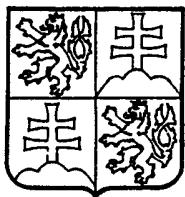


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 03399-91.V

(13) A3

(22) 08.11.91

(32) 09.11.90

(31) 90/611081

(33) US

(40) 13.05.92

5(51) c 07 c 45/82,
47/02

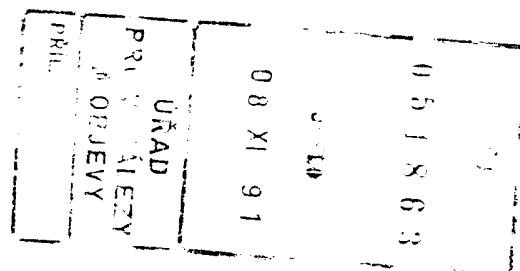
(71) UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS COMPANY INC., Danbury, Connecticut, US

(72) Sorenson Kirk Daniel ing., Charleston, West Virginia, US

(54) Zlepšený způsob hydroformylace

(57) Zlepšený kapalný recyklační rhodium katalyzovaný hydroformylační postup, kde zlepšení zahrnuje získání nezreagovaného olefinu obsaženého v odpouštěném plynu tohoto postupu a recyklaci tohoto nezreagovaného olefinu do hydroformylačního reakčního prostředí.

Zlepšený způsob hydroformylace



Oblast techniky

Vynález se týká zlepšeného způsobu hydroformylace olefinu oxidem uhelnatým a vodíkem v přítomnosti rhodiového katalyzátoru. Zejména se tento vynález týká zlepšené kapalně recyklační rhodiem katalyzované hydroformylace, kde zlepšení zahrnuje získávání nezreagovaného olefinu obsaženého v odpouštěném plynu tohoto postupu a recyklaci tohoto nezreagovaného olefinu do hydroformylačního reakčního prostředí ekonomickým a účinným způsobem.

Dosavadní stav techniky

Způsoby výroby aldehydů hydroformylací olefinicky nenasycené organické sloučeniny oxidem uhelnatým a vodíkem /obvykle označovanými jako syntézní plyn nebo synplyn/ v přítomnosti rhodiumfosforového komplexního katalyzátoru a volného fosforového ligandu jsou dobře známy, jak je vidět například ze základního nízkotlakého oxohydroformylačního postupu z US patentu číslo 3 527 809 a z rhodiem katalyzovaného kapalně recyklačního hydroformylačního postupu z US patentu 4 148 830.

V US patentu č. 4 148 830 /'830 Patent/ je zveřejněno, že životnost katalyzátoru může být zvýšena a zlepšen výtěžek produktu použitím jako katalyzátorového rozpouštědla pro rhodiem katalyzovanou hydroformylaci výševroucích aldehydových kondenzačních produktů /například dimerů, trimerů a tetramerů/ jak je tam uvedeno. Bylo také zjištěno, že

rhodiový katalyzátor může být kontinuálně nebo přetržitě recyklován do hydroformylační reakční zóny bez významné ztráty rhodia, životnosti katalyzátoru, reakční rychlosti a účinnosti.

Tedy '830 Patent uvádí, že kapalný výtok z reakční zóny obsahující katalyzátor, rozpouštědlo a plyny se vede k odhánění a získávání aldehydového produktu. Během tohoto postupu určité lehké látky, například vodík, oxid uhelnatý, nezreagovaný olefin, odpovídající alkan a jiné vedlejší produkty a inertní plyny rozpaštěné ve výtoku z reaktoru, se odstraňují snížením tlaku ve výtokovém proudu, aby byly tyto plyny odehnány. Požadovaný aldehydový produkt se pak získá z tohoto výtoku a zbývajících kapalná zbytková frakce nezískaného aldehydického produktu, katalyzátoru a výševroucího kondenzačního produktu se recykluje do reaktoru. Tento způsob se často označuje jako kapalný recyklační hydroformylční postup /nebo "kapalný recyklační postup"/.

Dále pro řízení celkového reaktorového tlaku v kapalném recyklačním postupu vlivem nárůstu inertů a podobně, se obvykle odebírá plynný výplach z kapalného recyklačního hydroformylačního reaktoru, kde přebytek vodíku, oxidu uhelnatého, nezreagovaného olefinu, inertů a alkanových vedlejších produktů, jako je propan v případě hydroformylace propylenu, se odpouští jako odpadní plyny.

Navíc, během separačního stupně produktu v kapalném recyklačním postupu, se určité plyny, především nezreagovaný olefin a alkanový vedlejší produkt, které zůstávají rozpuštěny v kapalném katalyzátor obsahujícím výtoku, oddělí spolu s požadovaným aldehydovým produktem.

Část takto oddělených plynů kondenzuje s požadovaným aldehydovým produktem. Zbývající oddělené plyny mohou být vypláchnuty ze systému.

Tak celková ztráta nezreagovaných olefinových a synplynových složek výplachem v takovýchto kapalných recyklačních postupech může dosáhnout významných ekonomických nevýhod během životnosti komerčních kontinuálních hydroformylačních provozů určených k produkci desítek milionů kilogramů aldehydu za rok a byly navrhovány různé způsoby k zábraně této nevýhody.

Například US patent č. 4 593 127 znázorňuje typický kapalný recyklační rhodiumem katalyzovaný hydroformylační postup, jak je zřejmé z primárního reaktorového systému z obr. 1 a sekundárního reaktorového systému z obr. 2 výkresů tohoto patentu. Poznámka, že odpouštěcí plynové vedení 28 v obr. 1, které začíná v reaktorovém vrcholovém prostoru, slouží k vedení nezreagovaného olefinu a synplynu do rozděleného sekundárního reaktorového systému z obr. 1, zatímco odpouštěcí plynové vedení 18 a 24 z tohoto obr. 1 každé vyžaduje kompresory 20 a 21, když nezreagovaný olefin a synplyn mají být recyklovány do hydroformylačního reaktoru.

Na druhé straně nezreagovaný olefin a jiné lehké plyny jak je znázorněno odpouštěcími plynovými vedeními 91 a 92 z sekundárního reaktorového systému na obr. 2 uvedeného US patentu č. 4 593 127 se odvádějí jako ztráty /například jsou spalovány jako palivo. I když se uvádí, že odpouštěcí plynové vedení 91 může být recyklováno do reaktoru, když je to třeba, samozřejmě takovéto recyklování bude vyžadovat výkony kompresoru jak je znázorněno kompresory 20 a

21 v primárním reaktorovém systému na obr. 1.

Tudíž, i když US patent 4 593 127 uvádí důležitost získávání a recyklace nezreagovaného olefinu z odpouštěných plynů kapalného recyklačního hydroformylačního postupu, tak se uvádí, že se toho dosáhne použitím nákladných energeticky neefektivních kompresorů a/nebo rozsáhlého dalšího procesního zařízení /například sekundárního reaktorového systému z obr. 1/.

US patent č. 4 210 426 zveřejňuje získávání propenu a propanu z odpadního plynu tohoto postupu zahrnujícího hydroformylaci propenu stykem odpadního plynu s kapalným absorbentem obsahujícím alespoň jednu z kapalných látek vytvořenou během hydroformylace například n-butyraldehyd a/nebo isobutyraldehyd, k absorpci propenu a propanu a pak desorpci těchto plynů z absorbentu snížením tlaku a/nebo zvýšením teploty. Propen a propan pak mohou být odděleny destilací.

Alternativně je možné odseparovat pouze propen z absorbentu spojením desorpce s frakční destilací a propan je možné odstranit z absorbentu destilací. Výhodně se propan recykluje do reaktoru a absorbent do absorpční kolony. Je třeba si však povšimnout, že získávací systém v US patentu 4 210 466 navrhuje využití vysokých absorpčních tlaků P /sloupec 2, řádky 4 - 33/ a uvádí potřebu rozsáhlého procesního zařízení /tři nezávislé získávací kolony/.

US přihláška vynálezu pořadového čísla 370 806 přihlášená 23.6.1989 zveřejňuje získávání absorbovatelných plynných složek jako je nezreagovaný olefin a vyráběný aldehyd, obsažených například v odpouštěném plynu z reaktoru

kapalného recyklačního rhodiem katalyzovaného hydroformylačního postupu, stykem tohoto odpouštěného plynu s hydroformylačním katalyzátorovým roztokem, který se recykluje do reaktoru po jeho separaci od produkovaného aldehydu tak, že se absorbují tyto plynné složky v něm.

Výsledný katalyzátorový roztok se pak vrací přímo do hydroformylačního reaktoru bez jakékoli desorpce nebo separace plynného nezreagovaného olefinu a produkovaného aldehydu.

Avšak v jakémkoli systému, který využívá rhodiový katalyzátorový roztok, který se recykluje do reaktoru, je tam vždy nebezpečí ztráty rhodia například vyplachovacími vedeními 28, 31a nebo 31b z praček znázorněných ve výkresu této přihlášky vynálezu č. 370 806.

US patent č. 4 827 043 zveřejňuje čištění plyných proudů, například synplynu, jejich stykem s alespoň částí aldehyd obsahujícího produktového proudu získaného z plynového recyklačního hydroformylačního postupu před zavedením synplynového nástřiku do hydroformylační reakční zóny. Postup je určen k odstraňování nežádoucích nečistot ze synplynu, například kyslíku, síru nesoucího lubrikačního oleje a karbonylu železa. Tento patent také zveřejňuje /příklad 5/ získávání a recyklaci nezreagovaného propylenu ze surového hydroformylačního aldehydového produkčního proudu stejným způsobem, jak je zveřejněno v INDICATIONS, Zima 1982/83, Mezinárodní žurnál Davyho McKee, str. 20 až 28, vydávaného edičním oddělením Davy Corporation, London, England.

Podstata vynálezu

Předložený vynález vytváří způsob získávání nezreagovaného olefinu z jednoho nebo více proudů plynů odpouštěných z, nebo jinak existujících v, kapalném recyklačním rhodiem katalyzovaném hydroformylačním reakčním systému

- /1/ stykem tohoto proudu plynu nebo proudů plynu s kapalným aldehydovým produktem vytvořeným tohto hydroformylací tak, že se absorbuje nezreagovaný olefin v něm obsažený,
- /2/ odháněním uvedeného nezreagovaného olefinového plynu z výsledné absorpční kapaliny obsahující absorbovaný nezreagovaný olefin průchodem syntézního plynu $\text{CO} + \text{H}_2$ skrz výslednou absorpční kapalinu k získání plynné směsi syntézního plynu a odehnaného nezreagovaného olefinu a
- /3/ recyklací této plynné směsi takto získané do hydroformylačního reaktoru tohoto hydroformylačního postupu.

Tak je cílem tohoto vynálezu vytvořit zlepšený kapalný recyklační rhodiem katalyzované hydroformylační postup, kde nezreagovaný olefin z plynného odpouštěného proudu z této hydroformylace může být znovu získán a recyklován do hydroformylačního reaktoru tohoto postupu velice jednoduchým, účinným a ekonomickým způsobem. Jiné cíle a výhody tohoto vynálezu se stanou zjevnější z následujícího popisu a připojených patentových nároků.

Tudíž obecný aspekt tohoto vynálezu může být popsán jako zlepšený kapalný recyklační rhodiem katalyzovaný hydroformylační postup pro výrobu C_3 až C_5 aldehydů, kde olefin

obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, oxid uhelnatý a vodík, reagují v přítomnosti π solubilizovaného rhodiumfosforového komplexního katalyzátoru, volného fosforového ligandu a výševroucích aldehydových kondenzačních vedlejších produktů, k produkci aldehydového produktu vybraného ze skupiny sestávající z propanalu směsi n-butanalu a isobutanalu a směsi n-pentanalu a rozvětvených pentanalů a kde plynový výtok obsahující nezreagovaný olefin, oxid uhelnatý a vodík, se odpouští z postupu, jehož podstata spočívá v tom, že se znovu získá nezreagovaný olefin z tohoto odpouštěného plynu

- /1/ absorpcí nezreagovaného olefinu v absorbentu obsahujícím kapalným aldehydový produkt, vytvořený tímto hydroformylačním postupem,
- /2/ odháněním absorbovaného nezreagovaného olefinu z tohoto absorbentu průchodem syntézního plynu výsledným absorbentem obsahujícím nezreagovaný olefin, čímž se získá plynná směs syntézního plynu a odehnaného nezreagovaného olefinu a
- /3/ recyklací této plynné směsi do hydroformylačního reaktoru tohoto hydroformylačního postupu.

Stručný popis výkresu

Výkres představuje schematický proudový diagram tohoto vynálezu znázorňující provedení zařízení, například absorberu, často bvykle označovaného jako pračka, pro provádění získání nezreagovaného olefinu z odpouštěného plynu hydroformylačního postupu pomocí absorpce spolu s zařízením, například odháněcí kolonou pro odhánění absorbovaného nezreagovaného olefinového plynu z výsledné absorpční kapaliny pomocí využití syntézního plynu a recyklaci těchto plynů do hydroformylačního reaktoru.

Popis výhodných provedení

I když tento vynález je uvažován pro aplikaci ke zlepšení jakéhokoli kontinuálního plynového a/nebo kapalného recyklačního hydroformylačního postupu, bylo zjištěno, že je zejména vhodný pro zlepšení jakéhokoli konvenčního kontinuálního kapalného recyklačního rhodiumfosforovým komplexem katalyzovaného hydroformylačního postupu pro výrobu aldehydů, kterýžto postup se provádí v přítomnosti volného fosforového ligandu.

Takovéto kapalně recyklační hydroformylační s /oxo/ postupy a jejich podmínky jsou dobře známy jak je znázorněno například kontinuálními kapalnými recyklačními postupy například v US patentech č. 4 148 830 a 4 593 127 a v US přihlášce vynálezu pořadové číslo 370 806 přihlášené 23. 6. 1989, a obecně zahrnují způsob výroby aldehydů reakcí olefinické sloučeniny s vodíkem a oxidem uhelnatým v kapalném reakčním prostředí, které obsahuje rozpustný rhodium-organofosforový komplexní katalyzátor, volný organofosforový ligand a výševroucí aldehydové kondenzační vedlejší produkty.

Je však třeba vědět, že příslušný způsob, ve kterém se provádí hydroformylační reakce a zejména hydroformylační reakční podmínky, které se používají, nejsou kritické pro tento vynález a mohou se rozsáhle měnit a uzpůsobit tak, aby vyhověly potřebám a výrobě příslušného požadovaného aldehydového produktu.

Tudíž olefinické výchozí látkové reaktanty zahrnuté v postupu tohoto vynálezu mohou být koncově nebo vnitřně nenasycené a mohou mít nerozvětvený nebo rozvětvený řetězec alkylenové struktury. Takovéto olefiny mohou mít od 20 do 30 atomů uhlíku, ale výhodně obsahují 2 až 4 atomy uhlíku.

Příkladně výhodné olefiny jsou ethylen, propylen, 1-buten, 2-buten /cis nebo trans/ a 2-methylpropen /isobutylen/. Ovšem se rozumí, že směsi různých olefinických výchozích látek mohou být použity v případě, že je to zapotřebí. Například je obvyklé někdy použít směs 1-butenu a 2-butenu jako výchozího olefinu. Nejvýhodnějším olefinem je propylen.

Podobně jakýkoli konvenční rhodiumfosforový komplexní katalyzátor může být použit a takovýto katalyzátor stejně jako způsoby jejich výroby jsou dobře známy. Tyto rhodiumfosforové komplexní katalyzátory mohou zahrnovat jakýkoli rhodiumorganofosforový komplex jako jsou rhodiumorganofosfinové nebo rhodiumorganofosfitové komplexní hydroformylační katalyzátory dosud výhodně používané pro takovéto hydroformylační postupy.

Mohou být však také použity směsi těchto katalyzátorů, když je to zapotřebí. Navíc je jasné, že množství komplexního

katalyzátoru přítomného v reakčním prostředí daného postupu je třeba být pouze minimálním množstvím nutným pro zajištění koncentrace rhodiového kovu potřebné k využití a která poskytne základ pro alespoň toho katalytického množství rhodiového kovu, potřebného pro katalýzu příslušného požadovaného hydroformylačního postupu.

Obecně koncentrace rhodiového kovu v rozmezí od asi 10 ppm do asi 1000 ppm, počítáno jako volný kov, by měly být dostatečné pro většinu hydroformylačních postupů. Obecně je výhodné využívat asi 10 až 700 ppm rhodia a výhodněji od 25 do 500 ppm rhodia, počítáno jako volný kov.

Jak bylo výše uvedeno, hydroformylační postup tohoto vynálezu se provádí v přítomnosti volného fosforového ligandu, to je ligandu, který není v komplexu s použitým rhodiovým komplexním katalyzátorem. Avšak, i když je obecně výhodné, aby volný fosforový ligand byl stejný jako fosforový ligand rhodiumfosforového komplexního katalyzátoru, není to nutné a mohou být použity rozdílné ligandy v daném postupu, když je to třeba.

Tedy jako v případě rhodiumorganofosforového komplexního katalyzátoru může být použit jakýkoli konvenční organofosforový ligand jako volný ligand a takovéto ligandy, stejně jako způsoby jejich přípravy, jsou v dosavadním stavu techniky dobře známy. Takovéto $\pm$ volné fosforové ligandy mohou zahrnovat jakýkoli organofosfinový nebo organofosfitový ligand dosud výhodně používaný pro takovéto hydroformylační postupy. Avšak mohou být také používány směsi těchto ligandů v případě potřeby. Tak tento hydroformylační postup podle vynálezu může být prováděn v jakémkoli přebytkovém množství volného fosforového ligandu, například

alespoň 1 mol volného fosforového ligandu na mol kovo-
vého rhodia, přítomného v reakčním prostředí. Množství
volného fosforového ligandu obecně pouze závisí na požá-
dovaném aldehydovém produktu a použitém olefinu a komplex-
ním katalyzátoru.

Množství volného fosforového ligandu přítomného
v reakčním prostředí jsou v rozmezí od asi 2 do asi 300
molů nebo více na mol rhodia přítomného v reakčním prostře-
dí a tato množství by měla být vhodná pro většinu účelů.
Například obecně velká množství volného triarylfosfinového
ligandu, například trifenylyfosfinu, jako je více než 50
molů nebo více než 100 molů volného ligandu na mol rhodia,
se mohou výhodně použít pro dosažení uspokojivé kataly-
tické aktivity a/nebo katalyzátorové stabilizace, zatímco
jiné organofosforové ligandy, například alkylarylfosfiny
a cykloalkylarylfosfiny a/nebo organofosfity, mohou pomoci
zajistit přijatelnou katalyzátorovou stabilitu a reaktivitu
bez nežádoucího brzdění konverzních rychlostí určitých
olefinů na aldehydy, když množství přítomného volného li-
gandu v reakčním mediu je tak malé jako 1 až 100 a výhod-
něji 15 až 60 molů na mol přítomného rhodia.

Zejména příkladné rhodiumfosforové komplexní kataly-
zátory a příkladné volné fosforové ligandy zahrnují na-
příklad ty, které jsou uvedeny v US patentech č. 3 527 809,
4 148 830, 4 247 486, 4 283 562, 4 400 548, 4 482 749,
4 496 768, 4 599 206, 4 668 651, 4 716 250, 4 717 775,
4 731 486, 4 737 588, 4 748 261, 4 769 948, 4 744 361,
4 885 401, PCT přihláška vynálezu č. zveřejnění WO 80/01690
/publikovaná 21. srpna 1980/.

Mezi výhodnější ligandy a komplexní katalyzátory, které mohou být zmíněny, jsou například trifenylfosfinový ligand a rhodiumtrifenylfosfinový komplexní katalyzátor z US patentu 3 527 809 a 4 148 830 a 4 247 486; alkylfenylfosfinový a cykloalkylfenylfosfinový ligand a rhodiumalkylfenylfosfinový a rhodiumcykloalkylfenylfosfinový komplexní katalyzátor z US patentu č. 4 283 562; a organofosfitové ligandy a rhodiumorganofosfitové komplexní katalyzátory z US patentů č. 4 599 206, 4 737 588, 4 717-775, 4 774 361, 4 668 651 a 4 748 261. Nejvýhodnější ligand je trifenylfosfin /TPP/, přičemž výhodným katalyzátorem je π rhodium TPP komplex.

Jak bylo výše poznamenáno, hydroformylační reakce se provádí v přítomnosti výševroucích aldehydových kondenzačních vedlejších produktů. Je v povaze takovéhoto kontinuálních hydroformylačních reakcí, které jsou zde použitelné, že produkují takovéto výševroucí aldehydové produkty /například dimery, π trimery a tetramery/ in situ během formylačních postupu, jak je plněji vysvětleno například v US patentech 4 148 830, 4 247 486 a 4 593 127 a v US přihlášce vynálezu pořadového čísla 370 806, přihlášené 23. června 1989. Takovéto aldehydové vedlejší produkty vytvářejí výborný nosič pro kapalný katalyzátorový recyklační postup.

Skutečně, i když se může π použít, když je třeba, jakékoli vhodné rozpouštědlo při nastartování kontinuálního postupu /aldehydové sloučeniny odpovídající požadovaným aldehydovým produktům mají přednost/, primární rozpouštědlo bude v normálním případě nakonec obsahovat jak aldehydové produkty, tak výševroucí aldehydové kondenzační vedlejší

produkty vlivem povahy těchto kontinuálních postupů. Ovšem aldehydové kondenzační vedlejší produkty mohou být také přítomny, když je třeba, a tedy použity.

Je také zřejmé, že množství těchto výševroucích aldehydových vedlejších produktů přítomných v reakčním prostředí, může kolísat v širokých mezích a je obecně řízeno jen provozními omezeními a příslušným aldehydovým produktem, který má být vyráběn. Například zpočátku se může hydroformylační reakce provádět v nepřítomnosti nebo v přítomnosti malých množství výševroucích aldehydových kondenzačních vedlejších produktů jako rozpouštědla pro rhodiový komplexní katalyzátor, nebo může být reakce prováděna v přítomnosti až 70 % hmotnostních nebo dokonce až 90 % hmotnostních a více takových kondenzačních vedlejších produktů, vztaženo na celkové kapalně reakční prostředí.

Obecně poměry aldehydu k výševroucím aldehydovým kondenzačním vedlejším produktům v rozmezí od asi 1:4 do asi 20:1 hmotnostně by měly být dostatečné pro většinu účelů. Podobně je třeba vědět, že malá množství jiných konvenčních organických korozpouštědel mohou být také přítomna, když je to zapotřebí.

Zatímco hydroformylační reakční podmínky mohou kolísat v širokých rozmezích, jak bylo výše uvedeno, obvykle je výhodnější, aby byl postup prováděn při celkovém tlaku plynu vodíku oxidu uhelnatého a olefinicky nenasycené výchozí sloučeniny menším než asi 10,23 MPa, výhodně méně než asi 3,07 MPa a výhodněji méně než asi 2,39 MPa.

Minimální celkový tlak reaktantů není zvlášť typický a je omezen zejména jen množstvím reaktantů, nutným k získání požadované rychlosti reakce.

Konkrétněji, parciální tlak oxidu uhelnatého v hydroformylačním postupu tohoto vynálezu je výhodně od asi 6,82 kPa do asi 818,4 kPa a výhodněji od asi 20,5 kPa do asi 614 kPa, přičemž parciální tlak vodíku je výhodně asi 68,2 až asi 1 091 kPa a výhodněji od asi 102 kPa do asi 682 kPa.

Obecně molární poměr $H_2:CO$ může být v rozmezí od asi 1:10 do asi 100:1 nebo vyšší, výhodněji je molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému v rozmezí od asi 1:1 do asi 50:1.

Dále jak bylo poznamenáno výše, hydroformylační postup tohoto vynálezu může být prováděn při reakční teplotě od asi 50 °C do asi 145 °C. Avšak obvykle se dává přednost hydroformylacím při reakčních teplotách asi 60 °C až asi 120 °C a výhodněji při asi 75 °C do asi 115 °C.

Při jednom provedení tohoto vynálezu například kontinuálního hydroformylačního kapalného recyklačního systému se část kapalného reakčního aldehydového produkčního roztoku obsahujícího aldehydový produkt, rozpuštěný rhodiumfosforový komplexní katalyzátor, volný fosforový ligand a výševroucí aldehydové kondenzační vedlejší produkty, odstraní z reaktoru. Požadovaný aldehydový produkt se oddělí odpařením nebo destilací v jednom nebo více stupních za normálního, sníženého nebo zvýšeného tlaku od kapalného reakčního roztoku obsahujícího jak uvedený

aldehydový produkt, tak rozpuštěný katalyzátor.

Aldehydový produkt se zkondenzuje a shromáždí v zásobníku produktu a dále se čistí, když je to potřeba.

Zbývajícím netěkavým katalyzátorem obsahujícím kapalnou reakční produkční roztok se recykluje zpět do reaktoru.

Takovéto typy kontinuálních hydroformylačních systémů a způsobů pro jejich provádění jsou dobře známy v dosavadním stavu techniky a tak nepotřebují zde být zvlášť podrobně uváděny. Pro znázornění výhodných způsobů zahrnují ty, které jsou zveřejněny například v US paten- tech 4 148 830 a 4 593 127 a v US přihlášce vynálezu pořadové číslo 370 806, přihlášené 23. června 1989.

Při výhodném provedení se roztok rhodiového katalyzátoru ve vysoce vroucích kapalných kondenzačních produktech společně s aldehydovými produkty pocházejícími z hydroformylace, syntézní plyn, inerty, nasycené olefinické vedlejší produkty a podobně, odstraňují z reaktoru dostatečnou rychlostí, aby se udržela relativně konstantní hladina kapaliny v reaktoru. Aldehydický produkční výtokový proud se zahřeje a tlak se sníží, aby došlo k mžikovému oddestilování lehkých plynných látek, jako je nezreagovaný olefin, vodík, nasycené olefinické vedlejší produkty a podobně. Dosud oddestilované odpadní plyny byly obecně stlačovány a vráceny do reaktoru nebo pouze vypouštěny. Vlivem vysoké koncentrace nezreagovaného olefinu, který tam byl obsažen, tyto mžikově oddestilované odplyny /odpuštěný plyn/ slouží jako výhodný plynný startovací materiál předloženého vynálezu, z kterých se nezreagovaný olefin znovu získá a pak recykluje do reaktoru, jak je zde popsáno.

Kapalný proud obsahující aldehydový produkt a katalyzátor se pak dávkuje do separační zóny produktu, kde se surový aldehydový produkt získává konvenčními technologiemi, například destilací. Nerozpuštěné lehké plyny se také odpustí v separační zóně produktu a mohou být vráceny do reaktoru, odpuštěny nebo přidány k jiným odpouštěným plynům a použity jako část plynného výchozího materiálu tohoto vynálezu.

Zbývající koncentrovaný katalyzátor recykluje jako kapalný proud do reakční zóny reaktoru a připravený syntézní plyn a olefin se dávkuje do hydroformylačního reakčního prostředí podle potřeby. Při čištění surového aldehydu je obecně dále výhodné recyklovat lehké plyny rozpuštěné v surovém produktu do reaktoru po jejich odstranění konvenčními technologiemi; tak jako vypuzení lehkých plynů průchodem syntézního plynu surovým produktem nebo destilací, ačkoli mohou být také vypuštěny, například spalovány jako palivo.

Tak je třeba rozumět, že plynný výtokový výchozí materiál obsahující nezreagovaný oxid uhelnatý, vodík a olefin a jiné lehké podíly, například odpovídající alkan, podle tohoto vynálezu může být odvozen z jakéhokoli vhodného vypouštěného plynu obsahujícího takovéto materiály, vzatého z jakéhokoli vhodného místa v hydroformylačním reakčním systému.

Například kromě výše uvedeného odehnaného plynného proudu v kapalném recyklačním postupu, je vytvořeno odpouštěcí vedení ve vrchním prostoru nad hladinou kapaliny v hydroformylačním reaktoru pro řízení vnitřního tlaku vytvořeného v reaktoru.

Toto odpouštěcí vedení, které vychází z reaktorového vrchního prostoru také obsahuje plynnou směs hodnotného nezreagovaného olefinu a syntézního plynu, stejně jako nasycený uhlovodík a inerty, jako je dusík, oxid uhličitý a podobně a může dále dokonce obsahovat určité množství plynného aldehydového produktu a alkoholové vedlejší produkty. Jak je uvedeno v US patentu 4 593 127, uvedené vedení odpouštěného plynu v primárním reaktorovém systému v obr. 1 slouží k zajištění plynného výchozího materiálu pro druhý reaktorový systém, když je druhý reaktorový systém z obr. 2 vypláchnut.

Na druhé straně, výkresy US přihlášky vynálezu poř. č. 370 806, přihlášené 23. 6. 1989, ukazují uvedené vedení odpouštěného plynu jako prostředek pro zajištění plynného výchozího materiálu jeho skrubru, který využívá recyklovaný rhodiový katalyzátorový roztok jako absorbent pro nezreagovaný olefin. Tedy toto potrubí k odpouštění plynu, které vystupuje z hydroformylačního reaktorového vrchního prostoru v tomto vynálezu může také sloužit jako prostředek pro zajištění výchozího materiálu /to je výtok plynu obsahující nezreagovaný olefin, oxid uhelnatý a vodík/ pro předmětný zlepšený vynález, ze kterého se nezreagovaný olefin získává a pak recykluje do reaktoru jak bylo výše uvedeno.

Jak bude dále popsáno, podle tohoto vynálezu aldehydový produkt se použije k proprání jednoho nebo více plynných odpouštěcích proudů kapalného recyklačního hydroformylačního systému, aby se z něj získal nezreagovaný olefin absorpcí nezreagovaného olefinu v aldehydovém produktu. Kromě absorpce nezreagovaného olefinu, jiné uhlovodíkové plyny, jako jsou odpovídající alkan y /například ethan v případě hydroformylace ethylenu, propan v případě hydroformylace

propylenu a butan v případě hydroformylace butylenu/ a plynný aldehyd, který může být a normálně je také přítomen v takovýchto odpouštěných plynných proudech, mohou být také absorbovány aldehydovým produktem použitým jako absorpční kapalina v tomto vynálezu.

Například je známá věc hydroformylovat komerční olefin, který může již obsahovat určité množství odpovídajícího alkanu, přičemž odpovídající plynný alkan je známý vedlejší produkt těchto typů hydroformylace. Navíc další výhoda tohoto vynálezu je, že takto dodatečně absorbované plyny nemusí být oddělovány ze získaného nezreagovaného olefinu tohoto postupu tohoto vynálezu před recyklací tohoto nezreagovaného olefinu do hydroformylačního reaktoru.

Jakákoli vhodná vypírací /absorpční/ technologie a/nebo konvenční vypírací /absorpční/zařízení mohou zde být použity. Například takové technologie, které jsou určeny k získání složek ze směsných plynných proudů, obvykle výhodně zahrnují styk plynného proudu s vhodným kapalným rozpouštědlem /absorbentem/ v protiproudém uspořádání tak, že se selektivně absorbují určité složky plynu do kapalného rozpouštědla. Výsledný kapalný roztok se pak normálně odebírá do dalšího kusu zařízení, kde se rozpuštěné plyny separují /to je desorbují/ z kapalného rozpouštědla.

Výhody tohoto vynálezu zahrnují použití aldehydového produktu jako kapalného rozpouštědla /absorbentu/ spolu se skutečností, že přílišné další zařízení není potřebné k odstranění /to je separaci/ absorbovaného nezreagovaného olefinu z výsledného vypraného kapalného absorbentu.

Skutečně tak se provede pouze desorpcí /odehnáním/ absorbovaného nezreagovaného olefinu a jiných plynů z kapalného absorbentu syntézním plynem $\text{CO} + \text{H}_2$; žádné destilační technologie nebo další zařízení nejsou požadovány.

Například s odkazem na přiložený výkres, který schematicky ukazuje tento vynález, absorbér nebo pračka mohou být protiproudé absorpční kolony 5, kde kontakt mezi absorpční aldehydovou produkční kapalinou a plynem /nezreagovaný olefin/ plynného odpouštěného proudu nebo proudů se dosáhne přidávkem absorpční neboli :prací kapaliny do pračky ve vrchní části nebo blízko vrcholu kolony /vedení 1/ takže teče dolů ke dnu, přičemž plynný odpouštěný proud nebo proudy /například vedení 3 a 4/ obsahující nezreagovaný olefin, vstupují po straně pračky v jejím dnu nebo blízko tohoto dna a proudí nahoru.

Tato část vypraného plynného proudu například obsahující v podstatě nezreagovaný oxid uhelnatý a vodík a jiné lehké inertní komponenty jako je methan, dusík, oxid uhličitý a tak dále, který není absorbován surovým aldehydovým produktem, opouští na vrchu nebo blízko vrchu /vedení 9/ kolonu a výsledný surový aldehydový produkční kapalný roztok obsahující rozpuštěný /absorbovaný/ nezreagovaný olefin se odebírá ze dna nebo blízko dna kolony /vedení 7/.

Je třeba vědět, že zatímco výkres znázorňuje dvě rozdílná plynná vedení odpouštěného plynu do pračky, například vedení 4 pro vedení plynné odpouštěné směsi z hlavy reaktoru a vedení 3 pro vedení plynné odpouštěné směsi mžikově oddestilované z aldehydového produkčního katalyzátorového výtoku odstraněného z reaktoru jak je výše

uvedeno, pouze jediná takováto plynná odpouštěná směs, která je výhodně mžikově oddestilovanou odpouštěnou směsí nebo odpadním plynem hydroformylace, se vyžaduje.

Tak předložený vynález není omezen počtem vedení, vedoucích proud nebo proudy odpouštěného plynu do pračky, ani čistotou aldehydového produktu. Například jestliže je třeba aldehydový produkční absorbent může být částečně vyčištěn průchodem syntézního plynu skrz něj v odháněcí koloně /neznázorněné, aby se odstranil některý ze zbytkových plynů obsažených v aldehydovém produktu potom, co byl oddělen z rozpuštěného katalyzátor obsahujícího roztoku, před použitím aldehydového produktu jako kapalného absorbentu tohoto vynálezu.

Avšak i když takovýto čistící postup může být výhodný, není to požadavek tohoto vynálezu. Tento vynález umožňuje být schopný využíté surový aldehydový produkt včetně směsí normálních a rozvětvených aldehydových produktů, když jsou produkovány, jako absorpční kapaliny. Tato absorpční kapalina nevyžaduje žádné další zpracování po svém odebrání /separaci/ z roztoku obsahujícího rozpuštěný katalyzátor.

Dále předložený vynález také umožňuje možnost částečné kondenzace jednoho nebo více plyných odpouštěných proudů výchozích materiálů /například odpouštěného plynu z hlavy reaktoru/ do kapaliny, když je to třeba, před jejím přidavkem do pračky, například jako směsi spolu s absorpční kapalinou pro pomoc řízení a získání výhodných nižších absorpčních teplot vpračce. Avšak tento postup není tímto vynálezem vyžadován.

Optimální absorpční /prací/ podmínky budou ovšem záležet například na příslušném nezreagovaném olefinu a použitém aldehydovém produkčním absorbentu. Obecně doba styku a dávkovací poměr odpouštěného plynu k aldehydovému produkčnímu absorbentu mohou rozsáhle kolísat.

Obvykle se udržuje dostatečná doba styku pro umožnění toho, aby v podstatě všechny nebo alespoň hlavní část nezreagovaného olefinu, odpouštěného dávkovaného plynu byla absorbována aldehydovým produkčním absorbentem. Podobně téměř jakýkoli poměr odpouštěného dávkovaného plynu k aldehydovému produkčnímu absorbentu je vhodný pokud objem aldehydového produkčního absorbentu je dostatečný pro absorpci v podstatě všeho nebo alespoň hlavní části nezreagovaného olefinu obsaženého v odpouštěném plynu.

Avšak bylo zjištěno, že velmi dobrá absorpce nezreagovaného olefinu v aldehydovém produktu může být dosažena při velmi nízkých tlacích, například méně než 1MPa. Tedy absorpční úprava tohoto vynálezu může být prováděna při tlaku od asi 0,35 MPa až asi 0,95 MPa, výhodně od asi 0,55 MPa do asi 0,85 MPa a při teplotě od asi 0 °C do asi 60 °C, výhodně od asi 20 °C do asi 50 °C. Je však výhodné pro surový aldehydový produkční absorbent, aby měl nižší koncentraci oněch složek, /to je nezreagovaného olefinu/ které má^{jí} být absorbovány, z plynného proudu, než je koncentrace, kterou by měl mít, jestliže by byl v rovnováze s plynným proudem při teplotě a tlaku pračky a složení plynného proudu.

Tento vynález je aplikovatelný na plynné proudy obsahující jakoukoli koncentraci nezreagovaného olefinu. Typicky takovéto plynné proudy mohou obsahovat od asi 1 do asi 70 % hmotnostních nezreagovaného olefinu nebo výše.

I když tento vynález může mít určité využití s plynnými proudy, které mají nižší nebo vyšší koncentrace, nemůže být ekonomiky oprávněn k provádění takovéto hydroformylační operace. Vhodný poměr přítokové rychlosti plynného proudu k přítokové rychlosti kapalného absorpčního rozto-ku je velice proměnlivý v závislosti na složeních, teplotách a zvolených tlacích. Obvykle je poměr kapaliny k plynu od asi 0,32 až do asi 16,02 kg/m³ a takovýto poměr by měl být vhodný pro většinu účelů.

Jak bylo poznamenáno, olefin, který má být hydroformylován podle kapalného recyklačního postupu tohoto vynálezu, je alkylen obsahující 2 až 4 atomy uhlíku. Tak při hydroformylaci ethylenu bude aldehydový produkt jediný aldehyd, to je propionaldehyd /propanal/. Na druhé straně hydroformylace propyenu vytváří surovou produkční směs dvou butyraldehydů, to je normálního neboli přímořetězcového n-butyraldehydu /n-butanal/ a isomeru rozvětveného isobutyraldehydu /isobutanal/.

Podobně hydroformylace C₄olefinu, například but^eenu-1, butenu-2 a isobutenu nebo jejich směsí, vede k surové produkčních směsí různých C₅aldehydů, to je normálního n-valeraldehydu s přímým řetězcem /n-pentanal/ a rozvětveného isomeru, to je pentanalů jako je 2-methylbutyraldehyd, 3-methylbutyraldehyd a/nebo pivaldehyd. Ve skutečnosti výhodnější hydroformylační postupy tohoto vynálezu jsou ty, které jsou určeny pro získání vysokého molárního poměru normálního k rozvětvenému aldehydovému produktu.

Nyní s odkazem na připojený výkres, který schematicky znázorňuje předložený vynález, výsledná vypraná

aldehydová produkční kapalina obsahující absorbovaný nezreagovaný olefin, vedení 7 se čerpá /čerpadlo 10/ do protiproudé odháněcí kolony 20, kde se dosahuje styku mezi vypraným aldehydovým produktem a syntézním plynem $\text{CO} + \text{H}_2$ /přídavkem vyprané aldehydové produkční kapaliny po zahřátí /ohříváč 15/ do odháněcí kolony na vrcholu nebo u vrcholu této odháněcí kolony 20 tak, že proudí dolů k základu, zatímco čerstvý syntézní plyn vedením 11 vstupuje do odháněcí kolony 20 na dno nebo blízko dna a proudí nahoru pro odstranění /to je desorpci nebo odehnání/ absorbovaného nezreagovaného olefinového plynu z vypraného aldehydového produktu.

Plynná směs syntézního plynu a nezreagovaného olefinového plynu vycházející na vrcholu nebo u vrcholu odháněcí kolony /vedením 13/ může být přímo recyklována, když je to třeba, do hydroformylačního reaktoru bez jakékoli další úpravy a bez požadavku jakéhokoli kompresoru v recyklačním vedení, čímž se vytvoří připravený olefin a syntézní plyn pro hydroformylační reakční prostředí. Výsledná vypraná aldehydová produkční kapalina /vedením 17/ vystupuje ve dnu nebo u dna odháněcí kolony 20 a může být získán a/nebo dále vyčištěn konvenčním způsobem. Například v případě směsných nerozvětvených a rozvětvených aldehydových produktů mohou být tyto aldehydy odděleny destilací, například novým destilačním postupem zveřejněným a diskutovaným v souběžné US přihlášce vynálezu zastupitelského čísla 16493 o názvu "Zlepšená separace směsného aldehydového produktu", na jejíž celý popis se tímto odkazuje. Uvedená nová separace směsného aldehydového produktu zahrnuje získání tří oddělených aldehydových produkčních proudů z jedné destilační kolony.

Hlavní výhoda tohoto vynálezu je v tom, že konvenční odháněcí technologie plyn-kapalina a jakékoli vhodné konvenční odháněcí zařízení plyn-kapalina mohou být použity ~~+~~ v tomto vynálezu. Tak tedy zajišťuje ekonomický a jednoduchý prostředek pro oddělování nezreagovaného olefinu od aldehydového produkčního absorbentu, který zahrnuje použití jen minimálního množství zařízení.

Avšak když je třeba, výsledný vypraný aldehydový produkt, obsahující absorbovaný nezreagovaný olefin, může být nejdříve vyčištěn, to je desorbován neboli odplyněn, od alespoň části nezreagovaného olefinu jakýmkoli vhodným způsobem, takže se sníží tlak a/nebo zvýší teplota právě pod teplotu varu výsledného aldehydového produkčního absorbentu, například v destilační nebo odplyňovací koloně /neznázorněné v přiloženém výkresu, ale znázorněné v US patentu č. 4 210 426/, čímž se oddělí odpadní plyny jako je nezreagovaný olefin a jeho odpovídající alkan. Následně tyto plyny mohou být odděleny například použitím oddělené destilační nádoby /neznázorněné/ v přiloženém výkresu, ale znázorněné v US patentu č. 4 210 426/ a nezreagovaný olefinový plyn takto získaný z odpovídajícího alkanu může být recyklován do hydroformylačního reaktoru. Získaný alkanový plyn může být vypláchnut.

Výsledná aldehydová produkční absorpční kapalina obsahující jakýkoli zbývající absorbovaný nezreagovaný olefin se pak vede do ~~a~~ odháněcí kolony 20 tohoto vynálezu pro odhánění a recyklaci určitého množství nebo všeho nezreagovaného olefinu jak zde bylo popsáno. Například, když je požadovaná směs syntézního plynu a nezreagovaného olefinu získaná z vrchu odháněcí kolony, může být ochlazena a zčásti zkondenzována a kondenzovaná kapalina recyklována

jak je třeba, například do hydroformylačního reaktoru nebo do výše s diskutované počáteční destilační nebo desorpční kolony /neznázorněné/.

Zbývající nezkondenzované plyny se recyklují do hydroformylačního reaktoru. I když takovéto čištění /desorpce nebo odplynění/ vypraného aldehydového produkčního absorbentu před jeho přidávkem do odháněcí kolony tohoto vynálezu, není vyžadováno tímto vynálezem, takovýto postup může být výhodným způsobem pro vrácení v podstatě pouze nezreagovaného olefinu do hydroformylačního reaktoru a pro řízení nežádoucího vytváření a odpovídajících alkanových plynů v tomto reaktoru.

Skutečně, i když předložený vynález zahrnuje recyklaci získaného odpovídajícího alkanového plynu spolu s nezreagovaným olefinem do hydroformylačního reaktoru, je třeba vědět, že nechtěná tvorba takového odpovídajícího alkanu a jiných nežádoucích plynů v hydroformylačním reaktoru může být řízena zařazením vhodného výplachu z jakéhokoli recyklačního vedení do reaktoru nebo výplachem /kompletním odstraněním ze systému/ celého nebo části jakéhokoli plynného odpouštěného proudu z kapalného recyklačního hydroformylačního procesu, například celého nebo části odpouštěného plynu z hlavy reaktoru nebo plynného odpouštěného proudu /vedení 9/ odebíraného z vrchole odháněcí kolony 5 tohoto vynálezu.

Optimální odháněcí podmínky budou ovšem závislé například na příslušném nezreagovaném olefinu a použitém aldehydovém produkčním absorbentu. Obecně doba styku a dávkovací poměr syntézního plynu k výslednému vypranému

aldehydovému produkčnímu absorbentu, se může každý široce měnit. Obvykle se dostatečná doba styku udržuje k umožnění toho, aby v podstatě všechen nebo alespoň velká část absorbovaného nezreagovaného olefinu výsledného vypraného ed aldehydového produkčního absorbentu mohla být vypuzena /odstraněna/ z tohoto absorbentu.

Podobně téměř jakýkoli poměr syntézního plynu k výslednému vypranému aldehydovému produkčnímu absorbentu je vhodný, pokud je objem syntézního plynu dostatečný k odehnání /odstranění/ v podstatě všeho nebo alespoň hlavní části nezreagovaného olefinu získaného ve výsledném vypraném aldehydovém produkčním absorbentu.

Bylo však zjištěno, že velmi dobré odehnání syntézním plynem absorbovaného nezreagovaného olefinu ve výsledném vypraném aldehydovém produkčním absorbentu může být dosaženo provedením odehnání /vypuzení/ syntézním plynem tohoto vynálezu při tlaku menším než asi 10,3 MPa, výhodně od asi 0,69 MPa do asi 3,43 MPa a výhodněji od asi 0,69 MPa do asi 2,74 MPa a při teplotě od asi 0 °C do asi 130 °C, výhodně od asi 10 °C do asi 120 °C. Obvykle je poměr plynu ke kapalině od asi 0,062 až 0,62 m³/kg kapaliny a tento poměr by měl být vhodný pro většinu účelů.

Jakákoli vhodná odháněcí technologie a/nebo konvenční odháněcí zařízení může být použito pro tento účel. Například může být použita technologie dosud používaná při plynovém recyklačním hydroformylačním postupu, jak je zřejmé z INDICATIONS, Zima 1982/83, Mezinárodní časopis Davyho McKee, str. 20 až 28, vydávaných Davy Corporation, Londýn, Velká Británie.

Je ovšem známo, že hydroformylované aldehydové produkty mají mnoho dobře známých a konvenčních využití. Nejvýhodněji jsou tyto aldehydové produkty dále konvenčně využívány k výrobě alkoholů.

Následující příklady provedení jsou ilustrací tohoto vynálezu a nemohou být považovány za jeho omezení. Je třeba rozumět, že všechny části, procenta a podíly, které jsou zde zmiňovány a jsou uvedeny v připojených patentových nárocích, jsou hmotnostní, pokud není vyznačeno jinak, přičemž uvedené množství rhodia je kalkulováno jako volný kov.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Je provedena vypočtená simulační studie, aby se demonstroval předložený vynález následovně.

Podle výkresu plynný proud 3 /mžikově oddestilovaný odpadní plyn z katalyzátor obsahujícího butyraldehydového produkčního výtokového proudu z kapalného recyklu, rhodium-trifenylfosfinovým komplexem katalyzovaný hydroformylační postup propylenu/ vypočtený jako obsahující asi 31 % objemových propanu, asi 10 % objemových propylenu, asi 55 % objemových směsných butyraldehydů a zbytek jsou nerozpustné plyny /například dusík, CO, vodík, atd./ se vede do absorpční kolony 5, která pracuje při tlaku asi 0,69 MPa a základní teplotě asi 47 °C. Druhý odpouštěný plyn 4 není použit v tomto příkladu.

Surový kapalný směsný butyraldehyd /proud 1/ vypočtený jako obsahující asi 94 % hmotnostních smíšeného normálního a isobutyraldehydu v poměru asi 10 molů normálního butyraldehydu k asi 1 molu isobutyraldehydu, asi 5 % hmotnostních složek lehčích než isobutyraldehyd /například propylen, propan atd./ a asi 1 % hmotnostní složek těžších než n-butyraldehyd /n-butanol, butyraldehydtrimer, atd./ se vede protiproudě k proudu plynu rychlostí asi 4,33 kg na m³ celkového plynného proudu.

Surový aldehyd /proud 1/ se zavede do vrchu kolony 5 při teplotě asi 40 °C, zatímco plyn 3 se zavede do spodku boční části kolony při teplotě asi 47 °C. Absorpční kolona 5 sestává z asi 1 teoretického patra.

Jen asi 6,8 0 hmotnostních celkového propylenu zavedeného plynným proudem 3 uniká odpouštěným proudem 9. Zbytek propylenu plynného proudu 3 /spolu s propanem, který je také absorbován/ se absorbuje v surovém aldehydovém absorbentu. Výsledný aldehydový absorpční proud obsahující absorbovaný propylen spolu s propanem se získá vedením 7 a je veden čerpadlem 10, zahříván /ohříváč 15/ a je pak zaváděn do desorberu neboli odháněcí kolony 20, kde proud /vedení 11 / syntézního plynu /směs oxidu uhelnatého a vodíku/ se používá k desorpci /odehnání/ propylenu z aldehydového absorbentu k získání plynné směsi syntézního plynu a propylenu /například vedením 13/ a tato směs se vrací do hydroformylačního reaktoru bez pomoci kompresoru. Při tomto experimentu desorpční kolona 20 pracuje při základní teplotě asi 84 °C a tlaku asi 1,92 MPa a obsahuje asi 5 teoretických pater.

Proud syntézního plynu se zavádí v množství asi 0,106 m³/kg kapalné propylen obsahující aldehydové absorpční dávky do kolony. Množství propylenu recyklovaného do hydroformylačního reaktoru je v podstatě stejné jako celkové množství propylenu v plynném proudě 3 minus to množství propylenu, které může uniknout ze systému proudem 9 a výslednou odehnanou aldehydovou produkční kapalinou /vedení 17/, která se získá z desorpční kolony 20. Asi 4 % hmotnostní propylenu dávkovaného do desorpční kolony 20 se ztratí na dně této desorpční kolony /například vedením 17/.

Příklad 2

Podle výkresu byly plynný proud 3 /mžikově odehnaný odpadní plyn z katalyzátor obsahujícího butyraldehydového

produkčního výtokového proudu z kapalného recyklu, rhodiumtrifenylfosfinovým komplexem katalyzovaný hydroformylační postup propylenu/, obsahující asi 32 % objemových propanu, asi 33 % objemových propylenu, asi 1 % objemové směsných butyraldehydů a zbytek nerozpustné plyny /například dusík, CO, vodík atd./ a druhý odpouštěcí plyný proud 4 /plynný odpouštěcí proud odebraný z hlavy reaktoru tohoto hydroformylačního postupu/ obsahující asi 47 % objemových propanu, asi 44 % objemových propylenu a asi 1 % objemové směsných butyraldehydů /rovnována nerozpustných plynů/, dávkovány do absorpční kolony 5, která pracovala při tlaku asi 0,78 MPa a základní teplotě asi 40 °C. Surový kapalný směsný butyraldehyd /proud 1/ obsahující asi 99,5 % hmotnostních směsi normální butyraldehydu a isobutyraldehydu v poměru asi 10 molů normálního butyraldehydu na asi 1 mol isobutyraldehydu, asi 0,1 % hmotnostní složek lehčích než isobutyraldehyd /například propylen, propan atd./ a asi 0,4 % hmotnostní složek těžších než n-butyraldehyd /n-butanol, butyraldehydtrimer atd./ byly dávkovány protiproudě k plyným proudům v množství asi 1,12 kg/m³ celého plyného dávkovaného proudu.

Surový aldehyd /proud 1/ byl zaváděn do vrchní části kolony 5 při teplotě asi 25 °C, zatímco plyné proudy 3 a 4 byly zaváděny ve spodní straně kolony při teplotách asi 31 °C, resp. při asi 40 °C. Absorpční kolona 5 sestávala z asi 10 teoretických pater s vodou chlazenými vnitřními chladiči jako patry 4 a 8, /od hlavy kolony/.

Jen asi 1,8 % hmotnostního celkového propylenu zavedeného plynými proudy 3 a 4 uniklo odpouštěcím proudem 9.

Zbytek propylenu plyných proudů 3 a 4 /spolu s propanem, který byl také absorbován/ byl absorbován v surovém aldehydovém absorbentu. Výsledný aldehydový absorpční proud obsahující absorbovaný propylen spolu s propanem byl získán vedením 7 a veden čerpadlem 10 do případné destilační kolony /neznázorněné/ aby se získala část absorbovaného propylenu konvenční destilací, která pracovala při horní teplotě asi 60 °C a základním tlaku asi 2,59 MPa.

Plynný, propylenem obohacený proud, obsahující propylen v množství rovném asi 3,9 % hmotnostního z celkového množství propylenu obsaženého v plyných proudech 3 a 4 byl odebírán z vrchu této destilační kolony. Tento plyný propylenem obohacený proud byl pak zpracován v druhé případné destilační koloně /neznázorněné/, kde byl propan konvenčně frakčně oddestilován od propylenu, který byl přítomen. Plynný, propylen obsahující proud takto získaný, byl vrácen do hydroformylačního reaktoru bez pomoci kompresoru.

Druhá destilační kolona pracovala při tlaku 2,47 MPa a vrchní teplotě asi 58 °C. Více než 99 % hmotnostních propylenu v propylenem obohaceném plyném proudu z první destilační kolony bylo vráceno do hydroformylační zóny. Propan získaný ze dna druhé destilační kolony byl vypláchnut ze systému.

Zbývající propylen obsahující kapalný aldehydový absorpční proud získaný ze dna první destilační kolony byl pak zahřát /například ohřívač 15/ a zaveden do desorbéru nebo odháněcí kolony /například kolona 20/, kde proud /například vedení 11/ syntézního plynu /směs oxidu uhelnatého a vodíku/ byl použit k desorpci /odehnání/ propylenu

z aldehydového absorbentu k získání plynné směsi syntézního plynu a propylenu /například vedení 13/.

V tomto experimentu desorpční kolona pracovala při základní teplotě asi 70 °C a tlaku asi 2,02 MPa a obsahovala asi 9 teoretických pater. Syntézní plyn byl zaváděn v množství asi 0,125 m³ na kg kapalného propylen obsahujícího aldehydového absorbentu dávkovaného do kolony.

Hlavový plynný proud směsi syntézního plynu a propylenu /například vedení 13/ byl ochlazen na 31 °C, aby zkondenzovala část plynného proudu v nádobě /neznázorněné/, přičemž kondenzovaná kapalina byla recyklována vedením /neznázorněným/ do absorpčního proudu 7 získaného z absorbentu 5.

Výsledný oddělený nezkondenzovaný plynný proud směsi syntézního plynu a propylenu byl vrácen recyklačním vedením /neznázorněným/ do hydroformylačního reaktoru.

Množství propylenu takto recyklovaného bylo v podstatě stejné jako množství propylenu v plynných proudech 3 a 4 minus to množství propylenu již recyklovaného plynným hlavovým proudem z první destilační kolony a to množství, které může uniknout ze systému proudem 9, s propanem získaným ze dna druhé destilační kolony a s výsledným odehnaným aldehydovým produkčním kapalným proudem /například vedení 17/ získaným z desorpční kolony /například 20/.

Méně než asi 0,5 % hmotnostního propylenu dávkovaného do desorpční kolony /například 20/ bylo ztraceno ze spodku desorpční kolony /například vedením 17/.

Různé modifikace a varianty tohoto vynálezu jsou zřejmé

odborným pracovníkům v oboru a je zřejmé, že takovéto modifikace a variace patří do rozsahu této přihlášky vynálezu a do obsahu a rozsahu připojených patentových nároků.

•
-
•

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Zlepšený kapalný recyklační rhodiem katalyzovaný hydroformylační způsob výroby C_3 až C_5 aldehydů v němž olefin obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, oxid uhelnatý a vodík reagují v přítomnosti rozpuštěného rhodium-fosforového komplexního katalyzátoru, volného fosforového ligandu a výševroucích aldehydových kondenzačních vedlejších produktů, k vytvoření aldehydového produktu vybraného ze skupiny zahrnující propanal, směs n-butanalu a isobutanalu a směs n-pentanalů a pentanalů s rozvětveným řetězcem, a v němž se plyný výtok obsahující nezreagovaný olefin, oxid uhelnatý a vodík v plynné fázi odpouští z tohoto postupu, vyznačený tím, že se získá nezreagovaný olefin z odpouštěného plynu

- /1/ absorpcí nezreagovaného olefinu v absorbentu obsahujícím kapalný aldehydový produkt vytvořený v tomto hydroformylačním postupu,
- /2/ odehnaním absorbovaného nezreagovaného olefinu z tohoto absorbentu průchodem syntézního plynu skrz výsledný absorbent obsahující nezreagovaný olefin k získání plynné směsi syntézního plynu a odehnaného nezreagovaného olefinu a
- /3/ recyklací této plynné směsi do hydroformylačního reaktoru tohoto hydroformylačního postupu.

2. Způsob podle ^{nároku} bodu 1 vyznačený tím, že absorpční zpracování ve stupni /1/ se provádí při tlaku od asi

0,35 MPa do asi 0,95 MPa a při teplotě od asi 0 °C do asi 60 °C.

nároku

3. Způsob podle ~~body~~ 2 vyznačený tím, že nezreagovaný olefin je ethylen a aldehydovým produktem je propanal.

nároku

4. Způsob podle ~~body~~ 2 vyznačený tím, že nezreagovaný olefinem je propylen a aldehydovým produktem je směs n-butanalu a isobutanalu.

nároku

5. Způsob podle ~~body~~ 2 vyznačený tím, že olefinem je buten a aldehydovým produktem je směs n-pentanalu a pentanalů s rozvětveným řetězcem.

nároku

6. Způsob podle ~~body~~ 4 vyznačený tím, že fosforový ligand rhodiového komplexního katalyzátoru a volný fosforový ligand hydrofomylačního postupu je trifenylfosfin.

nároku

7. Způsob podle ~~body~~ 6 vyznačený tím, že absorpční zpracování ve stupni 1 se provádí při tlaku od asi 0,55 MPa do asi 0,85 MPa a při teplotě od asi 20 °C do asi 50 °C.

nároku

8. Způsob podle ~~body~~ 2 vyznačený tím, že odháněcí zpracování ve stupni /2/ se provádí při tlaku menším než asi 10,3 MPa.

nároku

9. Způsob podle ~~body~~ 2 vyznačený tím, že odháněcí zpracování ve stupni /2/ se provádí při tlaku od asi 0,69 MPa do asi 3,43 MPa a při teplotě od asi 0 °C do asi 130 °C.

10. Způsob podle ^{nároku} bodu 7 vyznačený tím, že
odháněcí zpracování ve stupni /2/ se provádí při tlaku
od asi 0,69 MPa do asi 2,74 MPa a při teplotě od asi 10 °C
do asi 120 °C.

~~Zastupuje: JUDr. Miloš Všecká~~

