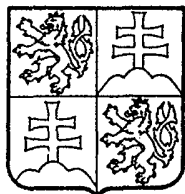


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

270 208 ✓

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 45/49 //
C 07 C 47/02

(21) PV 264-86.K

(22) Přihlášeno 13 01 86

(30) Právo přednosti od 11 01 85 US (690912)

(40) Zveřejněno 13 10 89

(45) Vydáno 04 03 91

(72) Autor vynálezu

BUNNING DONALD LEROY, ing.
SOUTH CHARLESTON, WEST VIRGINIA,
BLESSING MICHAEL ALVARO ing.,
SISSONVILLE, WEST VIRGINIA (US)

(73) Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, CONNECTICUT (US)

(54)

Způsob výroby aldehydů hydroformylací olefinů

(57)

Způsob výroby aldehydů hydroformylací olefinů se 2 až 5 atomy uhlíku v přítomnosti rhodium-fosforečného katalyzátoru, volného fosforečného ligandu a výševroucích aldehydických kondenzačních vedlejších produktů, ve kterém se provádí stupeň recyklace kapalin a plynů a odvětrává se plyný efluent, přičemž se použije efluent jako reakční náplň pro odbočený, sekundární hydroformylační způsob recyklující kapalinu a plyny, prováděný současně.

Vynález se týká zlepšeného způsobu hydroformylace olefinů kysličníkem uhelnatým a vodíkem v přítomnosti rhodinového katalyzátoru.

Způsoby výroby aldehydů hydroformylací olefinicky nenasycených organických sloučenin kysličníkem uhelnatým a vodíkem v přítomnosti katalyzátoru na bázi komplexní rhodium-fosforečné sloučeniny a volného ligandu fosforu, jsou dobře známé v oboru, jako například oxo-hydroformylace za nízkého tlaku, například podle USA pat. spisu č. 3,527.809 a recyklační hydroformylační proces v kapalně fázi za katalýzy rhodiem podle USA pat. spisu č. 4,148.830.

V USA pat, spise č. 4,183.830 (vydaném 10. dubna 1979) dále patent '830) je uvedeno, že lze prodloužit životnost katalyzátoru a zlepšit výtěžky produktu použitím výševroucích kondenzačních produktů aldehydů, které jsou definovány, jako rozpouštědla katalyzátoru pro hydroformylaci (nebo "oxo" proces), katalyzovanou rhodiem. Rovněž bylo nalezeno, že rhodium katalyzátor může být kontinuálně nebo přerušovaně recyklován do zóny hydroformylační reakce bez významného úbytku rhodia, životnosti katalyzátoru, reakční rychlosti a účinnosti.

V souvislosti s tím patent '830 uváděl, že kapalný efluent z reakční zóny obsahující katalyzátor, rozpouštědlo a plyny se zbavuje těkavých složek a izoluje se aldehydický produkt. Během tohoto procesu se odstraňuje určité množství vodíku, kysličníku uhelnatého, nezreagovaného olefinu a jiných vedlejších produktů a netečných plynů, rozpuštěných v efluentu z reaktoru, a to snížením tlaku u proudu efluentu, aby tyto plyny vytékaly. Žádaný aldehydický produkt se potom izoluje z uvedeného efluentu a zbylá kapalná frakce, obsahující neizolovaný aldehydický produkt, katalyzátor a vysokovroucí kondenzační produkt, je recyklována do reaktoru. V soulase s tím byl tento proces někdy nazýván jako hydroformylační proces s recyklací kapaliny (nebo "proces recyklace kapaliny").

USA pat. spis č. 4,247.486 (vydaný 27.ledna 1981) dále patent '486) popisuje hydroformylační proces, který se týká dalších modifikací základního oxoprocessu, uvedeného v USA pat. spisech č. 3,527.809 a 4,148.830.

Při tomto procesu se nezreagované výchozí látky, aldehydický reakční produkt a výševroucí kondenzační produkty, kromě jiného oddělí destilací z reakčního prostředí. Aldehydický produkt a kondenzační produkty jsou kondenzovány z proudu recyklovaného plynu a v něm obsažené nezreagované složky (tj. syntézní plyn a olefin) se recyklují do reakční zóny. Tento proces je hydroformylační s recyklací plynu, nebo jednoduše "proces s recyklujícím plynem".

USA pat. spis č. 4,247.486 uvádí, že vedlejším produktem takového recyklačního hydroformylačního procesu je nasycený alkan vzniklý hydrogenací olefinů. Tak například propan je vedlejším produktem při hydroformylaci propylenu.

Z recyklačního proudu plynů se odebírá čistící proud, aby se tento propan odstranil a aby se během procesu kontrolovala jeho koncentrace. Čistící proud obsahuje kromě jiného rovněž aldehydický produkt, nezreagovaný olefin, netečné plyny, jakož i kysličník uhelnatý a vodík. V patentu '486 se uvádí, že regenerace olefinů z takového proudu je nepraktická a že čistícího proudu se využívá typicky jako paliva.

Podobně za účelem kontroly celkového tlaku v reaktoru při procesu s recyklací kapaliny, v důsledku vzniku netečných složek a podobně, plynný čistící proud se obvykle odebírá z hydroformylačního reaktoru s recyklací kapaliny, odkud se odvádějí nadbytečný vodík, kysličník uhelnatý, nezreagovaný olefin, netečné sloučeniny a alkanové vedlejší produkty, například propan, jako odpadní plyny.

Kromě toho se během stupně separace produktu v procesu s recyklací kapaliny vedle žádaného aldehydického produktu oddělují některé plyny, primárně nezreagovaný olefin a alkanový vedlejší produkt, které zůstávají rozpuštěny v kapalném efluentu obsahujícím katalyzátor. Část těchto separovaných plynů se kondenzuje s žádaným aldehydickým produktem. Zbylé separované plyny lze odvést ze systému.

Množství olefinu a syntézního plynu jako reakčních složek, ztracených během čistění při tomto recyklačním procesu, může vést k významným ekonomickým nevýhodám, pokud se týká životnosti komerční kontinuální operace, jež jsou způsobeny významnou ztrátou takových čistěných žádoucích materiálů, jako jsou nezreagovaný olefin a syntézní plyn.

V NSR pat. spise č. 3,102.281 (vydaném 23.prosince 1982) byla provedena kobaltem katalyzovaná vysokotlaká hydroformylace propylenu a odpadní plyn, získaný po odstranění kobaltu z reakční směsi, obsahující propylen, oxid uhelnatý a vodík, byl uváděn do nízkotlakého rhodium katalyzovaného hydroformylačního procesu, prováděného současně. V NSR vykládacím spisu č. 3 245 883 (publikovaném dne 14.června 1984) spaliny z nízkotlakého rhodium katalyzovaného hydroformylačního procesu obsahující propylen se kompromují a uvádějí do vysokotlakého kobaltem katalyzovaného reaktoru ke konverzi na aldehyd.

Uvedené nevýhody dosavadního stavu techniky v řadě ohledů odstraňuje způsob výroby aldehydů hydroformylací olefinů se 2 až 5 atomy uhlíku v přítomnosti rhodiového katalyzátoru, při kterém reagují olefin, oxid uhelnatý a vodík v přítomnosti rozpuštěného komplexního rhodium-fosforečného katalyzátoru, volného fosforečného ligandu a výševroucích aldehydických kondenzačních vedlejších produktů, při kterém plynný efluent, obsahující nezreagovaný olefin a aldehydický produkt, vodík, oxid uhelnatý a alkanový vedlejší produkt, se odvádějí z primárního hydroformylačního procesu, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se plynný efluent z primárního hydroformylačního procesu s doplňovaným oxidem uhelnatým a vodíkem v množství takovém, aby celkový tlak olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku byl menší než 3,15 MP a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému byl od 1 : 10 do 100 : 1, nechá současně s primárním hydroformylačním procesem reagovat v sekundárním hydroformylačním procesu, katalyzovaném rhodium, při recyklaci kapalin a plynů.

Při výhodném provedení způsobu podle tohoto vynálezu se do sekundárního hydroformylačního procesu zavádí plynný efluent odebíraný pouze z horního prostoru primárního reaktoru společně s oxidem uhelnatým a vodíkem, které jsou doplňovány tak, aby celkový tlak olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku byl menší než 3,15 MP a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému byl od 1 : 10 do 100 : 1.

Při jiném výhodném provedení způsobu podle tohoto vynálezu odbočený sekundární, rhodium katalyzovaný hydroformylační proces zahrnuje proces recyklující plyny. Zvláště výhodná varianta navrženého řešení spočívá v tom, že se do sekundárního hydroformylačního procesu zavádí pouze nezreagovaný olefin obsažený v odtahovém proudu z primárního systému.

Výhodným znakem způsobu podle tohoto vynálezu je zavádět do sekundárního hydroformylačního procesu pouze nezreagovaný olefin obsažený v proudu recyklovaného plynu z primárního systému, společně s oxidem uhelnatým a vodíkem, které jsou doplňovány v takovém množství, aby celkový tlak olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku byl menší než 3,15 MP a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému byl od 1 : 10 do 100 : 1. Výhodná forma provedení zahrnuje recyklaci kapaliny. Zvláště výhodné je, pokud se sekundárního hydroformylačního procesu zavádí pouze nezreagovaný olefin, obsažený v odtahovaném proudu z primárního systému.

Výhodným znakem navrženého řešení je poměr objemu katalyzátoru v sekundárním odbočeném reaktoru k objemu katalyzátoru v primárním reaktoru rovný 0,05 : 1 až 1 : 1, s výhodou 0,1 : 1 až 1 : 1.

Jako fosforečný ligand se účelně používá triorganofosforečná sloučenina; především pak trifenyfosfin.

Hydroformylační reakce se při výhodném způsobu podle tohoto vynálezu provádí při teplotě v rozmezí od 50 do 145 °C v primárním i sekundárním procesu. Zvláště výhodné rozmezí je od 75 do 115 °C.

Při způsobu podle tohoto vynálezu je výhodně koncentrace rhodia v primárním a sekundárním procesu od 10 do 700 ppm, vztaženo na volné kovové rhodium. Obzvláště výhodná je koncentrace od 25 do 500 ppm, vztaženo na volné kovové rhodium.

Dalším výhodným znakem tohoto vynálezu je provádění reakce v přítomnosti 1 až 300 ml volného ligandu na 1 mol rhodia.

Způsob podle tohoto vynálezu se účelně provádí při celkovém tlaku olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku v primárním i sekundárním odbočeném procesu, který je menší než 2,45 MPa a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému je od 1 : 1 do 50 : 1.

Výhodným znakem navrženého řešení je poměr aldehydického produktu k vysokovroucím aldehydickým vedlejším produktům v zóně hydroformylační reakce každého reaktoru od 1 : 4 do 20 : 1 v hydroformylačním procesu.

Při všech svrchu uvedených výhodných formách provedení tohoto vynálezu je do reakčního systému jako olefinová surovina zaváděn olefin obsahující 2 až 5 atomů uhlíku v molekule.

Podstata navrženého řešení bude v širších souvislostech detailněji objasněna dále.

Při primárním hydroformylačním procesu výroby aldehydů, katalyzovaném rhodiem, s recyklací kapaliny nebo plynu, kde se oxid uhelnatý a vodík uvádějí do reakce v přítomnosti rozpuštěného rhodium-fosforečného komplexního katalyzátoru, volného fosforečného ligandu a výševroucích aldehydických vedlejších kondenzačních produktů ze vzniku aldehydického produktu, se plynný efluent, obsahující nezreagovaný olefin a některý z uvedených aldehydických produktů, vodík, oxid uhelnatý a alkanový vedlejší produkt, odtahuje z procesu, se tedy zlepšení týká provedení odbočeného sekundárního hydroformylačního procesu, katalyzovaného rhodiem, s recyklací kapaliny nebo plynu, současně s primárním procesem, kdy se používá plynného efluentu spolu s doplněným množstvím kyslíčnicku uhelnatého a vodíku jako reakčních složek.

Vynález se týká nízkotlakého hydroformylačního procesu s významně sníženými materiálovými ztrátami cenných sloučenin, například olefinu a syntézního plynu a se zvýšenou přípůsobilostí procesu.

Tento vynález předpokládá práci ve dvou nebo více nízkotlakých (LPO) oxoreaktorech, uspořádaných v "odbočné" sérii, se samostatnými roztoky katalyzátorů a samostatnými stupni odstraňování produktů pro každý reaktor.

Při odbočné sérii reakčního systému existují významné výhody. Jak je uvedeno, při typickém primárním recyklačním oxoprocessu představují plynné čistící složky, používané ke kontrole celkového tlaku v reaktorech a/nebo k odstranění nasyceného olefinického vedlejšího produktu, aby se zabránilo jeho tvorbě v systému, ztrátu cenné olefinické reakční složky a syntézního plynu, který je přítomen rovněž v plynném čistícím proudu.

Nyní bylo nalezeno, že takového čistícího proudu lze používat jako proudu reakčních složek pro druhý "odbočený" nízkotlaký hydroformylační proces, používající recyklaci ply-

nů nebo kapalin. Odbočený proces podle vynálezu vyžaduje vlastní nezávislý katalyzátorový systém a nezávislý systém izolace produktů. Je klíčovým znakem tohoto vynálezu, že nezreagovaný olefin obsažený v odtahovaném proudu z primárního systému lze použít jako jedinou olefinickou složku pro odbočený sekundární hydroformylační proces, tj. doplněné množství olefinů není zapotřebí přidávat do odbočeného hydroformylačního procesu. Zlepšení celkové konverze na aldehyd a účinnosti může být dosaženo ze 2 na 10 % nebo i více za použití systému odbočené série podle vynálezu, ve srovnání s obvyklým hydroformylačním systémem. Při kontinuálním hydroformylačním procesu, katalyzovaném rhodiem, s recyklováním kapaliny, použití reaktorů s odbočenou sérií může usnadnit přesnější kontrolu hodnoty katalyzátoru, reakčních parametrů a pracovních podmínek, aby se dospělo k vyšší efektivnosti procesu. Protože v odbočeném reaktoru v důsledku nižší koncentrace olefinu v přiváděné surovině nejsou vyžadovány vysoké reakční rychlosti, lze používat upotřebený katalyzátor z primárního reakčního systému v odbočeném reaktoru. Tato skutečnost prodlužuje životnost katalyzátoru a zvyšuje ekonomiku procesu.

Nezávislý systém reakčního katalyzátoru a nezávislý systém odstraňování produktu vede rovněž ke zvýšené přizpůsobivosti systému. Schopnosti obměny takového procesu jsou velice široké, protože oddělené systémy by mohly být zcela odstaveny pro údržbu, úpravu apod. a zbývající systém by mohl pracovat sníženou rychlostí. Kromě toho, "odbočený systém" pracuje s vyšším využitím olefinu a syntézního plynu, protože zvýšením koncentrace olefinu lze zvyšovat produkční kapacitu více než by to bylo ekonomicky atraktivní u jednoduchého systému spojeného v sérii, kde jsou izolace produktu a katalyzátoru rozděleny.

Dociluje se zvýšené pracovní přizpůsobivosti, protože z každého reaktoru je možnost oddělené izolace produktu. Každý reaktor lze ovládat nezávisle, protože obě reaktorové jednotky v "odbočené sérii" podle vynálezu mohou pracovat jako dvě samostatné jednotky nezávisle na sobě, lze vyrábět současně bez významného znečištění dvě různé směsi aldehydickeho produktu (tj. mající různé poměry normálního aldehydickeho produktu k izomernímu větvenému produktu).

Je-li to žádoucí, odbočená série reakčních jednotek by mohla pracovat se smíšenou olefinickou výchozí surovinou, například se směsí butenů s katalyzátorem ve druhém odbočeném reaktoru, který je určen ke konverzi vnitřního olefinu.

Je zlepšena i schopnost systému zvládnout poruchy. Nežádoucí náhlé změny v proudu nečistých látek, například pokles v čistotě suroviny, by měly představovat méně problémů. Kromě toho systém s "odbočenou sérií" je méně ohrožen otravou nebo inhibicí katalyzátoru, protože roztoky katalyzátorů jsou nezávislé.

P o p i s v ý k r e s ů

Obr. 1 představuje proudový diagram prvního jednostupňového LPO kapaliny recyklujícího procesu, kde proud od plynu z prvního reaktoru funguje jako surovina pro sekundární odbočený LPO proces, používající jednostupňový reaktor s recyklací plynu a

obr. 2 představuje proudový diagram ilustrující činnost tří primárních jednostupňových plyn recyklujících LPO paralelních reaktorů, kde proud odplynu funguje jako surovina pro sekundární odbočený LPO proces s použitím jednostupňového reaktoru s recyklací kapaliny.

Tento vynález je použitelný ke zlepšení kteréhokoliv obvyklého kontinuálního hydroformylačního procesu recyklujícího kapaliny nebo plyny, katalyzovaného rhodium-fosforečným komplexem při výrobě aldehydů, kterýžto proces se provádí v přítomnosti volného organofos-

forečného ligandu. Takové oxoprocesy a jejich podmínky jsou dobře známy z oboru, jak je ilustrováno například kontinuálním kapalinou recyklujícím procesem v USA pat. spisu č. 4,148.830 a kontinuálním plynnou recyklujícím procesem v USA pat. spisu č. 4,247.486.

Takové hydroformylační procesy zahrnují obecně výrobu aldehydů reakcí olefinické sloučeniny s vodíkem a plynným kyslíčným uhelnatým v kapalném reakčním mediu, které obsahuje rozpustný rhodium-fosforečný komplex jako katalyzátor, volnou organofosforečnou ligandu a výševroucí aldehydické kondenzační vedlejší produkty.

Rozumí se samo sebou, že určitý způsob, kterým se hydroformylační reakce provádí a příslušné hydroformylační reakční podmínky použité buď v primárním nebo sekundárním systému nejsou kritické ve vztahu k vynálezu a mohou být široce měněny a upravovány, aby vyhověly individuálním požadavkům pro produkci příslušného aldehydického produktu.

Je třeba rozumět i tomu, že úpravy hydroformylačních prostředí a reakčních podmínek v primárním a sekundárním systému mohou být stejné nebo odlišné. Olefinické výchozí reakční materiály pro proces podle vynálezu mohou být terminálně nebo interně nenasyceny, se strukturou s přímým řetězcem nebo s větveným řetězcem. Takové olefiny obsahují s výhodou 2 až 5 atomů uhlíku.

Ilustrativními olefiny jsou ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 2-buten, 2-methylpropen (isobutylen), isoamylen, 2-penten, 2-methyl-1-buten a 2-methyl-2-buten. Pochopitelně je třeba vědět, že při hydroformylačním způsobu podle vynálezu lze použít směsi různých olefinických výchozích materiálů. Zejména sekundární systém lze vyhradit k hydroformylaci olefinů odlišných od těch, které jsou určeny k hydroformylaci v primárním systému. Výhodnými olefiny jsou propylen, 1-buten, 2-buten (cis nebo trans), isobuten a jejich směsi. Nejvýhodnějším olefinem je propylen.

Podobně lze používat kteréhokoliv, obvyklého rhodium-fosforečného komplexního katalyzátoru a takové katalyzátory, stejně jako způsoby jejich výroby, jsou v oboru dobře známy. Takové komplexní rhodium-fosforečné katalyzátory mohou zahrnovat kterýkoliv rhodium-organofosforečný komplex, například rhodium-organofosfinové nebo rhodiumorganofosfitové komplexní hydroformylační katalyzátory používané dosud pro hydroformylační procesy. Pochopitelně, je-li to žádoucí, lze použít i směsi takových katalyzátorů. Kromě toho je jasné, že množství komplexního katalyzátoru, přítomné v reakčním mediu daného procesu, má značit to nezbytné minimální množství, zaručující žádanou koncentraci kovového rhodia, které má být použito a která poskytne bázi alespoň pro katalytické množství kovového rhodia nezbytného pro katalýzu určitého žádaného hydroformylačního procesu. Obecně, koncentrace kovového rhodia v rozmezí asi od 10 ppm až asi do 1000 ppm, vztaženo na volný kov, by měla být postačující pro většinu hydroformylačních procesů. Obvykle je výhodné používat asi od 10 až 700 ppm rhodia a obzvláště výhodné od 25 do 500 ppm rhodia, vztaženo na volný kov.

Jak je uvedeno vpředu, hydroformylační proces podle vynálezu se provádí v přítomnosti volného fosforečného ligandu, tj. ligand netvoří komplex s použitým komplexním rhodiovým katalyzátorem. I když je obvykle výhodné, aby volný fosforečný ligand byl stejný jako fosforečný ligand rhodium-fosforečného komplexního katalyzátoru, není to nezbytné a v daném procesu, je-li to žádoucí, lze užívat odlišných ligandů. Podobně jako v případě rhodium-organofosforečného komplexního katalyzátoru lze používat jako volného ligandu kterýkoliv obvyklý organofosforečný ligand a takové ligandy, stejně jako způsob jejich výroby, jsou v oboru dobře známy. Takové volné fosforečné ligandy mohou zahrnovat kterékoliv organofosfinové nebo organofosfitové ligandy používané pro takové hydroformylační procesy. Je-li to žádoucí, lze pochopitelně používat i směsi takových ligandů. Hydroformylační proces podle vynálezu lze provádět s jakýmkoliv nadbytečným množstvím volného fosforečného ligandu,

například nejméně s 1 molem volného fosforečného ligandu na 1 mol kovového rhodia přítomného v reakčním mediu. Množství použitého volného fosforečného ligandu závisí obecně pouze na žádaném aldehydickém produktu a použitém olefinu a komplexním katalyzátoru. V důsledku toho množství volného fosforečného ligandu přítomného v reakčním prostředí v rozmezí asi od 1 až asi do 300 nebo více na 1 mol přítomného rhodia by mělo být vhodné pro většinu účelů. Například, obecně, velká množství volného trifenylfosfinového ligandu, například trifenylfosfinu, zejména více než 50 mol nebo výhodnější více než 100 mol volného ligandu na 1 mol rhodia, byla použita s výhodou k docílení postačující katalytické aktivity a/nebo stabilizace katalyzátoru, zatímco jiné fosforečné ligandy, například alkylarylfosfiny a cykloalkylarylfosfiny, mohou pomoci zajistit přijatelnou stabilitu katalyzátoru a reaktivitu bez nepříznivé retardace rychlosti konverze některých olefinů na aldehydy, když množství volného ligandu přítomného v reakčním prostředí je menší než 1 až 100, s výhodou 15 až 60 molů na 1 mol přítomného rhodia. Zejména ilustrativní rhodium-fosforečné komplexní katalyzátory a ilustrativní volné fosforečné ligandy zahrnují například takové, které jsou uvedeny v USA pat. spisech č. 3,527.809; 4,148.830; 4,247.486; 4,283.562; 4,400.548; 4,482.749; Evrop. pat. přihl. č. 96.986; 96.987 a 96.988 (všechny zveřejněny 28. prosince 1983): PCT přihl. č. WO/01690) zveřejněné 21. srpna 1980. Mezi výhodnými ligandy a komplexními katalyzátory, které mohou být uvedeny, jsou například trifenylfosfinový ligand a rhodium-trifenylfosfinový komplexní katalyzátor z USA pat. spisu č. 3,527.809, 4,148.830 a 4,247.486; alkylfenylfosfinové a cykloalkylfenylfosfinové ligandy a rhodium-alkylfenylfosfinové a rhodium-cykloalkylfenylfosfinové komplexní katalyzátory z USA pat. spisu č. 4,283.562. Nejvýhodnějším ligandem je trifenylfosfin (TPP), zatímco výhodným katalyzátorem je rhodium-TPP komplex.

Jak je uvedeno výše, hydroformylační reakce se provádí v přítomnosti výševroucích aldehydických vedlejších kondenzačních produktů. V povaze takových používaných kontinuálních hydroformylačních reakcí je vznik takových výševroucích aldehydických vedlejších produktů (například dimerů, trimerů a tetramerů) in situ během hydroformylačního procesu, jak je vysvětleno podrobněji například v USA pat. spisech č. 4,148.830 a 4,247.486. Takové aldehydické vedlejší produkty jsou výtečnými nosiči pro recyklační procesy s kapalnými katalyzátory. I když lze, je-li to žádoucí, použít na začátku kontinuálního procesu kteréhokoliv vhodného rozpouštědla (výhodné jsou aldehydické sloučeniny odpovídající žádaným aldehydickým produktům), primární rozpouštědlo bude obvykle případně obsahovat jak aldehydické produkty, tak i výševroucí aldehydické kondenzační vedlejší produkty, odpovídající povaze takových kontinuálních procesů. Aldehydické kondenzační vedlejší produkty lze rovněž upravit předem a podle toho použít. Je rovněž zřejmé, že množství takových výševroucích aldehydických vedlejších produktů přítomných v reakčním prostředí se může pohybovat v širokém rozmezí a záleží obvykle jenom na zařízení a vyráběném příslušném aldehydickém produktu. Například na začátku lze uskutečnit hydroformylační reakci v nepřítomnosti nebo v přítomnosti malých množství výševroucích aldehydických kondenzačních vedlejších produktů, jako rozpouštědla pro rhodiový komplexní katalyzátor, nebo lze reakci provádět v přítomnosti až 70 hmotnostních procent nebo dokonce až do 90 hmotnostních procent, dokonce i více takových kondenzačních vedlejších produktů, vztaheno na celkové množství kapalného reakčního prostředí. Pro většinu účelů by měl být postačující obecně poměr aldehydu k výševroucím aldehydickým vedlejším produktům v rozmezí asi od 1 : 4 až asi do 20 : 1 hmotnostně. Podobně je jasné, že může být přítomno menší množství jiných vhodných organických rozpouštědel, je-li to žádoucí.

Zatímco podmínky hydroformylační reakce se mohou lišit v širokém rozmezí, jak je uvedeno vpředu, je obecně výhodnější, aby proces probíhal pod celkovým tlakem vodíku, oxidu uhelnatého a olefinických výchozích nenasycených sloučenin méně než asi 3,15 MPa a výhodněji méně než asi 2,45 MPa. Minimální celkový tlak reakčních složek není kritický a je limitován jenom množstvím reakčních složek nezbytných k docílení požadované reakční rychlosti.

Zejména parciální tlak oxidu uhelnatého při hydroformylačním procesu podle vynálezu je s výhodou asi od 0,007 až asi do 0,840 MPa a výhodněji asi od 0,021 až asi do 0,630 MPa, zatímco parciální tlak vodíku je s výhodou asi 0,07 až asi 1,12 MPa a obzvláště výhodně od asi 0,11 až asi 0,7 MPa. Obecně molární poměr $H_2:CO$ plynného vodíku k oxidu uhelnatému se může pohybovat asi od 1 : 10 až do 100 : 1 nebo výše, nejvýhodnější poměr plynného vodíku k oxidu uhelnatému je asi od 1 : 1 až asi do 50 : 1.

Dále, jak je uvedeno výše, hydroformylační proces podle tohoto vynálezu lze provádět při reakční teplotě asi od 50 °C až asi do 145 °C. Obecně je však výhodná hydroformylace při reakčních teplotách asi 60 °C až asi 120 °C a nejvýhodnější asi od 75 °C až asi do 115 °C.

Při jednom provedení tohoto vynálezu hydroformylační proces používaný buď v primárním nebo sekundárním systému může zahrnovat kontinuální recyklaci kapalin. Při kontinuální recyklaci kapalin se část tekutého reakčního aldehydického roztoku, obsahující aldehydický produkt, rozpuštěný rhodium-organofosforečný komplexní katalyzátor, volný fosforečný ligand a výševroucí aldehydické kondenzační vedlejší produkty, odstraňuje z reaktoru. Žádaný aldehydický produkt se oddělí odpařením nebo destilací, v jednom nebo více stupních, za normálního, sníženého nebo zvýšeného tlaku, z kapalného reakčního roztoku. Aldehydický produkt se kondenzuje a shromažďuje v zásobníku produktu a je-li to žádoucí, dále čistí. Zbylý netěkavý katalyzátor obsahující roztok kapalného reakčního produktu je recyklován zpět do reaktoru. Takové typy kontinuálních hydroformylačních systémů a způsoby jejich provozu jsou dobře známy z oboru a není je proto nutné uvádět v podrobnostech.

Při výhodném provedení, používajícím stupně recyklace kapalin v primárním systému, se roztok rhodiového katalyzátoru ve vysoce vroucích kapalných kondenzačních produkce spolu s aldehydickými produkty, vzniklými hydroformylací, syntézní plyn, inertní látky, nasycené olefinické vedlejší produkty apod. kontinuálně nebo přerušovaně recyklují do hydroformylační zóny. Roztok se odstraňuje z reaktoru rychlostí postačující udržet poměrně konstantní hladinu kapaliny v reaktoru. Tlak proudu efluentu je potom redukován na hodnotu, při níž mžikově oddestilovávají lehké plynné hydroformylační produkty, včetně určitého množství nezreagovaného olefinu, vodíku, nasycených olefinických vedlejších produktů apod. Oddestilované plyny jsou komprimovány a vráceny do reaktoru. Je samozřejmé, že takový mezi stupeň, jako uvedená mžiková destilace a vrácení plynů do reaktoru, není kritický pro proces a je-li to žádoucí, lze jej vynechat.

Odpadní plyny, je-li to žádoucí, lze případně jenom čistit. Například mezistupeň mžikové destilace a návrat tohoto odpadního plynu do reaktoru může být nebo nemusí být velkým ziskem pro sekundární systém využívající procesu recyklace kapalin.

Proud efluentu se potom přivádí do zóny separace produktu, kde se surový aldehydický produkt získává obvyklou technikou, například destilací. Nerozpuštěné lehké plyny se rovněž odstraňují v zóně separace produktu a vracejí se do reaktoru. Je-li to žádoucí, tyto plyny lze jenom čistit, a tak je tomu v sekundárním systému.

Zbylý koncentrovaný katalyzátor je recyklován jako kapalný proud do reakční zóny. Doplněvaný syntézní plyn a olefin jsou podle požadavků přiváděny do reakčního prostředí. Při čištění surového aldehydu je dále výhodné recyklovat lehké plyny rozpuštěné v surovém produktu do reaktoru po jejich odstranění obvyklými způsoby, například destilací, ačkoliv, je-li to žádoucí, mohou být též likvidovány.

Při tomto výhodném provedení primárního procesu s recyklací kapalin je v horním prostoru nad hladinou kapaliny v primárním reaktoru upraveno odvětrávací potrubí za účelem kontroly vnitřního tlaku vzniklého v reaktoru a jako prostředku k dopravě nezreagované olefinické suroviny do druhého odbočeného reaktoru. V případě, že v sekundárním systému se

používá procesu s recyklací kapalin, může toto potrubí z horního prostoru reaktoru sloužit jako čistící potrubí pro kontrolu vnitřního tlaku vzniklého v sekundárním reaktoru.

Je samozřejmé, že olefinický výchozí materiál pro sekundární odbočený systém lze odebírat z kteréhokoliv plynného proudu, který by mohl být odčerpáván z primárního procesu jako odpadní plyn. Zatímco tento olefinický výchozí materiál pro sekundární odbočený proces lze odebírat z jakéhokoliv vhodného odplynů obsahujícího nezreagovaný olefin a alkanové vedlejší produkty, odebírané z kteréhokoliv vhodného místa primárního reakčního systému, je výhodné používat proud odplynů buď z horního prostoru reaktoru a/nebo ze stupně separace produktu jako surovinu pro sekundární odbočený, rhodiem katalyzovaný hydroformylační proces. Při sekundárním procesu se odplyn obsahující olefin z primárního systému míchá s doplňovaným syntézním plynem a získané suroviny a se uvádí do reaktoru sekundárního systému, který obsahuje katalyzátorový systém podle vynálezu. Reakční produkty se odstraňují a izolují s použitím stupně recyklování plynů nebo recyklování kapalin podle tohoto vynálezu.

Způsob probíhající v sekundárním odbočeném systému, jak již bylo uvedeno, může používat stejné nebo odlišné reakční podmínky jako v primárním hydroformylačním stupni diskutovaném vpředu.

V sekundárním procesu lze používat recyklu kapalin nebo recyklu plynu podle stejných nebo odlišných podmínek, jak je uvedeno vpředu.

Jedno provedení podle vynálezu lze dále ilustrovat odkazem na obr. 1, který schematicky znázorňuje proudový diagram vhodný pro realizaci tohoto vynálezu.

Jak vyplývá z obr. 1, je reaktor 10 z nerezavějící oceli opatřen rozdělovačem 12 s otvory, které zajišťují dostatečný přívod plynného olefinu a syntézního plynu. Je-li to zapotřebí, může být použito dalších rozdělovačů, v závislosti na velikosti reaktorů. Ve znázorněném systému se převádí propylen na butyraldehyd. Přívodní potrubí 13 dodává čerstvý propylen a syntézní plyn. Používá se oběžné kolo (není znázorněno) k míchání obsahu reaktoru. Reakční teplotu pomáhá kontrolovat vnitřní nebo vnější chladič (neznázorněn). Kapalný proud efluentu se odvádí potrubím 16 do mžikového odpařovače 18, kde se odpařují lehké plynné hydroformylační složky, vedou vedením 17 do kompresoru 20, kde se komprimují a recyklují do reaktoru potrubím 22 a napájecím potrubím 14. Zbylý kapalný efluent potom prochází potrubím 19 do zóny 23 odstraňování produktu.

V zóně 23 odstraňování produktu, která se obvykle skládá z odpařovače/separátoru, se aldehydický produkt odpaří do proudu katalyzátoru potrubím 25 a potom se kondenzuje a čistí. Určité množství olefinu, syntézního plynu a jiné plyny rozpuštěné v proudu katalyzátoru se oddestilují. Část oddestilovaných plynů kondenzuje s aldehydem a tyto plyny lze izolovat během čistění surového aldehydu a recyklovat do reaktoru (není znázorněno). Avšak významný podíl uvedených oddestilovaných plynů, například olefin, se nekondenzuje s aldehydickým produktem, ale odstraní se s čistícím nebo odvětrávacím proudem 24, který je komprimován v kompresoru 21 a recyklován do potrubí 22. Koncentrovaný katalyzátor ze stupně odstraňování produktu se recykluje do reaktoru potrubím 26.

Na obr. 21 odvětrávací potrubí 28, vycházející z horního prostoru reaktoru vede nezreagovaný olefin a syntézní plyn do přívodního potrubí 30 sekundárního odbočeného reaktoru 32. Reaktor 32 může být vybaven stejně jako reaktor 10, například rozdělovačem 34, míchadlem, vstupním zásobovacím potrubím pro syntézní plyn 36 a prostředky pro kontrolu teploty.

Odbočený reaktor 32 má výtokové potrubí 38 pro odvádění plynných efluentů obsahujících aldehydický produkt k určené zóně izolace produktu. Chladiče 40 je použito ke kondenzaci aldehydického produktu z plynného efluentu. Separátor-lapač 39 slouží k separaci kondenzovaného surového aldehydického produktu z nezkondenzovaného plynného efluentu. Plynné materiály procházejí potrubím 42 do kompresoru 44 a potom jsou recyklovány ke vstupnímu potrubí 30 k opětnému uvedení do reaktoru. Čistící potrubí 46 slouží k odstranění nadbytečných vedlejších produktů, například propanu a jiných plynů ze systému. Surový aldehyd je odváděn potrubím 41 a čištěn, je-li to potřebné.

Je-li to žádoucí, odvětrávací potrubí 24 a/nebo odvětrávací potrubí 17 v primárním systému lze používat jednotlivě, společně nebo ve spojení s odvětrávacím potrubím 28 jako zásobovací potrubí pro odbočený systém.

Primární a sekundární reaktory obsahují podle předpokladu rozpuštěnou směs s rhodiovým katalyzátorem, která obsahuje rozpuštěný rhodium-organofosforečný komplexní katalyzátor, volnou fosforečnou ligandu a rozpouštědlo, například aldehyd a/nebo aldehydické vysokovroucí kondenzační vedlejší produkty. Složení katalyzátoru v obou reaktorech může být stejné nebo odlišné, jak je ukázáno a diskutováno vpředu.

Je charakteristickým znakem tohoto vynálezu, že sekundární odbočený reaktor může používat parciálně deaktivovaný katalyzátor. Je například známo, že přes zřejmé výhody výše uvedeného vynálezu rhodiový komplexní katalyzátor ztrácí během používání aktivitu (tj. stává se parciálně deaktivovaným) a případně po delším používání aktivita katalyzátoru poklesne do té míry, že není dále ekonomicky žádoucí používat jej v hydroformylačním procesu, a katalyzátor musí být odstraněn a nahrazen čerstvým katalyzátorem. V důsledku vysoké ceny rhodia je použitelnost parciálně deaktivovaného katalyzátoru v sekundárním odbočeném reaktoru (příčemž katalyzátor může být deaktivován tak, že jej nelze s výhodou použít v primárním reaktoru) pochopitelně velice výhodná.

Je zřejmé, že pro účely tohoto vynálezu lze používat více než jeden reaktor v sérii nebo paralelně jak v primárních tak i sekundárních systémech podle tohoto vynálezu.

Při druhém výhodném provedení, používajícím primární reaktor s recyklací plynů, jeden reaktor nebo série reaktorů pracuje paralelně se samostatným zásobovacím a výtokovým potrubím ze společného zásobovacího a společného výtokového potrubí. Proud plynných efluentů z reaktoru nebo reaktorů je veden do zóny separace a izolace produktu, ve které se kondenzuje aldehydický produkt a izoluje spolu s dalšími výševroucími aldehydickými kondenzačními produkty. Část nezkondenzovaného proudu plynných efluentů, který obsahuje nezureagovaný olefin, syntézní plyn, netečné produkty a vedlejší produkty, se komprimuje a recykluje do procesu. Je-li to zapotřebí, přidá se další olefin a syntézní plyn.

V systému je tendence ke vzniku nasycených olefinických vedlejších produktů, například propanu. Nerecyklovaná část nezkondenzovaného proudu plynného efluentu, který obsahuje nezureagovaný olefin, syntézní plyn, netečné produkty a vedlejší produkt, se odebrá jako odvětrávací proud k odstranění tohoto propanu.

Z předešlé diskuse, týkající se provedení s recyklací kapalin, vyplývá, že olefinický výchozí materiál pro sekundární odbočený proces lze odebírat z kteréhokoliv plynného proudu, který by z primárního procesu byl odvětráván ve formě odpadního plynu. Protože takový olefinický výchozí materiál pro sekundární odbočený proces lze odebírat z kteréhokoliv vhodného odvětrávaného plynu, obsahujícího olefin (a případně alkanové vedlejší produkty), odváděného z kteréhokoliv vhodného místa primárního reakčního systému, je výhodné používat odvětrávací proud odebíraný z proudu recyklovaných plynů jako suroviny pro druhý odbočený

rhodiem katalyzovaný hydroformylační proces. Odvětrávaný plyn obsahující olefin se přidává k doplňovanému množství syntézního plynu a tato surovina se uvádí do sekundárního odbočeného reaktoru. Jak je uvedeno vpředu, doplňované množství olefinu se nemusí přidávat a s výhodou se nepřidává do sekundárního odbočeného reaktoru.

Proces prováděný v sekundárním odbočeném systému, jak již bylo uvedeno, může používat stejné nebo odlišné reakční podmínky, jaké jsou používány v primárním hydroformylačním procesu, diskutovaném vpředu. Recyklace kapalin nebo recyklace plynů může být použita v sekundárním procesu za stejných nebo odlišných podmínek, jako výše.

Primární a sekundární reaktory obsahují rozpuštěnou směs rhodiového katalyzátoru, obsahující rozpuštěný komplex rhodium-fosforečného katalyzátoru, volný fosforečný ligand a rozpouštědlo, například aldehyd a/nebo aldehydicke výševroucí kondenzační vedlejší produkty. Katalyzátorové směsi v primárních nebo sekundárních reaktorech mohou být stejné nebo odlišné.

Charakteristickým znakem tohoto vynálezu je to, že se v sekundárním odbočeném reaktoru může používat parciálně deaktivovaný katalyzátor, jak je uvedeno vpředu. Rozumí se rovněž, že lze používat více než jeden reaktor v sérii nebo paralelně v primárních nebo sekundárních systémech tohoto provedení.

Toto provedení lze dále ilustrovat odkazem na obr. 2, který schematicky znázorňuje proudový diagram vhodný pro provádění tohoto vynálezu.

S odkazem na obr. 2, na kterém je ilustrován proces konverze propylenu na butyraldehyd, tři LPO pracovní reaktory 50, 52 a 54 jsou zapojeny paralelně. Každý reaktor má rozdělovač 56, 58 a 60 s mnoha otvory pro disperzi plynů do reaktoru.

V každém reaktoru je rovněž oběžné kolo (není znázorněno), kterého se používá k míchání obsahu reaktoru a vnitřní nebo vnější chladič (není znázorněn), kterého se používá k usnadnění kontroly reakční teploty. Efluent plyných produktů z reaktorů se odstraňuje potrubím 62 a prochází do chladiče 64, aby zkondenzoval aldehydicke produkt z recyklovaných plynů. Separátoru-lapače 66 se používá k separaci zkondenzovaného surového aldehydickeho produktu z nezkondenzovaných recyklovaných plynů. Kapalně zkondenzovaný aldehyd se odvádí ze separátoru-lapače 66 potrubím 67 a čistí v případě potřeby. Recyklované plyny se odstraňují vedením 68, odkud se odebírá potrubím 70 čistící nebo odvětrávací proud. Zbylé recyklované plyny se vracejí kompresorem 72 do vedení 74, do kterého se uvádějí doplňované reakční složky, a to potrubím 76 syntézní plyn a potrubím 78 propylen. Obohacená surovina se potom dodává reaktorům 50, 52 a 54.

Plyn obsahující nezreagovaný olefin v odvětrávacím potrubí 70 se potom uvádí do sekundárního odbočeného reaktoru 80 spolu s doplněným syntézním plynem ze zásobovacího potrubí 82 přes rozdělovač 84. Reaktor 80 je rovněž opatřen míchadlem a prostředky pro kontrolu teploty. Proud kapalněho reakčního hydroformylačního katalyzátoru je odváděn z reaktoru 80 vedením 86 do zóny izolace produktu 88, kde je aldehydicke produkt odpařen a kondenzován. Surový kondenzovaný produkt odchází potrubím 89 a v případě potřeby se čistí.

Odpařené lehké plyné materiály lze vypouštět potrubím 91 nebo, je-li to žádoucí, recyklovat do reaktoru. Roztok obsahující netěkavý koncentrovaný katalyzátor je recyklován potrubím 90 do reaktoru 80. Na horní části sekundárního reaktoru 80 je upraveno čistící nebo výpustné potrubí 92, které slouží jako zařízení ke kontrole tlaku vzniklého v reaktoru.

Myšlenka způsobu odbočené série podle tohoto vynálezu je použitelná u jakékoliv kombinace reaktorového systému, ať jsou typu recyklování kapalin, recyklování plynů, recyklování kapalin a recyklování plynů nebo recyklování plynů a recyklování kapalin. Je rovněž možné používat heterogenní rhodiový katalyzátorový systém na pevném nosiči v sekundárním odbočeném reaktoru.

Obecně, olefinová účinnost se tímto vynálezem zlepšuje, protože objem katalyzátoru sekundárního odbočeného reaktoru vzrůstá v poměru k objemu katalyzátoru primárního reaktoru. Jak objem katalyzátoru sekundárního odbočeného reaktoru vzrůstá, je zapotřebí více katalyzátoru. Pro většinu účelů objem katalyzátoru sekundárního reaktoru není větší než u primárního reaktoru a může být docela nízký v poměru k primárnímu reaktoru. Poměr objemu katalyzátoru v sekundárním reaktorovém systému k objemu katalyzátoru v primárním reaktorovém systému je obvykle asi od 0,05 : 1 do 1 : 1. Výhodné poměry jsou od 0,1 : 1 do 1 : 1 a obzvláště výhodné asi od 0,33 : 1 až do 1 : 1.

Následující příklady provedení slouží k ilustraci tohoto vynálezu, aniž by jej omezovaly. Molární účinnost, zde používaná, značí počet mol aldehydického izolovaného produktu dělený počtem mol reakční náplně a výsledek je násoben stem.

P ř í k l a d 1

Pomocí počítače byla provedena simulace příkladů, aby bylo dokázáno zlepšení olefinické účinnosti podle předmětu vynálezu, a to takto:

Tři válcovité reaktory z nerezavějící oceli v primárním reakčním systému, jak je charakterizován na obr. 2, pracují paralelně s použitím recyklování plynů. V sekundárním odbočeném reaktorovém systému se použije reaktoru recyklujícího kapaliny. Každý reaktor, jak v primárním systému, tak v sekundárním, obsahuje roztok rozpuštěného rhodium-trifenylfosfinového (TPP) komplexního katalyzátoru v butyraldehydu, volný trifenylfosfinový ligand a butyraldehydové trimery. Butyraldehydový produkt se vyrábí hydroformylací propylenu syntézním plynem.

Olefinickou výchozí surovinou pro sekundární odbočený systém je proud odvětrávacího plynu v potrubí 70 z primárního systému. Poměr objemu katalyzátoru v sekundárním odbočeném reaktoru k objemu katalyzátoru v primárním systému (jako součet všech tří reaktorů) je 0,1 : 1.

Reakční podmínky s použitím procesu podle obr. 2 jsou uvedeny v tabulce 1:

T a b u l k a 1

	Primární recyklo- vání plynů	Sekundární recyklo- vání kapalin
Reakční teplota °C	95	90
Reakční tlak		
Koncentrace rhodia ppm	300	265
Koncentrace TPP hmot. %	12	11,9

Průtoky v reakčním potrubí jsou uvedeny v následující tabulce 2.

T a b u l k a 2

Serie	Průtok g mol/h	Mol %					
		Propylen	Vodík	oxid uhel- natý	Butyral- dehyd	Propan	Methan ^{1/} / Trimer ^{2/}
78	1,800	98,00	0,00	0,00	0,00	2,00	0,00/0,00
76	3,362	0,00	51,72	47,88	0,00	0,00	0,40/0,00
67	1,600	0,19	0,00	0,00	99,45	0,06	0,00/0,30
70	0,321	36,13	29,43	3,35	1,65	24,77	4,73/0,00
82	1,198	0,00	51,72	47,88	0,00	0,00	0,40/0,00
92	0,186	7,58	55,74	7,68	2,17	26,36	0,47/0,00
(89+91)	0,148	6,55	10,30	0,09	61,43	21,40	0,01/0,09

1/ methan, netečné znečištění ze syntézního plynu

2/ výševroucí butyraldehydové vedlejší produkty

Účinnost odbočené série podle vynálezu jak byla vedena výše, byla porovnána s účinností simulovaného obvyklého plyn recyklujícího primárního reaktorového systému za použití tří reaktorů s reakčním katalyzátorem, za reakčních podmínek a průtoků simulovaných jako vpředu, avšak bez použití sekundárního odbočeného systému. Plyny v potrubí 70 v tomto srovnávacím testu byly likvidovány. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3:

T a b u l k a 3

	Účinnost, mol %	
	Odbočený systém podle vynálezu	Obvyklý systém
Propylen	94,0	89,2
Oxid uhelnatý	99,2	92,0
Vodík	94,0	85,2

Z tabulky lze vidět, že molární účinnost vztažená na propylen v procesu podle vynálezu vzrůstá v tomto příkladu téměř o 5 procent ve srovnání s obvyklým systémem. Předpokládá se, že tento nečekaně zvýšený přírůstek účinnosti může vést k velkým ekonomickým ziskům, protože ročně se vyrábí miliony tun aldehydického produktu za použití rhodium katalyzovaných hydroformylačních procesů.

P ř í k l a d 2

Pokus simulovaný počítačem byl proveden podle procesu na obr. 1, kde primární reaktor, používající recyklaci kapalin, je napojen na sekundární odbočený reaktor, používající recyklaci plynů.

Každý reaktor primárního i sekundárního systému obsahuje roztok rozpuštěného rhodium-TPPP komplexního katalyzátoru v butyraldehydu, volný trifenyl-fosfinový ligand a butyraldehydové trimery. Butyraldehyd se vyrábí hydroformylací propylenu syntézním plynem.

Poměr objemu katalyzátoru v sekundárním odbočeném reaktoru k objemu katalyzátoru v primárním reaktoru je 0,65 : 1.

Reakční podmínky procesu podle obr. 1 jsou uvedeny v následující tabulce 4:

T a b u l k a 4

	Primární recyklování kapalin	Sekundární recyklování plynů
Reakční teplota °C	90	110
Reakční tlak		
Koncentrace rhodia ppm	275	245
Koncentrace TPP hmot. %	12,0	10,3

Průtoky v reakčních potrubích jsou uvedeny v následující tabulce 5:

T a b u l k a 5

Serie	Průtok q mol/h	Mol %						
		Propylen	Vodík	Oxid uhel- natý	Butyr- aldehyd	Propan	Methan	Trimer
13	7,725	34,33	32,39	30,37	0,00	2,59	0,42	0,00
17	0,941	51,40	1,66	0,43	5,02	41,10	0,31	0,00
24	0,346	48,50	0,00	0,00	17,80	33,70	0,00	0,00
25	2,512	6,60	0,00	0,00	89,54	3,66	0,00	0,08
28	0,783	36,60	17,84	3,64	7,10	30,70	4,14	0,00
36	0,488	0,00	50,97	48,02	0,00	0,00	1,01	0,00
41	0,293	0,28	0,00	0,00	96,89	0,69	0,00	3,13
46	0,481	6,76	27,72	4,21	1,70	51,86	7,76	0,00

Účinnost v odbočené sérii za podmínek podle vynálezu, podle popsaného provedení v primárním kapaliný recyklujícím systému a sekundárním plyny recyklujícím systému, byla porovnána se simulovaným obvyklým kapaliný recyklujícím primárním reaktorovým systémem s reakčním katalyzátorem, za reakčních podmínek a průtoku simulovaných jak vpředu, avšak bez sekundárního odbočeného systému. Plyny z potrubí 28 byly při tomto srovnávacím pokuse likvidovány. Docílené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 6:

T a b u l k a 6

Účinnost mol %	Odbočený systém	Obyvký systém
Propylen	95,7	85,2
Oxid uhelnatý	98,5	96,3
Vodík	92,5	90,5

Z tabulky vyplývá, že molární účinnost, vztažená na propylen při provedení podle vynálezu vzrůstá o 10 % ve srovnání s obvyklým systémem.

P ř í k l a d 3

Pokus z příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že výrobní rychlost aldehydu jak v odbočné sérii, tak ve srovnávacím obvyklém systému byla zvýšena zvýšením rychlosti dávkování propylenu v každém primárním reaktoru o 42 %. Srovnávací účinnost procesu z příkladu 2 srovnaná s účinností procesu z příkladu 3 je uvedena v následující tabulce 7:

T a b u l k a 7

Složky	Systém odbočené série			Obvyklý systém		
	Příkl.2	Příkl.3	Změna	Příkl. 2	Příkl. 3	Změna
Propylen mol. % účinnosti	95,7	94,3	-1,4	85,2	77,4	-7,8
oxid uhelnatý mol. % účinnosti	98,5	98,4	-0,1	96,3	94,9	-1,4
Vodík mol. % účinnosti	92,6	92,6	0,0	90,5	89,4	-1,1

Obecně, jak se zvyšuje rychlost dávkování propylenu do systému, účinnost procesu se odpovídajícím způsobem snižuje. Výše uvedené srovnávací výsledky ilustrují, že za použití odbočené série podle vynálezu zvýšení rychlosti dávkování propylenu vede k nečekaně vyšší molární účinnosti propylenu ve srovnání s molární účinností propylenu srovnávacího obvyklého systému.

Proces simulace programů napodoboval LPO procesy pomocí iterativního řešení rovnic materiálové bilance, které popisují proces. Programy byly kalibrovány proti jiným aktuálním pokusům a prokázaly spolehlivou předpověď účinnosti.

Když tudíž rychlost dávkování olefinické suroviny při obvyklém rhodiem katalyzovaném hydroformylačním procesu byla zvýšena, bylo zaznamenáno významné snížení molární účinnosti olefinu. Je to významným znakem tohoto vynálezu, jak dokázaly výše uvedené výsledky, že zvýšená rychlost dávkování olefinu vede k poměrně malému snížení molární účinnosti olefinu. Jak dokazují zejména výsledky z tabulky 7, 42% vzrůst rychlosti dávkování propylenu vedl ke 1,4 % snížení účinnosti v systému odbočené série ve srovnání se 7,8 % snížením účinnosti u obvyklého procesu recyklujícího kapaliny. Znakem tohoto vynálezu je to, že dovoluje větší zvýšení rychlosti dávkování olefinové suroviny, které má být použito a tím lze čelit nutným změnám bez nežádoucích ztrát molární účinnosti olefinu při určitém procesu.

Kromě toho výše uvedené výsledky testů ukazují, že lze docílit ekvivalentního růstu rychlosti výroby aldehydů mírným růstem rychlosti dávkování olefinické suroviny pro odbočený systém ve srovnání se vzrůstem rychlosti dávkování olefinické suroviny potřeb pro obvyklý srovnávací systém.

Například, jak je ilustrováno v tabulce 7 pro odbočený systém, bylo izolováno 95,7 molů butyraldehydu na každých 100 molů dávkovaného propylenu při simulovaném pokusu podle příkladu 2. V simulovaném pokuse podle příkladu 3 s odbočenou sérií, bylo izolováno

133,9 molů butyraldehydu na každých 142 molů dávkovaného propylenu s molární účinností 94,3 %, tj. 100 mol dávkovaného propylenu (příklad 2) a 42 mol zvýšení dávkového propylenu (=142 mol dávkovaného propylenu (příkl. 3) x

$$0,943 \frac{\text{/mol izolovaného butyraldehydu/}}{\text{/mol dávkovaného propylenu/}} \quad (\text{příklad 3}) =$$

133,9 mol butyraldehydu.

To odpovídá zvýšení o 39,9 % vyrobeného butyraldehydu

$$\frac{133,9 - 95,7}{95,7} \times 100 \% \quad \text{pro odbočený systém.}$$

Podobně lze vypočítat, že procento zvýšení vyrobeného butyraldehydu v obvyklém systému, podle údajů z tabulky 7, je jenom 29 %.

Odbočený systém tedy produkoval o 37,6 % více aldehydu než obvyklý systém z ekvivalentního zvýšení dávkování olefinu.

Jak je vidět vpředu, v každém pokuse používajícím odbočený proces podle vynálezu olefinická účinnost byla podstatně zvýšena, když olefinická surovina pro sekundární systém byla odebírána jenom z odvětrávacího proudu z primárního systému.

P ř í k l a d 4

Za účelem dalšího důkazu zlepšení olefinické účinnosti procesu podle vynálezu, jsou uvedena následující data z komerčního odbočeného systému podle vynálezu, který skutečně pracoval v soulase se systémem uvedeným na obr. 1, ve kterém odvětrávací proud 28 z primárního kapaliny recyklujícího reaktoru byl použit jako olefinická surovina do odbočeného sekundárního reaktoru, používajícího recyklování plynů. Každý reaktor primárního i sekundárního systému obsahoval roztok rozpuštěného rhodium-TPP komplexního katalyzátoru v butyraldehydu, volný trifenylfosfinový ligand a butyraldehydové trimery. Při procesu byl propylen hydroformylován syntézním plynem v butyraldehyd. Poměr objemu katalyzátoru v sekundárním odbočeném reaktoru k objemu katalyzátoru v primárním reaktoru byl 0,53 :1,0.

Podmínky reakce jsou uvedeny v následující tabulce 8:

	Odbočená série	
	Primární reaktor	Sekundární reaktor
	recyklující kapaliny	recyklující plyny
Vodík MPa	0,24	0,25
Oxid uhelnatý - MPa	0,05	0,03
Propylen MPa	0,77	0,12
Tlak v reaktoru MPa	1,92	1,64
Reakční teplota °C	85,0	85,0
Vyroběný butyraldehyd, g.mol/L/h	1,9	0,14
Koncentrace rhodia, ppm	242,0	257,0
Koncentrace TPP, hmot. %	11,9	15,0

Asi po 40 dnech byla nalezena účinnost procesu 96,9 mol. %, vztaženo na konverzi propylenu na butyraldehyd.

Když obvyklý primární reaktor s recyklací plynů pracoval obecně v soulase s reakčními podmínkami primárního reaktoru v odbočené sérii, ilustrovanými v tomto příkladu, účinnost konverze obvyklého systému byla jenom řádově 92 mol. %.

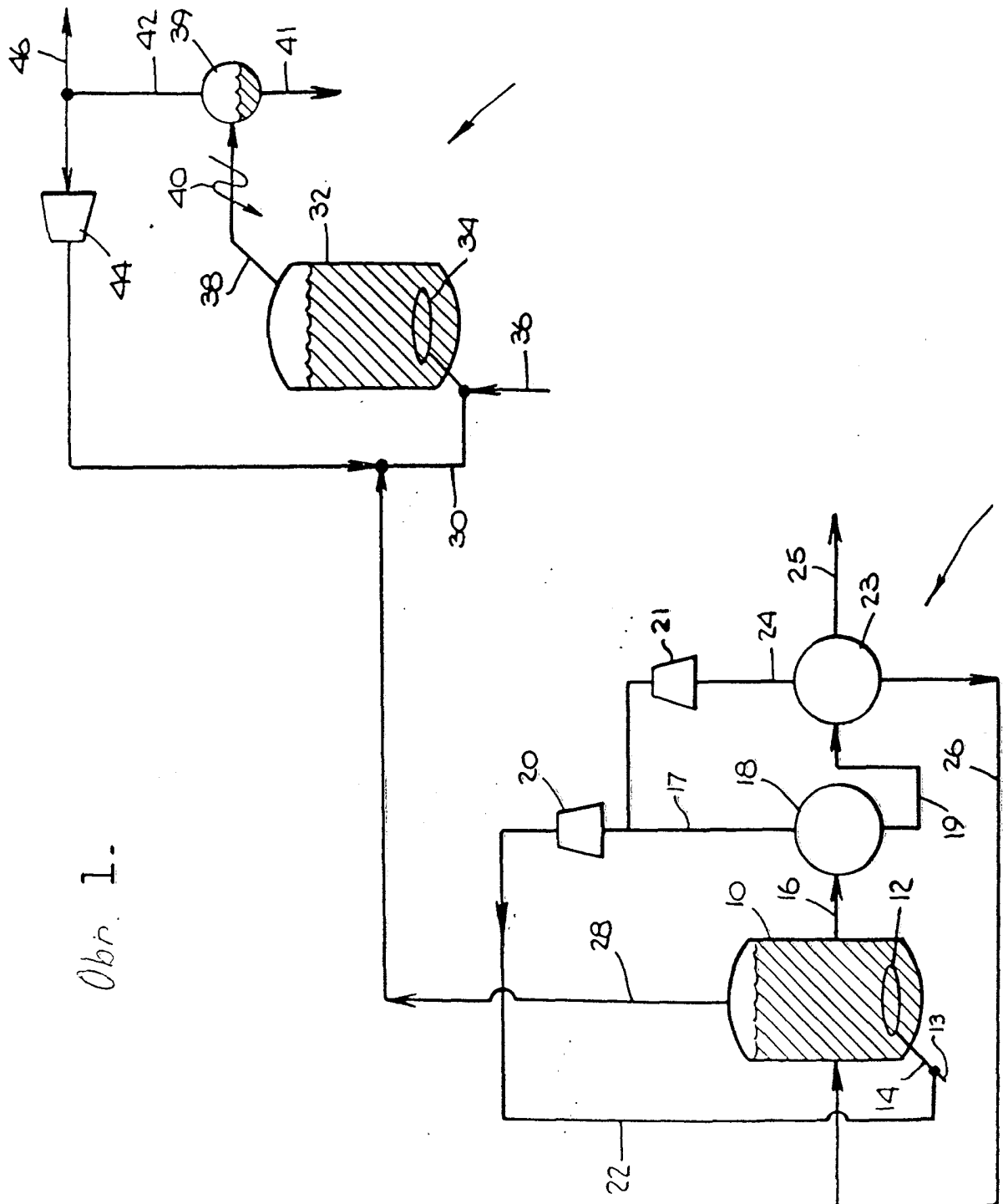
Výsledky dále ukazují, že vedení procesu podle vynálezu dávkováním jednoho olefinu do sekundárního reaktoru z primárního reaktoru vede k vysoce efektivní hydroformylaci s použitím odbočené série podle vynálezu.

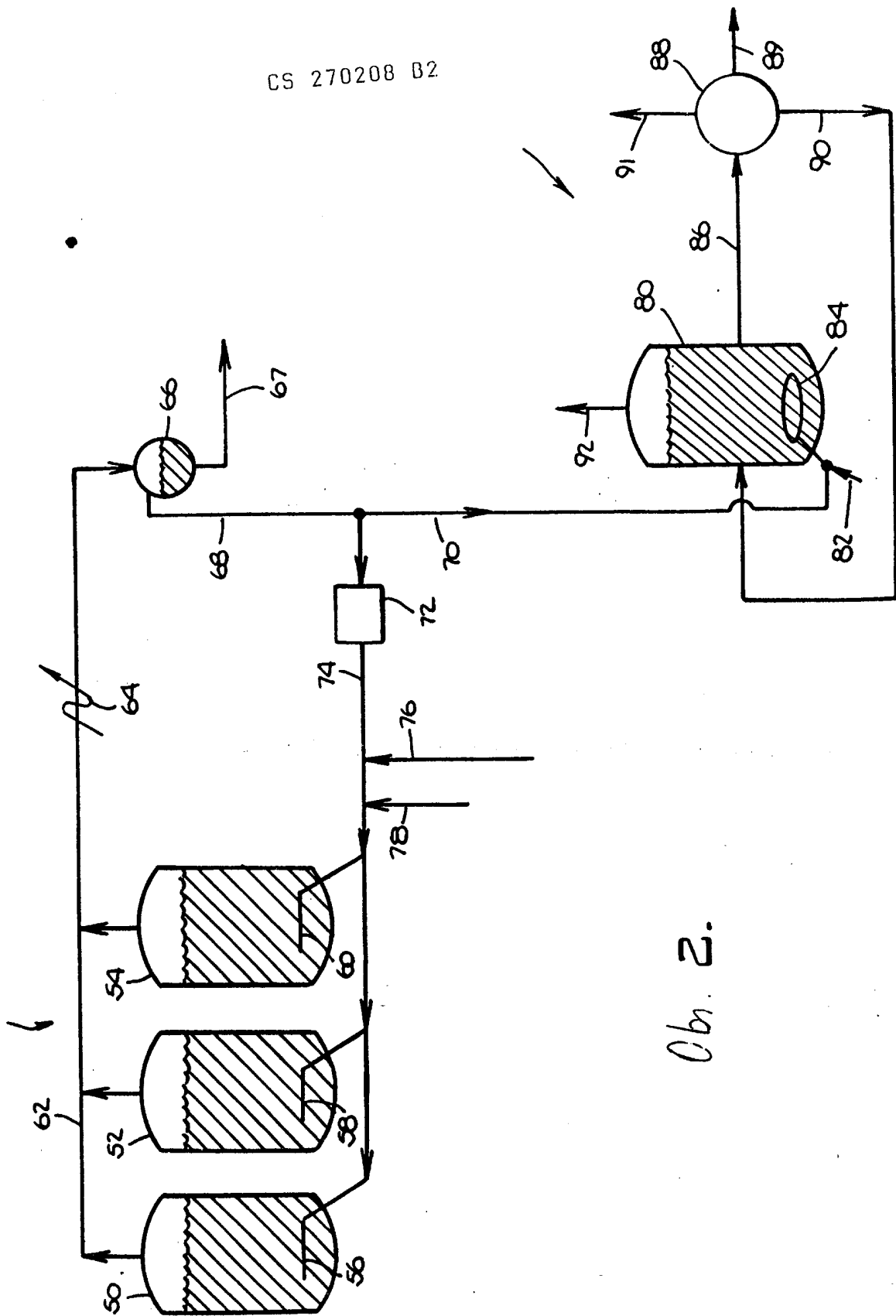
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby aldehydů hydroformylací olefinů se 2 až 5 atomy uhlíku za přítomnosti rhodinového katalyzátoru, při kterém reagují olefin, oxid uhelnatý a vodík za přítomnosti rozpuštěného komplexního rhodium-fosforečného katalyzátoru, volného fosforečného ligandu a výševroucích aldehydických kondenzačních produktů, při kterém se plynný efluent, obsahující nezreagovaný olefin a aldehydický produkt, vodík, oxid uhelnatý a alkanový vedlejší produkt, odvádějí z primárního hydroformylačního procesu, vyznačující se tím, že se plynný efluent z primárního hydroformylačního procesu, kde celkový tlak olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku je menší než 3,15 MPa a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému je od 1 : 10 do 100 : 1, nechá současně s primárním hydroformylačním procesem reagovat v sekundárním hydroformylačním procesu, katalyzovaném rhodiem, při recyklaci kapalin a plynů.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do sekundárního hydroformylačního procesu zavádí plynný efluent odebíraný pouze z horního prostoru primárního reaktoru, společně s oxidem uhelnatým a vodíkem, přičemž tyto složky jsou doplňovány tak, že celkový tlak olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku je menší než 3,15 MPa a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému je od 1 : 10 do 100 : 1.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že odbočený sekundární, rhodiem katalyzovaný hydroformylační proces zahrnuje proces recyklující plyny.
4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se do sekundárního hydroformylačního procesu zavádí pouze nezreagovaný olefin obsažený v odtahovém proudu z primárního systému.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do sekundárního hydroformylačního procesu zavádí pouze nezreagovaný olefin obsažený v proudu recyklovaného plynu z primárního systému, společně s oxidem uhelnatým a vodíkem, přičemž tyto složky jsou doplňovány tak, že celkový tlak olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku je menší než 3,15 MPa a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému je od 1 : 10 do 100 : 1.
6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že zahrnuje recyklaci kapaliny.
7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se do sekundárního hydroformylačního procesu zavádí pouze nezreagovaný olefin obsažený v odtahovém proudu z primárního systému.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že poměr objemu katalyzátoru v sekundárním odbočeném reaktoru k objemu katalyzátoru v primárním reaktoru je od 0,05 : 1 do 1 : 1.
9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že poměr objemu katalyzátoru v sekundárním odbočeném reaktoru k objemu katalyzátoru v primárním reaktoru je od 0,1 : 1 do 1 : 1.
10. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako fosforečný ligand použije tri-organofosforečná sloučenina.
11. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako fosforečný ligand použije tri-fenylfosfin.
12. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hydroformylační reakce v primárním a sekundárním procesu provádí při teplotě v rozmezí od 50 do 145 °C.
13. Způsob podle bodu 12, vyznačující se tím, že hydroformylační reakční teplota je v rozmezí od 75 do 115 °C.
14. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že koncentrace rhodia v primárním a sekundárním procesu je od 10 do 700 ppm, vztaženo na volné kovové rhodium.
15. Způsob podle bodu 14, vyznačující se tím, že koncentrace rhodia je v rozmezí od 25 do 500 ppm, vztaženo na volné kovové rhodium.
16. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti 1 až 300 mol volného ligandu na 1 mol rhodia.
17. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že celkový tlak olefinu, oxidu uhelnatého a vodíku je menší než 2,45 MPa a molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému je od 1 : 1 do 50 : 1.
18. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že poměr aldehydického produktu k vysokovroucím aldehydickým vedlejším kondenzačním produktům v zóně hydroformylační reakce každého reaktoru je od 1 : 4 do 20 : 1 v hydroformylačním procesu.
19. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije olefinu se 2 až 5 atomy uhlíku.

Obz. 1.





Obn. 2.