(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 903148 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 903148

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07C 29/16
C07C 45/50

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.06.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.06.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.12.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

23.06.1989 US 370806

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Union Carbide Chemical & Plastics,** 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Bunning, Donald Leroy,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Hydroformylointimenetelmä
Hudroformyleringsförfarande

Hydroformylointimenetelmä
Hydroformyleringsförfarande

Keksinnön kohteena on menetelmä aldehydien tuottamiseksi olefiineista rodiumkatalysoidulla hydroformyloinnilla; ja keksintö kohdistuu erityisesti parannukseen sellaisessa prosessissa, jossa reagoimatta jäänyt olefiini ja aldehydituotteet otetaan talteen sisäisistä ja ulos johdetuista kaasumaisista virroista katalyyttiliuokseen absorboimalla.

Alalla tunnetaan hyvin menetelmiä hapetettujen tuotteiden, kuten aldehydien, valmistamiseksi hydroformyloimalla olefiinia hiilimonoksidin ja vedyn kanssa. Syntyneet aldehydit vastaavat yhdisteitä, joita saadaan liittämällä karbonyyliryhmä lähtömateriaalissa olevaan, olefiinisesti tyydyttymättömään hiiliatomiin, jolloin olefiinisidos tyydyttyy samanaikaisesti. Tällaiset prosessit ovat teollisuudessa yleisesti tunnettuja, ja niistä käytetään eri nimiä kuten hydroformylointi- tai oksoprosessi, -reaktio tai -synteesi ja/tai oksonointi.

Tekniikan aikaisemman tason mukaisissa hydroformylointiprosesseissa käytettiin kobolttioktakarbonyylikatalyytteja. Näiden prosessien haittoina oli se, että suuret toimintapaineet olivat välttämättömiä, sekä se, ettei niillä kyetty saamaan tuotteita, joissa normaali-isomeerin ja haaraketjuisen isomeerin välinen suhde on suuri.

Oksoprosessiteknologian merkittävä parannus julkaistiin R. L. Pruett: in ja J. A. Smith: in patenttijulkaisussa US 3 527 809. Tämän Pruett: in ja Smith: in prosessin tunnusomainen piirre on normaalimuotoisten ja haaraketjuisten aldehydi-isomeerien välinen suuri suhde, johon päästään hyvällä saannolla alhaisissa lämpötiloissa ja paineissa siten, että alfa-olefiini saatetaan kosketukseen tiettyjen rodiumkompleksikatalyyttien kanssa vedyn ja hiilimonoksidin läsnäollessa tiettyjen muuttujien määrittämissä olosuhteissa. Näitä muuttujia ovat (1) rodium-

kompleksikatalyytti, (2) olefiinisyöttö, (3) triorganofosforiligandi sekä sen pitoisuus, (4) suhteellisen alhainen lämpötila, (5) suhteellisen pieni vedyn ja hiilimonoksidin kokonaispaine ja (6) hiilimonoksidin aiheuttama osapaine.

Vuosien aikana tehdyt parannukset ovat kohdistuneet esimerkiksi hydroformylointireaktion liuottimeen (katso patenttijulkaisu US 4 148 830); kaasun kierrätysvirran käyttöön nestemäärän säätämiseksi hydroformylointireaktorissa (katso patenttijulkaisu US 4 247 486); hydroformylointireaktion olosuhteiden säätämiseen rodiumkompleksikatalyytin deaktivoitumisen minimoimiseksi (katso patenttijulkaisu US 4 277 627); alkyylidiaryylifosfiinien käyttöön rodiumkompleksikatalyytin stabiilisuuden parantamiseksi (katso patenttijulkaisu US 4 260 828); deaktivoituneiden rodiumkompleksikatalyyttien reaktivoimiseen väkevöimällä ja valinnaisilla happi- ja/tai emäskäsittelyillä (katso patenttijulkaisut US 4 297 239 ja 4 374 278) sekä peräkkäisten reaktoreiden käyttöön (katso patenttijulkaisu US 4 593 127).

Riippumatta siitä, käytetäänkö nestettä vai kaasua kierrättävää prosessia, prosessi käsittää kaasumaisia poisteita tai ulosjohdettavia virtoja. Nämä virrat ovat eräissä tapauksissa välttämättömiä, jotta inertit aineet ja ylimääräinen vety voisivat poistua järjestelmästä, kun tas toisissa tapauksissa ne ovat pelkästään tiettyjen prosessivaiheiden seuraus, eivätkä ne ole todella välttämättömiä järjestelmän kokonaistoiminnan kannalta. Koska näiden poisteiden sisältö on tuotevirtojen sisällön kaltainen, niin tavanomaisilla talteenottotekniikoilla voidaan yrittää parantaa prosessin kokonaishyötysuhdetta. Kuitenkin usein nämä poisteet hylätään pääasiassa siitä syystä, ettei niiden arvo riitä kattamaan kompressoreiden, jäähdytyslaitteiden tai muiden monimutkaisten talteenottolaitteiden asennus- ja käyttökustannuksia, vaikka ne sisältävätkin merkittäviä määriä reagoimatta jäänyttä olefiinia, aldehydituotteita ja alkoholeja.

Tekniikoiden, joita alalla kutsutaan usein kaasunpesutekniikoiksi, käyttö komponenttien talteenottamiseksi seoskaasuvirroista, on hyvin tunnettu. Yleisesti, kaasuvirta saatetaan kosketukseen sopivan nestemäisen liuottimen kanssa virtausten ollessa toisiinsa nähden vastakkaisia, jolloin osia tästä kaasusta absorboituu selektiivisesti tähän nestemäiseen liuottimeen. Tuloksena saatu nestemäinen liuos siirretään tavallisesti toiseen laitteeseen, jossa liuenneet kaasut erotetaan (eli desorboidaan) tästä nestemäisestä liuottimesta. Erilaisia tekniikoita voidaan käyttää tämän erotuksen toteuttamiseksi, tislauksen ollessa tavallinen vaihtoehto. Sitten liuotin voidaan kierrättää takaisin laitteeseen, jossa kaasu ja neste joutuvat kosketuksiin toistensa kanssa.

Yleensä tällaiseen kaasunpesutoimenpiteeseen tarvitaan vähintään kaksi varsinaista laitetta: varsinainen laite, jossa kaasu ja neste joutuvat kosketukseen toistensa kanssa, sekä laite, jossa liuennut kaasu erotetaan nesteestä. Lisäksi tarvitaan erilaisia apulaitteita: pumppuja, lauhduttimia, lämmönvaihtimia, järjestelmiä, jotka korvaavat liuotinhäviöitä, liuottimen varastosäiliöitä, jne. Usein tarvitaan myös muita suuria laitteita desorboituneen kaasuvirran eri komponenttien erottamiseksi ja talteenottamiseksi. Yleisesti on selvää, että tällaisen laitteiston käyttö aiheuttaa merkittäviä energiakustannuksia.

Tällaisen kaasunpesujärjestelmän käyttö tyypillisen orgaanisen nestemäisen liuottimen avulla voi olla melko monimutkaista ja kallista. Lisäksi sen seurauksena järjestelmään joutuu vierasta ainetta, nimittäin liuotinta, jolla on taipumus jäädä epäpuhtautena talteenotettuun kaasuun ja siirtyä perusprosessiin, mikäli talteenotettuja kaasuja kierrätetään. Rodiumilla katalysoitujen hydroformylointiprosessien tapauksessa rodiumkompleksikatalyytin jo suhteellisen vähäinenkin kontaminoituminen tällaisella liuottimella voi johtaa vakaviin seurauksiin.

Aikaisemmin on jo kuvattu erilaisia tekniikoita komponenttien talteenottamiseksi oksoprosesseista ulosjohdetuista virroista. Esimerkiksi länsisaksalainen kuulutusjulkaisu (Offenlegungsschrift) 3102281A1 kohdistuu menetelmään, jolla voidaan ottaa talteen reagoimatta jääneitä raaka-aineita suuripaineisen oksoprosessin poistekaasusta. Erityisemmin, tämä menetelmä liittyy propyleenin hydroformylointiin käyttäen samanaikaisesti suuripaineista oksoreaktoria, jossa käytetään kobolttipohjaista katalyyttiä, sekä pienipaineista oksoreaktoria, jossa käytetään rodiumpohjaista katalyyttiä, ja sen tunnusomaisena piirteenä on se, että tähän pienipaineiseen reaktoriin johdetaan jätekaasu, jota syntyy otettaessa katalyyttiä talteen suuripaineisesta reaktiosta, ja joka kaasu sisältää edelleen huomattavia määriä reagoimatta jäänyttä propyleenia, hiilimonoksidia ja vetyä. Vaihtoehtoinen menettelytapa on esitetty patenttijulkaisussa US 4 533 755, jossa pienempipaineisesta, rodiumilla katalysoidusta järjestelmästä saatava poistekaasu puristetaan kokoon ja muunnetaan suuripaineisessa, koboltilla katalysoidussa järjestelmässä. Nämä julkaisut havainnollistavat menetelmien, joilla voidaan ottaa talteen reagoimatta jääneitä materiaaleja ulosjohdetuista virroista, monimutkaisuutta ja niistä aiheutuvia kustannuksia.

Patenttijulkaisussa US 3 455 091 kuvataan prosessi aldehydituotteiden (erityisesti n-butyraldehydin ja isobutyraldehydin) erottamiseksi okoprosessissa (joka on asianmukaisen olefiinin reaktio vedyn ja hiilimonoksidin kanssa kobolttikarbonyylin läsnäollessa) muodostuneesta poistekaasusta siten, että tämä poistekaasu pestään liuottimella, joka käsittää korkeassa lämpötilassa kiehuvaa oksonointituotetta tai korkessa lämpötilassa kiehuvaa hydrautunutta oksonointituotetta. Julkaisussa esitetään, että tämä poistekaasu koostuu olennaisesti aldehydituotteista ja hiilimonoksidista ja vedystä sekä pienistä määristä tyydyttyneitä ja tyydyttymättömiä, 2-4 hiiliatomia käsittäviä hiilivetyjä sekä pienistä määristä inerttikaasua, esimerkiksi typpeä. Tämän poistekaasun aldehydipitoisuus vaihtelee riippuen oksonointituotteen koostumuksesta sekä siitä lämpöti-

lasta ja paineesta, joissa ulosjohtaminen tapahtuu. Käytetty pesuliuotin on korkeassa lämpötilassa kiehuva oksonointituote, jonka kiehumispiste on edullisesti yli 95 °C, edullisesti yli 150 °C. Näitä edullisia liuottimia, jotka koostuvat olennaisesti alempien aldehydien, asetaalien, karboksyyliestereiden ja korkeampien alkoholien aldolikondensaatiossa muodostuneista korkeammista aldehydeistä, voidaan saada tislausjäännöksenä oksoreaktioseoksen käsittelystä.

Kuitenkin patenttijulkaisussa US 4 455 091, sen palstalla 2, riveillä 39-41, esitetään, että myös oksoreaktion varsinainen tuote on sopiva, kunhan vain sen kiehumispiste on yli 95 °C, joista tuotteista esimerkkeinä voidaan mainita butanoli tai n-propanoli.

Samoin on esitetty, että aldehydejä sisältävä pesuliuotin voidaan jatkokäsitellä yhdessä oksoreaktiossa saadun tuotteen suurimman osan kanssa. Poistekaasun pesun aikana liuotin on edullisesti huoneen lämpötilassa eli sen lämpötila on esimerkiksi 15-25 °C, ja erityisen hyviä tuloksia saadaan, kun liuottimen lämpötila pidetään alueella 5-10 °C. Poistekaasun pesu toteutetaan yleensä paineissa, jotka ovat 0-30 atm ylipainetta.

Patenttijulkaisussa US 2 748 167 on kuvattu menetelmä hapettuneiden tuotteiden kuten butyraldehydin valmistamiseksi olefiinin (esimerkiksi propyleenin), hiilimonoksidin ja vedyn välisellä reaktiolla kobolttikatalyytin läsnäollessa. Tässä julkaisussa reagoimatta jäänyt prosessikaasu ja höyrystyneet tuotteet kuten normaali- ja isobutyraldehydit ja muut tuotteet sekä butanoli johdetaan reaktorista lauhduttajaan. Tuloksena saatava kaasu-lauhde-seos johdetaan neste-kaasu-erottimeen nesteosan erottamiseksi prosessikaasusta (joka on pääasiassa reagoimatta jäänyttä hiilimonoksidia ja vetyä), joka palautetaan reaktoriin. Tässa patenttijulkaisussa poistokaasu johdetaan ulos järjestelmästä, millä vähennetään inerttien aineiden kerääntymistä reaktoritilaan, jolloin synteesikaasun koostumus

saadaan pysymään toivotunlaisena. Poistokaasu voidaan myös syöttää alkoholipesuriin olefiiniosan talteenottamiseksi kaasusta.

Neste-kaasu-erottimesta poistettu neste, joka sisältää raakatuotetta ja liuennutta olefiinia, johdetaan painetislauskolonniin olefiinin erottamiseksi ja talteenottamiseksi reaktoriin palauttamista varten. Raakatuotetta voidaan tämän jälkeen käsitellä muilla toimenpiteillä kuten tislaamalla erilaisten aldehydien saamiseksi puhtaassa muodossa.

Patenttijulkaisussa US 4 210 426 esitetään, että propeenia (eli propyleenia) hydroformyloitaessa nestemäisten reaktiotuotteiden kuten n-butyraldehydin, isobutyraldehydin, n-butanolin ja isobutanolin lisäksi saadaan kaasuseoksia. Näiden kaasuseosten esitetään koostuvan muuntumatta jääneistä komponenteista (hiilimonoksidista, vedystä ja propeenista) sekä propaanista. Julkaisussa esitetään, että nämä aineet on aikaisemmin poltettu poistekaasuina tai ne on muunnettu yhdessä sivutuotteena saatavan isobutyraldehydin kanssa hydroformyloinnissa tarvittaviksi reaktanteiksi, mutta julkaisun mukaan tällainen muuntaminen ei ole enää kuitenkaan taloudellista. Samoin esitetään, että propeenia ja propaania voidaan ottaa talteen näistä kaasuseoksista lauhduttamalla, uuttavalla tislauksella tai absorptiolla talteenottoainetta käyttäen. Patenttijulkaisussa esitetään kuitenkin, että tällaiset menetelmät ovat sopimattomia ja taloudellisesti kannattamattomia, koska ne joko ovat kalliita tai niihin liittyy huomattavana haittana se, että talteenotetut kaasut on puhdistettava huolellisesti ennen niiden käyttämistä uudestaan hydroformyloinnissa.

Patenttijulkaisussa US 4 210 426 kuvattuna keksintönä on nestemäisten hydroformylointituotteiden käyttö propeenin ja propaanin absorboimiseksi poistekaasuista. Julkaisussa esitetään, että näiden absorbenttien suurena etuna on se, että desorption jälkeen absorbenttien pieniä määriä ei tarvitse erottaa talteensaadusta propaanista, vaan ne voidaan kierrättää yhdessä

talteenotetun propaanin kanssa takaisin hydroformylointireaktioon. Edullisista absorbenteista voidaan mainita iso- tai n-butyraldehydi, vaikkakin erityisesti käytetään isobutyraldehydiä, koska se kestää paremmin lämpöä ja koska n-butyraldehydi on hydroformyloinnin arvokas pääasiallinen tuote.

Alalla on esitetty, että suuret paineet (eli 10-60 bar) ja pienet lämpötilat (eli 0-50 °C, edullisesti 20-40 °C) parantavat absorptiovaikutusta, ja että niiden avulla voidaan saada sellaista kaasumaista tuotetta, joka ei sisällä olennaisesti propeenia eikä propaania, ja joka koostuu olennaisesti hiilimonoksidista ja vedystä, ja joka voidaan kierrättää takaisin hydroformylointireaktioon. Absorboitunut propeeni ja propaani desorboidaan (eli erotetaan absorbentista) tunnetulla tavalla; esimerkiksi pelkkä propeeni voidaan erottaa ensin yhdistämällä desorptio jakotislaukseen, jolloin propaani jää absorbenttiin, minkä jälkeen erotettu propeeni kierrätetään edullisesti takaisin hydroformylointireaktioon. Tämän jälkeen absorbenttiin jäänyt propaani voidaan erottaa tislaamalla ja absorbentti voidaan kierrättää takaisin hydroformylointiin.

Vaikka patenttijulkaisussa US 4 210 426 käytetäänkin hydroformyloinnin tuotteita pesuliuottimena, millä vältetään katalyyttiliuoksen kontaminoituminen, niin siinä kuvataan kuitenkin tavanomainen pesujärjestely propyleenin ja propaanin talteenottamiseksi reaktorin poisteista pesuliuottimesta desorboimalla. Samoin kuin tyypillisissä pesujärjestelyissäkin patenttijulkaisussa US 4 210 426 kuvatussa prosessissa käytetään desorptiovaihetta, toisin kuin oheisessa keksinnössä.

Oheisessa keksinnössä saadaan aikaan menetelmä absorboituvien komponenttien kuten reagoimatta jääneen olefiinin ja aldehydituotteen talteenottamiseksi hydroformylointireaktiojärjestelmästä ulos johdetuista tai tässä järjestelmässä muuten esiintyvistä kaasuvirroista siten, että tällaiset kaasuvirrat saatetaan kosketukseen hydroformyloinnissa käytetyn katalyyttiliuoksen kanssa näiden komponenttien absorboimiseksi tähän

liuokseen. Tuloksena oleva katalyyttiliuos palautetaan sitten suoraan hydroformylointireaktioon; desorptiota tai erotusta ei tarvita eikä huomioida.

Piirustukset havainnollistavat kaavamaisesti keksinnön mukaisen menetelmän, joka on sisällytetty nestettä kierrättävään hydroformylointiprosessiin, kahta suoritusmuotoa. Kuvio 1A esittää keksinnön sellaista suoritusmuotoa, jossa käytetään vain yhtä pesuria, kun taas kuvio 1B esittää sellaista suoritusmuotoa, jossa käytetään useita pesureita.

Oheisessa keksinnössä saadaan aikaan yksinkertainen ja huokea tapa saada talteen reagoimatta jäänyt olefiini, tuotealdehydi sekä muut liukoiset komponentit hydroformylointireaktiojärjestelmän kaasumaisista poistevirroista tai muista tässä järjestelmässä esiintyvistä kaasumaisista virroista siten, että nämä kaasumaiset virrat pestään hydroformyloinnin katalyyttiliuoksella, josta on poistettu komponentteja tai joka on jäähdytetty. Tällä keksinnöllä vältetään monet tavanomaisiin liuotinpesujärjestelmiin liittyvät tavalliset vaikeudet ja kustannukset. Tämän keksinnön huomattavin etu on se, että siinä vältetään täysin tarve erottaa liuenneet kaasut pesuliuottimesta, sillä pesurin jälkituotteessa oleva katalyyttiliuos voidaan palauttaa suoraan reaktoriin. Tässä keksinnössä ei päästä pelkästään eroon desorptiovaiheesta, vaan siinä päästään myös eroon tapeesta erottaa ja/tai käsitellä talteensaatuja kaasuja, koska pesurin jälkituotteet, jotka sisältävät liuenneet kaasut, palautetaan suoraan takaisin reaktoriin, mikä pienentää merkittävästi prosessin energiantarvetta. Tyypillisessa sovellutuksessa tarvitaan yksinkertaista täytettyä kolonnia ja pumppua; kuitenkin joissakin sovellutuksissa on perusteltua käyttää pitemmälle vietyjä ratkaisuja. Tässä keksinnössä vältetään myös se huoli, että prosessi likaantuisi vieraalla pesuliuottimella. Edelleen, tätä toimintatapaa voidaan myös soveltaa helposti pienipaineisiin oksoprosesseihin, koska niissä yleensä on jo olemassa sellainen katalyyttivirta, josta on poistettu komponentteja tai joka on jäähdytetty.

Tämän keksinnön avulla liukoisia komponentteja voidaan erottaa selektiivisesti sisäisistä virroista, joita ei johdeta ulos hydroformylointiprosessista. Esimerkiksi peräkkäisiä reaktoreita käsittävissä järjestelmissä, joissa kaasuvirta johdetaan yhdestä reaktorista seuraavaan, on usein toivottavaa minimoida olefiinin siirtyminen ylävirran puoleisesta reaktorista alavirran puoleiseen reaktoriin. Tätä keksintöä voidaan käyttää olefiinin (ja muiden liukoisten komponenttien) erottamiseen kevyemmistä kaasuista siten, että olefiini voidaan palauttaa takaisin ylävirran puoleiseen reaktoriin (reaktoreihin). Olefiinin palauttaminen ylävirran puoleiseen reaktoriin parantaa prosessin kokonaishyötysuhdetta, koska reaktiovaiheiden läpi reagoimatta kulkeneen olefiinin määrä saadaan tällä tavalla mahdollisimman pieneksi. Lisäksi peräkkäisiä reaktoreita käsittävässä järjestelmässä yhdestä reaktorista seuraavaan kulkevan nesteen painetta voidaan alentaa nopeasti siten, että osa siihen liuenneesta olefiinista saadaan poistumaan kaasuna ja olefiini voidaan ottaa talteen tuloksena olevasta kaasusta oheisen keksinnön mukaisella tekniikalla.

Vaikka oheista keksintöä voidaankin käyttää minkä tahansa hydroformylointiprosessin yhteydessä, niin se on kuitenkin erityisen hyödyllinen yhdistettynä rodiumilla katalysoituun pienipaineiseen hydroformylointiprosessiin, jollainen on kuvattu ensin edellä mainitussa patenttijulkaisussa US 3 527 809, jonka selitys sisällytetään tähän tällä viittauksella. Oheinen keksintö voidaan liittää myös kaikkiin niihin rodiumilla katalysoituihin hydroformylointiprosesseihin, jotka on kuvattu jossakin seuraavassa, edellä mainitussa US-patenttijulkaisussa 4 148 830; 4 247 486; 4 260 828; 4 277 627; 4 297 239; 4 374 278; ja 4 593 127; joiden selitykset sisällytetään myös tähän tällä viittauksella.

Koska oheisessa keksinnössä tarkastellaan pääasiassa olefiinin ja/tai aldehydin talteenottamista hydroformylointiprosessin poistevirroista tai muista siinä esiintyvistä kaasuvirroista,

niin keksintö ei rajoitu mihinkään tiettyyn hydroformylointiprosessiin tai hydroformyloinnin tiettyihin olosuhteisiin. Kuitenkin, jotta alan asiantuntija ymmärtäisi ja kykenisi toteuttamaan oheisen keksinnön, ja keksinnön havainnollistamiseksi oheinen keksintö kuvataan seuraavassa sellaiseen rodiumilla katalysoituun pienipaineiseen hydroformylointiprosessiin yhdistettynä, joka prosessi on välittömästi edeltävässä kappaleessa mainituissa patenttijulkaisuissa kuvattujen prosessien kaltainen. Kuitenkin on selvää, ettei keksintöä pyritä muuten rajoittamaan näihin prosesseihin.

Parannetussa hydroformylointiprosessissa, jossa oheinen keksintö on erityisen käyttökelpoinen, olefiini saatetaan kosketukseen hiilimonoksidin ja vedyn kanssa rodiumkatalyytin läsnäollessa ja edullisesti myös, liuottimen ja vapaan (eli komplekseja muodostamattoman) triorganofosforiligandin läsnäollessa noin alueella 50-140 °C olevassa lämpötilassa, jolloin saadaan aldehydi, jossa on yksi hiiliatomi enemmän kuin mainitussa olefiinissa. Rodiumkatalyytti voi olla mikä tahansa haihtumaton rodiumkatalyytti, jota voidaan käyttää käytetyn erityisen olefiinin hhydroformylointiin; edullinen katalyytti on kuitenkin rodiumkompleksikatalyytti, joka koostuu olennaisesti rodiumista kompleksisena yhdistelmänä hiilimonoksidin ja organofosforiligandin kanssa (ligandi voi olla organofosfiiniyhdiste ja se voi olla samanlainen tai erilainen kuin mainittu vapaa organofosforiligandi). Kukin orgaaninen ryhmä näissä tertiäärisissä fosforiyhdisteissä on edullisesti hiilivetyryhmä ja voi olla samanlainen tai erilainen kuin muut orgaaniset ryhmät. Nämä orgaaniset ryhmät ovat edullisesti ei-ionisia. Triorganofosfiinin lisäksi organofosforiligandi voi olla myös esimerkiksi diorganofosfiitti, bisfosfiitti tai difosmonoksidi, US-patenttijulkaisujen 4 599 206; 4 668 651 ja 4 737 588 mukaisesti.

Havainnollistavina rodium-triorganofosfiini-kompleksisista katalyyteistä voidaan mainita ne, jotka on kuvattu edellä mainituissa US-patenttijulkaisuissa 3 527 809; 4 148 830;

4 247 486; ja 4 260 828; sekä myös seuraavissa US-patenttijulkaisuissa ja julkaistuissa patenttihakemuksissa: 4 283 562; 4 440 548; 4 482 749; 4 491 675; ja 4 593 127; sekä PCT-hakemus, jonka julkaisunumero on WO 80/01690 (julkaistu elokuussa 1980), joiden selitykset sisällytetään tähän tällä viittauksella. Toivottaessa voidaan luonnollisestikin käyttää eri katalyyttien ja organofosfiiniligandien seoksia. Lisäksi, kuten edellä mainituissa viitteissä on todettu, nämä hydroformylointiprosessit toteutetaan yleensä ja edullisesti vapaan triorganofosfiiniligandin, eli sellaisen ligandin, joka ei ole muodostanut kompleksia käytetyn rodiumkompleksikatalyytin kanssa, läsnäollessa. Vaikka yleensä onkin edullista, että tämä vapaa ligandi on sama kuin rodiumin kanssa kompleksin muodostanut triorganofosfiiniligandi, niin tämä ei ole kuitenkaan välttämätöntä. Näin ollen on selvää, että rodium-triorganofosfiini-kompleksisen katalyytin sekä vapaan triorganofosfiiniligandin tapauksessa kysymykseen tulevat kaikki ne tavanomaiset triorganofosfiiniligandit, joiden käyttöä hydroformylointiprosesseissa on jo ehdotettu, ja jotka on kuvattu esimerkiksi edellä mainituissa viitteissä.

Niinpä esimerkkeinä niistä triorganofosfiineista, joita voidaan käyttää joko vapaana ligandina ja/tai rodiumkompleksikatalyytissa komplekseja muodostavana ligandina, voidaan mainita triaryylifosfiinit, trialkyylifosfiinit, alkyylidiaryylifosfiinit, dialkyyliaryylifosfiinit, disykloalkyyliaryylifosfiinit, sykloalkyylidiaryylifosfiinit, triaralkyylifosfiinit, trisykloalkyylifosfiinit ja trialkyylifosfiinit, alkyyli- ja/tai aryylibisfosfiinit ja bisfosfiinimono-oksidit ja muut vastaavat. Näiden triorganofosfiinien mikä tahansa hiilivetyradikaali voi luonnollisestikin olla substituoitunut, mikäli niin toivotaan, millä tahansa sellaisella sopivalla substituentilla, joka ei häiritse sopimattamalla tavalla hydroformylointiprosessin tai tämän keksinnön toivottua tulosta. Sopivista substituenteista voidaan mainita vastaavat hiilivetyradikaalit kuten alkyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli- ja sykloheksyylisubstituentit, sekä myös muut substituentit,

joista voidaan mainita esimerkiksi silyyliradikaalit kuten $-Si(R^9)_3$; aminoradikaalit kuten $-N(R^9)_2$; asyyliradikaalit kuten $-C(O)R^9$; asyylioksiradikaalit kuten $-OC(O)R^9$; amidoradikaalit kuten $-CON(R^9)_2$ ja $-N(R^9)COR^9$; sulfonyyliradikaalit kuten $-SO_2R^9$; alkoksiradikaalit kuten $-OR^9$; tionyyliradikaalit kuten $-SR^9$; fosfonyyliradikaalit kuten $-P(O)(R^9)_2$; sekä halogeeni-, nitro-, syano-, trifluorimetyyli-, hydroksiradikaalit ja muut vastaavat, joissa mainituissa kaavoissa kukin R^9 tarkoittaa muista riippumatta samanlaista tai erilaista yksiarvoista hiilivetyradikaalia, jossa on 1-18 hiiliatomia (esimerkkeinä alkyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli-, ja sykloalkyyliradikaalit); kuitenkin siten, että esimerkiksi sellaisissa aminosubstituenteissa kuten $-N(R^9)_2$ radikaalit R^9 voivat myös tarkoittaa yhdessä sillan muodostavaa kaksiarvoista ryhmää, joka muodostaa heterosyklisen radikaalin typpiatomin kanssa; ja edelleen siten, että sellaisissa amidoradikaaleissa kuten $-CON(R^9)_2$ ja $-N(R^9)COR^9$ kukin myös typpeen N sitoutunut R^9 voi myös olla vety. Luonnollisestikin on selvää, että kaikki substituoituneet tai substituoitumattomat hiilivetyradikaalit, joita on läsnä erityisessä triorganofosfiinissa, voivat olla samanlaisia tai erilaisia.

Tällaiset triorganofosfiinit ja vastaavat rodium-triorganofosfiini-kompleksiset katalyytit ja menetelmät niiden valmistamiseksi ovat hyvin tunnettuja (katso esimerkiksi edellä mainitut viitteet). Edullisia triorganofosfiineja ovat ne, joilla on kaava $(R^{10})_3P$, missä kukin R^{10} tarkoittaa muista riippumatta yksiarvoista hiilivetyradikaalia, joka sisältää 1-18 hiiliatomia, ja joka on valittu alkyyli-, aralkyyli-, alkaryyli-, sykloalkyyli- ja aryyliradikaalien joukosta, US-patenttijulkaisujen 3 527 809 ja 4 283 562 ja muiden vastaavien mukaisesti.

Edullisista triorganofosfiineista voidaan mainita trifenyylifosfiini, propyylidifenyylifosfiini, tert.-butyylidifenyylifosfiini, n-butyylidifenyylifosfiini, n-heksyylidifenyylifosfiini, sykloheksyylidifenyylifosfiini, disykloheksyylifenyyli-

fosfiini, trisykloheksyylifosfiini, trinyftyylifosfiini, tritolyylifosfiini, tri(p-bifenyyli)fosfiini, tri(p-metoksifenyyli)fosfiini, tri(m-kloorifenyyli)fosfiini, p-N,N-dimetyyliaminofenyyli-bis-fenyylifosfiini ja muut vastaavat. Vaikka fosforiligandin valinta riippuukin esimerkiksi sellaisista tekijöistä kuten erityisestä hydroformyloitavasta olefiinista, niin edullisin ligandi (jota käytetään propyleeniolefiinin tapauksessa) on trifenyylifosfiini ("TPP"), kun taas kaikkein edullisin katalyytti on rodium-TPP-kompleksi.

Katalyytin yhteydessä käytetty käsite "koostuu olennaisesti" ei sulje pois sitä mahdollisuutta, vaan kattaa myös sen mahdollisuuden, että läsnä on jokin muu sellainen ligandi, joka on muodostanut kompleksin rodiumin kanssa, ja joka ei häiritse-sopimattomasti hydroformylointiprosessia. Esimerkiksi hiilimonoksidin ja triorganofosfiinin lisäksi myös vety voi toimia ligandina muodostaen kompleksin rodiumin kanssa. Tässä tapauksessa vety on peräisin hydroformylointiprosessiin syötetystä vetykaasusta, mikäli sitä ei ole valmiiksi läsnä katalyytin esiasteessa.

Hydroformyloinnin katalyytti voi muodostua <u>in situ</u> hydroformylointireaktion aikana tai hydroformylointireaktioiden reaktioväliaineeseen voidaan lisätä edeltäkäsin muodostettua rodium-hydridokarbonyyli-tris(triorganofosfiini)-yhdistettä, esimerkiksi stabiilia kiteistä kiinteätä rodium-hydrokarbonyyli-tris(trifenyylifosfiinia), $RhH(CO)(PPh_3)_3$. Hydroformylointireaktion reaktioväliaineeseen voidaan lisätä vaihtoehtoisesti esimerkiksi sellaisia rodiumkatalyytin esiasteita kuten Rh_2O_3, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh(NO_3)_3$ tai rodiumdikarbonyyliasetyyliasetonaattia ja muita vastaavia. Joka tapauksessa rodiumkompleksina olevaa aktiivista hydroformyloinnin katalyyttiä on läsnä hydroformyloinnin reaktioväliaineessa hydroformyloinnin olosuhteissa.

Useimmissa hydroformylointireaktioissa riittäviä ovat rodium-

pitoisuudet, jotka ovat noin alueella 5-10000 ppm, edullisemmin noin 10-1000 ppm rodiumia rodiummetallina laskien.

Kuten edellä mainittiin, ohessa määriteltyjä triorganofosfiiniligandeja käytetään edullisesti tässä keksinnössä sekä rodiumin kanssa kompleksin muodostavana ligandina että myös läsnäolevana vapaana ligandina. Vapaan ligandin määrä on vähintään yksi mooli ligandia nestemäisessä lähtömateriaalissa läsnäolevan rodiummetallin moolia kohden. Yleensä hydroformylointireaktioihin sopiva vapaan ligandin määrä on noin 2-300, edullisesti noin 5-200 moolia reaktioväliaineessa läsnäolevan rodiummetallin yhtä moolia kohden.

Edullinen hydroformylointireaktion lämpötila on noin alueella 60-130 °C, ja yleensä on tarkoituksenmukaista toimia lämpötilassa, joka on noin 85-125 °C.

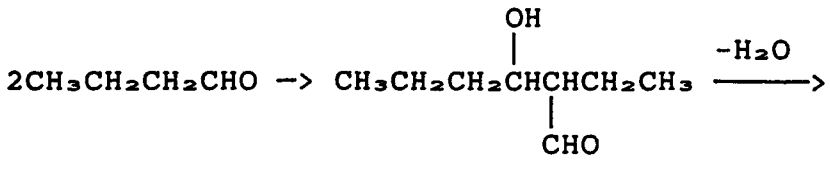
Vedyn, hiilimonoksidin ja olefiinin aiheuttama kokonaiskaasunpaine voi olla noin 1-10000 psia (absoluuttinen paine noin 0,068 - 689 baaria), vaikka edullista onkin, että hydroformylointiprosessi toteutetaan olosuhteissa, joissa vedyn, hiilimonoksidin ja olefiinin kokonaiskaasunpaine on pienempi kuin noin 1500 psia (noin 103,3 bar absol.) ja edullisemmin pienempi kuin noin 500 psia (noin 34,5 bar absol.). Reaktanttien osapaine ei ole erityisen kriittinen ja se riippuu pääasiassa käytettyjen reaktanttien määrästä ja luonteesta sekä toivotusta tuloksesta. Esimerkiksi vettä sisältämättömissä hydroformylointiprosesseissa hiilimonoksidin osapaine on edullisesti noin 1-120 psia (noin 0,07-8,3 bar absol.) ja edullisemmin noin 3-90 psia (noin 0,2-6,2 bar absol.), kun taas vedyn osapaine on edullisesti noin 10-200 psia (noin 0,7-13,8 bar absol.) ja edullisemmin noin 20-160 psia (noin 1,2-11,0 bar absol.). Yleensä kaasumaisen vedyn ja hiilimonoksidin välinen H_2:CO-moolisuhde voi vaihdella noin alueella 1:10 - 100:1 tai enemmän, vedyn ja hiilimonoksidin välisen edullisemman moolisuhteen ollessa noin 1:1 - 10:1.

Hydroformylointireaktio toteutetaan edullisesti siten, että reaktiovyöhykkeessä käytetään nestefaasia, joka sisältää jotakin edellä mainittua rodiumkompleksikatalyyttiä sekä sen liuottimena korkeassa lämpötilassa kiehuvia nestemäisiä aldehydikondensaation tuotteita. Ohessa käytetyllä käsitteellä "korkeassa lämpötilassa kiehuvat nestemäiset aldehydikondensaation tuotteet" tarkoitetaan niiden korkeassa lämpötilassa kiehuvien tuotteiden monimutkaista seosta, joita tuotteita syntyy hydroformylointiprosessista saatavien aldehydituotteiden kondensaatioreaktioissa, joita havainnollistetaan jäljempänä joukolla yhtälöitä, joissa esimerkkinä aldehydistä käytetään n-butyraldehydiä. Tällaisia kondensaatiotuotteita voidaan muodostaa edeltäkäsin tai niitä voi muodostua in situ hydroformylointiprosessissa. Rodiumkompleksikatalyytti liukenee näihin suhteellisen korkeassa lämpötilassa kiehuviin nestemäisiin aldehydikondensaatiotuotteisiin, ja katalyytti pysyy pitkien ajanjaksojen ajan käyttökelpoisena jatkuvassa hydroformyloinnissa.

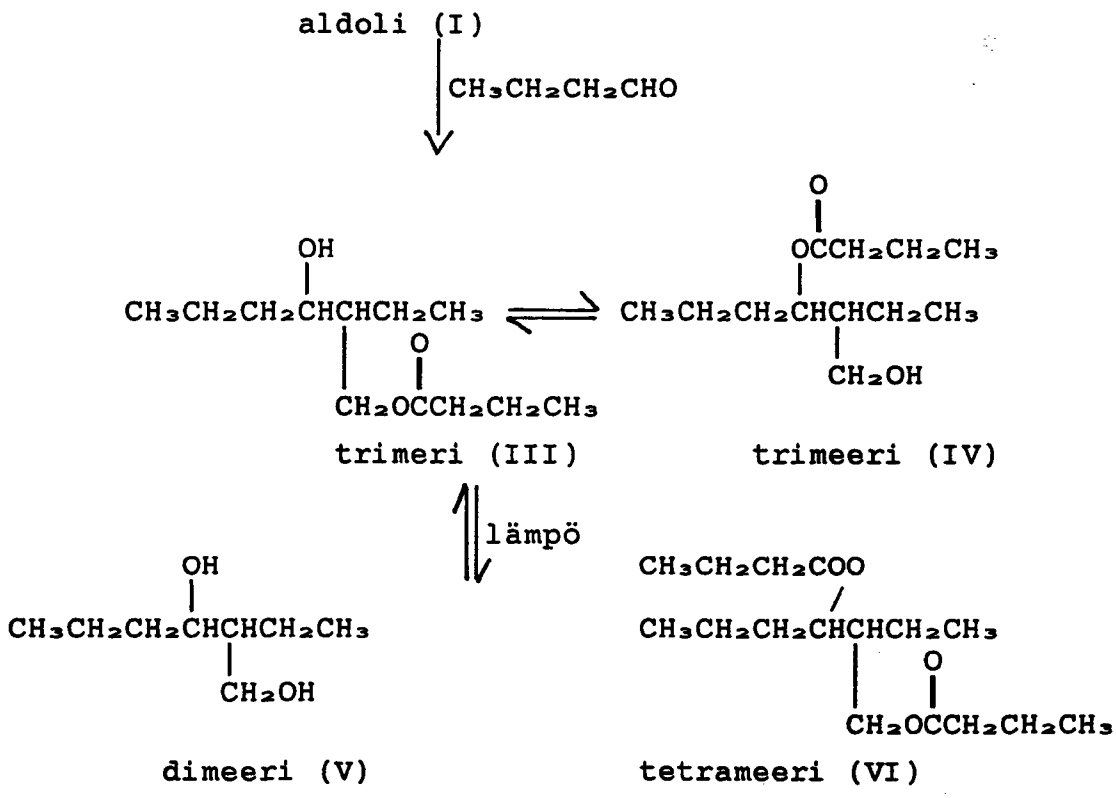
Alunperin hydroformylointireaktio voidaan toteuttaa käyttämättä lainkaan korkeassa lämpötilassa kiehuvia nestemäisiä aldehydikondensaation tuotteita rodiumkompleksin liuottimena tai käyttäen vain pieniä määriä näitä tuotteita rodiumkompleksin liuottimena, tai tämä reaktio voidaan toteuttaa siten, että näitä kondensaatiotuotteita on läsnä korkeintaan noin 70 paino-% ja jopa niinkin paljon kuin noin 90 paino-% ja enemmän hydroformylointireaktiovyöhykkeessä läsnäolevan nestemäärän painosta laskien. Näiden korkeassa lämpötilassa kiehuvien nestemäisten aldehydikondensaation tuotteiden tällaiset "pienet määrät" voivat olla niinkin pieniä kuin 5 paino-%, edullisesti suurempia kuin 15 paino-% nestemäärän painosta laskien.

Esimerkiksi propyleenin hydroformyloinnissa kaksi tuotetta ovat mahdollisia, nimittäin normaali- ja isobutyraldehydi. Koska normaalibutyraldehydi on kaupalliselta kannalta halutumpi tuote, niin suuret normaali/iso-suhteet ovat toivottavia.

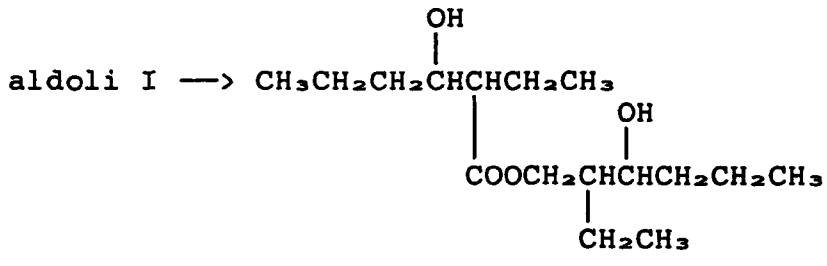
Kuitenkin, koska nämä aldehydituotteet ovat itsekin reaktiivisia, niin ne joutuvat hitaasti osallisiksi kondensaatioreaktioihin jopa katalyytin puuttuessa ja suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, jolloin syntyy korkeassa lämpötilassa kiehuvia nestemäisiä kondensaatiotuotteita. Tästä syystä jonkin verran aldehydituotetta osallistuu niihin erilaisiin reaktioihin, joita havainnollistetaan seuraavassa n-butyraldehydiä apuna käyttäen.



substituoitunut akroleiini (II)



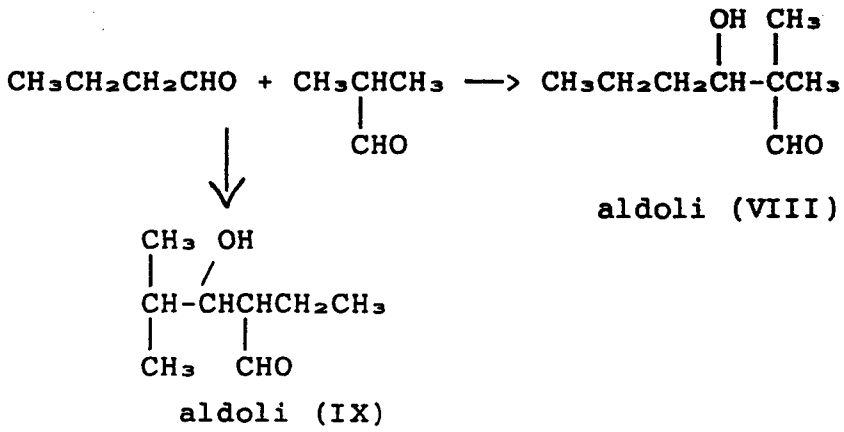
Lisäksi aldoli (I) voi osallistua seuraavaan reaktioon:



tetrameeri (VII)

Edellä esitetyissä yhtälöissä suluissa olevat nimet eli aldoli I, substituoitunut akroleiini II, trimeeri III, trimeeri IV, dimeeri V, tetrameeri VI ja tetrameeri VII on esitetty vain mukavuussyistä. Aldoli I muodostuu aldolikondensaatiossa; trimeeri III ja tetrameeri VII muodostuvat Tischenko-reaktioissa; trimeeri IV muodostuu vaihtoesteröitymisreaktiossa; dimeeri V ja tetrameeri VI muodostuvat dismutaatioreaktiossa. Pääasiallisia kondensaatiotuotteita ovat trimeeri III, trimeeri IV ja tetrameeri VII, kuitenkin siten, että myös pieniä määriä muita tuotteita on läsnä. Tästä syystä tällaiset kondensaatiotuotteet sisältävät olennaisia määriä hydroksyyliyhdisteitä, mikä voidaan todeta esimerkiksi trimeerien III ja IV sekä tetrameerin VII perusteella.

Samankaltaisia kondensaatiotuotteita syntyy isobutyraldehydin itsekondensaatiossa ja joukko muita yhdisteitä muodostuu, kun yksi molekyyli normaali-butyraldehydiä ja yksi molekyyli isobutyraldehydiä kondensoituvat keskenään. Koska normaalibutyraldehydimolekyyli voi aldolisoitua isobutyraldehydimolekyylin kanssa tapahtuvassa reaktiossa kahdella eri tavalla siten, että muodostuu kahta erilaista aldolia VII ja IX, niin normaali- ja isobutyraldehydiseoksen kondensaatioreaktioissa voi syntyä yhteensä neljä erilaista aldolia.



Aldoli I voi kondensoitua edelleen isobutyraldehydin kanssa siten, että muodostuu trimeeri, joka on isomeerinen trimeerin III ja aldolien VIII ja IX kanssa, ja vastaava aldoli X, joka on syntynyt kahden isobutyraldehydimolekyylin itsekondensaatiossa, voi reagoida edelleen joko normaali- tai isobutyraldehydin kanssa, jolloin muodostuu vastaavia isomeerisia trimeereja. Nämä trimeerit voivat reagoida edelleen analogisesti trimeerin III tavoin siten, että syntyy kondensaatiotuotteiden monimutkainen seos.

Erittäin toivottavaa on pitää substituoituneen akroleiinin II ja sen isomeerien pitoisuus pienenä, esimerkiksi pienempänä kuin noin 5 paino-%. Substituoitunutta akroleiinia II, jota kutsutaan spesifisesti 2-etyyli-3-propyyliakroleiiniksi ("EPA"), muodostuu <u>in situ</u> yhdessä muiden kondensaatiotuotteiden kanssa ja sen on todettu inhiboivan katalyytin aktiivisuutta. EPA:n ja muiden samankaltaisten tuotteiden lopullisena vaikutuksena on hydroformylaatioreaktion hidastuminen siten, että prosessien, jossa EPA:aa on läsnä enemmän kuin noin 5 paino-%, jopa enemmän kuin vain noin 1 paino-% nestemäärän painosta laskien, taloudellisuus kärsii.

Eräissä tapauksissa saattaa olla toivottavaa käyttää pieniä määriä orgaanista oheisliuotinta, joka on normaalisti nestemäistä ja inerttiä hydroformylointiprosessin aikana, esimerkiksi polyalkyleenioksidia tai tolueenia, erityisesti prosessia käynnistettäessä. Niiden voidaan antaa korvautua reaktiovyöhykkeen nestefaasissa suuressa lämpötilassa kiehuvilla nestemäisillä aldehydikondensaation tuotteilla reaktion edetessä.

Näin ollen hydroformyloinnin reaktiovyöhykkeessä oleva nestemassa sisältää reaktanttien ja katalyytin sekä mahdollisesti lisätyn laimentimen kuten vapaan ligandin ohella aldehydituotetta ja siitä saatuja aldoleita, trimeerejä, diesteriä, jne. (siis suuressa lämpötilassa kiehuvia nestemäisiä aldehydikondensaation tuotteita).

Hydroformylointireaktio voidaan toteuttaa jatkuvana, puolijatkuvana tai panosreaktiona. Toivottaessa katalyytti voidaan lisätä hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen panoksena, jatkuvasti ja/tai pieninä annoksina. Erilaisia tekniikoita voidaan käyttää aldehydituotteen talteenottamiseksi, riippuen kyseessä olevan hydroformylointireaktiojärjestelmän käyttötavasta.

Kaksi tyypillistä hydroformylointireaktiojärjestelmää ovat kaasua kierrättävä järjestelmä ja nestettä kierrättävä järjestelmä. Oheinen keksintö soveltuu erityisen hyvin sellaiseen hydroformylointireaktiojärjestelmään, jossa kierrätetään nestettä. Kuitenkin, kuten jäljempänä on esitetty, oheista keksintöä voidaan myös käyttää edullisesti sellaisessa hydroformylointireaktiojärjestelmässä, jossa kierrätetään kaasua. Lisäksi oheista keksintöä voidaan käyttää sellaisten hydroformylointireaktiojärjestelmien yhteydessä, joissa järjestelmissä käytetään sekä neste- että kaasukierrätystä.

Nestettä kierrättävässä järjestelmässä osa hydroformylointireaktiovyöhykkeessä olevasta nesteestä poistetaan ja sitä käsitellään aldehydituotteen talteenottamiseksi, minkä jälkeen jäljellä oleva neste voidaan kierrättää takaisin hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen. Esimerkiksi, reaktiovyöhykkeestä poistettu nesteosa voidaan johtaa paineenalennusventtiilin läpi reaktiopaineen olennaiseksi alentamiseksi esimerkiksi lähellä ilmakehän painetta olevaan arvoon. Tuloksena oleva neste voidaan sitten johtaa ensimmäisen haihduttimen läpi "kevyiden komponenttien" (esimerkiksi vedyn, hiilimonoksidin, reagoimatta jääneen olefiinin, jne.) erottamiseksi ympäristön lämpötilassa, minkä jälkeen se johdetaan toiseen haihduttimeen aldehydituotteen erottamiseksi tai talteenottamiseksi tislautuneena fraktiona. Toista haihdutinta pidetään tyypillisesti korotetussa lämpötilassa, joka on noin 100 °C:sta tai sen alle korkeintaan noin 160 °C:een, paineen ollessa noin alueella 1-1400 mm Hg. Toisessa haihduttimessa vallitsevat käyttöolo-

suhteet riippuvat pääasiassa talteenotettavien aldehydituotteiden luonteesta.

Nestefraktiota, joka saadaan sen jälkeen, kun kevyet komponentit ja aldehydituote on erotettu hydroformylointireaktiovyöhykkeestä poistetusta nesteestä, kutsutaan ohessa "katalyyttiliuokseksi, josta on poistettu komponentteja". Tämä liuos, joka normaalisti kierrätetään takaisin hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen, voidaan määritellä siitä erotettujen tai poistettujen ainemäärien avulla, jotka ainemäärät voivat olla niinkin suuria kuin 10 %:sta jopa 90 %:iin katalyyttiliuoksen sen osan, joka on poistettu hydroformylointireaktiovyöhykkeestä, painosta. Noin 10 %:ia pienemmät arvot ovat epätaloudellisia, koska toimiminen tämän tason alapuolella edellyttäisi suurta katalyyttikierrätystä. Noin 90 %:ia suuremmat arvot eivät ole käytännöllisiä, koska liiallinen väkevöinti voi johtaa katalyytin deaktivoitumiseen ja/tai tuloksena olevan katalyyttiliuoksen, josta on poistettu komponentteja, suuriin viskositeetteihin, jotka heikentävisivät pesutoimenpiteen tehokkuutta. Kaikkein edullisinta on käyttää liuosta, josta on poistettu 25-85 paino-% materiaalia. Optimaalinen poistettava määrä tietyn prosessin tapauksessa riippuu lukuisista tekijöistä, kuten katalyyttiliuoksen koostumuksesta, kyseessä olevan aktiivisen katalyyttilajin luonteesta, siitä ainemäärästä, joka on tarkoitus pestä tällä katalyyttiliuoksella, josta on poistettu komponentteja, sekä pesutoimenpiteen lämpötilasta.

Katalyyttiliuos, josta on poistettu komponentteja, käsittää tyypillisesti vapaata triorganofosforiligandia, aldehydituotetta, jota ei olla otettu talteen, eräitä korkeassa lämpötilassa kiehuvia nestemäisiä aldehydikondensaation tuotteita ja käyttökelpoista rodiumkatalyyttiä. Kattalyyttiliuoksen, josta on poistettu komponentteja, suurimman paino-osan voivat muodostaa vapaa triorganofosforiligandi ja aldehydituote.

Nestekierrätys voidaan toteuttaa jatkuvasti tai välillä keskeyttäen. Aika-ajoin saattaa olla toivottavaa johtaa pois osa

kierrätettävästä nesteestä esimerkiksi deaktivoituneen rodiumkatalyytin elvyttämiseksi tai korkeassa lämpötilassa kiehuvien nestemäisten aldehydikondensaation tuotteiden tai fosfiinioksidien tai muiden vastaavien liiallisen kerääntymisen estämiseksi. Samoin saattaa olla toivottavaa lisätä uutta tai uudestaan aktivoitua rodiumkatalyyttiä kierrätettävään nestevirtaan tai siitä erillään hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen. Kierrätettävän nestevirran lämpötila ei ole osoittautunut kriittiseksi ja se voi vaihdella noin 20 °C:sta hydroformylointireaktion suurimpaan tarkasteltavaan lämpötilaan tai sen yläpuolelle.

Kuten jäljempänä yksityiskohtaisesti kuvataan, katalyyttiliuosta, josta on poistettu komponentteja, käytetään oheisen keksinnön mukaisesti kaasuvirtojen pesemiseen järjestelmässä olefiinin ja aldehydin talteenottamiseksi. Esimerkiksi hydroformylointireaktiovyöhykkeen sisältämän nesteen yläpuolella olevaa höyryä voidaan johtaa ulos inerttien aineiden ja/tai liiallisen vedyn määrittämiseksi. Tällainen ulosjohdettu virta sisältää kuitenkin myös arvokkaita komponentteja kuten reagoimatta jäänyttä olefiinia ja aldehydituotteita, jotka häviävät järjestelmästä, ellei niitä käytetä muulla tavalla tai oteta talteen. Nämä komponentit voidaan ottaa talteen pesemällä kaasumainen poistevirta katalyyttiliuoksella, josta on poistettu komponentteja.

Kaasua kierrättävässä hydroformylointijärjestelmässä olefiini johdetaan yhdessä vedyn ja hiilimonoksidin kanssa hydroformylointireaktiovyöhykkeessä olevan nesteen läpi. Reaktiovyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti aldehydituotetta sisältävää höyryfaasia, joka johdetaan tuotteen erotusvyöhykkeeseen, missä nestemäinen aldehydipitoinen tuote erotetaan lauhduttamalla reagoimatta jääneistä kaasumaisista lähtöaineista, minkä jälkeen nämä reagoimatta jääneet kaasumaiset lähtöaineet kierrätetään tuotteen erotusvyöhykkeestä takaisin reaktiovyöhykkeeseen, edullisesti yhdessä täydentävien lähtöaineiden kanssa. Hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen takaisinkierrätettävä

kaasumäärä on vähintään yhtäsuuri kuin se määrä, joka tarvitaan ainetaseen ylläpitämiseksi reaktiovyöhykkeessä (katso esimerkiksi edellämainittu patenttijulkaisu US 4 247 486).

Tällaisessa kaasua kierrättävässä järjestelmässä hydroformylointireaktion reaktiolämpöä voidaan poistaa ja säätää poistamalla reaktiovyöhykkeestä osa sen sisältämästä nesteestä (eli "katalyyttiliuoksesta"), ja johtamalla tämä osa lämmönvaihtimen läpi ja palauttamalla tämä jäähdytetty osa sitten takaisin reaktiovyöhykkeeseen. Ohessa käytetyllä käsitteellä "jäähdytetty katalyyttiliuos" tarkoitetaan nestemäisen katalyyttiliuoksen tällaista poistettua ja jäähdytettyä osaa. Jäähdytetyn katalyyttiliuoksen lämpötila on tyypillisesti noin 5-20 °C alempi kuin reaktiovyöhykkeessä olevan katalyyttiliuoksen lämpötila. Tätä jäähdytettyä katalyyttiliuosta voidaan käyttää pesuliuoksena oheisen keksinnön mukaisessa prosessissa samalla tavalla kuin nestettä kierrättävässä prosessissa käytetään sellaista katalyyttiliuosta, josta on poistettu komponentteja.

Eräissä kaasua kierrättävissä hydroformylointiprosesseissa katalyyttiliuoksen lisäosa voidaan poistaa reaktiovyöhykkeestä ja käsitellä järjestelmän ulkopuolella, esimerkiksi katalyytin reaktivoimiseksi tai raskaiden komponenttien poistamiseksi. Tällaisen järjestelmän ulkopuolella toteutettavan käsitelyn aikana, ennen reaktiovyöhykkeeseen palauttamista, katalyyttiliuoksesta poistetaan yleensä komponentteja (kevyiden komponenttien ja aldehydin poistamiseksi) ja se valinnaisesti jäähdytetään. Koska tällaisen ulkoisen käsittelyn eräänä tavoitteena voi olla katalyytin elvytys, niin liuoksesta voidaan poistaa komponentteja siten, ettei se sisällä enää olennaisesti aldehydiä. Tällaisia liuoksia, joista on poistettu komponentteja tai jotka on jäähdytetty, voidaan myös käyttää pesuliuoksena oheisen keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Sellaisessa hydroformylointijärjestelmässä, jossa käytetään joko nesteen tai kaasun kierrätystä tai niiden yhdistelmää, katalyyttiliuosta, josta on poistettu komponentteja tai joka

on jäähdytetty, käytetään reagoimatta jääneen olefiinin ja aldehydituotteen sekä muiden liukoisten (absorboituvien) komponenttien talteenottamiseksi kaasumaisista poistevirroista tai muista hydroformylointijärjestelmässä esiintyvistä kaasuvirroista. Pesu voidaan toteuttaa käyttäen monia erilaisia tavanomaisia pesulaitteistoja. Tehokas pesuri on esimerkiksi vastavirtatyyppinen kosketuslaite kuten pakattu kolonni. Absorbentti (katalyyttiliuos, josta on poistettu komponentteja tai joka on jäähdytetty), johdetaan pakattuun kolonniin sen huiusta tai huipun läheisyydestä, ja absorbentti virtaa alaspäin kolonnin pohjaa kohden samalla kun pestävä kaasuvirta johdetaan kolonniin sen pohjan läheisyydstä ja kaasuvirran kulkiessa ylöspäin. Kaasuvirran se osa, joka ei absorboidu, poistuu kolonnista sen huipun läheisyydestä ja pesevä katalyyttiliuos, joka sisältää liuenneet (absorboituneet) kaasut, poistuu kolonnin pohjalta.

Oheisen keksinnön suurin etu on se, ettei siinä tarvita lisävaiheita absorboituneiden kaasujen talteenottamiseksi absorbenttina toimineesta katalyyttiliuoksesta, sillä tämä liuos palautetaan pesutoimenpiteen jälkeen suoraan hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen, jossa liuenneen (absorboituneen), reagoimatta jääneen olefiinin voidaan antaa reagoida uudestaan ja josta liuennut (absorboitunut) aldehydituote otetaan talteen normaalilla tavalla.

Jotta pesutoimenpide olisi tehokas, niin on välttämätöntä, että absorbenttina käytettävä katalyyttiliuos sisältää kaasuvirrasta absorboitavia komponentteja pienempinä pitoisuuksina kuin kuin siinä tapauksessa, että liuos olisi tasapainossa kaasuvirran kanssa pesurissa vallitsevassa lämpötilassa ja paineessa ja kaasuvirran kyseessä olevan pitoisuuden tapauksessa. Koska olefiinien, aldehydien ja alkoholien liukoisuus yleensä suuree lämpötilan pienentyessä, niin nämä komponentit absorboituvat tehokkaammin matalissa lämpötiloissa kyseessä olevaan katalyyttiliuokseen, josta on poistettu komponentteja tai jota on jäähdytetty. Pasutoimenpiteessä vallitsevan lämpö-

tilan alaraja on se lämpötila, jossa katalyyttiliuos, josta on poistettu komponentteja tai jota on jäähdytetty, tai sen jokut osat alkavat jäätyä. Tämä lämpötilan ajaraja vaihtelee riippuen kysymyksessä olevasta katalyyttiliuoksesta, josta on poistettu komponentteja tai jota on jäähdytetty, mutta noin 20 °C:n lämpötila on kuitenkin käyttökelpoinen alaraja. Pesulämpötilan yläraja riippuu sekä siitä, miten lämpötila vaikuttaa katalyyttiliuoksen, josta on poistettu komponentteja tai jota on jäähdytetty, kykyyn absorboida kaasuja, sekä siitä, miten suuri on katalyytin deaktivoitumisvaara. Noin 175 °C on mahdollinen yläraja. Edullinen lämpötila-alue on 25-150 °C.

Pesulämpötilan optimialue riippuu kulloinkin käytetystä erityisestä katalyyttiliuoksesta, josta on poistettu komponentteja tai jota on jäähdytetty. Kun käytetään liuosta, josta on poistettu osittain aldehydi ja kevyet komponentin, niin tehokas lämpötila saadaan toiminta-alueen keski- tai ylävaiheilta. Kun taas käytetään liuoksiin, joista ei olla lainkaan poistettu komponentteja, vaan joita on vain jäähdytetty, niin pesuun tarvitaan alempia lämpötiloja.

Pesutoimenpiteen tehokkuutta voidaan parantaa valinnaisesti siten, että erityistä käytettyä katalyyttiliuosta, josta on poistettu komponentteja tai jota on jäähdytetty, jäähdytetään vielä edelleen. Esimerkiksi, erityisesti nestettä kierrättävän järjestelmän tapauksessa katalyyttiliuosta, josta on poistettu komponentteja, voidaan valinnaisesti jäähdyttää ennen sen saattamista kosketukseen kaasuvirran kanssa pesutoimenpiteessä. Tällaisen jäähdyttämisen tavoitteena on saada liuoksen lämpötila edellä mainituille alueille, joita käytetään pesutoimenpiteessä. Esimerkiksi kaasua kierrättävän järjestelmän tapauksessa jäähdytettyä katalyyttiliuosta voidaan valinnaisesti jäähdyttää lisää lämpötilan käyttökelpoisen alarajan eli 20-35 °C:n saavuttamiseksi, mikä parantaa pesutoimenpiteen tehokkuutta. Edelleen, pesutoimenpiteen tehokkuutta voidaan myös säätää sovittamalla katalyyttiliuoksen, josta on poistet-

tu komponentteja tai jota on jäähdytetty, virtausnopeutta ja painetta pesutoimenpiteen aikana.

Pesutoimenpide on mahdollisimman tehokas, kun paine on suuri. Kaasumaisten poistevirtojen puristaminen paineisiin, jotka ovat huomattavasti reaktorissa vallitsevaa painetta suurempia, ei yleensä ole kuitenkaan käytännön syistä taloudellisesti perustelua. Tästä syystä paineen ylärajaksi ehdotetaan arvoa 750 psia (noin 51,7 bar absol.). Paineen alaraja määräytyy sen poistevirran, jolla on pienin paine, paineen perusteella, tämän pienimmän paineen ollessa jopa niinkin alhainen kuin 2 psia (noin 0,14 bar absol.). Edullinen pesutoimenpiteen paine-alue on 15-750 psia (noin 1,0-51,7 bar absol.). Käytännössä edullisin alue riippuu kulloinkin kyseeseen tulevista olosuhteista, mutta yleensä pesuria käytetään edullisesti käsiteltävän kaasuvirran paineessa tai lähellä tätä painetta, koska tällöin päästään mahdollisimman tehokkaaseen pesuun ilman kaasun kokoonpuristamista. Kuitenkin eräissä tilanteissa, erityisesti kun poistevirran paine on pieni, kaasun kokoonpuristaminen saattaa olla perusteltua. Kun otetaan huomioon, että eri kaasuvirroilla voi olla merkittävästi erilaiset paineet, niin saattaa olla edullista käyttää useampaa kuin yhtä pesuria, jotka ovat joko peräkkäisiä tai rinnakkaisia absorbenttiliuoksen virtauksen suhteen.

Tätä keksintöä voidaan soveltaa kaasuvirtoihin, jotka sisältävät enemmän kuin 1 % olefiinia tai enemmän kuin 1/2 % aldehydiä plus alkoholia. Vaikka keksintö voikin olla myös jollakin tavalla hyödyllinen tapauksissaa, joissa olefiinin, aldehydin tai alkoholin pitoisuus on näitäkin arvoja pienempi, niin sen käyttöä ei voida kuitenkaan perustella taloudellisesti. Keksintöä voidaan soveltaa kaasuvirtoihin, jotka koostuvat jopa 100-prosenttisesti olefiinista, aldehydistä tai alkoholista.

Kaasuvirran virtausnopeuden ja nestemäisen absorbentin virtausnopeuden välinen sopiva suhde vaihtelee laajalla alueella riippuen kyseessä olevista koostumuksista, lämpötiloista ja

paineista. Kaasun ja nesteen välinen suhde voi olla niinkin pieni kuin 1 normaalilitra kaasua/tunti : 400 g nestettä/tunti tai jopa niinkin suuri kuin 1 normaalilitra kaasua/tunti : 0,2 g nestettä/tunti.

Nestettä kierrättävissä järjestelmissä hydroformyloitava olefiini voi käsittää 2-30 hiiliatomia, edullisesti 3-14 hiiliatomia. Havainnollistavia olefiineja ovat alfa-olefiinit, sisäiset olefiinit, alkyylialkenoaatit, alkenyylialkanoaatit, alkenyylialkyylieetterit, alkenolit ja muut vastaavat; ja esimerkkeinä voidaan mainita etyleeni, propyleeni, 1-buteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni, 1-noneeni, 1-dekeeni, 1-undekeeni, 1-tridekeeni, 1-tetradekeeni, 1-pentadekeeni, 1-heksadekeeni, 1-heptadekeeni, 1-oktadekeeni, 1-nonadekeeni, 1-eikoseeni, 2-buteeni, 2-metyylipropeeni (isobutyleeni), 2-penteeni, 2-hekseeni, 2-hepteeni, propyleenidimeerit, propyleenitrimeerit, propyleenitetrameerit, 2-etyylihekseeni, 2-okteeni, styreeni, 3-fenyyli-1-propeeni, 1,4-heksadieeni, 1,7-oktadieeni, 3-sykloheksyyli-1-buteeni, allyylibutyraatti, metyylimetakrylaatti, vinyylietyylieetteri, vinyylimetyylieetteri, allyylietyylieetteri, n-propyyli-7-oktenoaatti, 3-buteeninitriili, 5-hekseeniamidi, 4-metyylistyreeni, 4-isopropyylistyreeni, 4-tert.-butyylistyreeni, alfa-metyylistyreeni, 4-tert.-butyyli-alfa-metyylistyreeni, 1,3-di-isopropenyyli-bentseeni, eugenoli, isoeugenoli, safroli, isosafroli, anetoli, 4-allyylianisoli, indeeni, limoneeni, beeta-pineeni, disyklopentadieeni, syklo-oktadieeni, kamfeeni, linaloli ja muut vastaavat.

Kaasua kierrättävässä hydroformylointiprosessissa on edullista käyttää 2-5 hiiliatomia käsittäviä alfa-olefiineja, edullisesti 2, 3 tai 4 hiiliatomia käsittäviä alfa-olefiineja. Tällaisten alfa-olefiinien tunnusomaisena piirteenä on päättävä etyleeninen hiili-hiili-sidos, joka voi olla vinylideeniryhmä eli $CH_2=C-$ tai vinyyliryhmä eli $CH_2=CH-$. Ne voivat olla suora- tai haaraketjuisia ja ne voivat sisältää sellaisia ryhmiä tai substituentteja, jotka eivät häritse olennaisesti oheisen proses-

sin kulkua. Esimerkkeinä näistä alfa-olefiineista voidaan mainita etyleeni, propyleeni, 1-buteeni, iso-butyleeni, 2-metyyli-1-buteeni, 1-penteeni ja muut vastaavat. Kaasua kierrättävässä järjestelmässä edullisin alfa-olefiini on propyleeni.

Keksintöä voidaan havainnollistaa edelleen liitteenä olevien piirustusten avulla, joissa kuvio 1A esittää kaavamaisesti keksinnön mukaista menetelmää sovellettuna nestettä kierrättävään prosessiin.

Seuraavassa tarkastellaan kuviota 1A. Osa nestemäisestä hydroformylointireaktioseoksesta poistetaan reaktorista 1 linjaa 8 pitkin ja johdetaan erottimeen 9, jossa nesteen mukana kulkeutuneet kaasukuplat erotetaan nesteestä ja palautetaan reaktorin höyrytilaan linjaa 10 pitkin. Tuloksena oleva neste johdetaan erottimesta 9 linjaa 11 pitkin tuotteen erotuslaitteeseen 15, jossa suurin osa aldehydistä ja olennaisesti kaikki C_3-yhdisteet (eli propyleeni ja propaani) erotetaan raskaammasta nestemäisestä katalyyttiliuoksesta. Linjaa 18 pitkin saatavaa raakaa aldehydituotetta voidaan käsitellä tavanomaisella tislauksella eri aldehydien ja kondensaatiotuotteiden erottamiseksi. Katalyyttiliuos, josta on poistettu komponentteja, poistuu erottimesta linjaa 23 pitkin pesuriin 24. Valinnaisesti, ohutkalvohaihdutinta 25a voidaan käyttää raskaampien kondensaatiotuotteiden poistamiseksi katalyyttiliuoksesta, josta on poistettu komponentteja, mikäli niin toivotaan. Samoin tarvittaessa voidaan käyttää jäähdytintä 25b.

Kaasumaiset poisteet johdetaan ulos reaktorista 1 linjaa 26 pitkin pesuriin 24, jossa C_3-yhdisteet ja aldehydi absorboidaan katalyyttiliuokseen, josta on poistettu komponentteja (ja jota on valinnaisesti jäähdytetty), ja tuloksena saatava nestemäinen katalyyttiliuos, joka sisältää absorboitunutta aldehydiä ja C_3-yhdisteitä, palautetaan suoraan takaisin reaktoriin 1 linjaa 27 pitkin. Liika vety ja liialliset inertit aineet johdetaan ulos pesurista linjaa 28 pitkin. Tämä yksi

ainoa reaktori voidaan luonnollisestikin korvata lukuisilla, joko peräkkäisillä tai rinnakkaisilla reaktoreilla. Alan asiantuntijalle on selvää, että vähintään jonkin verran propaania poistetaan järjestelmästä, vaikka kuviossa tätä ei välttämättä olekaan esitetty.

Seuraavassa tarkastellaan kuviota 1B, joka esittää keksinnön toista suoritusmuotoa. Osa nestemäisestä hydroformylointireaktioseoksesta poistetaan reaktorista 1 linjaa 8 pitkin ja johdetaan tuotteen erotusvälineeseen 15, jossa suurin osa aldehydistä ja olennaisesti kaikki C_3-yhdisteet erotetaan raskaammasta nestemäisestä katalyyttiliuoksesta. Linjaa 18 pitkin saatavaa raakaa aldehydituotetta voidaan käsitellä tavanomaisella tislauksella eri aldehydien ja kondensaatiotuotteiden erottamiseksi. Katalyyttiliuos, josta on poistettu komponentteja, poistuu erottimesta linjaa 23 pitkin pesuriin 24. Valinnaisesti, ohutkalvohaihdutinta 25a voidaan käyttää raskaampien kondensaatiotuotteiden poistamiseksi katalyyttiliuoksesta, josta on poistettu komponentteja, mikäli niin toivotaan. Samoin tarvittaessa voidaan käyttää jäähdytintä 25b. Erotetut C_3-yhdisteet ja muut liuenneet kaasut, jotka poistettiin erottimessa 15 nestemäisestä katalyyttiliuoksesta, ja jotka eivät ole läsnä raa'an aldehydin virrassa, siirretään erottimesta 15 linjaa 33 pitkin pesuriin 24a, jossa C_3-yhdisteet ja aldehydi absorboidaan katalyyttiliuokseen, josta on poistettu komponentteja (ja jota on valinnaisesti jäähdytetty). Liika vety ja liialliset inertit aineet poistetaan pesurista 24a linjaa 31a pitkin. Pesurista 24a saatava katalyyttiliuos, joka sisältää nyt absorboituneita C_3-yhdisteitä ja aldehydiä, johdetaan pesuriin 24b linjaa 34 pitkin. Reaktorista 1 johdetaan ulos kaasumaisia poisteita linjaa 26 pitkin pesuriin 24b, jossa C_3-yhdisteitä ja aldehydiä absorboidaan uudestaan katalyyttiliuokseen. Tuloksena saatava nestemäinen katalyyttiliuos, joka sisältää absorboitunutta aldehydiä ja C_3-yhdisteitä, palautetaan reaktoriin 1 linjaa 27 pitkin. Liika vety ja liialliset inertit aineet poistetaan pesurista 24b linjaa 31b pitkin.

Toivottavaa on, että pesuria 24b käytetään suuremmassa paineessa kuin pesuria 24a. Esimerkiksi, pesuria 24b voidaan käyttää paineessa, jonka määrää linjan 26 paine, kun taas pesuria 24a voidaan käyttää paineessa, jonka määrää linjan 33 paine. Tämä vain yksi reaktori voidaan luonnollisestikin korvata usealla peräkkäisellä tai rinnakkaisella reaktorilla.

Seuraavien esimerkkien tavoitteena on kuvata oheista keksintöä yksityiskohtaisemmin sitä kuitenkaan millään tavalla rajoittamatta.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä toteutettiin 53 vuorokautta kestänyt jatkuva ajo propyleeniä hydroformyloivalla koemittakaavan yksiköllä, jossa käytettiin nesteen kierrätystä ja rodium/TPP-katalyyttijärjestelmää. Pakattua pesuria käytettiin olefiinin, aldehydin ja muiden liukoisten kaasumaisten komponenttien talteenottamiseen reaktorin poistevirrasta.

Hydroformylointireaktio toteutettiin tavanomaisissa olosuhteissa ajatellen reaktorin lämpötilaa, reaktorin painetta, CO:n osapainetta, H_2:n osapainetta, C_3H_6:n osapainetta, Rh-pitoisuutta, TPP-pitoisuutta, haihduttimen lämpötilaa ja haihduttimen painetta, jolloin reaktion keskimääräiseksi kokonaisnopeudeksi saatiin 2,3 grammamoolia/l/tunti, katalyytin aktiivisuusarvon ollessa 72 %* 30. vuorokautena ja 51 % 53. vuorokautena (* aktiivisuus prosentteina lähtöaktiivisuudesta).

Reaktorista poistuva neste sisälsi suuren määrän kaasua ja tästä syystä kaasu-neste-erotinta käytettiin nesteen mukana kulkeutuneiden kaasukuplien erottamiseen nesteestä. Tämä kaasu johdettiin takaisin reaktorin höyrytilaan, kun taas jäljelle jäänyt neste ohjattiin haihduttimeen menetelmään kuuluvien tuotteen erotus- ja talteenottovaiheiden käynnistämiseksi. Haihduttimen pääasiallisena tehtävänä on luonnollisestikin

aldehydin erottaminen raskaammasta katalyyttiliuoksesta. Välttämätöntä on myöskin poistaa raskaampia komponentteja sillä samalla nopeudella, kuin millä niitä muodostuu. Tästä syystä, näiden kummankin vaatimuksen täyttämiseksi haihdutinta käytettiin noin 130 °C:n lämpötilassa ja 2,5 psia:n (noin 0,17 bar absol.) paineessa.

Katalyyttiliuos, josta oli nyt poistettu osa komponenteista, jäähdytettiin 60 °:n lämpötilaan ja sitä käytettiin olefiinin, aldehydin ja muiden liukoisten kaasumaisten komponenttien pesemiseen pois reaktorin poistevirrasta. 53 vuorokautta kestäneen ajon aikana katalyyttiliuoksen, josta oli poistettu komponentteja, tunnusomaisena piirteenä olivat aldehydipitoisuudet, jotka vaihtelivat alueella 25-35 % sellaisen liuoksen, josta ei oltu poistettu komponentteja, aldehydipitoisuudesta. Keskimääräinen aldehydipitoisuus näiden 53 vuorokauden aikana oli noin 30 %. Pesu toteutettiin tavanomaisessa vastavirtatyyppisessä kosketuslaitteessa. Näin ollen ajossa käytettiin pakattua kolonnia, jonka huippuun johdettiin katalyyttiliuosta, josta oli poistettu komponentteja, ja joka virtasi alaspäin, kun taas kaasua johdettiin kolonniin sen pohjan läheisyydestä, tämän kaasun virratessa ylöspäin. Tuloksena saatu katalyyttiliuos, joka sisälsi nyt liuenneita kaasuja, palautettiin suoraan reaktoriin.

Mahdollisimman hyvään pesutehoon pääsemiseksi pesurin paineen tulisi normaalisti olla mahdollisimman suuri, tämän paineen määräytyessä pestävässä virrassa olevan kaasun paineen perusteella. Tässä tapauksessa pesuria käytettiin 245 psia:n (noin 16,9 bar absol.) paineessa ja 60 °C:n lämpötilassa, käyttäen tuotteen erotusvaiheesta saatua katalyyttiliuosta, josta oli poistettu komponentteja. Tämä liuos, josta oli poistettu komponentteja, jäähdytettiin myös 130 °C:n lämpötilasta 60 °C:n lämpötilaan johtamalla liuos eristämättömän syöttölinjan läpi. pesuriin syötetyn katalyyttiliuoksen, josta oli poistettu komponentteja, koostumus oli seuraava:

propyleeni + propaani	<0,5 paino-%
butyraldehydit yhteensä	8-16 paino-%
butyraldehydidimeerit	2-5 paino-%
butyraldehyditrimeerit + raskaat komponentit	55-75 paino-%
trifenyylifosfiini + oksidi	12-16 paino-%.

Propyleenimäärä reaktorin poisteessa oli 0,104 grammamoolia/h eli 23,5 mooli-% ja butyraldehydin kokonaismäärä oli 0,0306 grammamoolia/h eli 6,9 mooli-%. Mikäli pesuria ei olisi käytetty, niin tämä arvokas raaka-aine ja tuote olisivat poistuneet järjestelmästä ja menetetty. Kuitenkin tässä esimerkissä tämä poistevirta johdettiin pesurin läpi ja 97,8 % propyleenistä ja 92,5 % butyraldehydistä saatiin talteen. Pesurin käyttö ei vaikuttanut millään tavalla katalyytin deaktivoitumisnopeuteen.

Käytetyt pesuolosuhteet ja tulokset olivat seuraavat:

Pesuolosuhteet ja tulokset

nesteen virtausnopeus	7,6 gmol/h
sisäänjohdetun kaasun virtausnopeus	9,9 norm. l/h
pesurin pituus/halkaisija-suhde	18 in./1,05 in. (noin 45,7 cm/2,7 cm)
Pesurin täyte	lasirenkaita, 1/4" (noin 6,4 mm)
propyleenia sisäänjohdetussa kaasuvirrassa	0,104 gmol/h
propyleenia ulostulevassa kaasuvirrassa	0,0023 gmol/h
aldehydiä sisäänjohdetussa kaasuvirrassa	0,0306 gmol/h
aldehydiä ulostulevassa kaasuvurrassa	0,0023 gmol/h
propyleenin talteensaatu määrä	97,8 %
aldehydin talteensaatu määrä	92,5 %.

Esimerkki 2

Toisessa koeajossa pakattua pesuria testattiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1. Nytkin voitiin havaita katalyyttiaktiivi-

suuden normaali pienenemisnopeus. Pesurin käyttö ei häirinnyt havaittavalla tavalla katalyytin tehokkuutta.

Pesuolosuhteet ja tulokset

nesteen virtausnopeus	4,2 gmol/h
sisäänjohdetun kaasun virtausnopeus	9,9 norm. l/h
pesurin pituus/halkaisija-suhde	18 in./1,05 in. (noin 45,7 cm/2,7 cm)
Pesurin täyte	lasirenkaita, 1/4" (noin 6,4 mm)
propyleenia sisäänjohdetussa kaasuvirrassa	0,0843 gmol/h
propyleenia ulostulevassa kaasuvirrassa	0,0029 gmol/h
aldehydiä sisäänjohdetussa kaasuvirrassa	0,0286 gmol/h
aldehydiä ulostulevassa kaasuvurrassa	0,0035 gmol/h
propyleenin talteensaatu määrä	96,6 %
aldehydin talteensaatu määrä	87,8 %.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä absorboituvien komponenttien talteenottamiseksi sellaisen prosessin kaasuvirroista, jossa prosessissa hapettuneita tuotteita valmistetaan 2-30 hiiliatomia käsittävien olefiinien rodiumkatalysoidulla hydroformyloinnilla, t u n n e t t u siitä, että absorboitavia komponentteja sisältävä kaasuvirta saatetaan kosketukseen rodiumkatalyyttiliuoksen, joka on katalyyttiliuosta, josta on poistettu komponentteja, tai jäähdytettyä katalyyttiliuosta tai katalyyttiliuosta, josta on poistettu komponentteja ja joka on jäähdytetty, kanssa sellaisissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, jotka riittävät vähintään osan mainituista komponenteista absorboimiseksi katalyyttiliuokseen, jolloin saadaan absorboituneita komponentteja sisältävä katalyyttiliuos, minkä jälkeen tämä absorboituneita komponentteja sisältävä katalyyttiliuos johdetaan uudestaan, ilman desorptiota, hydroformylointireaktion väliaineeseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisesti absorboitava komponentti valitaan olefiinien, aldehydien, alkaanien ja alkoholien joukosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorptio toteutetaan noin alueella 20-175 °C olevassa lämpötilassa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on noin 25-150 °C.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorptio toteutetaan noin alueella 2-750 psia (noin 0,14 - 51,7 bar absol.) olevassa paineessa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paine on noin 15-750 psia (noin 1,0-51,7 bar absol.).

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiini on propyleeni ja katalyyttisesti absorboitavat komponentit valitaan propyleenin, butyraldehydin, propaanin ja butanolin joukosta.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirta on sisäinen kaasuvirta.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirta on ulosjohdettava kaasuvirta.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirta on ulosjohdettava virta ja hydroformylointiprosessi on nestettä kierrättävä prosessi.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasuvirta on ulosjohdettava virta ja hydroformylointiprosessi on kaasua kierrättävä prosessi.

12. Parannus menetelmässä hapettuneiden tuotteiden tuottamiseksi noin 2-30 hiiliatomia käsittävien olefiinien rodiumkatalysoidulla hydroformyloinnilla, jossa menetelmässä olefiini saatetaan kosketukseen hiilimonoksidin ja vedyn kanssa hydroformylointireaktiovyöhykkeen sisältämässä nesteessä sellaisen rodiumkompleksikatalyytin läsnäollessa, joka katalyytti koostuu olennaisesti rodiumista yhdistyneenä kompleksisesti hiilimonoksidiin ja organofosforiligandiin, sekä liuottimen ja vapaan organofosforiligandin läsnäollessa, osa mainitussa reaktiovyöhykkeessä olevasta nesteestä poistetaan, hapettuneet tuotteet otetaan talteen tästä poistetusta osasta ja tuloksena oleva neste, josta on poistettu komponentteja, kierrätetään takaisin hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen, mainitun parannuksen ollessa t u n n e t t u siitä, että absorboituvia komponentteja otetaan talteen prosessin kaasuvirrasta siten, että mainittu kaasuvirta saatetaan kosketukseen mainitun nesteen,

josta on poistettu komponentteja, kanssa sellaisissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, jotka riittävät vähintään osan mainituista komponenteista absorboimiseksi tähän liuokseen, josta on poistettu komponentteja, jolloin saadaan absorboituneita komponentteja sisältävä liuos, minkä jälkeen tämä absorboituneita komponentteja sisältävä liuos johdetaan uudestaan, ilman desorptiota, hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu neste, josta on poistettu komponentteja, jäähdytetään ennen sen saattamista kosketukseen kaasuvirran kanssa.

14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorboitava komponentti valitaan olefiinien, aldehydien, alkaanien ja alkoholien joukosta.

15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorptio toteutetaan noin alueella 0-175 °C olevassa lämpötilassa.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on noin 25-150 °C.

17. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorptio toteutetaan noin alueella 2-750 psia (noin 0,14 - 51,7 bar absol.) olevassa paineessa.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paine on noin 15-750 psia (noin 1,0-51,7 bar absol.).

19. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiini on propyleeni ja absorboitavat komponentit valitaan propyleenin, butyraldehydin, propaanin ja butanolin joukosta.

20. Parannus menetelmässä hapettuneiden tuotteiden tuottamiseksi 2-5 hiiliatomia käsittävien α-olefiinien rodiumkatalysoidulla hydroformyloinnilla, jossa menetelmässä α-olefiini saatetaan kosketukseen hiilimonoksidin ja vedyn kanssa hydroformylointireaktiovyöhykkeen sisältämässä nesteessä sellaisen rodiumkompleksikatalyytin läsnäollessa, joka katalyytti koostuu olennaisesti rodiumista yhdistyneenä kompleksisesti hiilimonoksidiin ja organofosforiligandiin, sekä liuottimen ja vapaan organofosforiligandin läsnäollessa, reaktiovyöhykkeestä poistetaan höyryä, joka sisältää hapettunutta tuotetta ja reagoimatta jääneitä kaasumaisia lähtöaineita, hapettunut tuote otetaan talteen tästä höyrystä ja reagoimatta jääneet kaasumaiset lähtöaineet kierrätetään takaisin hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen, ja jossa menetelmässä osa reaktiovyöhykkeessä olevasta nesteestä poistetaan vyöhykkeestä ja jäähdytetään ja tuloksena saatu jäähtynyt neste palautetaan reaktiovyöhykkeeseen, mainitun parannuksen ollessa t u n n e t t u siitä, että absorboituvia komponentteja otetaan talteen prosessin kaasuvirrasta siten, että mainittu kaasuvirta saatetaan kosketukseen mainitun jäähdytetyn nesteen kanssa sellaisissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, jotka ovat riittävät, jotta vähintään osa mainituista komponenteista absorboituu tähän jäähdytettyyn liuokseen, jolloin saadaan absorboituneita komponentteja sisältävä liuos, minkä jälkeen tämä absorboituneita komponentteja sisältävä liuos johdetaan uudestaan, ilman desorptiota, hydroformylointireaktiovyöhykkeeseen.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorboitava komponentti valitaan olefiinien, aldehydien, alkaanien ja alkoholien joukosta.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorptio toteutetaan noin alueella 20-175 °C olevassa lämpötilassa.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on noin 20-150 °C.

24. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että absorptio toteutetaan noin alueella 2-750 psia (noin 0,14 - 51,7 bar absol.) olevassa paineessa.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paine on noin 15-750 psia (noin 1,0-51,7 bar absol.).

26. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiini on propyleeni ja absorboitavat komponentit valitaan propyleenin, butyraldehydin, propaanin ja butanolin joukosta.

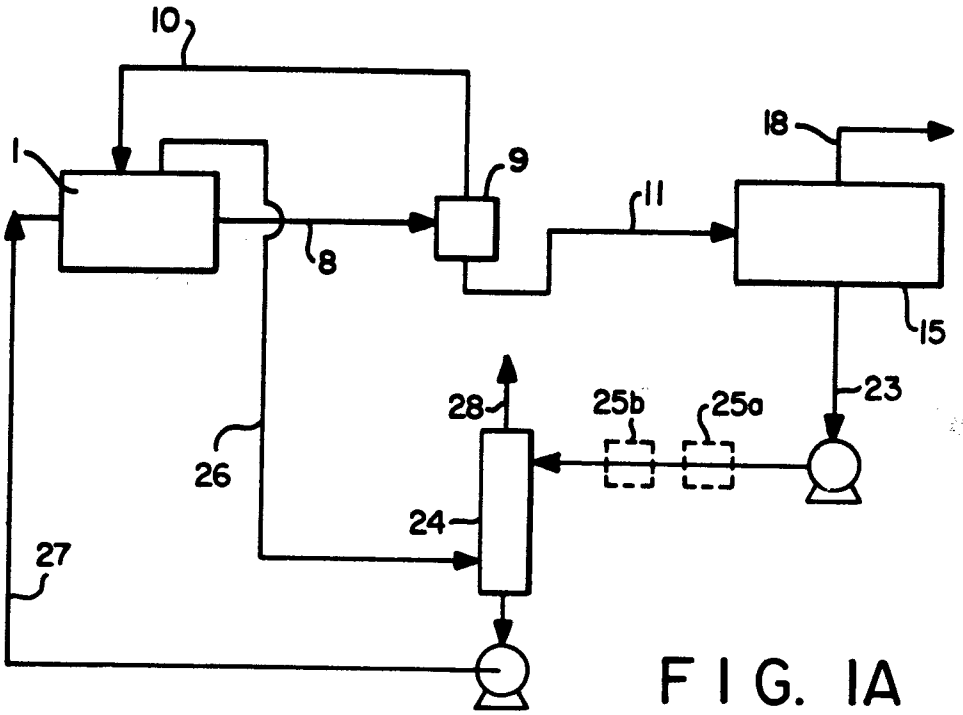

10
1
9
18
11
8
15
23
28
25b
25a
26
24
27

FIG. 1A

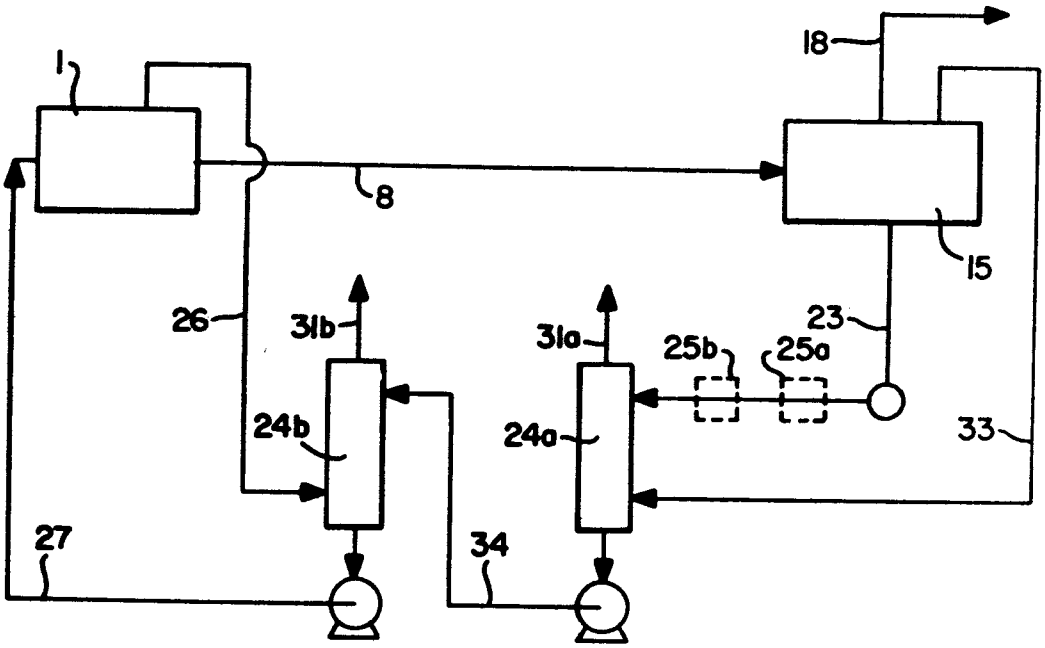

18
1
8
15
26
31b
31a
23
25b
25a
24b
24a
33
27
34

FIG. 1B