4,5 "	115	260	49	1
4	CHDPP**	18,1 "	115	260	98	40
5	TPP***	4,5 "	133	1730	44	0,1
6	TPP***	22,7 "	133	1730	96	0,5

¹Kg benyttet væske pr. strømningshastighet på 543 kg fordampet aldehydproduktstrøm.

²Relativ flyktighet for aldehydkondensasjonsbiprodukter i forhold til benyttet ligand.

*PDPP = propyldifenylfosfin (100 ppm)

**CHDPP = cykloheksyldifenylfosfin (50 ppm)

***TPP = trifenyfosfin (30 ppm)

TABELL 2

Eksempel nr.	Ligand	Mengde benyttet væske ¹	Dampstrøm, duggpunkt °C	Relativ flyktighet ²	Vekt-% separert ligand	Vekt-% separert aldehyd-kondensasjonsbiprodukt
7	PDPP*	4,5 kg	146	224	32	0,2
8	PDPP*	27,1 "	146	224	93	2
9	TPP**	4,5 "	138	375	38	0,2
10	TPP**	27,1 "	138	375	99	3

¹Kg benyttet væske pr. strømningshastighet på 543 kg fordampet aldehydproduktstrøm.

²Relativ flyktighet for aldehydkondensasjonsbiprodukter i forhold til benyttet ligand.

*PDPP = propylendifenylfosfin (125 ppm)

**TPP = trifenyfosfin (50 ppm)



TABELL 3

Eksempel nr.	Ligand	Mengde benyttet væske ¹	Dampstrøm, duggpunkt °C	Relativ flyktighet ²	Vekt-% separert ligand	Vekt-% separert aldehyd-kondensasjonsbiprodukt
11	PDPP*	4,5 kg	145	15	47	14
12	PDPP*	22,7 "	145	15	91	68
13	CHDPP**	4,5 "	144	18	53	16
14	CHDPP**	18,1 "	144	18	90	60
15	TPP***	4,5 "	149	80	53	3
16	TPP***	22,7 "	149	80	98	52

¹Kg benyttet væske pr. strømningshastighet på 543 kg fordampet aldehydproduktstrøm.

²Relativ flyktighet for aldehydkondensasjonsbiprodukter i forhold til benyttet ligand.

*PDPP = propylendifenylfosfin (150 ppm)
 **CHDPP = cykloheksyldifenylfosfin (100 ppm)
 ***TPP = trifenylyfosfin (80 ppm)

EKSEMPEL 17

En kontinuerlig væske-resirkuleringshydroformyleringsprosess der en buten-1 ble hydroformylert til C₅-aldehyd med karbonmonoksyd og hydrogen i nærvær av en rhodium-fosfor-kompleks-katalysator, fri cykloheksyldifenylfosfinligand og høyerekokende C₅-aldehydkondensasjonsbiprodukter ble kjørt over en tre dagers periode. Den flytende katalysator inneholdende C₅-aldehydproduktreaksjonsoppløsning ble etter fjerning fra hydroformyleringsreaktoren fordampet for å oppnå en fordampet C₅-aldehydproduktstrøm, bedømt til å inneholde 91,8 vekt-% C₅-aldehydblanding av valeraldehyd og 2-metylbutyraldehyd, 0,35 vekt-% høyerekokende C₅-aldehydkondensasjonsbiprodukter og 100 ppm cykloheksyldifenylfosfinligand som ble satt fri i en separator fra den gjenværende ikke-flyktige flytende katalysatorholdige reaksjonsoppløsning idet reaksjonsoppløsningen ble resirkulert til hydroformyleringsreaktoren. Den relative flyktighet for de høyerekokende C₅-aldehydkondensasjonsbiprodukter i forhold til cykloheksyldifenylfosfinliganden i oppløsningen var ca. 18. Fordampet C₅-aldehydproduktstrøm ble ført til en rørledning, hvori noe av den resulterende (kondenserte og tilbakeløpne) flytende C₅-aldehydprodukt ved 40°C ble sprøytet gjennom en sprøyte-dyse motstrøms strømmen av fordampet C₅-aldehydproduktstrøm og i en mengde av ca. 11,8 kg pr. time flytende C₅-aldehydprodukt pr. 453 kg pr. time fordampet aldehydproduktstrøm.

Væskedråpene av C₅-aldehydprodukt fordampet og avkjølte C₅-aldehydprodukt dampstrømmen til under duggpunktet og dannet dråper av cykloheksyldifenylfosforligand og høyerekokende C₅-aldehydkondensasjonsbiprodukter. Dampen inneholdende de kondenserte dråper ble matet til en gass-væske-separator der dampen først ble ført gjennom en finneanslags-separator og så et tåkefjernefilter for å frisette fordampet C₅-aldehydproduktstrøm fra kondensert væske, hvilke dråper ble samlet fra bunnen av gass-væske-separatoren og resirkulert gjennom en rørledning til den første separator der fordampet C₅-aldehydprodukt ble satt fri fra ikke-forflyktiget flytende

162960

26

katalysator inneholdende reaksjonsproduktoppløsningen. Frisatt C₅-aldehydproduktstrøm fra gass-væske-separatoren ble så kondensert til væske for å gjenvinne urent C₅-aldehydprodukt viste at det inneholdt ca. 26 vekt-ppm cykloheksyldifenylfosfin og ca. 0,23 til 0,33 vekt-% høyerekokende C₅-aldehydkondensasjonsbiprodukter. Slike analyser antyder at en anslag på 74 % av cykloheksyldifenylfosfinliganden og ca. 6-34 % av høyerekokende C₅-aldehydkondensasjonsbiprodukter inneholdt i fordampet C₅-aldehydproduktstrøm ble satt fri fra den flytende katalysatorholdige produktreaksjonsoppløsning var separert og fjernet fra den fordampede C₅-aldehydproduktstrøm.

Når man gjennomfører hydroformyleringsprosessen med flytende spray av C₅-aldehydprodukt skrudd av, ville den urene aldehydproduktvæske ha inneholdt ca. 100 ppm cykloheksyldifenylfosfin og ca. 0,35 vekt-% høyerekokende C₅-aldehydkondensasjonsbiprodukter.

Det skal være klart at det kan foretas diverse modifikasjoner og variasjoner av oppfinnelsen slik den her er beskrevet uten derved å gå utenfor rammen av oppfinnelsen slik den er beskrevet i de ledsagende krav.

P a t e n t k r a v

1.

Váske-resirkulerings-rhodiumkatalysert hydroformuleringsprosess for fremstilling av aldehyder, der en olefinisk forbindelse, karbonmonoksyd og hydrogen omsettes i nærvær av en oppløseliggjort rhodiumfosfor-komplekskatalysator, fri for fosforligand og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter for derved å fremstille et aldehydprodukt og der aldehydet separeres og gjenvinnes fra en flytende reaksjonsaldehydproduktoppløsning inneholdende aldehydprodukt, oppløseliggjort rhodiumfosfor-komplekskatalysator, fri fosforligand og høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som er fjernet fra hydroformyleringsreaktoren, ved fordamping av aldehydproduktet inneholdt i oppløsningen for å oppnå en fordampet aldehydproduktstrøm bestående i det vesentlige av aldehydprodukt, fordampet fosforligand og fordampet høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som settes fri i en separator fra den gjenværende ikke fordampede katalysatorholdige flytende reaksjonsproduktoppløsning som gjenvinnes fra bunnen av separatorene og resirkuleres tilbake til reaksjonssystemet, k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e n o m f a t t e r (a) selektivt å separere fosforligand inneholdt i den fordampede aldehydproduktstrøm ved grundig kontakt med strømmen og dispergerte aldehyder med 3 - 20 karbonatomer, alkoholer med 3 - 20 karbonatomer, vann, eller blandinger derav, for derved å kondensere fordampet fosforligand og fordampede høyerekokende aldehydkondensasjons biprodukter inneholdt i den fordampede aldehyd produktstrøm, og (b) gjenvinning av kondensert fosforligand og kondenserte høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter oppnådd på denne måte fra fordampet aldehydproduktstrøm, idet den dispergerte váske benyttes i form av dråper og i en mengde slik at prosentandelen fosforligand som separeres og gjenvinnes på denne måte er minst 1,2 ganger høyere enn prosentandelen høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som også separeres og gjenvinnes på denne måte, idet man som olefinisk forbindelse

162960

28

anvender et C₂₋₈ karbonatom, som fosforligand anvender en triorganofosfinforbindelse og at man anvender et mengdeforhold mellom dispergert væske og fordampet aldehydproduktstrøm på 2,3 til 27 kg/t dispergert væske pr. 454 kg fordampet aldehydproduktstrøm.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at man anvender et mengdeforhold mellom dispergert væske og fordampet aldehydproduktstrøm på 4,5 til 18 kg/t dispergert væske pr. 454 kg/t fordampet aldehydproduktstrøm.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, karakterisert ved at det som ligand benyttes trifenyfosfin.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, karakterisert ved at det som ligand benyttes cykloheksyldifenyfosfin.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at gjenvunnet kondensert fosforligand og kondensert høyerekokende aldehydkondensasjonsbiprodukter som separeres fra fordampet aldehydproduktstrøm resirkuleres til separatoren hvori fordampet aldehydproduktstrøm ble satt fri fra ikke-forflyktiget flytende katalysatorholdig reaksjonsproduktopløsning.