

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **046443**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.03.14**
- (21) Номер заявки  
**202390304**
- (22) Дата подачи заявки  
**2021.08.17**
- (51) Int. Cl. **C07C 45/50** (2006.01)  
**C07C 47/02** (2006.01)  
**C07C 45/82** (2006.01)  
**C01B 3/50** (2006.01)  
**C10K 3/00** (2006.01)  
**C10K 3/04** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ С УДАЛЕНИЕМ РАСТВОРЕННОГО ВОДОРОДА**

---

- (31) **2012930.0**
- (32) **2020.08.19**
- (33) **GB**
- (43) **2023.05.18**
- (86) **PCT/GB2021/052131**
- (87) **WO 2022/038350 2022.02.24**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ДЖОНСОН МАТТИ ДЭЙВИ  
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)**
- (72) Изобретатель:  
**Беннетт Ирина, Уильямс Майкл  
Гэвин Джон (GB)**
- (74) Представитель:  
**Нагорных И.М. (RU), Дунай Д.М.  
(BY), Куликова Т.А. (RU)**
- (56) **US-A1-2004024259  
US-A-5087763**

- 
- (57) В изобретении описан способ получения альдегида. Способ включает гидроформилирование олефина с образованием альдегида с использованием катализатора гидроформилирования; извлечение потока продукта, содержащего альдегид, водород и катализатор гидроформилирования, пропускание потока продукта в отпарную колонну; приведение в контакт потока продукта с отпаривающим газом в отпарной колонне с получением отпаренного потока продукта, имеющего более низкую концентрацию водорода, чем у потока продукта; и извлечение отпаренного потока продукта.

**B1**

**046443**

**046443**

**B1**

### Область применения изобретения

Настоящее изобретение относится к способу гидроформилирования олефина с получением альдегида. В частности, но не исключительно, настоящее изобретение относится к способу гидроформилирования смеси изомеров  $C_8$  олефина с получением  $C_9$  альдегида. Настоящее изобретение также относится к способу гидроформилирования олефина с получением альдегида, причем способ включает удаление растворенного водорода из продукта реактора перед поступлением в установку отделения.

### Предпосылки создания изобретения

Гидроформилирование олефинов проводят в промышленных масштабах для получения альдегидов. Альдегиды, как правило, представляют собой промежуточные продукты при производстве спиртов, кислот или сложных эфиров. Хорошо известным способом получения таких продуктов является способ LP Охо, предлагаемый компанией Dow and Johnson Matthey Davy Technologies. В типичной последовательности операций, например, как описано в публикации US 4148830 или US 5087763, гидроформилирование проводят в жидкой фазе с использованием лиганд-родиевого катализатора. Жидкофазный продукт реактора отбирают из реактора гидроформилирования и подают в установку отделения катализатора, в которой раствор жидкого катализатора отделяют от продукта-альдегида. Затем раствор жидкого катализатора возвращают в реакторы. Раствор жидкого катализатора, как правило, содержит растворитель, родий, лиганд и другие компоненты, присутствующие в реакторе.

Известно множество вариантов молекул, которые могут функционировать в качестве лиганда. Коммерчески используемые лиганды часто представляют собой фосфины, такие как трифенилфосфин; монофосфиты, такие как триметилпропанфосфит или трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит; бисфосфиты; или смеси любых из них. В публикации WO 2016089602 перечислены различные лиганды. Считается, что из этих 3 типов лигандов наиболее активными являются монофосфиты, но также они имеют наиболее слабое взаимодействие лиганда с родием, в результате чего, как считается, получают менее стабильный комплекс катализатора.

Типичная установка отделения катализатора содержит испаритель, в котором испаряется часть продукта реактора. В результате получают паровую фазу, содержащую продукт-альдегид и по существу не содержащую катализатора, и жидкую фазу, содержащую раствор жидкого катализатора. Паровую фазу направляют на дальнейшую обработку. Дополнительная обработка по существу включает стадию очистки альдегида, на которой непревращенные олефины и парафины удаляют вместе с растворенным синтез-газом и другими легкими компонентами. Полученные таким образом альдегиды обычно применяют в качестве промежуточных продуктов для других продуктов, таких как спирты, кислоты или сложные эфиры, которые обычно можно применять в качестве пластификаторов.

Испарению альдегида из продукта реактора в установке отделения катализатора способствует более низкое давление и более высокие температуры в испарителе. Однако раствор жидкого катализатора обычно чувствителен к различным формам разложения, что приводит к потере активности и потере родия. Родий представляет собой ценный благородный металл и, таким образом, желательно, чтобы потребление родия было как можно более низким, чтобы поддерживать экономичность способа. Это часто определяет максимально допустимую температуру в испарителе. Испарение тем не менее можно увеличивать путем эксплуатации испарителя при низком давлении. Более низкое общее давление подразумевает низкое парциальное давление альдегида, которое повышает испарение альдегида и особенно подходит для относительно более тяжелых альдегидов. Однако более низкое общее давление, и в частности вакуум, приводит к увеличению объемов оборудования и, следовательно, к повышению стоимости оборудования. При давлениях ниже атмосферного давления также возникает риск попадания воздуха в технологическую линию. В результате может окисляться альдегид и/или лиганд, что приводит к увеличению затрат.

Таким образом, желательно стабилизировать катализатор для предотвращения потерь и желательно обеспечить использование более высоких температур и давлений выше атмосферного.

Публикация US 6500991 ориентируется на стабилизацию катализатора путем охлаждения раствора катализатора, полученного из испарителя, и добавления газа, содержащего монооксид углерода, в жидкость или добавления монооксида углерода в испарительный резервуар перед отделением катализатора.

В публикации EP 2297077 описано применение циркулирующего отпаривающего газа для снижения парциального давления альдегида, но с поддержанием общего положительного давления. В установке отделения катализатора продукт реактора подают в испаритель вместе с отпаривающим газом, и оба потока протекают через испаритель одновременно. Отпаривающий газ по существу не содержит альдегидов и, таким образом, снижает парциальное давление альдегида в испарителе, тем самым увеличивая силу, заставляющую альдегид испаряться из продукта реактора. Испаритель можно также нагревать для дополнительной стимуляции испарения. Полученную паровую смесь, содержащую альдегид и отпаривающий газ, затем отделяют от оставшегося раствора жидкого катализатора. Раствор жидкого катализатора возвращают в реактор, а паровую смесь подают в конденсатор. В конденсаторе температура паровой смеси снижается, в результате чего по существу весь альдегид конденсируется и отделяется от оставшегося пара. Оставшийся пар затем снова сжимают до давления на входе испарителя и повторно используют в качестве отпаривающего газа.

В публикации WO 2016089602 описано добавление монооксида углерода к отпаривающему газу испарителя для снижения потерь катализатора. Это также предполагает, что низкие значения парциального давления водорода в отпаривающем газе могут приводить к низким потерям катализатора. Монооксид углерода можно получать путем разделения синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа.

Было обнаружено, что водород, растворенный в потоке продукта реактора, может переходить в циркулирующий отпаривающий газ и накапливаться, если его не удалять продувкой. В результате для поддержания концентрации водорода в циркулирующем отпаривающем газе на достаточно низком уровне может потребоваться большой поток подпиточного газа, такого как монооксид углерода. Сохраняется потребность в способе, способном решить проблемы, связанные с водородом в потоке продукта реактора, при этом минимизируя потребность в дополнительном подаваемом синтез-газе и затратах энергии, а также уменьшая размеры оборудования, которое необходимо для получения обогащенного СО потока для отпаривающего газа и для извлечения продувочного обогащенного СО газа для полезных целей.

Целью настоящего изобретения является уменьшение некоторых проблем предшествующего уровня техники. В частности, но не исключительно, настоящее изобретение направлено на обеспечение улучшенного, более экономичного способа гидроформилирования олефинов до альдегидов.

#### **Изложение сущности изобретения**

В первом аспекте изобретения предложен способ получения альдегида, включающий:

- a) гидроформилирование олефина с образованием альдегида с использованием катализатора гидроформилирования;
- b) извлечение потока продукта, содержащего альдегид, водород и катализатор гидроформилирования;
- c) пропускание потока продукта в отпарную колонну;
- d) приведение в контакт потока продукта с отпаривающим газом в отпарной колонне с получением отпаренного потока продукта, имеющего более низкую концентрацию водорода, чем у потока продукта; и
- e) извлечение отпаренного потока продукта.

Таким образом, настоящее изобретение включает отпарную колонну для удаления водорода из потока продукта перед поступлением потока продукта в установку отделения катализатора. В настоящем документе отпарная колонна может содержать любую подходящую установку для удаления водорода из раствора. В установке отделения катализатора катализатор отделяют от потока продукта, концентрированного в жидкой фазе, и предпочтительно возвращают в реактор гидроформилирования, чтобы он снова участвовал в реакции. Отделение катализатора обычно осуществляют при повышенных температурах и пониженном давлении. В этих условиях было обнаружено, что присутствие водорода может оказывать негативное воздействие на стабильность катализатора. Кроме того, водород, растворенный в потоке продукта реактора, может переходить в циркулирующий отпаривающий газ и накапливаться, если его не удалять продувкой. В результате для поддержания концентрации водорода в циркулирующем отпаривающем газе на достаточно низком уровне в целом требуется большой поток подпиточного газа, такого как монооксид углерода.

Настоящее изобретение предусматривает удаление растворенного водорода из потока продукта реактора выше по потоку от установки отделения катализатора. За счет уменьшения количества водорода, поступающего в отпаривающий газ в качестве растворенных газов из потока продукта реактора, настоящее изобретение резко снижает необходимость в продувке в контуре отпаривающего газа, чтобы поддерживать низкие концентрации водорода, которые необходимы для стабильности катализатора. Поскольку требуется меньше продувки, тем самым для процесса требуется меньшее количество подпиточного газа, такого как монооксид углерода. В качестве прямого результата способ согласно настоящему изобретению снижает затраты на оборудование в установке отделения и снижает требования к повторному сжатию для возврата продувки в реакторы гидроформилирования. Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает значительные преимущества поддержания активности катализатора, минимизации необходимости в дополнительном сырье и меньшего оборудования. Кроме того, поток газа, необходимого для поддержания низкого парциального давления водорода в циркулирующем отпаривающем газе, значительно снижается, поэтому настоящее изобретение обеспечивает значительное снижение общего потребления электроэнергии и расходов на оборудование. Поток обогащенного СО газа в отпарную колонну в предлагаемой схеме составляет менее 1,5 мол.% подпиточного газа, необходимого для достижения того же содержания водорода в циклическом газе, в котором обогащенный СО газ направляют непосредственно в контур в виде подпиточного газа.

Удаление водорода из потока продукта можно осуществлять путем приведения в контакт потока продукта с отпаривающим газом. Контакт между потоком продукта и отпаривающим газом может быть достигнут любым подходящим способом. Примеры включают в себя, но не ограничиваются ими совместный или противоточный поток отпаривающего газа и потока продукта через колонну, содержащую структурированную или неструктурированную насадку; или барботирование отпаривающего газа через испарительный сосуд, содержащий поток продукта. В некоторых аспектах поток продукта может быть

испарен при более низком давлении в испарительном сосуде перед введением его в отпарную колонну.

В некоторых аспектах отпаривающий газ содержит монооксид углерода, диоксид углерода, алкан или их комбинации. Предпочтительно отпаривающий газ содержит монооксид углерода. Способ может включать подачу потока синтез-газа в систему разделения, разделение потока синтез-газа на обогащенный водородом поток и обогащенный монооксидом углерода поток в системе разделения и использование обогащенного монооксидом углерода потока в качестве отпаривающего газа. Предпочтительно обогащенный монооксидом углерода поток содержит водород в количестве от 0 до 10 мол.%; менее 5 мол.% или менее 2 мол.%. Предпочтительно обогащенный монооксидом углерода поток содержит монооксид углерода в количестве от 90 до 100 мол.%; более 95 мол.% или более 98 мол.%. Система разделения может содержать, например, мембрану или установку криогенной дистилляции.

В некоторых аспектах способ включает извлечение использованного потока отпаривающего газа, причем использованный отпаривающий газ содержит отпаривающий газ и водород из отпарной колонны. Используемый поток отпаривающего газа может быть объединен с обогащенным водородом потоком с образованием рекомбинированного потока синтез-газа, и затем поток рекомбинированного синтез-газа может подаваться в реактор гидроформилирования.

Способ может включать отделение потока синтез-газа, подаваемого в систему разделения, от сырьевого потока синтез-газа, подаваемого в реактор гидроформилирования. В некоторых аспектах рекомбинированный поток синтез-газа может подаваться в реактор гидроформилирования путем смешивания рекомбинированного потока синтез-газа с сырьевым потоком синтез-газа.

Предпочтительно водород должен быть полностью или по существу удален из отпаренного потока продукта. В некоторых аспектах отпаренный поток продукта содержит водород в количестве менее 0,5 мол.%; менее 0,1 мол.%; менее 0,05 мол.% или от 0 до 0,02 мол.%. Способ может дополнительно включать подачу отпаренного потока продукта в испаритель и извлечение из испарителя потока пара, содержащего: (1) альдегид и (2) рециркуляционный поток жидкого катализатора, содержащий катализатор гидроформилирования для рециркуляции в реактор гидроформилирования. В некоторых аспектах концентрация водорода в испарителе составляет не более 5 мол.%; 3 мол.% или 1 мол.%. Способ может также включать подачу газа, содержащего монооксид углерода, в испаритель.

Отпаренный поток продукта может поступать в установку отделения катализатора, предназначенную для отделения катализатора, такого как лиганд-родиевый катализатор, от продукта из реакционной зоны гидроформилирования, причем в испарителе может использоваться циркулирующий отпаривающий газ, который отделяет продукт-альдегид от лиганд-родиевого катализатора, при этом циркулирующий отпаривающий газ могут отводить, например, для предотвращения накопления водорода и инертных компонентов, при этом подпиточный обогащенный монооксидом углерода газ добавляют в циркулирующий отпаривающий газ, как правило, из установки разделения синтез-газа. Продувочный отпаривающий газ, все еще богатый монооксидом углерода, может быть объединен с водородсодержащим потоком, как правило, также из установки разделения синтез-газа, с образованием заново сформированного потока синтез-газа, который подают в реакционную зону.

Подпиточный поток отпаривающего газа может содержать монооксид углерода и предпочтительно богат монооксидом углерода. Предпочтительно подпиточный поток отпаривающего газа содержит 50-100 мол.% монооксида углерода, более предпочтительно подпиточный поток отпаривающего газа содержит 70-100 мол.% монооксида углерода, еще более предпочтительно подпиточный поток отпаривающего газа содержит 80-100 мол.% монооксида углерода, наиболее предпочтительно подпиточный поток отпаривающего газа содержит 97-100 мол.% монооксида углерода. Более высокие концентрации монооксида углерода являются благоприятными, поскольку они обеспечивают более высокую концентрацию монооксида углерода в отпаривающем газе. Предпочтительно водородсодержащий поток содержит 50-100 мол.% водорода, более предпочтительно водородсодержащий поток содержит 70-100 мол.% водорода, еще более предпочтительно водородсодержащий поток содержит 80-100 мол.% водорода, наиболее предпочтительно водородсодержащий поток содержит 95-100 мол.% водорода. В некоторых вариантах осуществления парциальное давление монооксида углерода в паровой смеси, выходящей из испарителя, может составлять по меньшей мере 15 фунтов/кв. дюйм (103 кПа) и предпочтительно по меньшей мере 20 фунтов/кв. дюйм (138 кПа). Например, парциальное давление монооксида углерода в паровой смеси, выходящей из испарителя, может составлять от по меньшей мере 15 фунтов/кв. дюйм (103 кПа) до не более 200 фунтов/кв. дюйм (1379 кПа). Парциальное давление водорода в паровой смеси, выходящей из испарителя, может составлять, например, не более 10 фунтов на кв. дюйм (69 кПа); не более 5 фунтов на кв. дюйм (34 кПа) или не более 1 фунта на кв. дюйм (6,9 кПа).

Способ может включать разделение потока синтез-газа, в котором поток синтез-газа отделяют от основного подаваемого синтез-газа и он содержит монооксид углерода и водород, на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа, подаваемый в секцию отпаривания и/или испаритель. Как описано выше, такая секция разделения синтез-газа может быть расположена выше по потоку от отпарной колонны водорода. Подаваемый синтез-газ можно подавать в реакционную зону после рекомбинации с монооксидом углерода и водородом из отпаривающего газа в испарителе и отпаривающем газе в отпарной колонне водорода вместе с обогащенным водородом потоком из секции разделения син-

тез-газа для создания заново сформированного потока синтез-газа. В некоторых вариантах осуществления, например, подаваемый синтез-газ может поступать в предельном для способа количестве, и часть этого подаваемого синтез-газа может быть разделена на подпиточный поток отпаривающего газа и водородсодержащий поток, причем часть этого подаваемого синтез-газа может быть подана в реакционную зону. В таких случаях часть потока синтез-газа по существу направляется в обход установки отделения катализатора. Такая конструкция может иметь преимущества при уравнивании требований к подаче синтез-газа в реакционную зону и подаче монооксида углерода в отпаривающий газ. В таких вариантах осуществления молярное соотношение части подаваемого синтез-газа, разделенной на подпиточный поток отпаривающего газа и водородсодержащий поток, и части подаваемого синтез-газа, направляемого в реакционную зону в виде свежего потока синтез-газа, может предпочтительно составлять от 0,01 до 1. Более предпочтительно молярное соотношение составляет от 0,05 до 0,5, а наиболее предпочтительно молярное соотношение составляет от 0,1 до 0,3. Молярное соотношение можно выбирать на основании эффективности разделения, например эффективности мембранного разделения, если для разделения используют мембрану. Например, если подпиточный поток отпаривающего газа имеет относительно высокий уровень водорода, можно использовать более высокую скорость подпиточного потока отпаривающего газа.

Молярное соотношение монооксида углерода, подаваемого в реакционную зону, и олефина, подаваемого в реакционную зону, предпочтительно составляет приблизительно 1. Разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа предпочтительно осуществляют с использованием установки мембранного разделения. Такие установки мембранного разделения предлагают к продаже такие компании, как MTR и Air Products. Установка мембранного разделения может быть выполнена с возможностью достижения экономичным способом очень высоких концентраций, например по меньшей мере 95 мол.% или предпочтительно по меньшей мере 99 мол.%, монооксида углерода в подпиточном потоке отпаривающего газа. Однако для такой высокой чистоты может потребоваться высокая скорость потока синтез-газа в установку мембранного разделения, и поэтому важно, чтобы монооксид углерода не терялся. Этого достигают в настоящем изобретении за счет рекомбинации продувочного потока отпаривающего газа с обогащенным водородом потоком с получением заново сформированного потока синтез-газа, который подают в реакционную зону. В альтернативном или дополнительном варианте осуществления разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и поток отпаривающего газа можно проводить с использованием метода COSORB или его вариантов, таких как, например, описанный в публикации "The absorption of carbon monoxide in COSORB solutions: absorption rate and capacity" J.A. Hogendoorn, W.P.M. van Swaaij, G.F. Versteeg, *The Chem. Eng. Journ.* 59 (1995) 243-252 или в публикации US 4950462, или в публикации US 5382417. В альтернативном или дополнительном варианте осуществления разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и поток отпаривающего газа можно проводить с использованием низкотемпературной абсорбции жидким азотом.

Молярное соотношение водорода и монооксида углерода в потоке синтез-газа предпочтительно составляет от 0,5 до 2,0. Наиболее желательное соотношение водорода к монооксиду углерода может зависеть от желаемых парциальных давлений водорода и монооксида углерода в реакционной зоне. Предпочтительно молярное соотношение водорода и монооксида углерода в заново сформированном потоке синтез-газа аналогично, например, в пределах 10% молярному соотношению водорода и монооксида углерода в потоке синтез-газа. Молярное соотношение водорода и монооксида углерода в заново сформированном потоке синтез-газа может предпочтительно составлять от 0,5 до 2,0. Парциальные давления водорода и монооксида углерода в реакционной зоне могут влиять на реакцию гидроформилирования, на ее скорость и селективность. Преимуществом является то, что может быть проще контролировать парциальные давления монооксида углерода и водорода в реакционной зоне, если молярное соотношение водорода и монооксида углерода в заново сформированном потоке синтез-газа аналогично молярному соотношению водорода и монооксида углерода в потоке синтез-газа.

Испаритель предпочтительно представляет собой испаритель со стекающей пленкой, но может представлять собой испаритель других типов, включая, например, резервуар, содержащий структурированную или неструктурированную насадку. Отпаривающий газ можно подавать в испаритель в том же или противоположном направлении потока относительно продукта реактора.

Поскольку рециркуляционный поток отпаривающего газа будет находиться под более низким давлением, чем отпаривающий газ из-за падения давления в способе, предпочтительно предусмотрен компрессор для сжатия рециркуляционного потока отпаривающего газа перед его объединением с подпиточным отпаривающим газом. Компрессор также предпочтительно предусмотрен для сжатия заново сформированного потока синтез-газа перед его подачей в реакционную зону. Предпочтительно продувочный поток отпаривающего газа отводят из рециркуляционного потока отпаривающего газа после сжатия рециркуляционного отпаривающего газа. Таким образом, продувочный поток отпаривающего газа может находиться под давлением, подходящим для объединения с водородсодержащим потоком с образованием заново сформированного потока синтез-газа, который затем может быть сжат перед подачей в реакционную зону, и это позволяет избежать применения отдельных компрессоров для рециркуля-

ционного потока отпаривающего газа и продувочного потока отпаривающего газа.

Как правило, реакционная зона работает при давлении приблизительно 20 бар (2 МПа), например от 15 до 40 бар (от 1,5 до 4,0 МПа), а испаритель работает при давлении приблизительно 8 бар (800 кПа), например от 1 до 20 бар (от 100 до 2000 кПа). Однако известны варианты эксплуатации реакционной зоны также при давлениях от 50 до 235 бар (от 5 до 23,5 МПа).

Предпочтительно олефин представляет собой  $C_2$ - $C_{16}$  олефин, более предпочтительно  $C_4$ - $C_{12}$  олефин и наиболее предпочтительно  $C_8$  олефин. Олефин предпочтительно представляет собой моноолефин. Олефин предпочтительно представляет собой ациклический олефин, например линейный олефин или разветвленный олефин. Например, олефин может представлять собой пропилен или нормальный бутен. Однако олефин предпочтительно представляет собой  $C_8$  олефин, например октен, димеризованный бутен или олигомеризованный этилен. Предпочтительно альдегид содержит на один углерод больше, чем олефин. Таким образом, альдегид предпочтительно представляет собой  $C_3$ - $C_{17}$  альдегид, более предпочтительно  $C_5$ - $C_{13}$  альдегид и наиболее предпочтительно  $C_9$  альдегид. Специалисту в данной области будет понятно, что получаемый альдегид зависит от используемого олефина.

Изобретение можно использовать с любой подходящей лигандной системой, которая позволяет использовать преимущества отпаривающего газа, обогащенного монооксидом углерода. Лиганд предпочтительно представляет собой фосфин, например трифенилфосфин; монофосфит, такой как триметилпропанфосфит или трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит; бисфосфит или смесь любых из них. В одном из вариантов осуществления металл-лигандный катализатор содержит органофосфит или лиганд органофосфина. В одном из вариантов осуществления органофосфит или лиганд органофосфина содержит Normax или трифенилфосфин.

В дополнение к продукту-альдегиду и лиганд-родиевому катализатору продукт реактора, как правило, содержит дополнительные компоненты. Такие дополнительные компоненты могут включать олефины и парафины, продукты разложения лиганда, стабилизаторы лиганда, альдегидные олигомеры (иногда называемые "тяжелыми"), воду и растворенные газы. В дополнение к продукту-альдегиду и отпариваемому газу паровая смесь, выходящая из испарителя, обычно содержит дополнительные компоненты. Такие дополнительные компоненты могут включать олефины, парафины и другие легкие компоненты. Олефины и парафины, как правило, конденсируются в конденсаторе, в то время как легкие компоненты будут оставаться в рециркуляционном потоке отпаривающего газа, при этом их уровни контролируют продувкой продувочным потоком отпаривающего газа.

Поток продукта-альдегида предпочтительно представляет собой поток жидкого продукта-альдегида.

Следует понимать, что термин "реакционная зона" описывает один или более реакторов гидроформилирования. Как правило, реакционная зона будет содержать один, два, три или четыре реактора. Реакторы могут быть, например, соединены последовательно. Потоки сырья, такие как поток свежего синтез-газа и заново сформированный поток синтез-газа, можно подавать в один или более реакторов, а продукт реактора, который подают в испаритель, можно собирать из одного или более реакторов.

Если указано, что компонент, такой как продукт-альдегид, испаряется, например, в отпаривающий газ, следует понимать, что таким образом испаряется существенная часть компонента. Небольшая часть компонента может оставаться в жидкой фазе, например, в равновесии с испаренным компонентом паровой фазы. Таким образом может быть испарено по меньшей мере 50 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 60 мол.% и более предпочтительно по меньшей мере 70 мол.% компонента. Таким образом можно по существу испарять весь компонент. Аналогично, если указано, что компонент, такой как продукт-альдегид, отделяется, например, из паровой смеси, следует понимать, что таким образом отделяется существенная часть компонента. Может оставаться небольшая часть компонента. Таким образом может отделяться по меньшей мере 75 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мол.% и более предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% компонента. Таким образом можно по существу отделять весь компонент.

### Описание графических материалов

Варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны далее с помощью не имеющих ограничительного характера примеров со ссылкой на прилагаемые фигуры.

На фиг. 1 представлена блок-схема последовательности операций, являющейся вариантом осуществления изобретения; и

на фиг. 2 представлена схема технологического способа для части способа, представленного на фиг. 1, являющегося вариантом осуществления изобретения.

### Подробное описание

На фиг. 1 олефиновое сырье 1 подают в реакционную зону 100 гидроформилирования. Реакционная зона 100 содержит по меньшей мере один реактор и, возможно, два или три реактора, из которых продукт 11 реактора подают в установку 101 отделения катализатора. Раствор 12 жидкого лиганд-родиевого катализатора, в котором растворитель, как правило, содержит тяжелые соединения, такие как димеры или тримеры, возвращают из установки 101 отделения катализатора в реакционную зону 100. Поток 13 продукта-альдегида извлекают из установки 101 отделения катализатора и подают в установку 102 очи-

стки альдегида, из которой извлекают очищенный альдегид 15. Олефины и парафины 14 также извлекают из установки 102 очистки альдегида.

Подаваемый синтез-газ 2 разделяют на свежий поток 4 синтез-газа, который подают непосредственно в реакционную зону 100 в составе смешанного сырьевого потока 10 синтез-газа, и поток 3 синтез-газа, который подают в установку 200 мембранного разделения. В установке 200 мембранного разделения поток 3 синтез-газа разделяют на подпиточный поток 5 отпаривающего газа, который подают в установку 101 отделения катализатора, и водородсодержащий поток 6, который объединяют с продувочным потоком 7 отпаривающего газа с образованием потока 8 заново сформированного потока синтез-газа, который сжимают в компрессоре 201 и подают 9 в реакционную зону 100 как часть смешанного сырьевого потока 10 синтез-газа. По технологическим причинам можно использовать продувку, например, из одного или более потоков 6, 7, 8 или 9, но предпочтительно этого избегать, чтобы предотвратить потерю заново сформированного синтез-газа.

Более детально установка 101 отделения катализатора показана на фиг. 2. На фиг. 2 подаваемый синтез-газ 2 разделяют на свежий поток 4 синтез-газа, который подают непосредственно в реакционную зону 100 в составе смешанного сырьевого потока 10 синтез-газа, и поток 3 синтез-газа, который подают в установку 200 мембранного разделения. В установке 200 мембранного разделения поток 3 синтез-газа разделяют на поток 5 отпаривающего газа, который подают в отпарную колонну 202, и водородсодержащий поток 6, который объединяют и сжимают 201 с продувочным потоком 7 отпаривающего газа с образованием потока 9 заново сформированного потока синтез-газа, который подают в реакционную зону 100 как часть смешанного сырьевого потока 10 синтез-газа. Поток 11 продукта подают в отпарную колонну 202, которая работает с получением отпаренного потока 12 продукта, имеющего более низкую концентрацию водорода, чем поток 11 продукта, и который подают в блок отделения катализатора.

Пример 1.

Следующие примеры были получены с использованием коммерческого симуляционного пакета SimSci ProII v10.1. Применение симуляций для оценки новых способов хорошо известно в области химической технологии.

Продукт реактора при 90°C, содержащий 0,8 мол.% растворенного водорода, подают в отпарную колонну, работающую при 13,5 бар в верхней части колонны.

3,6 мол.% подаваемого синтез-газа установки при 25 бар изб. подают в установку мембранного разделения, в котором генерируется обогащенный СО поток. Обогащенный СО поток содержит 96,4 мол.% СО и 0,8 мол.% водорода. Обогащенный СО поток с расходом 1,36 Нм<sup>3</sup>/т альдегидного продукта реактора подают в нижнюю часть отпарной колонны, которая содержит семь теоретических ступеней. Его приводят в контакт с продуктом реактора внутри колонны, и в нижней части отпарной колонны получают отпаренный поток продукта, содержащий 0,08 мол.% водорода, преимущественно в оксигенатах С<sub>8</sub> и С<sub>9</sub>.

Затем отпаренный поток продукта, выходящий из отпарной колонны, подают в блок отделения катализатора, работающий при 12 бар изб., причем оксигенаты продукта приводят в контакт с 3,240 Нм<sup>3</sup>/т альдегидного продукта реактора циклического газа при 140°C для испарения большей части продукта реактора, оставляя раствор катализатора для рециркуляции обратно в реакторы. Концентрация водорода в циклическом газе составляет 1,56 мол.%.

Продувочный поток отпаривающего газа, выходящий из верхней части отпарной колонны, охлаждают до 45°C для удаления конденсируемых углеводородов и возврата их в отпарную колонну. Затем охлажденный продувочный отпаривающий газ объединяют с насыщенным водородом газом из установки мембранного разделения, повторно сжимают до 25 бар изб. и возвращают в реакторы.

Для целей сравнения и для иллюстрации преимуществ настоящего изобретения можно также смоделировать расположение из предшествующего уровня техники с использованием того же коммерчески доступного пакета моделирования SimSci ProII v10.1.

Поток реактора такой же композиции, как описано выше, также при 90°C, также содержащий 0,8 мол.% растворенного водорода, подают непосредственно в установку отделения катализатора, работающую при 12 бар изб., где оксигенаты продукта приводят в контакт с 3,240 Нм<sup>3</sup>/т альдегидного продукта реактора с циклическим газом при 140°C для испарения большей части продукта реактора, оставляя раствор катализатора для рециркуляции обратно в реакторы.

Подпиточный поток, обогащенный СО, генерируется путем отправки всего исходного газа установки в установку мембранного разделения. Подпиточный поток, обогащенный СО, в количестве 37,14 Нм<sup>3</sup>/т продукта из альдегидного продукта реактора получают и добавляют к циклическому газу. Продувку из 38,79 Нм<sup>3</sup>/т альдегидного продукта реактора удаляют из циклического газа для продувки водорода и инертных компонентов. Циклический газ содержит 1,94 мол.% водорода.

Пример демонстрирует, что способ согласно настоящему изобретению обеспечивает низкую концентрацию водорода в циклическом газе с использованием гораздо более низкого расхода обогащенного СО газа, чем требуется в конфигурации, описанной в предшествующем уровне техники, тем самым уменьшая потребление энергии и размер оборудования.

Пример 2.

### Общая процедура

Все испытания проводили в многосуточном нагревательном блоке, оснащенном шестью автоклавами 100 мл, при этом несколько испытаний проводили в двух повторностях для повышения точности. Температуру контролировали с помощью внутренней термопары и тщательно проверяли в сравнении с автоклавом с внутренней термопарой для измерения температуры процесса в качестве перекрестной проверки. Фосфорный лиганд (в молярном избытке) и исходный раствор родия (приготовленный путем растворения  $Rh(acac)(CO)_2$  в толуоле; 50 мл внесенного раствора переносили в автоклав объемом 100 мл перед герметизацией и продувкой синтез-газом (молярное соотношение  $CO:H_2 = 1:1$ ;  $3 \times 100$  фунтов на кв. дюйм (изб.)). Затем во все автоклавы под давлением подавали синтез-газ и оставляли для образования активного катализатора *in situ*, затем оставляли охлаждаться до температуры окружающей среды. После охлаждения отбирали образец (1,5 мл) из автоклава для анализа родия методом анализа ICP-OES. Затем автоклав продували подходящим испытательным газом (синтез-газ, CO,  $H_2$  или  $N_2$ ), а затем нагнетали давление до испытательного давления с помощью испытательного газа (как указано в таблице ниже). Затем реакции проводили в течение выделенного периода времени, после чего удаляли автоклавы из нагревательного блока и оставляли остывать до комнатной температуры. По завершении испытания дополнительный образец удаляли из автоклава для анализа концентрации родия посредством ICP-OES для определения потери растворимого родия в ходе эксперимента. Затем рассчитывали процент потери родия =  $((1-[Rh]_{\text{конечный}})/[Rh]_{\text{исходный}}) \times 100$ .

Потери родия с течением времени вносили в таблице ниже, демонстрируя зависимость от различных композиций газа при различном давлении. Записи 1 и 2 показывают высокие потери родия в атмосфере синтез-газа при  $120^\circ C$  с небольшим улучшением при более высоком давлении (~90%). В азоте при идентичных условиях (запись 3) наблюдается значительное улучшение потери родия, потеря родия составила всего 5%. В атмосфере, содержащей только CO (запись 4), потери родия не наблюдались. Это ясно показывает преимущество работы в отсутствие водорода, а также увеличение стабилизирующего эффекта CO по сравнению с азотом.

При работе при более высоких температурах ( $130^\circ C$ , записи 5-8), были исследованы более высокие давления в попытке повысить стабильность родиевого катализатора. При использовании композиции синтез-газа 1:1 (запись 5) потери составляли 93%. Работа при более высоких давлениях с высоким соотношением  $H_2:CO$  (запись 6) снизила потери до 69%. Полная потеря родия наблюдалась в атмосфере, содержащей только водород (запись 7). Однако даже при таких принудительных условиях потери родия в атмосфере чистого CO составили всего 12% (запись 8). Хотя потери были снижены при использовании атмосферы с высоким соотношением  $H_2:CO$  (запись 6), предполагается, что высокое парциальное давление CO оказывает стабилизирующее воздействие на раствор катализатора. Тем не менее, результаты обоих экспериментов показывают явное преимущество потери родия из раствора катализатора при использовании атмосферы, содержащей только CO.

Таблица

Запись	Время Rx (часы)	Температура ( $^\circ C$ )	Парц. дав. CO (фунтов/кв. дюйм (изб.))	Парц. дав. $H_2$ (фунтов/кв. дюйм (изб.))	Парц. дав. $N_2$ (фунтов/кв. дюйм (изб.))	% потери Rh
1	64	120	2	2		92,78
2	64	120	4	4		89,53
3	64	120			8	5,38
4	64	120	8			0,00
5	120	130	50	50		91,76
6	120	130	112	224		68,86
7	120	130		100		99,16
8	120	130	100			12,22

Специалистам в данной области будет понятно, что приведенные выше варианты осуществления описаны только в качестве примера, а не в каком-либо ограничивающем смысле, и что возможны различные изменения и модификации без отступления от объема изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения альдегида, включающий гидроформилирование олефина с образованием альдегида с использованием катализатора гидроформилирования; извлечение потока продукта, содержащего альдегид, водород и катализатор гидроформилирования, пропускание потока продукта в отпарную колонну; приведение в контакт потока продукта с отпаривающим газом, содержащим монооксид углерода, в отпарной колонне с получением отпаренного потока продукта, имеющего более низкую концентрацию водорода, чем у потока продукта; и извлечение отпаренного потока продукта;

причем способ включает подачу потока синтез-газа в систему разделения; разделение потока синтез-газа на обогащенный водородом поток и обогащенный монооксидом углерода поток в системе разделения; и использование обогащенного монооксидом углерода потока в качестве отпаривающего газа.

2. Способ по п.1, в котором система разделения содержит мембрану или установку криогенной дистилляции.

3. Способ по п.1 или 2, в котором способ включает извлечение использованного потока отпаривающего газа, содержащего отпаривающий газ и водород, из отпарной колонны; объединение использованного потока отпаривающего газа с обогащенным водородом потоком с образованием рекомбинированного потока синтез-газа и подачу рекомбинированного потока синтез-газа в секцию гидроформилирования.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором способ включает отделение потока синтез-газа, подаваемого в систему разделения, от сырьевого потока синтез-газа, подаваемого в секцию гидроформилирования.

5. Способ по п.4, зависимый от п.3, в котором рекомбинированный поток синтез-газа подают в секцию гидроформилирования путем смешивания рекомбинированного потока синтез-газа с сырьевым потоком синтез-газа.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор гидроформилирования содержит гомогенный металл-лигандный катализатор.

7. Способ по п.6, в котором гомогенный металл-лигандный катализатор содержит родий.

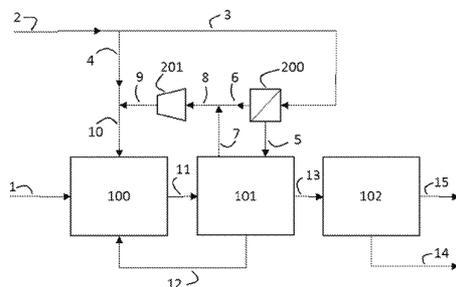
8. Способ по п.6 или 7, в котором металл-лигандный катализатор содержит органофосфит или лиганд органофосфина.

9. Способ по п.8, в котором органофосфит или лиганд органофосфина содержит  $\text{N}(\text{O}i\text{Pr})_3$  или трифенилфосфин.

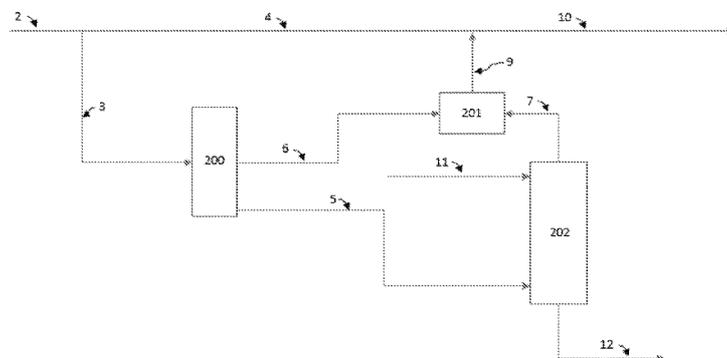
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором способ включает подачу отпаренного потока продукта в испаритель и извлечение из испарителя потока пара, содержащего: (1) альдегид и (2) рециркуляционный поток жидкого катализатора, содержащий катализатор гидроформилирования для рециркуляции в секцию гидроформилирования.

11. Способ по п.10, в котором молярный состав водорода в отпаренном потоке продукта составляет не более 5 мол. %.

12. Способ по п.10 или 11, в котором способ включает подачу газа, содержащего монооксид углерода, в испаритель.



Фиг. 1



Фиг. 2

