

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391879 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.01.12(51) Int. Cl. C07C 45/50 (2006.01)
C07C 45/78 (2006.01)
C07C 45/82 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.02.23

(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ЛИГАНДА КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ПАРОВОГО ПОТОКА, СОДЕРЖАЩЕГО АЛЬДЕГИД

(31) 2102673.7

(72) Изобретатель:

(32) 2021.02.25

Смидт Мартин (GB)

(33) GB

(74) Представитель:

(86) PCT/GB2022/050498

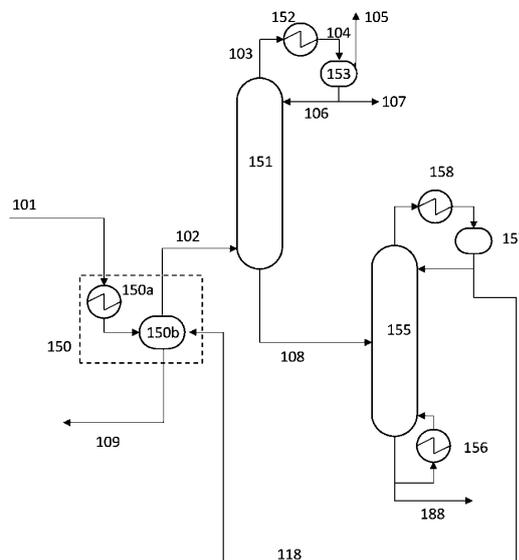
Нагорных И.М. (RU), Дунай Д.М.
(BY), Куликова Т.А. (RU)

(87) WO 2022/180394 2022.09.01

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МАТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)

(57) Описан способ выделения тяжелых побочных продуктов и каталитического лиганда из парового потока, включающего альдегид, тяжелые побочные продукты и лиганд катализатора. Способ включает подачу парового потока в ректификационную колонну, в которой паровой поток контактирует с жидким альдегидом, который удаляет по меньшей мере часть каталитического лиганда и по меньшей мере часть тяжелых побочных продуктов из парового потока; извлечение жидкостного кубового потока, включающего удаленный лиганд катализатора, удаленные тяжелые побочные продукты и некоторое количество альдегида, из ректификационной колонны; извлечение очищенного парового потока из ректификационной колонны; конденсацию первой части очищенного парового потока для создания жидкого альдегида для орошения, поступающего обратно в ректификационную колонну; и выделение второй части потока очищенного пара в виде продуктового потока альдегида. Кубовый жидкостный поток подают в систему сепарации для отделения по крайней мере части альдегида из кубового жидкостного потока, для создания потока восстановленного альдегида, включающего выделенный альдегид, и потока отходов, включающего удаленный каталитический лиганд и удаленные тяжелые побочные продукты.



A1

202391879

202391879

A1

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ЛИГАНДА КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ПАРОВОГО ПОТОКА, СОДЕРЖАЩЕГО АЛЬДЕГИД

Область применения изобретения

Настоящее изобретение относится к способу выделения тяжелых побочных продуктов и лиганда катализатора из парового потока, содержащего альдегид. В частности, но не исключительно, настоящее изобретение относится к способу выделения тяжелых побочных продуктов и лиганда катализатора из парового потока, содержащего альдегид, который образуется при пропускании потока жидкости из процесса гидроформилирования. Выходной жидкостный поток, содержащий альдегид, катализатор, лиганд катализатора и тяжелые побочные продукты, направляют в испаритель и из испарителя извлекают поток пара.

Предпосылки создания изобретения

Получение альдегида путем гидроформилирования олефинов является хорошо известным процессом. Альдегид может быть подвергнут различным последующим реакциям, включая гидрирование альдегида с получением алифатических спиртов, аминирование альдегида с получением алифатических аминов, окисление альдегида с образованием алифатических кислот и реакции альдольной конденсации с образованием акролеинов, которые используются, например, в производстве пластификаторов. Гидроформилирование олефинов в альдегид с последующим гидрированием альдегида с получением алифатических спиртов является широко известным применением альдегида. Примером такого процесса является способ ОхоSM, предложенный Johnson Matthey and Dow. Гидроформилирование проводят в жидкой фазе с гомогенным родиевым катализатором, модифицированным с помощью фосфорорганического лиганда. Примеры таких лигандов и процессов описаны в US 4148830, US 4717775 и US 4769498. Предпочтительными фосфорорганическими лигандами являются органофосфины и органофосфиты, особенно органомонофосфины, органобисфосфины, органотетрафосфины, органомонофосфиты и органобисфосфиты. Настоящее изобретение может быть особенно полезным, когда давление паров лиганда составляет по меньшей мере

0,01 мбар при 160 °С. Настоящее изобретение может быть особенно полезным, когда лиганд включает трифенилфосфин (ТФФ) или оксид трифенилфосфина (ТФФО), и особенно когда лиганд включает ТФФ.

В типичном процессе один или несколько реакторов гидроформилирования производят поток продукта, включающий альдегид и гомогенный катализатор. Альдегид отделяют от катализатора испарением, при этом испаренный альдегид остается в паровой фазе, а раствор катализатора остается в виде жидкости для повторного использования в одном или нескольких реакторах гидроформилирования. Испарение обычно проводят так, чтобы предотвратить чрезмерный перенос каталитического лиганда в испаряемый альдегид. Однако может оказаться затруднительным предотвратить перенос лиганда в испаренном альдегиде в количествах, которые могут составлять проблему при последующем гидрировании. Например, перенесенный лиганд может стать ядом для катализатора, используемого в последующем гидрировании. Это может быть особенной проблемой при гидрировании в жидкой фазе; при гидрировании в паровой фазе испарение сырья для гидрирования потенциально может быть использовано для удаления переносимого лиганда. Даже низкие уровни переносимого лиганда могут быть ядовиты для катализатора. Может случиться так, что лиганд, имеющий давление паров 0,01 мбар или выше при 160 °С, приведет к неприемлемому переносу.

Для уменьшения переноса лиганда были предложены различные решения. Они включают распыление диспергированной жидкости, такой как полученный альдегид, в поток испаренного альдегида для конденсации испаренного лиганда, который затем можно разделить в газожидкостном сепараторе, как описано, например, в US 5110990. Проблема таких схем состоит в том, что тяжелые побочные продукты в парах альдегидного продукта также конденсируются диспергированной жидкостью. Таким образом, рециркуляция лиганда приводит к накоплению тяжелых побочных продуктов. Было высказано предположение, что тщательный контроль за диспергированной жидкостью может способствовать конденсации лиганда, избегая при этом конденсации тяжелых побочных продуктов, однако на практике этого трудно достичь и возникают проблемы. Любые изменения приведут либо к проблемному переносу лиганда из-за недостаточной его конденсации, либо к

накоплению тяжелых побочных продуктов из-за чрезмерной конденсации этих побочных продуктов. Накопление тяжелых побочных продуктов может быть проблемой, потому что испаритель должен работать при более высокой температуре, что может привести к еще большему переносу лиганда и т.д. Применение очистки с повторным циклом катализатора для удаления накопленных тяжелых побочных продуктов может привести к потерям родия.

Дополнительный предлагаемый раствор описан в US2018305285. В этой системе поток испаренного альдегидного продукта контактирует с частичным конденсатором для конденсации фосфорного лиганда и побочных продуктов в потоке испаренного альдегидного продукта, при этом конденсируется до 10 масс.% потока испаренного альдегидного продукта. Конденсированный фосфорный лиганд и побочные продукты отделяют от конденсированного альдегида в очистительной колонне, при этом альдегид повторно испаряют в очистительной колонне и возвращают в поток испаренного альдегидного продукта. В некоторых вариантах осуществления конденсированный фосфорный лиганд и побочные продукты не возвращаются в процесс, что позволяет избежать накопления тяжелых побочных продуктов. В некоторых вариантах осуществления фосфорный лиганд может быть отделен и рециркулирован из побочных продуктов в отдельной системе перегонки. Хотя в такой системе можно избежать накопления тяжелых побочных продуктов, частичный конденсатор обеспечивает только одну теоретическую ступень и, таким образом, существует предел эффективности удаления лиганда из потока испаряющегося альдегидного продукта.

Дополнительный предлагаемый раствор описан в US4792636. В настоящем изобретении предложен способ извлечения необязательно замещенного альдегида от C₇ до C₁₇ из продукта гидроформилирования жидкой среды, полученного катализируемым родием гидроформилированием необязательно замещенного олефина от C₆ до C₁₆, который содержит (i) комплексный родиевый катализатор гидроформилирования, содержащий родий в комплексном соединении с монооксидом углерода и с лигандом, (ii) избыток лиганда, (iii) по меньшей мере

один необязательно замещенный альдегид от C₇ до C₁₇ и (iv) продукты конденсации альдегида, причем способ включает:

- (a) дегазацию указанной жидкой среды для гидроформилирования;
 - (b) пропускание дегазированной жидкой среды для гидроформилирования через зону испарения, поддерживаемую при температуре и давлении, способствующих испарению указанного по меньшей мере одного альдегида от C₇ до C₁₇;
 - (c) рекуперацию из зоны испарения потока жидкости, содержащей катализатор;
 - (d) охлаждение содержащего катализатор потока из зоны испарения;
 - (e) рекуперацию из зоны испарения потока пара, содержащего (i) по меньшей мере один необязательно замещенный альдегид от C₇ до C₁₇, (ii) лиганд и (iii) небольшое количество указанных продуктов конденсации альдегида;
 - (f) пропускание указанного парообразного потока в зону фракционирования;
 - (g) рекуперацию из указанной зоны фракционирования (i) парообразного потока продукта, содержащего указанный по меньшей мере один альдегид от C₇ до C₁₇, и (ii) жидкостного кубового потока, содержащего указанный лиганд и продукты конденсации альдегида;
- и
- (h) рециркуляцию указанного охлажденного содержащего катализатор потока со стадии (d) и по меньшей мере части материала указанного жидкостного кубового потока со стадии (g) в указанную зону гидроформилирования.

По меньшей мере, часть жидкостного кубового потока может быть повторно загружена в зону гидроформилирования. В альтернативном варианте осуществления

кубовый поток, извлеченный из зоны фракционирования, может быть передан в зону извлечения лиганда, в которой лиганд отделен от продуктов конденсации альдегида, например, путем фракционной перегонки, а полученный отделенный лиганд может быть возвращен в зону гидроформилирования. Также можно рециркулировать часть продуктового кубового потока из зоны фракционирования в зону гидроформилирования и обрабатывать остальную часть в зоне извлечения лиганда, из которой рециркулируют лиганд.

В такой схеме любой полученный альдегид в жидкостном кубовом потоке может быть потрачен впустую. Попытки снизить уровень образующегося альдегида в жидкостном кубовом потоке могут быть предприняты путем работы кубовой части зоны фракционирования при более высокой температуре, но такой подход может привести к чрезмерному образованию тяжелых побочных продуктов и даже крекингу в ребойлере зоны фракционирования. Образование тяжелого побочного продукта провоцирует нецелевой расход альдегида, который в противном случае можно было бы выделить в виде желаемого продукта. Любые продукты крекинга могут загрязнять альдегидный продукт, выходящий из зоны фракционирования. Эта схема также может быть непрактичной для альдегидов с более короткой цепью, где тяжелые побочные продукты могут стать близкокипящими с каталитическим лигандом.

В процессах, включающих дистилляционные колонны для разделения изомеров альдегидов, таких как колонна для отделения изомеров бутанала для отделения н-бутанала от изобутанала, весь перенесенный ТФФ может быть удален в колонне для изомеров. Например, группировки, описанные в WO 2017182780, будут удалять перенесенный ТФФ в первой колонне для изомера бутана, и, таким образом, ТФФ не будет присутствовать в сырье, направляемом на альдолизацию и последующее гидрирование, где он может отравить катализатор. Однако такая схема вряд ли будет экономичной, если в разделении изомеров нет производственной необходимости.

Таким образом, остается потребность в более эффективной и действенной системе для предотвращения переноса лиганда в паровой поток альдегидного продукта.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на преодоление одного или более из вышеуказанных недостатков предшествующего уровня техники. В частности, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на создание усовершенствованных способов выделения альдегида из продуктового потока гидроформилирования, включающего альдегид, тяжелые побочные продукты и каталитический лиганд.

Изложение сущности изобретения

В соответствии с первым аспектом изобретения предлагается способ выделения лиганда катализатора из парового потока, содержащего альдегид, тяжелые побочные продукты и лиганд катализатора. Способ включает: подачу парового потока в ректификационную колонну, в которой паровой поток контактирует с жидким альдегидом, который удаляет из парового потока по меньшей мере часть лиганда катализатора и по меньшей мере часть тяжелых побочных продуктов; извлечение жидкостного кубового потока, включающего удаленный лиганд катализатора, удаленные тяжелые побочные продукты и некоторое количество альдегида, из ректификационной колонны; извлечение очищенного парового потока из ректификационной колонны; конденсацию первой части очищенного парового потока для создания жидкого альдегида для орошения, поступающего обратно в ректификационную колонну; и использования второй части очищенного парового потока в качестве продуктового потока альдегида, при этом жидкостный кубовый поток направляется в систему сепарации для отделения, по меньшей мере, части альдегида от кубового жидкостного потока для создания потока извлеченного альдегида, включающего выделенный альдегид, и потока отходов, включающего удаленный каталитический лиганд и удаленные тяжелые побочные продукты.

При пропускании жидкостного кубового потока в систему сепарации для отделения, по меньшей мере, части альдегида от кубового жидкостного потока создается более гибкая система. Например, система обладает гибкостью для работы ректификационной колонны в условиях, которые снижают возможность образования тяжелых побочных продуктов и, возможно, также крекинга, в то время как система сепарации может работать в условиях, обеспечивающих максимальное извлечение альдегида в потоке

извлеченного альдегида. Это может быть выгодно, поскольку ректификационная колонна работает со значительно большими скоростями потока и, следовательно, запасами альдегидов, чем система сепарации, поэтому образование тяжелых побочных продуктов и потенциальное крекирование в ректификационной колонне могут создать более серьезные проблемы. В ребойлере могут образовываться тяжелые побочные продукты, например, в результате реакций с участием альдегида. Следовательно, образование такого тяжелого побочного продукта означает потерю требуемого альдегидного продукта. Кроме того, если происходит крекинг, продукты крекинга могут подниматься по ректификационной колонне и загрязнять продуктовый поток альдегида. Гибкость также может обеспечивать более экономичную работу, поскольку ректификационная колонна большего размера может работать в более экономичных условиях без потерь альдегидного продукта, которые происходили бы при работе в таких условиях в способах предшествующего уровня техники.

Вторую часть очищенного парового потока можно конденсировать, в предпочтительном варианте осуществления вместе с первой частью, и извлекать в виде жидкостного продуктового потока альдегида. Вторую часть очищенного парового потока можно рекуперировать в виде парового потока, в предпочтительном варианте осуществления путем подачи потока очищенного пара в частичный конденсатор для конденсации первой части, а затем в газожидкостный сепаратор для разделения первой и второй частей.

В предпочтительном варианте осуществления способ включает формирование потока пара путем пропускания жидкостного потока, выходящего из процесса гидроформилирования, выходной жидкий поток, содержащий альдегид, катализатор, лиганд катализатора и тяжелые побочные продукты, направляют в сепаратор и извлекают паровой поток из сепаратора. Сепаратор может быть, например, мембранным сепаратором, но предпочтительно является испарителем. Испаритель может, например, состоять из последовательно соединенных теплообменника и рефлюксного барабана. Паровой поток в предпочтительном варианте осуществления включает 50–99 масс. % альдегида, прошедшего через испаритель. Паровой поток обычно содержит незначительную часть лиганда

катализатора и тяжелых побочных продуктов, направляемых в испаритель. Например, выходной жидкостный поток из процесса гидроформилирования может содержать от 5 масс. % до 20 масс. % лиганда катализатора, а паровой поток в предпочтительном варианте осуществления включает не более 5000 ppmw и предпочтительно не более 2500 ppmw лиганда катализатора. В качестве другого примера, в паровом потоке может находиться до 10 масс.% лиганда катализатора, поступающего в испаритель. Для олефинов с короткой цепью, таких как C₃ или короче, в предпочтительном варианте осуществления не более 1 масс.% каталитического лиганда, поступающего в испаритель, находится в паровом потоке. В предпочтительном варианте осуществления катализатор и большую часть лиганда катализатора извлекают в жидкостном потоке в испарителе, обычно в кубовой части испарителя, и предпочтительно повторно используют в процессе гидроформилирования.

Более эффективное отделение лиганда от парового потока может быть достигнуто путем пропускания парового потока в ректификационную колонну, в которой паровой поток контактирует с жидким альдегидом. Это связано с тем, что ректификационная колонна предоставляет возможность для нескольких теоретических ступеней. В предпочтительном варианте осуществления ректификационная колонна включает по меньшей мере 2 теоретические ступени, более предпочтительно по меньшей мере 4 теоретические ступени. Теоретические ступени могут включать теоретическую ступень для конденсатора, связанного с ректификационной колонной. Использование жидкого альдегида, сконденсированного из очищенного парового потока, для орошения ректификационной колонны, является эффективным источником очищающей жидкости, которая не вводит дополнительные компоненты в систему.

Жидкостный кубовый поток подают в систему сепарации, например в дистилляционную колонну, для отделения по крайней мере части альдегида из кубового жидкостного потока, для создания потока извлеченного альдегида, включающего выделенный альдегид, и потока отходов, включающего удаленный каталитический лиганд и удаленные тяжелые побочные продукты. Таким образом,

отделенный альдегид, который является ценным продуктом гидроформилирования, не утрачивается. Благодаря тому, что удаленные тяжелые побочные продукты не возвращаются в процесс, изобретение предотвращает накопление тяжелых побочных продуктов в процессе. Использование ректификационной колонны имеет преимущество в том, что создает жидкостный кубовый поток в виде отдельного потока, а также обеспечивает эффективную многоступенчатую сепарацию для предотвращения чрезмерного переноса лиганда катализатора в последующие процессы. Способы предшествующего уровня техники, в которых не создается отдельный поток, могут привести к накоплению тяжелых побочных продуктов, в то время как способы предшествующего уровня техники с одной теоретической ступенью могут быть не столь эффективными для удаления лиганда катализатора. Способы предшествующего уровня техники, в которых альдегид не выделяют из жидкостного кубового потока, требуют работы в условиях, которые приводят к нежелательным потерям альдегида в остаточном жидкостном потоке, либо в условиях, сводящих к минимуму содержание альдегидов в кубовом жидкостном потоке, но которые затем могут привести к потере альдегида в результате образования тяжелых побочных продуктов в ректификационной колонне и потенциально привести к крекингу в ней и загрязнению продуктового потока альдегида продуктами крекинга. Способ по изобретению можно также осуществлять при более высоких флегмовых числах в ректификационной колонне, увеличивая, таким образом, долю каталитического лиганда и тяжелых побочных продуктов, удаляемых из парового потока. Без системы сепарации более высокие флегмовые числа будут: либо требовать ребойлера ректификационной колонны, работающего в более жестких условиях, например при повышенной температуре, для предотвращения более высоких уровней альдегида в жидкостном кубовом потоке; либо приводить к более высоким уровням потери альдегида.

В предпочтительном варианте осуществления поток извлеченного альдегида рециркулируют в процесс. В предпочтительном варианте осуществления поток извлеченного альдегида рециркулируют вверх по потоку ректификационной колонны. Поток извлеченного альдегида может быть рециркулирован в ректификационную колонну. В предпочтительном варианте осуществления паровой

поток извлекают из испарителя, а поток извлеченного альдегида предпочтительно рециркулируют в испаритель. Если испаритель содержит рефлюксный барабан, то поток извлеченного альдегида в предпочтительном варианте осуществления рециркулируют в этот рефлюксный барабан. Когда поток извлеченного альдегида рециркулируют в ректификационную колонну, в предпочтительном варианте осуществления его рециркулируют в ректификационную колонну в качестве флегмы для орошения. В некоторых вариантах осуществления поток извлеченного альдегида может быть объединен с продуктовым потоком альдегида, однако это может быть нежелательным, поскольку поток извлеченного альдегида может содержать некоторое количество каталитического лиганда из-за неполной сепарации в системе сепарации.

В предпочтительном варианте осуществления поток извлеченного альдегида содержит по меньшей мере 90 масс.% и в более предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 95 масс.% альдегида. Более высокое содержание альдегида в потоке извлеченного альдегида может привести к увеличению возможностей использования этого потока. Например, если содержание альдегида высокое, целесообразность объединения потока извлеченного альдегида с продуктовым потоком альдегида может быть выше.

В предпочтительном варианте осуществления поток отходов содержит не более 10 масс.% и в преимущественном варианте осуществления не более 7,5 масс.% альдегида. Таким образом, нецелевое использование альдегида, который является целевым продуктом процесса, поддерживается на низком уровне. Настоящее изобретение обеспечивает преимущество, состоящее в достижении низких уровней содержания альдегидов в потоке отходов, а также обеспечении низкой температуры кубовой части ректификационной колонны. В предпочтительном варианте осуществления поток отходов направляют в отходы, таким образом гарантируя, что удаленные тяжелые побочные продукты не будут возвращаться в процесс, где они могут накапливаться.

Когда сепарационная система включает дистилляционную колонну, дистилляционная колонна в предпочтительном варианте осуществления включает ребойлер и рефлюксный конденсатор. Также преимуществом может стать наличие ребойлера на ректификационной колонне. Система сепарации обеспечивает преимущество, состоящее в том, что извлекает альдегид из жидкостного кубового потока, поэтому даже при отсутствии ребойлера на ректификационной колонне потери альдегида сведены к минимуму. Однако альдегид, извлеченный в системе сепарации, как правило, будет рециркулирован выше по потоку, например, в реактор гидрирования выше по потоку, где альдегид будет действовать как разбавитель, что потенциально означает, что реактор должен быть больше, чтобы справиться с дополнительным расходом. Наличие ребойлера на ректификационной колонне может обеспечить преимущество, состоящее в гибкости работы ребойлера, например, при более низкой температуре, что позволит большему количеству альдегида проходить в жидкостный кубовый поток, чем это было бы возможно в установке предшествующего уровня техники. Это снизит риск образования тяжелых побочных продуктов или продуктов крекинга в ребойлере, и, тем не менее, предотвратит прохождение избыточного количества альдегида в систему сепарации и рециркуляции. Таким образом, с ребойлером на ректификационной колонне изобретение может сохранить преимущества снижения образования тяжелых побочных продуктов и крекинга, в то же время извлекая выгоду из дополнительных преимуществ меньшего разбавления предшествующего процесса рециркулируемым альдегидом. Наличие ребойлера на ректификационной колонне также может позволить увеличить флегмовое число ректификационной колонны, тем самым увеличивая долю каталитического лиганда и тяжелых побочных продуктов, удаляемых из парового потока, при этом не увеличивая количество жидкого альдегида в жидкостном кубовом потоке. Таким образом, может быть достигнуто большее удаление каталитического лиганда и тяжелых побочных продуктов при сохранении преимуществ изобретения, изложенных выше. Наличие ребойлера на ректификационной колонне в сочетании с системой сепарации может также повысить гибкость процесса в отношении внесения изменений, например, в составе входных потоков, путем предоставления дополнительных возможностей для

управления процессом. Таким образом, наличие ребойлера может повысить гибкость и простоту процесса.

Процесс включает по меньшей мере частичную конденсацию очищенного парового потока для получения жидкого альдегида, который возвращается обратно в ректификационную колонну для орошения. Способ может включать конденсацию большей части очищенного потока пара, например, путем конденсации практически всего альдегида в очищенном потоке пара в конденсаторе для создания сконденсированного потока, который затем разделяется для получения жидкого альдегида для орошения ректификационной колонны и продуктового потока альдегида. В этом случае продуктивный поток альдегида будет извлечен в виде продуктового потока жидкого альдегида. Конденсацию можно проводить в конденсаторе, в предпочтительном варианте осуществления с помощью рефлюксного барабана или другого газожидкостного сепаратора для удаления любых легких компонентов, которые не конденсируются с альдегидом. В альтернативном варианте осуществления процесс может включать частичную конденсацию альдегида в очищенном паровом потоке и сепарацию сконденсированного альдегида для получения жидкого альдегида для орошения ректификационной колонны из неконденсированного альдегида, который извлекают в виде продуктового потока альдегида. Таким образом, продуктивный поток альдегида будет паровым продуктовым потоком альдегида. В таких вариантах осуществления частичную конденсацию в предпочтительном варианте осуществления проводят в частичном конденсаторе, за которым предпочтительно следует рефлюксный барабан или другой газожидкостный сепаратор для отделения жидкого альдегида для орошения ректификационной колонны от парового продуктового потока альдегида. Паровой продуктивный поток альдегида может быть впоследствии конденсирован в дополнительном конденсаторе, за которым в предпочтительном варианте осуществления должен следовать рефлюксный барабан или другой газожидкостный сепаратор для удаления любых легких компонентов, которые не сконденсировались с альдегидом, с получением жидкостного продуктового потока альдегида. Такая схема может быть особенно привлекательной в качестве модернизации существующей установки, и, таким образом, изобретение

может включать способ модернизации установки для такой компоновки. Существующая установка будет иметь существующий конденсатор для конденсации парового потока, и существующий конденсатор можно будет использовать в качестве дополнительного конденсатора, в предпочтительном варианте осуществления без существенной модификации. Ректификатор и частичный конденсатор, а также другое оборудование, связанное с настоящим изобретением, должны быть установлены перед существующим конденсатором.

В предпочтительном варианте осуществления паровой поток содержит по меньшей мере 80 масс.% альдегида и в более преимущественном варианте осуществления по меньшей мере 90 масс.% альдегида. Может быть так, что паровой поток содержит по меньшей мере 0,5 масс.% тяжелых побочных продуктов, или по меньшей мере 1 масс.% тяжелых побочных продуктов, или по меньшей мере 2 масс.% тяжелых побочных продуктов. В предпочтительном варианте осуществления паровой поток содержит не более 10 масс.% тяжелых побочных продуктов, в более предпочтительном варианте осуществления не более 5 масс.% тяжелых побочных продуктов. Изобретение может обеспечить особенное преимущество, когда паровой поток содержит по меньшей мере 10 ppmw каталитического лиганда и даже большее, когда паровой поток содержит по меньшей мере 20 ppmw каталитического лиганда. Если их не удалить, такие уровни каталитического лиганда могут вызвать серьезные проблемы с отравлением последующих катализаторов, особенно последующих катализаторов гидрирования. Паровой поток может содержать по меньшей мере 100 ppmw или по меньшей мере 200 ppmw лиганда катализатора или по меньшей мере 500 ppmw лиганда катализатора. В предпочтительном варианте осуществления паровой поток содержит не более 5000 ppmw каталитического лиганда и в более предпочтительном варианте осуществления не более 2500 ppmw лиганда катализатора. Паровой поток может также содержать другие загрязнители, такие как олефины, парафины, спирты и другие загрязнители, особенно легкие (т.е. более легкие, чем альдегиды) загрязнители.

Поток продукта альдегида в предпочтительном варианте осуществления содержит не более 10 ppmw каталитического лиганда, в более предпочтительном варианте

осуществления не более 5 ppmw и еще в более предпочтительном варианте осуществления не более 1 ppmw лиганда катализатора. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 95 масс.%, в более предпочтительном по меньшей мере 97 масс.%, в еще более предпочтительном по меньшей мере 99 масс.%, и в еще более предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 99,5 масс.% каталитического лиганда в паровом потоке удаляют в ректификационной колонне. Такие высокие уровни удаления каталитического лиганда и, следовательно, низкие уровни каталитического лиганда в продуктовом потоке альдегида могут быть возможны при применении экономичного подхода благодаря эффективности удаления в ректификационной колонне.

Жидкостный кубовый поток может содержать по меньшей мере 5 масс.% тяжелых побочных продуктов или по меньшей мере 10 масс.% тяжелых побочных продуктов. Жидкостный кубовый поток может содержать по меньшей мере 60 масс.% тяжелых побочных продуктов или может содержать по меньшей мере 80 масс.% тяжелых побочных продуктов. Однако изобретение обеспечивает преимущество, состоящее в том, что может позволить ректификационной колонне работать таким образом, чтобы больше альдегида попадало в жидкостный кубовый поток. Таким образом, жидкостный кубовый поток в предпочтительном варианте осуществления содержит не более 50 масс.% тяжелых побочных продуктов. В предпочтительном варианте осуществления жидкостный кубовый поток содержит по меньшей мере 25 масс.% и в более предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 50 масс.% альдегида. Более высокие концентрации альдегидов, как те, что обычно возникают в результате более мягких условий в кубовой части ректификационной колонны, с сопутствующими преимуществами снижения тепловых нагрузок и предотвращения образования нежелательных тяжелых побочных продуктов и реакций крекинга.

В предпочтительном варианте осуществления флегмовое число ректификационной колонны составляет по меньшей мере 0,05 и, более предпочтительно, не менее 0,1. Флегмовое число представляет собой массовый расход жидкого альдегида, поступающего в ректификационную колонну для орошения, деленный на массовый расход продуктового потока альдегида. Флегмовое число в предпочтительном

варианте осуществления составляет не более 0,5. Обеспечить большое преимущество в настоящем изобретении могут более высокие флегмовые числа, например по меньшей мере 0,1, поскольку система сепарации предотвращает чрезмерную потерю альдегидов.

Когда ребойлер используется в ректификационной колонне, в предпочтительном варианте осуществления ребойлер работает так, чтобы температура в кубовой части ректификационной колонны составляла по меньшей мере 90 °С. Ребойлер в предпочтительном варианте осуществления работает так, чтобы температура в кубовой части ректификационной колонны не превышала 140 °С. Работа при таких температурах может обеспечить преимущество, состоящее в том, что некоторое количество альдегида повторно испаряется в ректификационной колонне, избегая при этом нежелательных потерь альдегида из-за образования тяжелых побочных продуктов или образования загрязняющих примесей в результате реакций крекинга.

Описанные выше рабочие условия могут составить особенно большое преимущество, когда лигандом катализатора является ТФФ, а альдегид включает альдегид C₃-C₆ и, в частности, масляный альдегид.

В предпочтительном варианте осуществления система сепарации включает дистиляционную колонну. В предпочтительном варианте осуществления дистиляционная колонна работает таким образом, чтобы температура в кубовой ее части была больше температуры в кубовой части ректификационной колонны. Дистиляционная колонна в предпочтительном варианте осуществления работает так, чтобы температура в кубовой части ректификационной колонны не превышала 140 °С. В предпочтительном варианте осуществления температура в кубовой части дистиляционной колонны составляет по меньшей мере 90 °С и в более предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 100 °С. В предпочтительном варианте осуществления температура в кубовой части дистиляционной колонны выше, чем температура в кубовой части ректификационной колонны. Более низкая температура в кубовой части ректификационной колонны снижает риск образования тяжелых побочных продуктов или крекинга

ректификационной колонны, которая работает с большим потоком материала, в то время как более высокая температура в кубовой части дистилляционной колонны увеличивает извлечение альдегида в поток извлеченного альдегида. В предпочтительном варианте осуществления температура в кубовой части дистилляционной колонны по меньшей мере на 10 °С, в более предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере на 20 °С и в еще более предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере на 30 °С выше, чем температура в кубовой части ректификационной колонны.

В предпочтительном варианте осуществления давление дистилляционной колонны составляет не менее 0,3 бар абс. В предпочтительном варианте осуществления давление дистилляционной колонны составляет не менее 1,2 бар абс. В предпочтительном варианте осуществления давление в дистилляционной колонне ниже, чем давление в ректификационной колонне. В предпочтительном варианте осуществления давление в дистилляционной колонне по меньшей мере на 0,1 бар, по меньшей мере на 0,2 бар и более предпочтительно по меньшей мере на 0,5 бар ниже, чем давление в ректификационной колонне. Более низкое давление обычно требует увеличения габаритов оборудования, но дистилляционная колонна работает с более низким расходом, чем ректификационная колонна, и, таким образом, может представлять собой оборудование меньших габаритов. Более низкое давление обеспечивает преимущество настоящего изобретения, состоящее в большей сепарации альдегида в потоке извлеченного альдегида, не требуя температур, при которых может происходить образование тяжелых побочных продуктов или крекинг. Таким образом, ректификационная колонна может работать при более высоком давлении, так что может иметь экономичный размер, при этом некоторое количество альдегида может попадать в жидкостный кубовый поток, а дистилляционная колонна, которая работает с более низкой скоростью потока и, следовательно, в любом случае меньше, работает при более низком давлении для достижения хорошего извлечения альдегида без потерь альдегида из-за образования тяжелых побочных продуктов или загрязнения продуктами крекинга.

В предпочтительном варианте осуществления флегмовое число дистилляционной колонны составляет не менее 0,1. В предпочтительном варианте осуществления флегмовое число дистилляционной колонны составляет не более 1,2. Такие условия и, в частности, комбинация этих диапазонов температуры, давления и флегмового числа могут обеспечивать преимущество для извлечения альдегида в потоке извлеченного альдегида без потери альдегида с образованием тяжелых побочных продуктов и загрязнения потока извлеченного альдегида лигандом катализатора или продуктами крекинга. Такие условия могут быть особенно подходящими, когда лигандом катализатора является ТФФ, а альдегидом является альдегид C₃-C₆.

В предпочтительном варианте осуществления каталитический лиганд содержит фосфорорганический лиганд. В предпочтительном варианте осуществления фосфорорганический лиганд представляет собой органофосфин или органофосфит, в частности органомонофосфин, органобисфосфин, органотетрафосфин, органомонофосфит или органобисфосфит. Настоящее изобретение может быть особенно полезным, когда давление паров лиганда составляет по меньшей мере 0,01 мбар при 160 °C. Настоящее изобретение может быть особенно полезным, когда лиганд включает трифенилфосфин (ТФФ) или оксид трифенилфосфина (ТФФО), и особенно когда лиганд включает ТФФ.

В предпочтительном варианте осуществления альдегид представляет собой альдегид от C₃ до C₆. В более предпочтительном варианте осуществления альдегид содержит масляный альдегид или валериановый альдегид, и в наиболее предпочтительном варианте альдегид содержит масляный альдегид.

В некоторых вариантах осуществления паровой поток может дополнительно содержать продукты разложения лиганда, которые сами могут быть фосфорорганическими соединениями, такими как органомонофосфины, органобисфосфины, органотетрафосфины, органомонофосфиты или органобисфосфиты. Продукты распада лиганда могут быть отделены вместе с лигандом катализатора. Некоторые продукты распада лиганда могут сами действовать как лиганды катализатора, и, таким образом, лиганд-катализатор сам может быть продуктом распада другого лиганда-катализатора.

Квалифицированный в этой сфере специалист знаком с образованием тяжелых побочных продуктов в химических процессах с образованием альдегидов. Тяжелые побочные продукты обычно содержат продукты конденсации альдегидов, включая димеры и тримеры альдегидов. Продукты конденсации альдегидов могут также включать тетрамеры.

Квалифицированному в данной области специалисту известны различные конструкции ректификационных колонн, в том числе с насадкой скруббера и тарелкой. Ректификатор может представлять собой скруббер.

Система сепарации в предпочтительном варианте осуществления включает ректификационную колонну, такую как дистилляционная колонна, но может, например, представлять собой систему сепарации другого типа, такую как система мембранной сепарации.

В предпочтительном варианте осуществления процесс включает направление продуктового потока альдегида в один или несколько реакторов для гидрирования альдегида с получением алифатического спирта, аминирования альдегида для получения алифатического амина, окисления альдегида для получения алифатической кислоты или реакции альдольной конденсации для получения акролеина. В предпочтительном варианте осуществления процесс включает очистку алифатического спирта, алифатического амина, алифатической кислоты или акролеина, например, путем перегонки в одной или более колоннах. Акролеин может быть гидрирован, в предпочтительном варианте осуществления жидкофазным гидрированием, до спирта, в предпочтительном варианте осуществления 2-этилгексанола или 2-пропилгексанола и наиболее предпочтительном варианте осуществления 2-этилгексанола, который в предпочтительном варианте осуществления затем очищают. В наиболее предпочтительном варианте осуществления процесс включает направление потока альдегидного продукта в один или несколько реакторов для гидрирования альдегида с получением алифатического спирта, предпочтительно бутанола. В

предпочтительном варианте осуществления процесс включает очистку спирта, например, перегонкой в одной или нескольких колоннах. В предпочтительном варианте осуществления гидрирование представляет собой гидрирование в жидкой фазе. Изобретение может обеспечить особенное преимущество, когда имеется последующее жидкостное гидрирование любого из альдегидов или акролеина, полученного альдольной конденсацией альдегида, поскольку катализаторы жидкого гидрирования могут быть особенно восприимчивы к отравлению лигандом катализатора.

В предпочтительном варианте осуществления способ включает формирование потока пара путем пропускания жидкостного потока, выходящего из процесса гидроформилирования, выходной жидкий поток, содержащий альдегид, катализатор, лиганд катализатора и тяжелые побочные продукты, направляют в сепаратор и извлекают паровой поток из сепаратора. В предпочтительном варианте осуществления сепаратор является испарителем, который может, например, состоять из последовательно соединенных теплообменника и рефлюксного барабана. В предпочтительном варианте осуществления процесс гидроформилирования включает подачу катализатора, лиганда катализатора, олефинов и монооксида углерода в один или несколько реакторов гидроформилирования; взаимодействие олефинов с монооксидом углерода с образованием альдегида и тяжелых побочных продуктов; и извлечение выходного потока жидкости, содержащего альдегид, катализатор, каталитический лиганд и тяжелые побочные продукты. В предпочтительном варианте осуществления монооксид углерода содержится в синтез-газе. В предпочтительном варианте осуществления процесс включает подачу катализатора, лиганда катализатора, олефинов и монооксида углерода в один или несколько реакторов гидроформилирования; взаимодействие олефинов с монооксидом углерода с образованием альдегида и тяжелых побочных продуктов; извлечение выходного потока жидкости, содержащего альдегид, катализатор, каталитический лиганд и тяжелые побочные продукты; пропускание выходного потока жидкости в сепаратор, извлечение парового потока из сепаратора, при этом поток паров содержит альдегид, предпочтительно по меньшей мере 50 масс.% альдегида, меньшую часть

каталитического лиганда и меньшую часть тяжелого побочного продукта; подачу парового потока в ректификационную колонну, в которой паровой поток контактирует с жидким альдегидом, который удаляет по меньшей мере часть каталитического лиганда и по меньшей мере часть тяжелых побочных продуктов из парового потока; извлечение жидкостного кубового потока, включающего удаленный лиганд катализатора, удаленные тяжелые побочные продукты и некоторое количество альдегида, из ректификационной колонны; извлечение очищенного парового потока из ректификационной колонны; конденсацию первой части очищенного парового потока для создания жидкого альдегида для орошения, поступающего обратно в ректификационную колонну; и использования второй части очищенного парового потока паров в качестве продуктового потока альдегида, при этом жидкостный кубовый поток направляется в систему сепарации для отделения по меньшей мере части альдегида от кубового жидкостного потока для создания потока альдегида, включающего выделенный альдегид, и потока отходов, включающего удаленный каталитический лиганд и удаленные тяжелые побочные продукты.

В предпочтительном варианте осуществления процесс включает извлечение потока жидкости из сепаратора, потока жидкости, содержащего катализатор и большую часть каталитического лиганда, и рециркуляцию потока жидкости в один или несколько реакторов гидроформирования. В предпочтительном варианте осуществления катализатор содержит родий. Когда говорят, что поток включает основную часть компонента, он может содержать по меньшей мере 75 масс.%, в предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 90 масс.%, в более предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 95 масс.% и еще более предпочтительном варианте по меньшей мере 99 масс.% от количества этого компонента, подаваемого в сепаратор; и когда говорят, что поток включает незначительную часть компонента, он может содержать не более 25 масс.%, в более предпочтительном варианте осуществления не более 10 масс.%, в более предпочтительном варианте осуществления не более 5 масс.% и еще более предпочтительном варианте осуществления не более 1 масс.% от количества этого компонента, подаваемого в сепаратор.

Согласно второму аспекту изобретения предлагается алифатический спирт, алифатический амин, алифатическая кислота или акролеин, полученные способом согласно первому аспекту изобретения. В предпочтительном варианте осуществления алифатический спирт, алифатический амин, алифатическая кислота или акролеин представляют собой алифатический спирт, наиболее предпочтительно бутанол. В предпочтительном варианте осуществления алифатический спирт состоит в основном из бутанола. В другом предпочтительном аспекте предлагается алифатический спирт, предпочтительно 2-этилгексанол или 2-пропилгексанол и наиболее предпочтительно 2-этилгексанол, полученный гидрированием акролеина, полученного способом согласно первому аспекту изобретения.

Следует понимать, что элементы, описанные применительно к одному аспекту изобретения, в равной степени применимы и к другому аспекту изобретения. Некоторые признаки могут быть неприменимы к конкретным аспектам настоящего изобретения и могут быть исключены из них.

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 показан способ для сравнения;

На Фиг. 2 показан способ для сравнения;

На Фиг. 3 показан способ для сравнения;

На Фиг. 4 показан способ для сравнения;

На Фиг. 5 представлен способ в соответствии с настоящим изобретением;

На Фиг. 6 представлен другой способ в соответствии с настоящим изобретением;

На Фиг. 7 представлен другой способ в соответствии с настоящим изобретением; и

На Фиг. 8 представлен другой способ в соответствии с настоящим изобретением.

Способ для сравнения предназначен для целей сравнения с изобретением и не может быть способом предшествующего уровня техники.

Подробное описание

Следующие примеры способов были смоделированы с помощью Aveva Simsci ProII. Специалисту в данной области техники будет понятно, что использование пакетов моделирования является хорошо зарекомендовавшим себя методом оценки способов в химической области.

На Фиг. 1 показан эталонный способ, который включает испаритель 50, который содержит теплообменник 50a и рефлюксный барабан 50b, и конденсатор 52, но не включает ректификационную колонну. В этом способе катализируемое Rh/ТФФ гидроформилирование пропилена с использованием схемы рециркуляции жидкого катализатора дает поток, содержащий 2,5 масс.% пропилена и пропана, 70 масс.% масляного альдегида, 15 масс.% тяжелых побочных продуктов, 11,9 масс.% ТФФ, с балансом неконденсирующихся газов, катализатора и бутанола. Это сырье 1 подают в испаритель 50, работающий при 1,2 бар абс. и 130 °С, где приблизительно 70 масс.% сырья испаряется, образуя паровой поток 2, содержащий 3,5 масс.% пропилена и пропана, 93,7 масс.% масляного альдегида, 2,4 масс.% тяжелых побочных продуктов, а также неконденсирующиеся газы, бутанол и около 1300 ppmw ТФФ. Паровой поток 2 подают в конденсатор 52, работающий при температуре 40 °С, в результате чего образуется выходной поток 4 конденсатора жидкость/пар, который направляется в рефлюксный барабан 53, с получением жидкостного продуктового потока альдегида 7, который содержит приблизительно 1315 ppmw ТФФ. Неконденсированные пары выбрасываются в выходной поток 5.

Жидкостный поток 9 рециркулирует катализатор и лиганд ТФФ на гидроформилирование.

На Фиг. 2 показан процесс, аналогичный процессу на Фиг. 1, но дополнительно включающий ректификационную колонну 51. На Фиг. 2 сырье 1 (с составом, как описано выше) подают в испаритель 50, включающий теплообменник 50a и рефлюксный барабан 50b, производя паровой поток 2. Паровой поток 2 подают в ректификационную колонну 51, имеющую четыре теоретических ступени. Ректификационная колонна 51 работает при давлении 1,1 бар абс. и имеет нижнюю температуру 78 °С. В ректификационную колонну 51 поступает флегма конденсированных верхних погонов (поток флегмы 6) для обеспечения флегмового числа 0,3. Паровой поток 3 ректификационной колонны подают в конденсатор 52, работающий при температуре 40 °С, в результате чего образуется выходной поток 4 конденсатора жидкость/пар, который направляется в рефлюксный барабан 53. Неконденсированные пары отводятся в выходной поток 5, а оставшаяся жидкость разделяется на поток флегмы 6 и жидкостный продуктовый поток альдегида 7, который содержит менее 1 мкг/л ТФФ. На практике этот уровень ТФФ ниже предела обнаружения. Жидкостный кубовый поток 18 ректификационной установки содержит примерно 75 масс.% масляного альдегида и рециркулируется в рефлюксный барабан 50b испарителя 50. Практически все тяжелые побочные продукты, испаренные в испарителе 50, будут возвращаться через жидкостный кубовый поток 18 и рефлюксный барабан 50b в жидкостный поток 9 и обратно в повторный цикл катализатора. Это приведет к дальнейшему накоплению тяжелых побочных продуктов в растворе катализатора и, следовательно, потребуются дальнейшее повышение температуры испарителя 50 до тех пор, пока удаление тяжелых побочных продуктов не сравняется с образованием тяжелых побочных продуктов. В этом сценарии тяжелые побочные продукты не могут улетучиваться и могут продолжать накапливаться до тех пор, пока не будет произведена очистка раствора катализатора, например, жидкостным потоком 9. Однако проводить такую очистку нежелательно, так как это может привести к потере родия, замена которого обходится дорого.

Таким образом, альтернатива может быть такой, как показано на Фиг. 3. На этой Фигуре, где элементы с одинаковыми номерами соответствуют элементам на Фигурах 1 и 2 и здесь повторно не описаны, жидкостный кубовый поток 8 направляется в отходы. Таким образом, тяжелые побочные продукты не накапливаются. Однако весь жидкостный кубовый поток 8, который, как показано на Фиг. 2, содержит примерно 75 масс.% масляного альдегида, направляется в отходы. Количество потерянного масляного альдегида может быть довольно значительным, так как флегмовое число в ректификационной колонне 51 должно быть достаточно большим, чтобы уровень ТФФ в продуктивном потоке альдегида 7 был достаточно низким.

На Фигуре 4, где элементы с одинаковыми номерами соответствуют элементам на Фигурах 1-3 и не описаны здесь снова, ректификационная установка 51 включает ребойлер 54. Ребойлер 54 концентрирует жидкостный кубовый поток 38 путем повторного испарения альдегида и возврата его в ректификационную колонну 51. Ректификационная колонна 51 работает при том же флегмовом числе, что и для Фиг. 2 и 3, и жидкостный продуктивный поток альдегида 7 содержит менее 1 ч/млрд ТФФ. Ребойлер 54 регулируется для обеспечения концентрации альдегида 5 масс.% в жидкостном кубовом потоке 38, чтобы свести к минимуму потери альдегида. Жидкостный кубовый поток 38 не рециркулируется, а удаляется как отработанная жидкость. Ребойлер 54 работает при температуре 163 °C. При такой высокой температуре ребойлера и низкой концентрации альдегидов управление ребойлером может быть затруднено, поскольку точка кипения жидкости будет значительно изменяться лишь при небольших изменениях концентрации альдегида. Это может привести к нестабильной работе ребойлера. Кроме того, такие высокие температуры, вероятно, приведут к дополнительному образованию тяжелых побочных продуктов, что приведет к потере альдегида и, возможно, к крекингу тяжелых побочных продуктов. Такой крекинг нежелателен, так как он может привести к образованию легких побочных продуктов, которые могут загрязнить продуктивный поток альдегида 7.

На Фигуре 5 процесс согласно изобретению включает систему сепарации 155 после ректификационной колонны 151. Сырьевой поток 101, имеющий тот же источник и состав, что и сырьевой поток 1, описанный выше, подают в испаритель 150, в котором установлен теплообменник 150a и рефлюксный барабан 150b для создания парового потока 102, который подают в ректификационную колонну 151, как описано выше в отношении сырьевого потока 1, испарителя 50, парового потока 2 и ректификационной колонны 51 на предыдущих Фигурах. Ректификационная колонна 151 работает при флегмовом числе 0,3 и кубовой температуре 78 °C. Как и на Фиг. 2-4, паровой поток 103 после очистки рекуперируется из верхней части ректификационной колонны 151 и направляется в конденсатор 152. Конденсатор 152 конденсирует большую часть парового потока 103 после очистки, включая практически весь альдегид в паровом потоке 103 после очистки, для получения выходного потока 104 из конденсатора жидкость/пар, который подается в рефлюксный барабан 153, из которого несконденсированные пары отводятся в выходной поток 105. Оставшаяся жидкость разделяется на поток флегмы 106 и жидкостный продуктовый поток альдегида 107. Жидкостный поток альдегида 107 включает менее 1 ч./млрд ТФФ. Жидкостный кубовый поток 108 содержит 75 масс.% масляного альдегида. Жидкостный кубовый поток 108 подают в систему сепарации, которая в этом варианте осуществления включает дополнительную ректификационную колонну в виде дистилляционной колонны 155, работающую при 0,5 бар абс., флегмовом числе 0,1 и температуре 124 °C в кубовой части дистилляционной колонны 155. Дистилляционная колонна 155 включает ребойлер 156, конденсатор 158 и рефлюксный барабан 157. Поток отходов 188 извлекают из кубовой части дистилляционной колонны 155. Поток отходов включает 5 масс.% масляного альдегида. Поток отходов 188 направляется в отходы. Из верхней части дистилляционной колонны 155 рекуперируется поток извлеченного альдегида 118, содержащий масляный альдегид и, возможно, следовые количества ТФФ и тяжелых побочных продуктов. В этом варианте осуществления поток извлеченного альдегида 118 рециркулируют в рефлюксный барабан 150b испарителя 150. Поток извлеченного альдегида 118 также может быть рециркулирован в другом месте процесса. В некоторых вариантах осуществления

поток извлеченного альдегида 118 может быть объединен с продуктовым потоком альдегида 107.

Уровень масляного альдегида в потоке отходов 118 в этом варианте осуществления такой же, как и в варианте осуществления, описанном выше в связи с Фиг. 4. Однако это достигается при нижней температуре 78 °С в ректификационной колонне 151 и нижней температуре 124 °С в дистилляционной колонне 155 по сравнению с температурой 163 °С в ребойлере 54 ректификационной колонны 51 на Фиг.4. Более низкие температуры могут обеспечить большее преимущество, например, за счет снижения тепловых нагрузок и, следовательно, эксплуатационных расходов, за счет уменьшения потерь альдегидов из-за образования тяжелых побочных продуктов и/или за счет уменьшения загрязнения продуктами крекинга. Способ также имеет то преимущество, что дистилляционная колонна 155 физически отделена от ректификационной колонны 151 и поэтому может работать независимо от ректификационной колонны 151, в отличие от ребойлера 54 на Фиг. 4. Путем подачи жидкостного кубового потока 108 из ректификационной колонны 151 в дистилляционную колонну 155 дистилляционная колонна 155 может работать практически независимо от ректификационной колонны 151, и, следовательно, любые трудности с работой ребойлера 156 на дистилляционной колонне 155 не повлияют на работу ректификационной колонны 151. Это может обеспечивать отделение сложного оборудования от основной линии эксплуатации и тем самым способствует простоте эксплуатации основной линии.

Результаты вышеуказанных примеров собраны в таблице ниже.

	Единицы измерения	Фиг. 1	Фиг. 2	Фиг. 4	Фиг. 5
ТФФ в потоке альдегида	ppmw	1 315	<1 ч/млрд	<1 ч/млрд	<1 ч/млрд
Тяжелые побочные продукты в продуктивном потоке альдегида	ppmw	24 600	<1 ч/млрд	<1 ч/млрд	<1 ч/млрд
Нагрузка ребойлера на ректификационной колонне	MW	-	-	0,57	-
Нагрузка ребойлера на дистилляционной колонне	MW	-	-	-	0,42

Температура кубовой части ректификационной колонны / ребойлера	°C	-	-	163	78
Температура ребойлера дистилляционной колонны	°C	-	-	-	124

Очевидно, что способ, описанный в отношении Фиг. 5, способен обеспечить превосходные характеристики продуктового потока альдегида 107 и снизить риск потери альдегида из-за образования тяжелых побочных продуктов, снизить риск загрязнения и повысить производительность при меньшей нагрузке по сравнению с другими способами.

На Фигуре 6, где одинаковые элементы пронумерованы как на предыдущих фигурах и не описаны здесь снова, способ аналогичен способу на Фигуре 5, но на этот раз включает ребойлер 154 на ректификационной колонне 151. Таким образом, полученный жидкостный кубовый поток 138 может иметь содержание альдегидов ниже по сравнению с потоком 108 на Фиг. 5. Преимущество обеспечивается наличием ребойлера 154 на ректификационной колонне 151 и ребойлера 156 на дистилляционной колонне 155, что приводит к большей гибкости работы. Это может, например, позволить достичь оптимального баланса между поддержанием нижней температуры ректификационной колонны 151 достаточно низкой для предотвращения образования тяжелых побочных продуктов и реакций крекинга, но достаточно высокой для некоторого снижения содержания альдегидов в жидкостном кубовом потоке 138. Хотя дистилляционная колонна 155 извлекает альдегид из жидкостного кубового потока 138, поток извлеченного альдегида 118 обычно рециркулирует в рефлюксный барабан 150b 150, откуда он рециркулируется в реактор гидроформилирования. Эта рециркуляция предотвращает потерю альдегида, и, таким образом, достигается преимущество изобретения, состоящее в предотвращении потери альдегида при очистке, а также использовании температур, которые уменьшают потерю альдегида с образованием тяжелых побочных продуктов и загрязнением продуктами крекинга, однако рециркуляция больших количеств альдегида через расположенный выше по потоку реактор гидроформилирования может привести к нежелательному разбавлению реагентов в реакторе гидроформилирования. Наличие ребойлера 154 на ректификационной

колонне 151 и ребойлера 156 на дистилляционной колонне 155 может обеспечить преимущество, состоящее в оптимальном уменьшении образования тяжелых побочных продуктов и загрязнения путем крекинга, избегая при этом чрезмерного разбавления рециркулируемым альдегидом.

На Фиг. 7, где элементы с одинаковыми номерами соответствуют указанным на предыдущих фигурах и здесь повторно не описаны, очищенный паровой поток 103 проходит в частичный конденсатор 162. Частичный конденсатор 162 конденсирует часть альдегида, который возвращается в ректификационную колонну 151 в виде флегмы 166. Выходящий паровой поток 163 из частичного конденсатора 162 проходит в дополнительный конденсатор 152, где конденсируется по существу весь оставшийся альдегид. Выходной поток 104 из дополнительного конденсатора 152 направляется в рефлюксный барабан 153, где разделяется на выходной паровой поток 105 и жидкостный поток альдегида 107. Такая схема может быть особенно привлекательной в качестве модернизации, поскольку установка будет иметь конденсатор для конденсации пара из испарителя 150, который можно использовать в качестве дополнительного конденсатора 152 без существенной модификации. Затем между существующим испарителем 150 и дополнительным конденсатором 152 устанавливают фракционирующий аппарат 151 и парциальный конденсатор 162. Частичный конденсатор 162, изображенный на Фигуре 7, можно было бы в равной степени использовать и в других вариантах осуществления изобретения, например, описанных в связи с Фигурами 5, 6 или 8.

На Фиг. 8 элементы с одинаковыми номерами соответствуют указанным на предыдущих фигурах и здесь повторно не описаны. Поток 201, содержащий пропилен, монооксид углерода, родий и ТФФ, подают в реактор гидроформилирования 250. В реакторе гидроформилирования 250 пропилен реагирует с монооксидом углерода с образованием масляного альдегида, который выходит из реактора гидроформилирования 250 в жидкостном выходном потоке 101, который является сырьевым потоком для испарителя 150, содержащего теплообменник 150a и рефлюксный барабан 150b. Из испарителя 150 извлекают паровой поток 102 и жидкостный поток 109. Жидкостный поток 109, содержащий родий и ТФФ,

рециркулируют в реактор гидроформилирования 250. Паровой поток 102 обрабатывается в ректификационной колонне 151, как описано в связи с предыдущими фигурами. Жидкостный поток альдегида 107 направляют в реактор гидрирования 251 вместе с водородсодержащим потоком 202. В реакторе гидрирования 251 масляный альдегид из жидкостного продуктового потока альдегида 107 реагирует с водородом из водородсодержащего потока 202 с образованием бутанола, который регенерируется в продуктивном потоке бутанола 207. Затем продуктивный поток бутанола 207 может быть подвергнут стадиям очистки, обычно дистилляции, для извлечения бутанольного продукта желаемого уровня чистоты.

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. Например, олефином может быть бутилен, а альдегидом может быть валеральдегид. В качестве другого примера, реактор гидрирования 251 может быть заменен реактором аминирования для получения алифатического амина, реактором окисления для получения алифатической кислоты или реакцией альдольной конденсации для получения акролеина, который затем можно подавать в реактор гидрирования для получения спирта, при этом водородсодержащий поток 202 заменяют потоками других реагентов, как будет очевидно специалисту в данной области техники. Хотя испаритель 150 содержит теплообменник 150a и рефлюксный барабан 150b, можно, например, использовать другие конструкции испарителя для создания парового потока 102.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ сепарации тяжелых побочных продуктов и лиганда катализатора из парового потока, содержащего альдегид, тяжелые побочные продукты и лиганд катализатора. Способ включает: подачу парового потока в ректификационную колонну, в которой паровой поток контактирует с жидким альдегидом, который удаляет из парового потока по меньшей мере часть лиганда катализатора и по меньшей мере часть тяжелых побочных продуктов; извлечение жидкостного кубового потока, включающего удаленный лиганд катализатора, удаленные тяжелые побочные продукты и некоторое количество альдегида, из ректификационной колонны; извлечение очищенного парового потока из ректификационной колонны; конденсацию первой части очищенного парового потока для создания жидкого альдегида для орошения, поступающего обратно в ректификационную колонну; и использования второй части очищенного парового потока паров в качестве продуктового потока альдегида, при этом кубовый жидкостный поток направляется в систему сепарации для отделения по меньшей мере части альдегида от кубового жидкостного потока для создания потока альдегида, включающего выделенный альдегид, и потока отходов, включающего удаленный каталитический лиганд и удаленные тяжелые побочные продукты.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что температура в кубовой части ректификационной колонны составляет не более 140 °С.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором система сепарации включает дистилляционную колонну.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что температура в кубовой части дистилляционной колонны выше температуры в кубовой части ректификационной колонны.

5. Способ по п. 3 или п. 4, отличающийся тем, что давление в дистилляционной колонне ниже, чем давление в ректификационной колонне.

6. Способ по любому из пунктов 3–5, отличающийся тем, что дистилляционная колонна работает так, чтобы температура в кубовой части дистилляционной колонны не превышала 140 °С.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что ректификационная установка включает ребойлер.
8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что ребойлер используется в ректификационной колонне так, чтобы температура в кубовой части ректификационной колонны составляла по меньшей мере 90 °С.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкостный кубовый поток включает по меньшей мере 50 масс.% альдегида.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что поток извлеченного альдегида рециркулируют в точку процесса перед ректификационной колонной.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что лиганд катализатора включает фосфорорганический лиганд.
12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что лиганд катализатора включает трифенилфосфин.
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что лиганд катализатора имеет давление паров по меньшей мере 0,01 мбар при 160 °С.
14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что альдегид представляет собой альдегид от C₃ до C₆.
15. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что способ дополнительно включает формирование потока пара путем пропускания

жидкостного потока, выходящего из процесса гидроформилирования, выходной жидкий поток, содержащий альдегид, катализатор, лиганд катализатора и тяжелые побочные продукты, направляют в сепаратор и извлекают паровой поток из сепаратора.

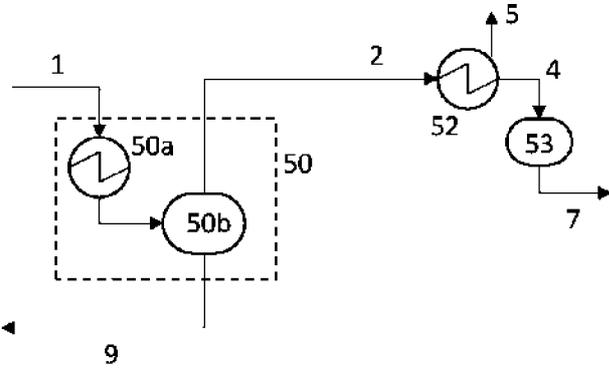
16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс гидроформилирования включает подачу катализатора, каталитического лиганда, олефинов и монооксида углерода в один или несколько реакторов гидроформилирования; взаимодействие олефинов с монооксидом углерода с образованием альдегида и тяжелых побочных продуктов; и извлечение выходного потока жидкости, содержащего альдегид, катализатор, каталитический лиганд и тяжелые побочные продукты.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий пропускание альдегида в продуктивном потоке альдегида в один или более реакторов для: гидрирования альдегида с получением алифатического спирта; аминирования альдегида с получением алифатического амина; окисления альдегида с получением алифатической кислоты; альдольной конденсации альдегида с получением акролеина; или альдольной конденсации альдегида с получением акролеина с последующим гидрированием акролеина до алифатического спирта.

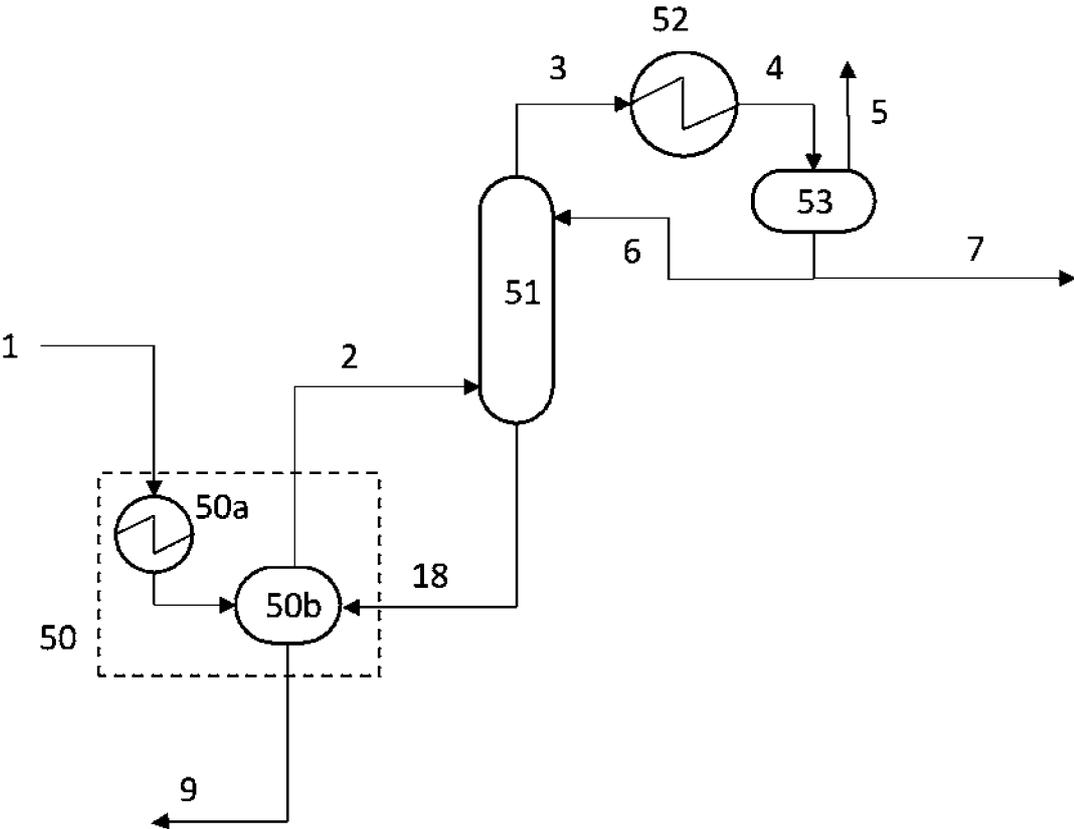
18. Способ по п. 17, отличающийся тем, что включает пропускание альдегида в продуктивный поток альдегида в один или более реакторов для: гидрирования альдегида с получением алифатического спирта; или альдольной конденсации альдегида с получением акролеина с последующим гидрированием жидкой фазой акролеина до алифатического спирта.

19. Способ по п. 17 или п. 18, отличающийся тем, что способ включает очистку алифатического спирта, алифатического амина, алифатической кислоты или акролеина.

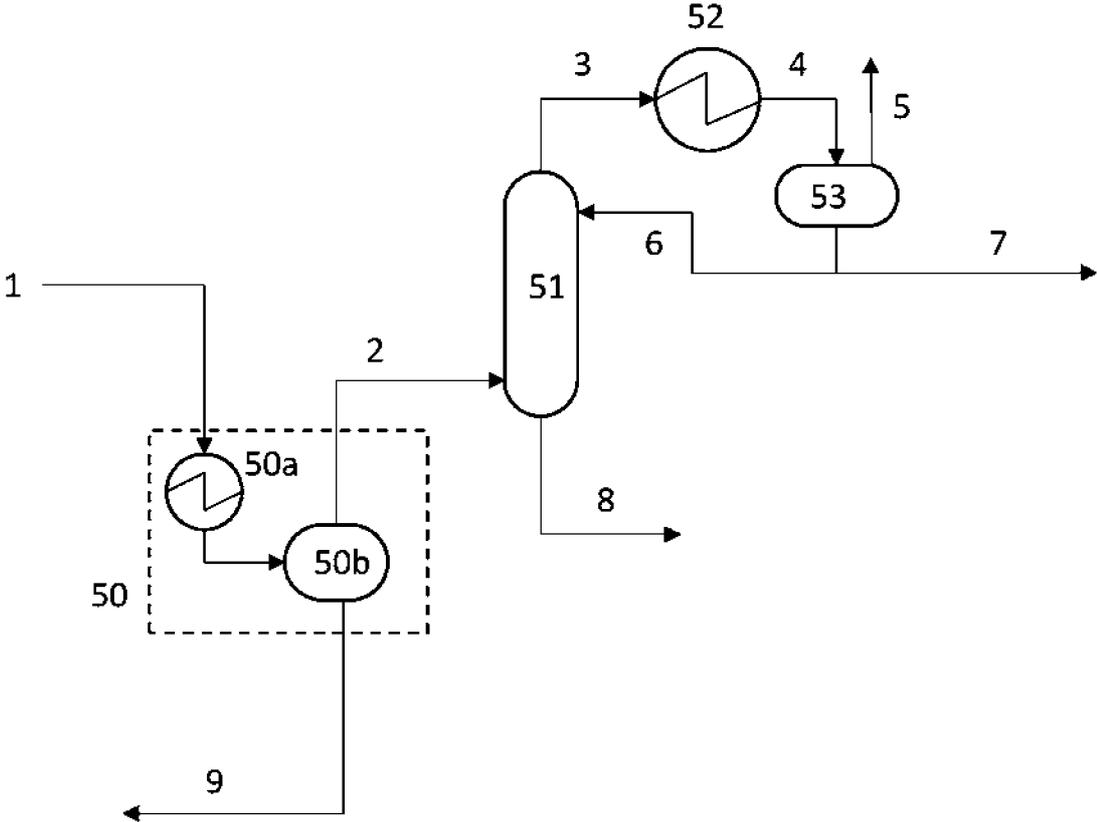
20. Алифатический спирт, алифатический амин, алифатическая кислота или акролеин, полученные способом по пп. 17–19.



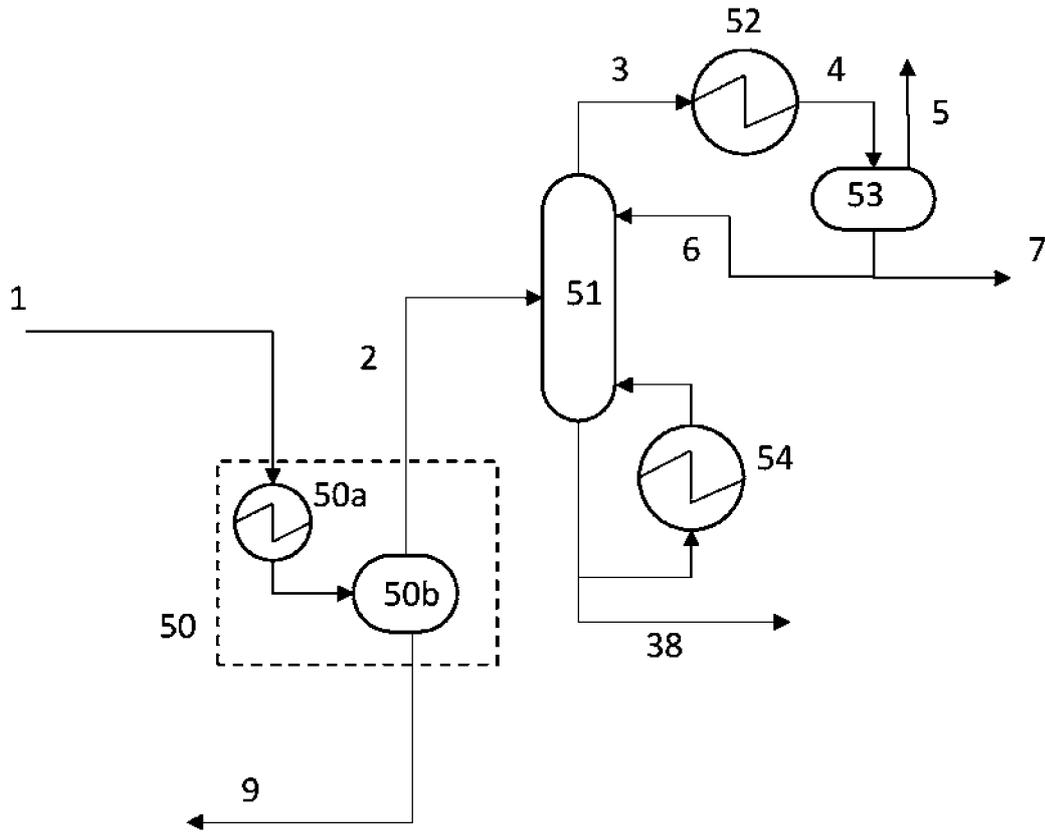
Фиг. 1



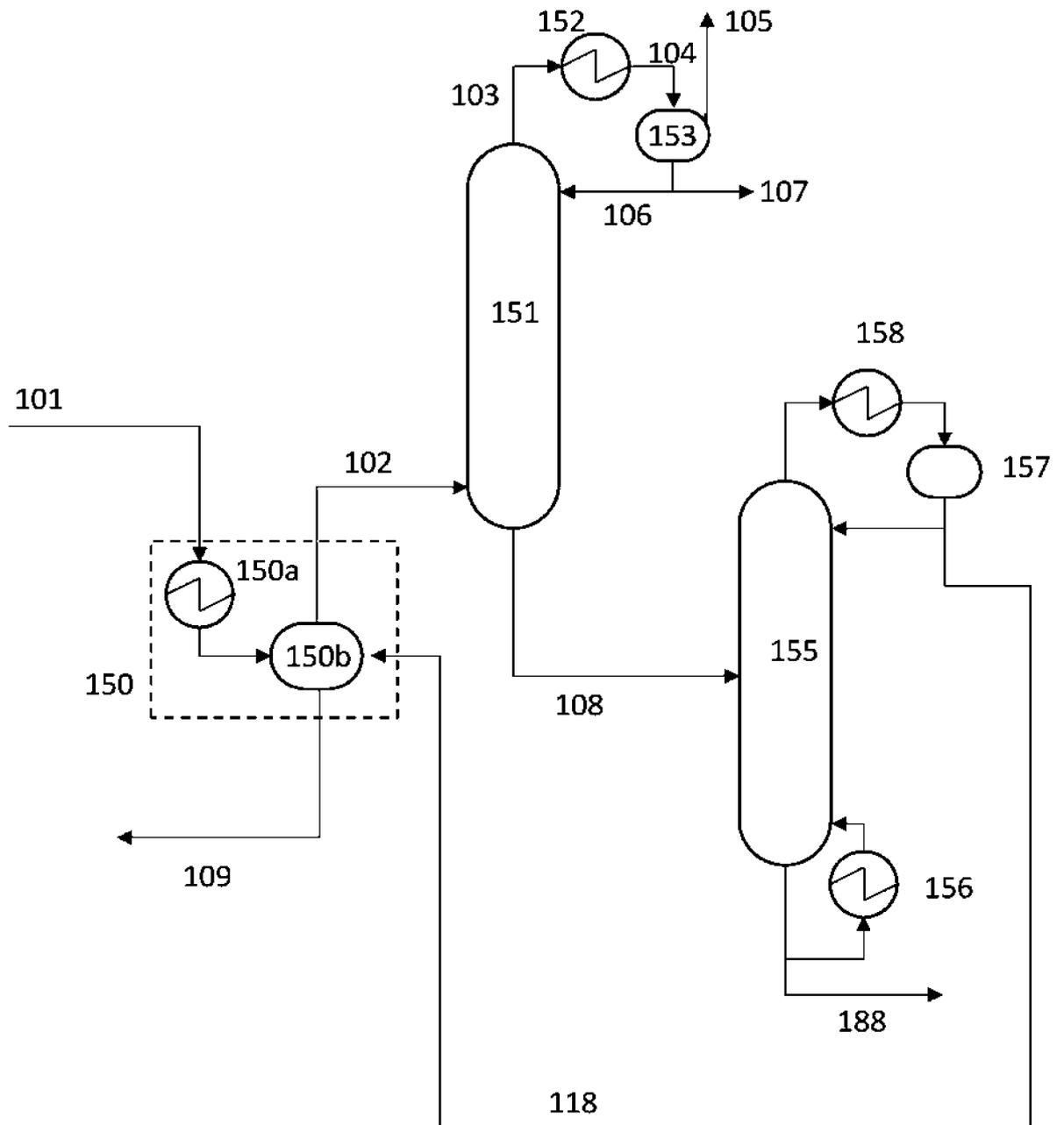
Фиг. 2



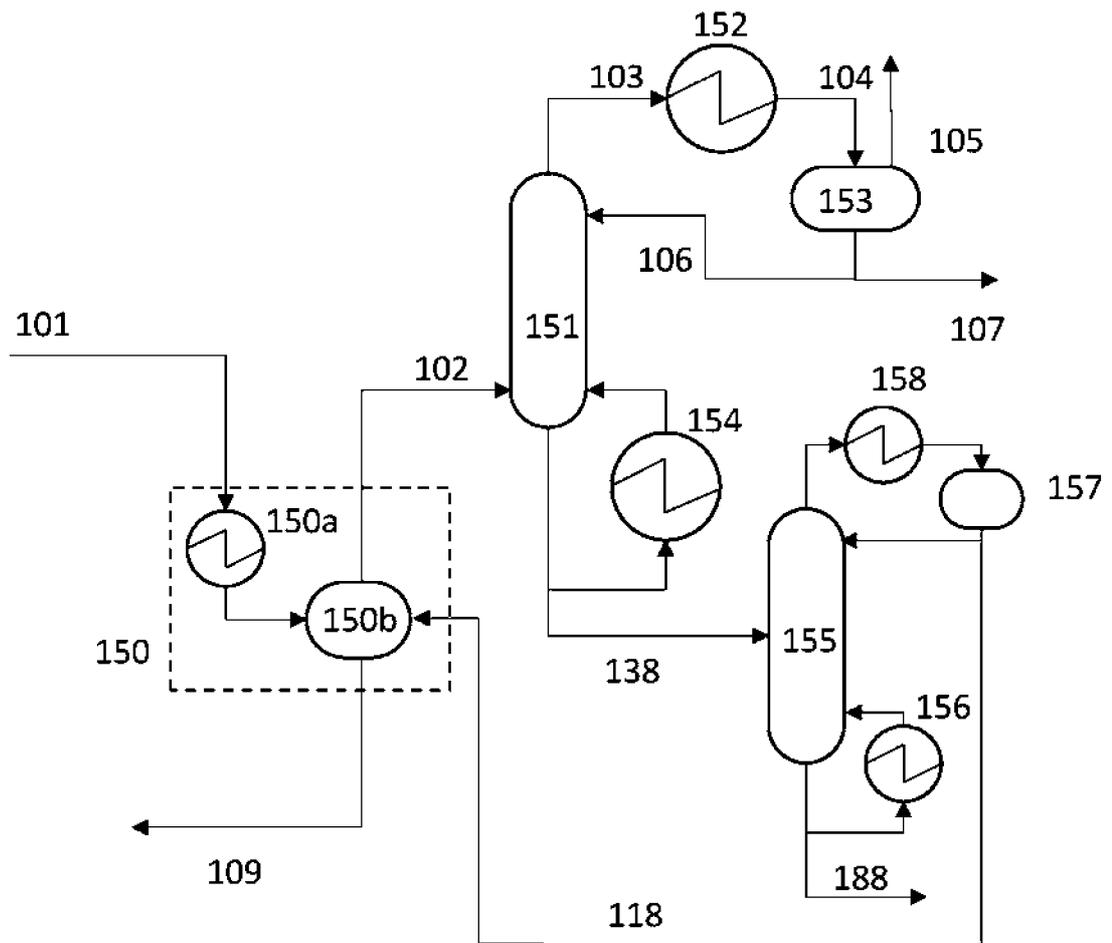
Фиг. 3



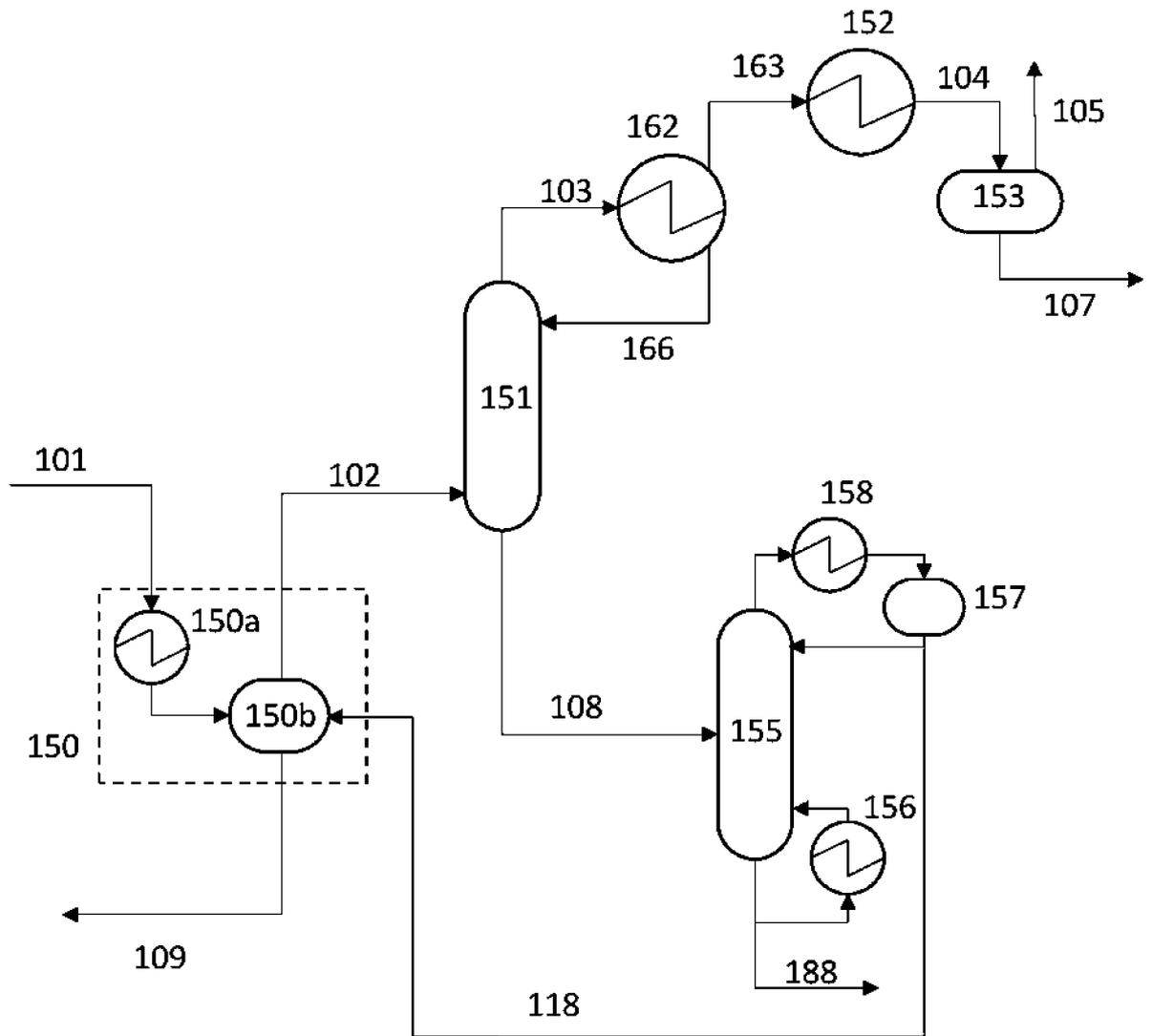
Фиг. 4



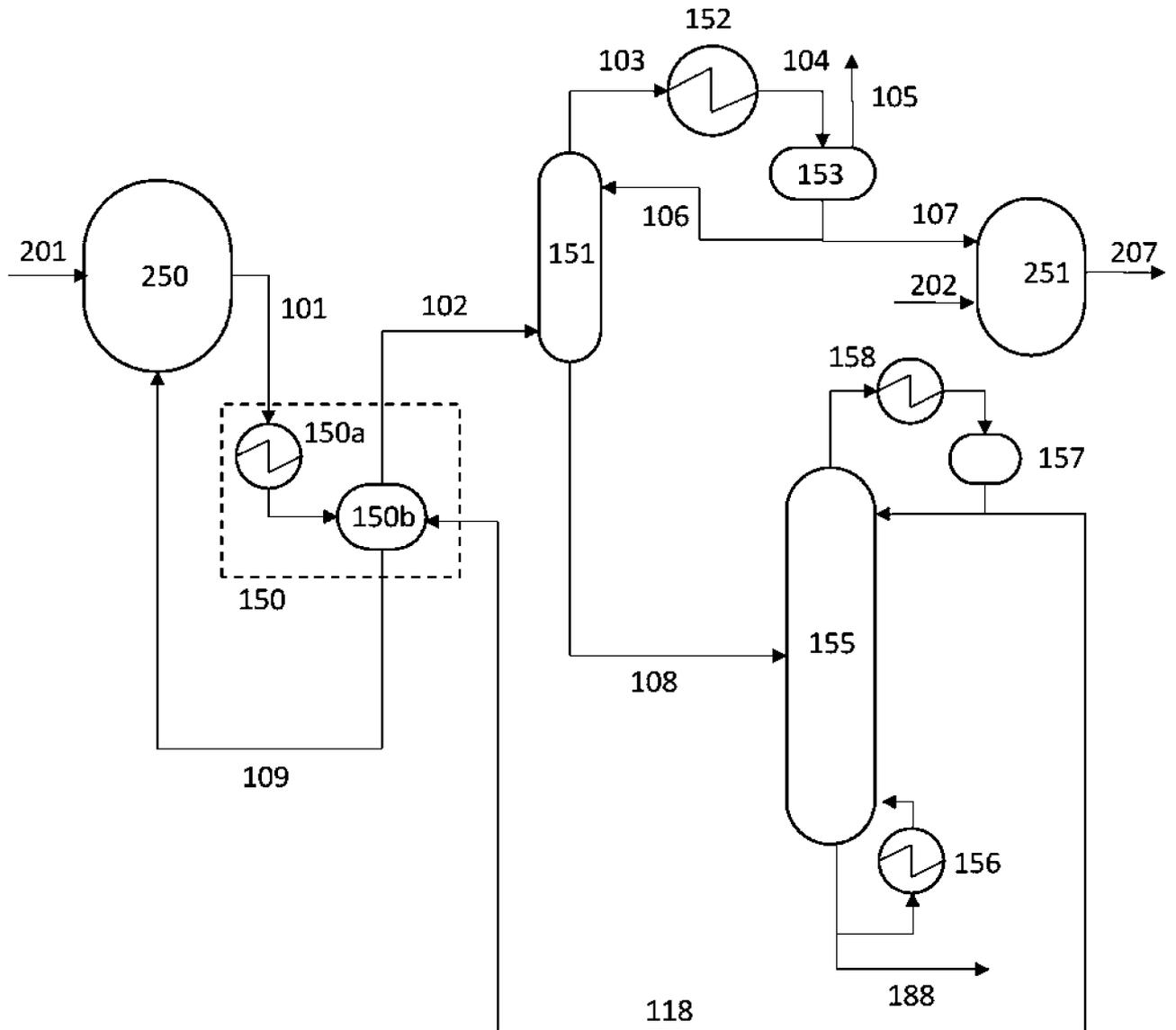
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8