

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037816**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.25

(21) Номер заявки
201892391

(22) Дата подачи заявки
2017.04.13

(51) Int. Cl. **C07C 45/82** (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)

(54) **СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ АЛЬДЕГИДОВ**

(31) **1606981.7**

(32) **2016.04.21**

(33) **GB**

(43) **2019.03.29**

(86) **PCT/GB2017/051041**

(87) **WO 2017/182780 2017.10.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
**Лорд Эдриан, Смиidt Мартин Лукас,
Шах Атул Манилал (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-B1-6511583
BR-A2-PI0718007
DATABASE WPI Week 201313 18 July 2012
(2012-07-18) Thomson Scientific, London, GB; AN
2012-L72406 XP002771169, -& CN 102580337 A
(UNIV TIANJIN) 18 July 2012 (2012-07-18) abstract
figures 1-2 paragraph [0030] - paragraph [0036]

(57) Описан способ дистилляции альдегидной смеси, содержащей альдегид с неразветвленной цепью и альдегид с разветвленной цепью, где способ включает подачу исходного материала, содержащего альдегидную смесь, в резервуар для первого разделения; функционирование указанного резервуара для первого разделения при первой температуре и первом давлении таким образом, что происходит разделение; извлечение первого потока, содержащего альдегид с неразветвленной цепью, из указанного резервуара для первого разделения и подачу указанного первого потока в резервуар для второго разделения; функционирование указанного резервуара для второго разделения при второй температуре и втором давлении таким образом, что происходит разделение; извлечение потока продукта, содержащего альдегид с неразветвленной цепью, и второго потока, содержащего высококипящие компоненты, из указанного резервуара для второго разделения и подачу указанного второго потока в резервуар для третьего разделения; функционирование указанного резервуара для третьего разделения при третьей температуре и третьем давлении таким образом, что происходит разделение; и извлечение третьего потока, содержащего альдегидную смесь, из указанного резервуара для третьего разделения и повторное введение указанного третьего потока в резервуар для первого разделения.

037816 B1

037816 B1

Данное изобретение относится к способу разделения альдегидов с неразветвленной цепью и с разветвленной цепью. Данное изобретение, в частности, относится к способу разделения н-бутиральдегида и изобутиральдегида, который также известен как бутаналь. Более конкретно, данное изобретение относится к улучшенному способу разделения альдегидов, таких как н-бутиральдегид и изобутиральдегид, при высоком выходе и низких затратах. Способ, в частности, применим для отделения альдегидов с неразветвленной цепью от смеси альдегидов с неразветвленной цепью и альдегидов с разветвленной цепью и может предоставлять альдегид с неразветвленной цепью при достигаемой чистоте по меньшей мере 95% и предпочтительно при чистоте по меньшей мере 98% и более предпочтительно при чистоте по меньшей мере 99% или при полной селективности для альдегида с неразветвленной цепью.

Смеси альдегидов с неразветвленной цепью и альдегидов с разветвленной цепью обычно образованы в результате процессов гидроформилирования. Например, бутиральдегид получают почти исключительно посредством гидроформилирования пропилена. Обычно гидроформилирование пропилена катализировали посредством карбонила кобальта. В последнее время родий, связанный в комплекс с фосфиновыми или фосфитными лигандами, применяли в качестве катализатора. Реакция гидроформилирования предоставляет на выходе смесь н- и изобутиральдегида, которая может быть отделена на последующих стадиях.

Одним из применений бутиральдегида является производство бутанолов. Одним из применений н-бутанола является производство бутилакрилата, который получают эстерификацией н-бутанола акриловой кислотой. Он является важным производным, поскольку широко применяется в качестве растворителя, вкусового вещества, ароматизатора и в качестве промежуточного химического продукта или предшественника для производства других химических веществ, таких как смягчители средств и пластификаторы.

Одним из наиболее значимых с коммерческой точки зрения применений н-бутанала является его применение в производстве 2-этилгексанола. В этой реакции чистый н-бутиральдегид обычно подвергают альдольной конденсации, чтобы образовать 2-этилгексеналь. 2-Этилгексеналь затем гидрогенизируют, чтобы образовать промежуточный 2-этилгексанол. Если изобутиральдегид присутствует во время реакции альдольной конденсации, тогда образуются нежелательные реакционные продукты, такие как этилметилментанол. Присутствие этилметилментанола может создавать проблемы. Например, его присутствие приводит к образованию пластификаторов более низкого качества.

Соответственно, имеется потребность в производстве, по существу, чистого н-бутиральдегида посредством отделения н-бутиральдегида от смеси н-бутиральдегида и изобутиральдегида.

Подобные проблемы встречаются при разделении других альдегидов с неразветвленной цепью и альдегидов с разветвленной цепью, которые могут быть получены от реакций гидроформилирования, таких как получение C₅ альдегидов после гидроформилирования бутенов. Например, линейный C₅ альдегид, который известен как 1-пентаналь или н-валеральдегид, применяют при производстве 2-пропилгептанола, который, в свою очередь, применяют для изготовления пластификаторов, и который обладает теми же недостатками, что были рассмотрены в связи с н-бутиральдегидом. Эти недостатки являются следствием присутствия изомеров 2-пропилгептанола в продукте, таких как 2-пропил-4-метилгексанол и 2-пропил-5-метилгексанол.

Несмотря на то, что возможно изменить селективность реакции гидроформилирования, чтобы достигнуть более высокой концентрации желательного нормального изомерного продукта посредством изменения параметров процесса, таких как температура, давление и катализатор. Однако все еще не является возможным достижение желательного уровня селективности и желательной полной селективности для нормального изомера альдегида, и, соответственно, продукты, полученные от процесса гидроформилирования, будут являться смесями как альдегидов с неразветвленной цепью, так и альдегидов с разветвленной цепью. В дополнение к смеси альдегидов продукт от реакции гидроформилирования будет также содержать высококипящие компоненты, которые известны как тяжелые компоненты. Эти высококипящие компоненты сформированы посредством реакций между компонентами и могут включать димеры, тримеры и тетрамеры. Образование некоторых из высококипящих компонентов, как полагают, происходит посредством реакций конденсации, таких как реакции альдольной конденсации, реакции Тищенко или реакции Канниццаро. Всестороннее рассмотрение этих реакций и подробности их механизмов могут быть найдены, например, в US 5841002 и US 6193872.

Поток продукта может также содержать низкокипящие компоненты, которые известны как легкие компоненты. Легкие компоненты, которые могут присутствовать, могут включать один или несколько непрореагировавших алкенов, алканов и растворенных газов. Растворенные газы могут включать один или несколько компонентов из монооксида углерода, водорода, диоксида углерода, метана, азота, аргона и воды. Поток продукта может также включать соответствующие спирты, которые образованы посредством восстановления альдегидов до спиртов во время процесса гидроформилирования, воду и алканы.

Поскольку алифатические альдегиды легко конденсируются или полимеризуются под воздействием теплоты и примесей, традиционно являлась необходимой неоднократная фракционирующая дистилляция первичных необработанных альдегидов, полученных от процесса гидроформилирования, для того, чтобы получить продукты достаточной чистоты.

В промышленных процессах разделение альдегидов с неразветвленной цепью и альдегидов с разветвленной цепью, такое как разделение *n*- и изобутиральдегида, может быть достигнуто в процессах двухстадийной дистилляции, в которых применяют две отдельные дистилляционные колонны. В качестве примера разделения *n*- и изобутиральдегида один такой процесс описан для колонны в US 5102505. Условия дистилляции выбирают таким образом, что альдегиды с разветвленной цепью отбирают в жидкой форме в верхней части дистилляционной колонны, и альдегид с неразветвленной цепью разделяют на два отдельных потока продукта. Первый поток продукта для альдегида с неразветвленной цепью состоит, по существу, из чистого альдегида с неразветвленной цепью, который отбирают в виде пара из нижней части дистилляционной колонны. Второй поток продукта альдегида с неразветвленной цепью содержит основную часть высококипящих компонентов, и его отбирают из куба дистилляционной колонны в качестве кубового продукта. Являлось, однако, возможным достижение лишь самое большее 70 мас.% альдегида с неразветвленной цепью, присутствующего в неочищенном продукте.

Альтернативный вариант рассмотрен в US 6511583, где первая дистилляционная колонна отделяет поток бутиральдегида от высококипящих компонентов. Поток, содержащий *n*-бутиральдегид, отбирают в качестве бокового погона от первой дистилляционной колонны, и поток, содержащий как *n*-бутиральдегид, так и высококипящие компоненты, также отбирают из куба первой дистилляционной колонны. Поток, отобранный из куба первой дистилляционной колонны, разделяют во второй дистилляционной колонне до более концентрированного потока, содержащего высококипящие компоненты, и потока, содержащего в основном *n*-бутиральдегид, который подают обратно в первую дистилляционную колонну.

Несмотря на то, что двухстадийный способ предоставляет возможность некоторого разделения, различные недостатки и затруднения могут быть отмечены. Например, когда смесь бутиральдегидов подвергают разделению, *n*-бутиральдегид, полученный из второй колонны в способе с применением двух колонн является вероятно более чистым и содержит меньшее количество высококипящих компонентов и меньше изобутиральдегида, чем боковой погон, отобранный от первой дистилляционной колонны. Поэтому было предположено, что соединение первой и второй дистилляционных колонн последовательно, где кубовые продукты первой колонны разделяют во второй колонне в поток высококипящих компонентов и чистый не содержащий изобутиральдегида поток *n*-бутиральдегида достигает тем самым такого же высокого выхода *n*-бутиральдегида.

Имеют место, однако, значительные недостатки, связанные с применением способа двухстадийной дистилляции. Одним недостатком является то, что значительное количество желательного альдегидного продукта теряется вследствие его преобразования в высококипящие компоненты. Это является непосредственным результатом высоких температур, которые требуются, чтобы извлекать альдегиды с неразветвленной цепью, такие как *n*-бутиральдегид. Например, было оценено, что приблизительно от 1 до 2 мас.% или более *n*-бутиральдегида может быть потеряно в результате преобразования *in situ* в высококипящие компоненты, что составляет значительное количество, когда способ применяют в промышленных масштабах. Кроме того, любой альдегид с неразветвленной цепью, отобранный от бокового погона от первой дистилляционной колонны, типично содержит некоторое количество высококипящих компонентов, которые введены в колонну, которая передает боковой погон, из которого альдегид с неразветвленной цепью получают последующим добавлением в колонну. Также понятно, что содержание альдегида с разветвленной цепью в первой дистилляционной колонне будет увеличиваться и может резко возрастать с каждой тарелкой вверх от куба колонны так, что необходимо добавлять дополнительную нагрузку к ребойлеру для того, чтобы достигнуть желательного содержания альдегида с разветвленной цепью.

Кроме того, для того чтобы получить альдегиды с неразветвленной цепью с высоким выходом, важно производить концентрированный поток высококипящих компонентов. Высокипящие компоненты являются гораздо менее летучими, чем альдегиды с неразветвленной цепью, и, соответственно, требуют повышенной температуры в кубах колонн. При повышенных температурах существенными становятся другие реакции, такие как дополнительная конденсация альдегидов или крекинг высококипящих компонентов. Крекинг высококипящих компонентов, которые являются комплексами или олигомерами альдегидов с разветвленной цепью, может высвободить альдегиды с разветвленной цепью назад в дистилляционную колонну, что может в таком случае устранять в конечном счете их присутствие в потоке альдегида с неразветвленной цепью, тем самым делая ненужными действия, направленные на удаление альдегидов с разветвленной цепью. Поэтому первостепенным фактором является то, чтобы температура во второй колонне сохранялась сравнительно низкой, предпочтительно такой же температурой, что и в первой колонне. Чтобы достигнуть этого, давление первой колонны может быть уменьшено, или концентрация высококипящих компонентов может быть ограничена посредством оставления все еще значительного количества альдегида с неразветвленной цепью в потоке высококипящих компонентов.

Попытки улучшить способ дистилляции и разделение альдегидов с неразветвленной цепью и альдегидов с разветвленной цепью, таких как *n*-бутиральдегид и изобутиральдегид, сосредоточены на добавлении различных компонентов, чтобы способствовать дистилляции и минимизировать образование примесей. Например, способ, в котором воду добавляли к смешанному бутиральдегидному исходному материалу, описан в US 5227544. Количество воды, добавляемой к бутиральдегидному исходному материалу,

как считают, должно быть достаточным, чтобы гидролизировать изобутиральдегидные олигомеры до мономерной формы во время дистилляции, что уменьшает количество изобутиральдегида, присутствующего в конечном продукте, и это также уменьшает количество примесей, образованных при получении 2-этилгексанола. Альтернативная попытка улучшить способ дистилляции и разделения *n*-бутиральдегида и изобутиральдегида раскрыта в DE 3320648, где описано добавление монокарбоновой кислоты, такой как масляная кислота, которая предназначена уменьшать образование высококипящих компонентов в дистилляционной колонне.

Монокарбоновая кислота, как считают, образуется *in situ* посредством подачи воздуха в колонну. Однако добавление других компонентов в дистилляционные колонны связано с затруднениями, такими как необходимость отделения дополнительных компонентов от бутиральдегида. Вода, например, может являться нежелательным компонентом, поскольку она может вызывать вспенивание жидкости и приводить к неэффективному функционированию тарелок или ограничивать пропускную способность колонны ниже ее расчетной пропускной способности.

Поэтому остается потребность в новом и улучшенном способе очистки альдегидной смеси, включающем разделение альдегида с неразветвленной цепью и альдегида с разветвленной цепью, который не обладает недостатками, относящимися к известному уровню техники. А именно, остается потребность в улучшенном способе отделения *n*-бутиральдегида от смеси *n*-бутиральдегида и изобутиральдегида, который делает возможным получение требуемого *n*-бутиральдегида при чистоте выше по меньшей мере 95%, при чистоте по меньшей мере 98%, при чистоте по меньшей мере 99% и предпочтительно при чистоте 100%. Было найдено, что способ по данному изобретению, который включает три стадии разделения, приводит к получению альдегидов с неразветвленной цепью, таких как *n*-бутиральдегид, которые получают как при высоких выходах, так и при высокой чистоте. Способ по данному изобретению также избегает образования дополнительных высококипящих компонентов, которое является недостатком, связанным с существующими способами двухстадийной дистилляции.

Таким образом, в соответствии с первым аспектом данного изобретения, предоставлен способ дистилляции альдегидной смеси, содержащей альдегид с неразветвленной цепью и альдегид с разветвленной цепью, где данный способ включает:

- i) подачу исходного материала, содержащего альдегидную смесь, в резервуар для первого разделения;
- ii) функционирование указанного резервуара для первого разделения при первой температуре и первом давлении таким образом, что происходит разделение;
- iii) извлечение первого потока, содержащего альдегид с неразветвленной цепью, из указанного резервуара для первого разделения и подачу указанного первого потока в резервуар для второго разделения;
- iv) функционирование указанного резервуара для второго разделения при второй температуре и втором давлении таким образом, что происходит разделение;
- v) извлечение потока продукта, содержащего альдегид с неразветвленной цепью, и второго потока, содержащего высококипящие компоненты, из указанного резервуара для второго разделения и подачу указанного второго потока в резервуар для третьего разделения;
- vi) функционирование указанного резервуара для третьего разделения при третьей температуре и третьем давлении таким образом, что происходит разделение; и
- vii) извлечение третьего потока, содержащего альдегидную смесь, из указанного резервуара для третьего разделения и повторное введение указанного третьего потока в резервуар для первого разделения.

Альдегидной смесью, применяемой в способе по данному изобретению, могут являться продукты, полученные способом гидроформилирования. Примеры способов гидроформилирования описаны в US 4148830, US 4247486, US 4593127 и US 6100432. Однако способ дистилляции по данному изобретению может быть применен, чтобы разделять альдегидную смесь, полученную другими способами гидроформилирования или посредством других способов.

В одном варианте исходными материалами для реакции гидроформилирования может быть олефин или смесь олефинов. Примеры подходящих олефинов включают этилен, пропилен, 1-бутен, 2-бутен (цис- или транс-) и изобутилен. Альдегиды, полученные способом гидроформилирования, будут иметь на один атом углерода больше по сравнению с числом атомов углерода в исходном олефиновом материале.

Катализатор обычно применяют в реакциях гидроформилирования. Может быть применен любой подходящий катализатор. Примеры подходящих катализаторов, которые могут быть применены в реакциях гидроформилирования, описаны в US 5102505. В одном варианте катализатор может быть родиевым катализатором, который может быть необязательно применен в комбинации с одним или несколькими лигандами. Одним или несколькими лигандами может быть фосфин или фосфит. В одном варианте одним или несколькими лигандами может быть трифенилфосфин.

Отношение альдегидов с неразветвленной цепью к альдегидам с разветвленной цепью, присутствующих в исходном материале, будет в основном зависеть от способа, примененного для получения альдегидов.

В дополнение к альдегидам исходный материал может дополнительно включать более легкокипящие компоненты, более тяжелокипящие компоненты или как более легкокипящие, так и более тяжелокипящие компоненты. Количество других компонентов в исходном материале может составлять от примерно 0,1 до примерно 5 мас.%, от примерно 0,2 до примерно 4 мас.% или от примерно 0,2 до примерно 3 мас.%.

Способ по данному изобретению имеет преимущество, которое заключается в том, что он может быть выполнен при более низких затратах и при более мягких условиях, чем существующие способы разделения. Кроме того, способ может предоставлять возможность получения содержания альдегида с неразветвленной цепью от примерно 98 до примерно 99,98%. Величины чистоты от примерно 99% или примерно 99,9% или даже 100% могут быть достигнуты.

Поток альдегида с неразветвленной цепью в качестве продукта может содержать менее чем примерно 0,5 мас.% высококипящих компонентов. В качестве альтернативы он может содержать менее чем примерно 0,4, 0,3, 0,2, или 0,1, 0,05, 0,02, или 0,01 мас.% высококипящих компонентов.

Независимо от состава исходного материала его подают в резервуар для первого разделения. В одном варианте исходный материал содержит $C_{3,5}$ альдегиды с неразветвленной цепью и с разветвленной цепью. Соответственно, исходный материал может содержать *n*- и изобутиральдегиды или *n*- и изовалеральдегиды. В одном варианте исходный материал может содержать смесь *n*- и изобутиральдегида.

Резервуар для первого разделения может быть любым подходящим резервуаром для разделения. В одном варианте резервуар для первого разделения может быть дистилляционной колонной, такой как тарельчатая колонна или насадочная колонна. Если резервуар для первого разделения является тарельчатой колонной, то может быть использовано любое подходящее число тарелок. В одном варианте число тарелок может составлять от примерно 40 до примерно 160, от примерно 50 до примерно 150, от примерно 60 до примерно 140, от примерно 70 до примерно 130 или от примерно 80 до примерно 120.

Исходный материал может быть подан в любую часть резервуара для первого разделения. В одном варианте исходный материал может быть подан в среднюю часть резервуара для первого разделения, такую как, например, расположенную примерно между тарелками 5 и 100 или примерно между тарелками 10 и 90. При этом тарелки пронумерованы от верха колонны.

Резервуар для первого разделения может дополнительно содержать ребойлер, конденсатор или ребойлер и конденсатор, необязательно резервуар для первого разделения может дополнительно содержать сборник орошающей фракции, насос для орошения его колонны или сборник орошающей фракции и насос для орошения колонны.

Для того чтобы способствовать разделению, резервуар для первого разделения функционирует при любых подходящих температуре и давлении. Температура и давление будут зависеть от состава, подлежащего разделению, и формы резервуара для первого разделения. В одном варианте, температура нижней части резервуара для первого разделения может составлять от примерно 200 до примерно 65°C, от примерно 125 до примерно 85°C, от примерно 120 до примерно 90°C, от примерно 115 до примерно 95°C или от примерно 110 до примерно 100°C. В одном варианте давление резервуара для первого разделения может составлять от примерно 1,0 до примерно 2,4 бар абс. давл., от примерно 1,2 до примерно 2,2 бар абс. давл. или от примерно 1,4 до примерно 2,0 бар абс. давл. Однако понятно, что при этом, как правило, будут иметь место профили температуры и давления, в которых нижняя часть реактора является более горячей и имеет увеличенное давление по сравнению с верхом колонны. Соответственно, например, в одном варианте резервуар для первого разделения может иметь давление в верхней части примерно 1,5 бар абс. давл. и примерно 2,3 бар абс. давл. в нижней части, температуру нижней части примерно 104°C и температуру верхней части приблизительно 73°C.

Понятно, что резервуар для первого разделения функционирует таким образом, что альдегид с неразветвленной цепью может быть извлечен наряду с высококипящими компонентами из нижней части резервуара для первого разделения. Более легкокипящие компоненты, включая изобутиральдегид, могут быть извлечены от верха, или части вблизи него, резервуара для первого разделения.

Первый поток, содержащий альдегид с неразветвленной цепью и высококипящие компоненты, подают в резервуар для второго разделения. В одном варианте первый поток может быть извлечен из нижней части резервуара для первого разделения.

Резервуар для второго разделения может быть любым подходящим резервуаром для разделения, который может быть таким же, что и резервуар для первого разделения, или отличаться от него. В одном варианте резервуар для второго разделения может быть дистилляционной колонной, такой как тарельчатая колонна или насадочная колонна. Если резервуар для второго разделения является тарельчатой колонной, то может быть использовано любое подходящее число тарелок. В одном варианте число тарелок в тарельчатой колонне может составлять от примерно 2 до примерно 100, от примерно 2 до примерно 50, от примерно 3 до примерно 25, от примерно 4 до примерно 20, от примерно 4 до примерно 15, от примерно 4 до примерно 10, от 6 до 8 тарелок. В одном варианте число тарелок в резервуаре для второго разделения может быть меньше, чем число тарелок, имеющихся в резервуаре для первого разделения.

Первый поток может быть подан в любую часть резервуара для второго разделения. В одном варианте первый поток может быть подан в любую подходящую позицию. В одном варианте он может быть

предоставлен в среднюю часть резервуара для второго разделения, такую как расположенную примерно между тарелками 45 и 55, когда число тарелок составляет от 2 до 100, примерно между тарелками 20 и 30, когда число тарелок составляет от примерно 2 до примерно 50, примерно между тарелками 8 и 12, когда число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 15, или примерно между тарелками 6 и 8, когда число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 10. При этом тарелки пронумерованы от верха колонны. В одном альтернативном варианте первый поток подают в резервуар для второго разделения в месте расположения тарелок от 1 до 10 выше куба колонны, от примерно 2 до 9 выше куба колонны, от примерно 3 до 7 выше куба колонны.

Резервуар для второго разделения может содержать ребойлер, конденсатор или ребойлер и конденсатор, необязательно резервуар для второго разделения может дополнительно содержать сборник орошающей фракции, насос для орошения колонны или сборник орошающей фракции и насос для орошения колонны. В вариантах, в которых резервуар для второго разделения является тарельчатой колонной и содержит ребойлер и конденсатор, число тарелок может составлять от 2 до 100, от примерно 2 до примерно 50, от примерно 3 до примерно 25, от примерно 4 до примерно 20, от примерно 4 до примерно 15, от примерно 4 до примерно 10, от 6 до 8 тарелок.

Аналогичным образом, в таких вариантах первый поток может быть подан в любую подходящую позицию. В одном варианте он может быть подан в среднюю часть резервуара для второго разделения, такую как расположенную примерно между тарелками 40 и 55, когда число тарелок составляет от 2 до 100, или примерно между тарелками 42 и 50 или примерно между тарелками 45 и 48, такую как расположенную примерно между тарелками 45 и 55, когда число тарелок составляет от 2 до 100, примерно между тарелками 20 и 30, когда число тарелок составляет от примерно 2 до примерно 50, примерно между тарелками 8 и 12, когда число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 15, или примерно между тарелками 6 и 8, когда число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 10. При этом тарелки пронумерованы от верха колонны.

Для того чтобы способствовать разделению, резервуар для второго разделения функционирует при любых подходящих температуре и давлении. Температура и давление будут зависеть от состава, подлежащего разделению, и формы резервуара для второго разделения. В одном варианте температура нижней части резервуара для второго разделения может составлять от примерно 200 до примерно 65°C, от примерно 125 до примерно 85°C, от примерно 120 до примерно 90°C, от примерно 115 до примерно 95°C или от примерно 110 до примерно 100°C. Температура верхней части резервуара для второго разделения может быть ниже, чем для резервуара для первого разделения, так что образование высококипящих компонентов и/или крекинг высококипящих компонентов с образованием альдегидов с неразветвленной цепью и альдегидов с разветвленной цепью минимизирован. В одном варианте давление резервуара для второго разделения может составлять от примерно 1,0 до примерно 2,4 бар абс. давл., от примерно 1,2 до примерно 2,2 бар абс. давл. или от примерно 1,4 до примерно 2,0 бар абс. давл. Однако понятно, что при этом, как правило, будут иметь место профили температуры и давления, в которых нижняя часть реактора является более горячей и имеет увеличенное давление в нижней части резервуара для разделения. Соответственно, например, в одном варианте резервуар для второго разделения может иметь давление в верхней части примерно 1,5 бар абс. давл. и примерно 2,3 бар абс. давл. в нижней части, температуру нижней части примерно 104°C и температуру верхней части в интервале от примерно 70 до примерно 100°C.

Понятно, что резервуар для второго разделения функционирует таким образом, что альдегиды с неразветвленной цепью могут быть отделены от высококипящих компонентов. Альдегиды с неразветвленной цепью могут быть извлечены из верхней части резервуара для второго разделения в качестве потока продукта. Высококипящие компоненты могут быть извлечены из нижней части резервуара для второго разделения.

Второй поток, содержащий высококипящие компоненты, полученный от резервуара для второго разделения, подают в резервуар для третьего разделения. В одном варианте второй поток может быть отобран из нижней части резервуара для второго разделения.

Резервуар для третьего разделения может быть любым подходящим резервуаром для разделения, который может быть таким же, что и резервуар для первого разделения и/или резервуар для второго разделения, или отличаться от него. В одном варианте резервуар для третьего разделения может быть дистилляционной колонной, такой как тарельчатая колонна или насадочная колонна. Если резервуар для разделения является тарельчатой колонной, то может быть использовано любое подходящее число тарелок. В одном варианте число тарелок в тарельчатой колонне может составлять от примерно 2 до примерно 100, от примерно 2 до примерно 50, от примерно 3 до примерно 25, от примерно 4 до примерно 20, от примерно 4 до примерно 15 или примерно 4 до примерно 10. В одном варианте число тарелок в тарельчатой колонне резервуара для третьего разделения может быть меньше, чем число тарелок, имеющихся в резервуаре для первого разделения. В одном варианте, где резервуары для первого, второго и третьего разделения являются тарельчатыми колоннами, число тарелок в резервуарах для второго и третьего разделения может быть меньше, чем число тарелок, имеющихся в резервуаре для первого разделения.

Второй поток может быть подан в любую часть резервуара для третьего разделения. В одном вари-

анте второй поток может быть подан в среднюю часть резервуара для третьего разделения, такую как расположенную примерно между тарелками 45 и 55, когда число тарелок составляет от примерно 2 до примерно 100, примерно между тарелками 20 и 30, когда число тарелок составляет от примерно 2 до примерно 50, примерно между тарелками 10 и 15, когда число тарелок составляет от примерно 3 до примерно 25 или число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 20, или примерно между тарелками 8 и 12, когда число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 15, или между тарелками 6 и 8, когда число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 10. При этом тарелки пронумерованы от верха колонны.

Резервуар для третьего разделения может содержать ребойлер, конденсатор или ребойлер и конденсатор, необязательно резервуар для третьего разделения может дополнительно содержать сборник орошающей фракции, насос для орошения колонны или сборник орошающей фракции и насос для орошения колонны. В вариантах, в которых резервуар для третьего разделения является тарельчатой колонной и содержит ребойлер и конденсатор, число тарелок может составлять от примерно 1 до примерно 100, от примерно 2 до примерно 50, от примерно 2 до примерно 25, от примерно 2 до примерно 20, от примерно 4 до примерно 15 или от примерно 5 до примерно 10. Второй поток может быть подан в любую подходящую позицию. В одном варианте он может быть подан в среднюю часть резервуара для третьего разделения, такую как от примерно тарелки 7 до 13, когда число тарелок составляет от примерно 2 до примерно 20, или от примерно тарелки 8 до 10, когда число тарелок составляет от примерно 4 до примерно 15, или же от тарелки 6 до 8, когда число тарелок составляет от примерно 5 до примерно 10. В одном альтернативном варианте второй поток подают в резервуар для второго разделения в месте расположения тарелок от 1 до 10 выше куба колонны, от примерно 2 до 9 выше куба колонны, от примерно 3 до 7 выше куба колонны.

В одном варианте резервуар для третьего разделения может являться частичным испарителем, так что резервуар для разделения не содержит каких-либо тарелок и не содержит конденсатор. Частичный испаритель может являться ребойлером или испарителем котлового типа или резервуаром с внешним ребойлером.

Для того чтобы способствовать разделению, резервуар для третьего разделения функционирует при любых подходящих температуре и давлении. Температура и давление будут зависеть от состава, подлежащего разделению, и формы резервуара для третьего разделения. В одном варианте температура нижней части резервуара для третьего разделения может составлять от примерно 200 до примерно 65°C, от 125 до примерно 85°C, или от примерно 120 до примерно 90°C, или от примерно 115 до примерно 95°C, от примерно 110 до примерно 100°C. В одном варианте давление резервуара для третьего разделения может составлять от примерно 1,0 до примерно 2,4 бар абс. давл., от примерно 1,2 до примерно 2,2 бар абс. давл. или от примерно 1,4 до примерно 2,0 бар абс. давл. Однако понятно, что при этом, как правило, будут иметь место профили температуры и давления, в которых нижняя часть реактора является более горячей и имеет увеличенное давление в нижней части резервуара для разделения. Соответственно, например, в одном варианте резервуар для третьего разделения может иметь давление в верхней части примерно 1,5 бар абс. давл. и примерно 2,3 бар абс. давл. в нижней части, температуру нижней части от примерно 130 до 131°C и температуру верхней части в интервале от примерно 70 до примерно 100°C.

Также понятно, что резервуар для третьего разделения функционирует таким образом, что условия разделения могут делать возможным разложение высококипящих компонентов и их реверсию до альдегидов с неразветвленной цепью и/или с разветвленной цепью, которые могут быть извлечены в качестве третьего потока, который может быть удален от верхней части третьего реакционного резервуара. Любые остающиеся высококипящие компоненты удаляют из нижней части резервуара для третьего разделения.

Трехстадийный способ по данному изобретению является менее чувствительным к условиям функционирования, чем существующие способы известного уровня техники, настолько, что резервуар для третьего разделения может функционировать при более жестких условиях, таких как повышенные величины температуры и/или давления, по сравнению с теми, что были применимы в способах известного уровня техники.

Поток, содержащий альдегиды с неразветвленной цепью и альдегиды с разветвленной цепью, извлеченный из резервуара для третьего разделения, может быть рециркулирован в резервуар для первого разделения. В одном варианте третий поток может быть извлечен в качестве продукта от верхней части резервуара для третьего разделения. Является очевидно выраженным, что тарелка, на которой третий поток может быть рециркулирован и подан в резервуар для первого разделения, может быть оптимизирована в зависимости от применяемых условий. Функционирование резервуара для третьего разделения может включать инъекцию воды в третью колонну в способе, подобном тому, что описан в US 5227544.

Понятно, что величины температуры и давления, указанные выше, являются лишь примерными. Каждый резервуар для разделения имеет разную задачу и функциональное назначение, и условия функционирования будут выбраны соответствующим образом. Подводя итог вышеуказанному, функцией резервуара для первого разделения является удаление альдегидов с разветвленной цепью и легких компонентов из исходного альдегидного потока. Поток от нижней части этого резервуара для разделения, в котором было уменьшено содержание альдегида с разветвленной цепью, обрабатывают в резервуаре для

второго разделения. Часть этого исходного материала удаляют из колонны для второго разделения в качестве головного погона от резервуара для второго разделения, оставляя смесь тяжелых, высококипящих компонентов и альдегидов с неразветвленной цепью. Эти компоненты разделяют в резервуаре для третьего разделения. Этот резервуар для третьего разделения может функционировать при температуре, которая выше, чем та, что применена в резервуаре для второго разделения, поскольку это может предоставлять возможность некоторым из нежелательных тяжелых компонентов преобразования в альдегиды с разветвленной цепью и/или альдегиды с неразветвленной цепью, которые могут затем быть рециркулированы в резервуар для первого разделения, чтобы сделать возможным дополнительное разделение.

Резервуары для первого, второго и третьего разделения могут быть любым подходящим резервуаром для разделения, таким как тарельчатые колонны или насадочные колонны. В одном варианте, резервуары для первого, второго и третьего разделения могут быть одинаковыми или разными, и в случае разных резервуаров для разделения понятно, что допустима любая комбинация резервуаров для разделения. Например, резервуары для первого, второго и третьего разделения могут являться тарельчатыми колоннами, или резервуары для первого и второго разделения могут являться тарельчатыми колоннами, а резервуар для третьего разделения являться насадочной колонной, или резервуары для первого и третьего разделения могут являться тарельчатыми колоннами, а резервуар для второго разделения являться насадочной колонной.

Вид применяемых резервуаров для разделения и отделяемые альдегиды могут влиять на применяемые условия разделения. Соответственно, понятно, что комбинации условий разделения, таких как величины температуры и давления, форма резервуара для разделения, такая как тарельчатые колонны, и число тарелок, часть резервуара, в которую вводят потоки в тарельчатые колонны, указанные выше, также предусмотрены. Например, понятно, что смеси *n*- и изобутиральдегида могут быть разделены посредством трех резервуаров для разделения, где каждый резервуар для разделения является тарельчатой колонной, и резервуар для первого разделения содержит от примерно 40 до примерно 160 тарелок, исходный материал подают в среднюю часть резервуара для первого разделения, в области от примерно тарелки 90 до 110, и температура и давление резервуара для первого разделения составляют от примерно 115 до примерно 95°C и от примерно 1,2 до примерно 2,4 бар абс. давл., где резервуар для второго разделения содержит от примерно 2 до примерно 50 тарелок, первый поток от резервуара для первого разделения подают в среднюю часть резервуара для второго разделения, в области от примерно тарелки 20 до 30, и температура и давление резервуара для второго разделения составляют от примерно 110 до примерно 100°C и от примерно 1,4 до примерно 2,2 бар абс. давл., и где резервуар для третьего разделения содержит от примерно 3 до примерно 25 тарелок, второй поток от резервуара для второго разделения подают в среднюю часть резервуара для третьего разделения, в области от примерно тарелки 10 до 15, и температура и давление резервуара для третьего разделения составляют от примерно 120 до примерно 90°C и от примерно 1,0 до примерно 2,2 бар абс. давл. Понятно, что другие подобные комбинации условий разделения, таких как величины температуры и давления, форма резервуара для разделения, такая как тарельчатые колонны, и число тарелок, часть резервуара, в которую вводят потоки в тарельчатые колонны, также предусмотрены. При этом тарелки пронумерованы от верха колонны.

В одном варианте, в котором резервуары для первого, второго и/или третьего разделения являются колоннами, могут быть применены колонны любого подходящего размера. В вариантах, в которых резервуары для первого, второго и третьего разделения являются колоннами, диаметр первой колонны может быть больше, чем диаметр второй колонны, и диаметр второй колонны может быть больше, чем диаметр третьей колонны. Понятно, что выбранные диаметры каждой из колонн могут зависеть от соотношения *n*- и изоальдегида в потоке исходного материала, и желательного соотношения *n*- и изоальдегида в потоке, удаляемом из верхней части резервуара для первого разделения, величины третьего потока и содержания изоальдегида в третьем потоке.

Данное изобретение будет теперь описано на примерах со ссылками на прилагаемые фигуры, в которых

фиг. 1 представляет собой схематическое изображение способа в соответствии с первой особенностью данного изобретения;

фиг. 2 - схематическое изображение сравнительного способа с применением единственного резервуара для разделения;

фиг. 3 - схематическое изображение сравнительного способа с применением двух резервуаров для разделения; и

фиг. 4 - схематическое изображение сравнительного способа с применением двух резервуаров для разделения и рециркулированием потока из резервуара для второго разделения.

Во избежание неопределенности эти фигуры предназначены лишь для использования в качестве помощи для понимания данного изобретения и не должны истолковываться как ограничивающие объем данного изобретения в отношении определенного расположения проиллюстрированных компонентов или их позиционирования, формы резервуаров или любого из дополнительных признаков. Специалистам в данной области техники будет понятно, что чертежи являются схематическими, и что дополнительные виды оборудования, такие как емкости для сырья, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, компресси-

ры для рециркуляции газа, датчики температуры, датчики давления, клапаны сброса давления, регулирующие клапаны, регуляторы расхода, регуляторы уровня, сборные резервуары, резервуары для хранения и т.п. могут требоваться в промышленной установке. Предоставление такого дополнительного оборудования не образует часть данного изобретения и согласуется с обычной химико-технологической практикой.

Как проиллюстрировано на фиг. 1, поток исходного материала, содержащий н-бутиральдегид, изобутиральдегид и высококипящие компоненты, подают посредством линии 11 в зону 1 первого разделения, где изобутиральдегид отделяют от н-бутиральдегида и высококипящих компонентов при повышенных температуре и давлении. Зона первого разделения может содержать тарельчатую колонну и необязательно ребойлер, конденсатор или ребойлер и конденсатор, сборник орошающей фракции, насос для орошения колонны или сборник орошающей фракции и насос для орошения колонны (не показано). Изобутиральдегид, который может включать небольшое количество н-бутиральдегида, извлекают посредством линии 12.

Первый поток, содержащий смесь н-бутиральдегида и высококипящих компонентов, извлекают из зоны первого разделения в линии 13. Первый поток подают в зону 2 второго разделения, где н-бутиральдегид отделяют от высококипящих компонентов при повышенных температуре и давлении. Зона второго разделения может содержать тарельчатую колонну и необязательно ребойлер, конденсатор или ребойлер и конденсатор, сборник орошающей фракции, насос для орошения колонны или сборник орошающей фракции и насос для орошения колонны (не показано). н-Бутиральдегид извлекают посредством линии 14.

Второй поток, содержащий разбавленные высококипящие компоненты, извлекают из зоны второго разделения посредством линии 15. Второй поток подают в зону 3 третьего разделения, где высококипящие компоненты концентрируют при повышенных температуре и давлении. Зона третьего разделения может содержать тарельчатую колонну и необязательно ребойлер, конденсатор или ребойлер и конденсатор, сборник орошающей фракции, насос для орошения колонны или сборник орошающей фракции и насос для орошения колонны (не показано). Повышенные температура и давление зоны третьего разделения делают возможным формирование некоторого количества н-бутиральдегида и/или изобутиральдегида посредством разложения высококипящих компонентов. Высококипящие компоненты концентрируют и извлекают из зоны третьего разделения в линию 17.

Альдегидную смесь, образованную в зоне третьего разделения, извлекают и повторно вводят в зону первого разделения посредством линии 16.

Пример одноклонного разделения представлен на фиг. 2, где поток исходного материала, содержащего н-бутиральдегид, изобутиральдегид и высококипящие компоненты подают посредством линии 11 в зону 1 первого разделения. Поток исходного материала разделяют на н-бутиральдегид и изобутиральдегид при повышенных температуре и давлении. Изобутиральдегид извлекают в линию 12, и н-бутиральдегид извлекают в линию 14. Тяжелые компоненты в исходном материале, которые не разлагаются, и/или любые тяжелые компоненты, образованные в колонне для разделения, будут выпускаться из колонны вместе с н-бутиральдегидом.

Пример способа двухстадийного разделения представлен на фиг. 3, где поток исходного материала, содержащего н-бутиральдегид, изобутиральдегид и высококипящие компоненты, подают посредством линии 11 в зону 1 первого разделения. Зона 1 первого разделения и зона 2 второго разделения соединены последовательно посредством линии 13.

Изобутиральдегид отделяют от н-бутиральдегида и высококипящих компонентов в зоне первого разделения и извлекают посредством линии 12. н-Бутиральдегид и высококипящие компоненты извлекают из зоны первого разделения и подают в зону 2 второго разделения посредством линии 13, где н-бутиральдегид отделяют от высококипящих компонентов. н-Бутиральдегид извлекают посредством линии 14, и высококипящие компоненты извлекают посредством линии 15.

Дополнительный пример способа двухстадийного разделения представлен на фиг. 4, где поток исходного материала, содержащего н-бутиральдегид, изобутиральдегид и высококипящие компоненты, подают посредством линии 11 в зону 1 первого разделения. Зона 1 первого разделения и зона 2 второго разделения соединены последовательно посредством линии 13. Боковой погон н-бутиральдегида получают из зоны 1 первого разделения в линии 14.

Изобутиральдегид отделяют от н-бутиральдегида и высококипящих компонентов в зоне первого разделения и извлекают посредством линии 12. н-Бутиральдегид и высококипящие компоненты извлекают из зоны первого разделения и подают в зону 2 второго разделения посредством линии 13, где н-бутиральдегид отделяют от высококипящих компонентов. Высококипящие компоненты извлекают посредством линии 15 и н-бутиральдегид извлекают и рециркулируют в зону первого разделения посредством линии 16. н-Бутиральдегид, полученный из зоны 2 второго разделения, может быть извлечен непосредственно в зону первого разделения посредством линии 16, или он может быть введен в поток исходного материала 11 перед извлечением в зону первого разделения (не показано).

Когда концентрация изобутиральдегида в тарелках нижней части резко увеличивается с каждой тарелкой выше отстойника, чтобы достигнуть желательной концентрации изобутиральдегида в боковом

погоне н-бутиральдегида, концентрация изобутиральдегида в кубе колонны должна составлять примерно половину от той концентрации, которая является желательной. Для того чтобы достигнуть такой низкой концентрации изобутиральдегида в колонне с одним и тем же числом тарелок, обычно требуется дополнительные нагрузки для ребойлера и конденсатора.

Данное изобретение будет теперь описано посредством примеров при ссылках на сопроводительные примеры и сравнительные примеры, которые были созданы при применении программного средства моделирования Simulation Sciences Inc Pro/II 8.2, доступного от Schneider Electric Software, при применении известных или легко определяемых физических свойств.

Образование высококипящих компонентов и наличие обратной реакции в приведенных ниже примерах не предназначены для представления фактических реакций. Они представлены, чтобы моделировать крекинг тяжелых компонентов. Высококипящие компоненты, как обычно считают, являются продуктом реакций конденсации, таких как альдольная конденсация, реакции типа Тищенко или типа Каницаро, приводящие к кратному увеличению C_4 , например, до молекул C_8 , C_{12} и C_{16} с разным числом атомов кислорода. Эти реакции описаны в US 5841002 и US 6193872.

Обратная реакция, как полагают, происходит при повышенных температурах. В сравнительных примерах 5 и 6 и примере 7 обратные реакции происходят в колонне, которая функционирует при кубовой температуре 131°C. Первая колонна, или колонна для изомерного бутиральдегида, требует наибольшей производительности ребойлера. Полагают, что образование высококипящих компонентов имеет место в этой колонне, поскольку она будет иметь наибольший запас изобутиральдегида. Однако высококипящие компоненты могут также быть образованы во второй и в третьей колоннах, однако это не учитывалось для целей примеров, поскольку это не влияет на эффективность отделения изобутиральдегида от н-бутиральдегида, даже если это влияет на выход н-бутиральдегида.

Сравнительные примеры 3 и 6 показывают, что значительно более высокая концентрация C_8 высококипящих компонентов (продукта реакции Тищенко для нормального и изобутиральдегида) и этил-изопентенал (продукт альдольной конденсации н- или изобутиральдегида), присутствующий в поток н-бутиральдегидного продукта. Это в основном обусловлено тем фактом, что все высококипящие компоненты обычно подают в первую колонну выше бокового погона, и для них необходимо проходить через боковой погон для того, чтобы быть отделенными от потока н-бутиральдегидного продукта. Соответственно, неизбежно, что некоторые высококипящие компоненты будут присутствовать на тарелке, от которой отбирают н-бутиральдегидный боковой погон.

Сравнительный пример 1.

Резервуар для разделения с одной колонной, как показано на фиг. 2, применяют для разделения потока исходного материала с расходом 27,764 кг/ч, содержащего 3,22 мол.% изобутиральдегида, 96,77 мол.% н-бутиральдегида, 101 мкмоль/моль тримера и 28 мкмоль/моль 2-этилгексенала. Для того чтобы моделировать формирование различных высококипящих компонентов в колонне для изомерного бутиральдегида, 0,5% н-бутиральдегида преобразуют в тример, 0,5% н-бутиральдегида приводят в реакционном взаимодействии с изобутиральдегидом, чтобы образовать изо-бутилбутират (посредством реакции Тищенко), 0,5% н-бутиральдегида приводят в реакционное взаимодействие с изобутиральдегидом, чтобы образовать этил-изопентенал (посредством реакции альдольной конденсации), перед введением в колонну.

Поток исходного материала подают в колонну для изомерного бутиральдегида в месте расположения тарелки 40 при отсчете от верха колонны. Колонна смоделирована при применении 80 теоретических тарелок, ребойлера и конденсатора. Колонна функционирует при 1,5 бар абс. давл. в верхней части и 2,3 бар абс. давл. в нижней части. Конденсат, полученный в верхней части конденсатора декантируют, чтобы удалить воду перед возвращением в колонну в качестве флегмы. Колонна для изомерного бутиральдегида функционирует таким образом, что изобутиральдегид, полученный посредством головного погона, содержит 0,06 мол.% н-бутиральдегида, и кубовый продукт н-бутиральдегида содержит 0,07 мол.% изобутиральдегида. Температура в верхней части колонны перед конденсатором составляет приблизительно 73°C, и температура в нижней части составляет приблизительно 103,5°C.

Сравнительный пример 1 требует низкой производительности ребойлера, однако любые высококипящие компоненты, которые получены в такой колонне для изомерного бутиральдегида, не отделены от потока н-бутиральдегидного продукта.

Сравнительный пример 2.

Способ двухстадийного разделения, включающий две колонны, соединенные последовательно без рециркуляции, как показано на фиг. 3, применяют, чтобы очищать такой же исходный материал, как тот, что был применен в сравнительном примере 1 (включающий тример, бутилбутират и этил-изопентенал). Колонна для изомерного бутиральдегида является идентичной колонне в сравнительном примере 1 и функционирует, чтобы достигнуть таких же спецификаций изобутиральдегида и н-бутиральдегида в верхнем и нижнем погоне. Нижний погон подают во вторую колонну. Вторая колонна содержит 8 теоретических тарелок, флегмовое число, установленное при 0,25 моль/моль, и ребойлер. Дополнительно она содержит конденсатор, охлаждаемый до температуры начала образования пузырьков. В термодинамике температура начала образования пузырьков является температурой, при данном давлении, когда первые

пузырьки газа образуются при нагревании жидкости, состоящей из двух или более компонентов. С учетом того, что пар будет иметь вероятным образом иной состав, чем жидкость, температура начала образования пузырьков, вместе с точкой росы, при различных составах являются применимыми данными при проектировании систем дистилляции. Давление устанавливали при 1,5 бар абс. давл. в верхней части колонны, и градиент давления получали при давлении 2,3 бар абс. давл. в нижней части. Во второй колонне, которая функционирует при 1,5 бар абс. давл. в верхней части и имеет незначительный градиент давления, поток высококипящих компонентов концентрировали таким образом, что температура в нижней части составляет 131°C. Чистый н-бутиральдегидный продукт получают в виде жидкости от верхней части второй колонны, и концентрированный поток высококипящих компонентов получают от нижней части.

По сравнению с примером 1 имеет место заметное уменьшение в числе высококипящих компонентов в н-бутиральдегиде, полученном от второй колонны, как проиллюстрировано в табл. 1.

Сравнительный пример 3.

Применяли способ двухстадийного разделения, включающий две колонны, соединенные последовательно с рециркуляцией, как показано на фиг. 4, применяют, чтобы очищать такой же исходный материал, как тот, что был применен в сравнительном примере 1 (включающий тример, бутилбутират и этилизопентенал). Колонна для изомерного бутиральдегида функционирует таким образом, что полученный головной погон изо-бутиральдегида содержит 0,06 мол.% н-бутиральдегида, паровой поток, обогащенный н-бутиральдегидом, отбирают в качестве бокового погона в месте расположения тарелки 79 (одна тарелка выше отстойника), содержащего 0,07 мол.% изо-бутиральдегида. Получают тяжелый кубовый остаток, содержащий наибольшее количество высококипящих компонентов, и подают его во вторую колонну. Вторая колонна содержит 8 теоретических тарелок, ребойлер, конденсатор, охлаждающий до температуры образования пузырьков, и флегмовое число установленное при 0,25 моль/моль. Давление устанавливали при 1,5 бар абс. давл. Во второй колонне поток высококипящих компонентов концентрируют таким образом, что кубовая температура составляет 131°C. Головной погон второй колонны, содержащий первоначально н-бутиральдегид, возвращают в первую колонну в виде жидкости и вводят в тарелку 70, при отсчете от верха колонны.

Сравнительный пример 3 показывает увеличение в производительности ребойлера. Это в основном обусловлено тем фактом, что н-бутиральдегид отбирают в качестве бокового погона выше отстойника.

Пример 4.

Способ трехстадийного разделения в соответствии с данным изобретением и как показано на фиг. 1, применяет такие же установочные параметры, что и сравнительный пример 2, за исключением того, что вторая колонна функционирует, чтобы создавать кубовую температуру 104°C, и концентрированный поток высококипящих компонентов, полученный от куба второй колонны подают в третью колонну, применяемую, чтобы очищать такой же исходный материал, что был применен в сравнительном примере 1. Третья колонна содержит 8 теоретических тарелок, с конденсатором, охлаждающим до температуры образования пузырьков, и флегмовым числом, установленным при 0,25 моль/моль, и ребойлером. Давление устанавливали при 1,5 бар абс. давл. на всем протяжении колонны. В третьей колонне поток высококипящих компонентов отделяют таким образом, что кубовая температура составляет 131°C. Головные погоны, полученные от третьей колонны, содержащие первоначальный бутиральдегид, возвращают в первую колонну в виде жидкости и вводят в тарелку 70 при отсчете от верха колонны.

Сравнительный пример 5.

Способ двухстадийного разделения с включением обратного разложения 50% бутилбутирата, присутствующего в материале, подаваемом во вторую колонну, чтобы образовать изобутиральдегид и н-бутиральдегид перед введением во вторую колонну, применяют, чтобы очищать такой же исходный материал, как тот, что был применен в сравнительном примере 1. Это предназначено для моделирования образования изобутиральдегида вследствие увеличенной температуры во второй колонне. Первая колонна функционирует таким образом, что и в сравнительном примере 2, т.е. нацелена на получение такой же концентрации изобутиральдегида в н-бутиральдегидном потоке.

Весь изобутиральдегид, образованный посредством обратной реакции, отделяется с потоком н-бутиральдегидного продукта, что отличается от сравнительного примера 2 (см. табл. 1).

Сравнительный пример 6

Способ двухстадийного разделения имеет такие же установочные параметры, что и в сравнительном примере 3, и как показано на фиг. 4, его применяют, чтобы очищать такой же исходный материал, как тот, что был применен в сравнительном примере 1. Обратная реакция является такой же, что представлена в сравнительном примере 5, т.е. 50% бутилбутирата преобразуют в н- и изобутиральдегид в исходном материале для второй колонны. Первая колонна теперь функционирует в данном случае таким образом, что и в сравнительном примере 3, т.е. нацелена на получение такой же концентрации изобутиральдегида в кубовом потоке.

Пример 7.

Способ трехстадийного разделения включает обратную реакцию, которая имеет такие же установочные параметры, что и в примере 4, и как показано на фиг. 1, его применяют, чтобы очищать такой же

исходный материал, как тот, что был применен в сравнительном примере 1. Обратная реакция является такой же, что представлена в сравнительном примере 5, за исключением того, что 50% бутилбутирата преобразуют в н- и изобутиральдегид в исходном материале, подаваемом к третьей колонне, а не ко второй колонне. Первая колонна функционирует в данном случае таким образом, что и в сравнительном примере 4, т.е. нацелена на получение такой же концентрации изобутиральдегида в кубовом потоке. Головные погоны, полученные от третьей колонны, содержащие первоначально бутиральдегид, возвращенные в первую колонну в виде жидкости и введенные в тарелку 35, рециркулируют заново таким образом, что они содержат больше изобутиральдегида, чем в примере 4, и поэтому их рециркулируют в более высокую позицию в колонне.

Примеры показывают, что трехстадийный способ разделения в соответствии с данным изобретением предоставляет на выходе н-бутиральдегид, который имеет наиболее низкие концентрации изобутиральдегида и изобутилбутирата и этил-изопентенала, при сравнении с существующими способами, даже при наличии обратной реакции. Примеры также показывают, что применение трехстадийного способа разделения выгодным образом требует меньшей производительности ребойлера, чем та, что требуется в способах известного уровня техники и существующих двухстадийных способах.

Результаты примеров и сравнительных примеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

		Сравн. · прим. 1	Сравн. · прим. 2	Сравн. · прим. 3	Прим. 4	Сравн. · прим. 5	Сравн. · прим. 6	Прим. 7
Производительность ребойлера первой колонны	MW	11,92	11,92	16,44	11,95	11,92	18,38	12,22
Производительность ребойлера второй колонны	MW	нет данных	3,64	1,08	3,63	3,69	1,13	3,64
Производительность ребойлера третьей колонны	MW	нет данных	нет данных	нет данных	0,074	нет данных	нет данных	0,12
Суммарная производительность ребойлеров	MW	11,92	15,56	17,52	15,65	15,61	19,51	15,98
Выход н-бутиральдегида	мол. %	98,5	98,0	98,0	98,0	98,3	98,3	98,3
изо-бутиральдегид в потоке 14	млн ¹ по мас се	700	700	700	700	3225	702	700
изо-бутилбутират в потоке 14	млн ¹ по мас се	9900	30	209	4	16	190	4
этилизопентенгексепентаналь в потоке 14	млн ¹ по мас се	8666	0,1	88	0	0,1	79	0
Тример в потоке 14	млн ¹ по мас се	5262	0,0	0,3	0	0	0,3	0,0

Понятно, что поток 14 является потоком продукта с очищенным н-бутиральдегидом. Сравнительный пример 8 (C5 пример, аналогичный примеру 5).

Способ двухстадийного разделения применяют для разделения 2-метилбутиральдегида и валеральдегида и поэтому С5 аналогичен примеру 5. Исходный материал при 9121,5 кг/ч, содержащий 49,55 мас.% 2-метилбутиральдегида, 49,55 мас.% валеральдегид, 0,17 мас.% изопентилвалерата, 0,12 мас.% С5 тримера и небольшое содержание фракций С5 парафинов, подают в колонну для изомера. Для того чтобы моделировать образование различных высококипящих компонентов в колонне для изомера, 0,5 мас.% н-валеральдегида приводят в реакционное взаимодействие с 2-метилбутиральдегидом, чтобы образовать С5 тример, 0,5 мас.% валеральдегида приводят в реакционное взаимодействие с 2-метилбутиральдегидом, чтобы образовать С10 акролеин, и другие 0,5 мас.% валеральдегида приводят в реакционное взаимодействие с 2-метилбутиральдегидом, чтобы образовать изопентилвалерат перед введением в колонну. Колонна смоделирована при применении 80 теоретических тарелок с исходным материалом, поступающим на тарелку 37 от верхней части. Колонна функционирует таким образом, что продукт головного погона содержит 0,2 мас.% валеральдегида. Колонна функционирует при 1,2 бар абс. давл. в верхней части и 2,0 бар абс. давл. в нижней части и 1000 млн⁻¹ по массе 2-метилбутиральдегида в кубовом продукте. Температура в верхней части колонны составляет приблизительно 96°C и примерно 127°C в нижней части. Кубовый продукт подают во вторую колонну, чтобы удалить тяжелые компоненты из валеральдегидного продукта. Колонна смоделирована при применении 5 теоретических тарелок с исходным материалом, вводимом в месте расположения тарелки 4 от верхней части. Давление в верхней части колонны составляет 1,1 бар абс. давл. Колонна функционирует, чтобы предоставлять концентрацию 10 мас.% валеральдегида в кубовом продукте. Применяют флегмовое число 1,0. Продукт от верхней части извлекают в виде жидкости. При этих условиях температура в верхней части составляет 106°C и 170°C в нижней части. Высокая температура в нижней части может вызывать реакции разложения в нижней части. Для того чтобы моделировать разложение тяжелых компонентов в нижней части, 50% изопентилвалерата преобразуют обратно в 2-метилбутиральдегид и валеральдегид перед введением в колонну.

Сравнительный пример 9 (С5 пример, аналогичный примеру 6).

Способ двухстадийного разделения имеет такие же установочные параметры, что и в сравнительном примере 6 и как показано на фиг. 4. А именно, в примере 8 колонна для изомера функционирует, чтобы предоставлять 0,2 мас.% валеральдегида в продукте от верхней части. Паровой боковой погон н-валеральдегида отбирают от тарелки 78 от верхней части колонны для изомера. Колонна для изомера функционирует, чтобы предоставлять приблизительно 1000 млн⁻¹ по массе 2-метилбутиральдегида в боковом погоне. Расход при отборе из куба колонны составляет 2831 кг/ч. Вторая колонна функционирует таким же образом, что и в примере 8. Продукт головного погона второй колонны возвращают в колонну для изомера в месте расположения тарелки 60 от верхней части. Обратная реакция является такой же, что представлена в сравнительном примере 8, т.е. 50% изопентилвалерата преобразуют в 2-метилбутиральдегид и н-валеральдегид в исходном материале для второй колонны.

Пример 10 (С5 пример, аналогичный примеру 7).

Способ трехстадийного разделения включает обратную реакцию, которая имеет такие же установочные параметры, что и установочные параметры примера 4, как показано на фиг. 1. Обратная реакция является такой же, что представлена в сравнительных примерах 8 и 9, за исключением того, что 50% изопентилвалерата преобразуют в 2-метилбутиральдегид и н-валеральдегид в исходном материале для третьей колонны. Первая колонна функционирует, чтобы предоставлять 0,2 мас.% валеральдегида в продукте от верхней части и примерно 970 млн⁻¹ по массе в кубовом продукте, т.е. нацелена на получение 1000 млн⁻¹ по массе 2-метилбутиральдегида в продукте н-валеральдегида, полученном от верхней части второй колонны. Головные погоны, полученные от третьей колонны, содержащие первоначально альдегид, возвращенные в первую колонну в виде жидкости и введенные в тарелку 46, рециркулируют заново таким образом, что они содержат больше 2-метилбутиральдегида, чем в примере 9, и поэтому их рециркулируют в более высокую позицию в колонне.

Примеры показывают, что трехстадийный способ разделения в соответствии с данным изобретением предоставляет на выходе н-бутиральдегид, который имеет наиболее низкие концентрации изобутиральдегида и изобутилбутирата и этил-изопентенала при сравнении с существующими способами, даже при наличии обратной реакции. Примеры также показывают, что применение трехстадийного способа разделения выгодным образом требует меньшей производительности ребойлера, чем та, что требуется в способах известного уровня техники и существующих двухстадийных способах.

Результаты примера 10 и сравнительных примеров 8 и 9 представлены в табл. 2.

Таблица 2

		Пример 8	Пример 9	Пример 10
Производительность ребойлера 1-й колонны	MW	4,8236	6,1586	4,9309
Производительность ребойлера 2-й колонны	MW	0,8540	0,5126	0,9337
Производительность ребойлера 3-й колонны	MW	нет данных	нет данных	0,0389
Суммарная производительность ребойлеров	MW	5,6776	6,6712	5,9035
Выход н-валеральдегида	мол. %	98,21	98,21	98,22
2-метилбутиральдегид в потоке 14	млн ⁻¹ по массе	3565	1005	1004
изопентилвалерат в потоке 14	млн ⁻¹ по массе	74,6	47	9
акролеин в потоке 14	млн ⁻¹ по массе	0,0	4,4	0,0
C5 тример в потоке 14	млн ⁻¹ по массе	0,0	0,3	0,0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ дистилляции альдегидной смеси, содержащей альдегид с неразветвленной цепью и альдегид с разветвленной цепью, где способ включает:

- i) подачу исходного материала, содержащего альдегидную смесь, в резервуар для первого разделения;
- ii) функционирование указанного резервуара для первого разделения при первой температуре и первом давлении таким образом, что происходит разделение;
- iii) извлечение первого потока, содержащего альдегид с неразветвленной цепью, и потока, содержащего альдегид с разветвленной цепью, из указанного резервуара для первого разделения и подачу указанного первого потока в резервуар для второго разделения;
- iv) функционирование указанного резервуара для второго разделения при второй температуре и втором давлении таким образом, что происходит разделение;
- v) извлечение потока продукта, содержащего альдегид с неразветвленной цепью, и второго потока, содержащего высококипящие компоненты, из указанного резервуара для второго разделения и подачу указанного второго потока в резервуар для третьего разделения;
- vi) функционирование указанного резервуара для третьего разделения при третьей температуре и третьем давлении таким образом, что происходит разделение; и
- vii) извлечение третьего потока, содержащего альдегидную смесь, из указанного резервуара для третьего разделения и повторное введение указанного третьего потока в резервуар для первого разделения.

2. Способ по п.1, в котором исходный материал содержит C₄ альдегиды с неразветвленной цепью и с разветвленной цепью или C₅ альдегиды с неразветвленной цепью и с разветвленной цепью.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, где резервуар для первого разделения, резервуар для второго разделения или резервуар для третьего разделения являются каждый по отдельности дистилляционной колонной, предпочтительно тарельчатой колонной или насадочной колонной.

4. Способ по любому из пп.1-3, где температура нижней части любого из первого, второго или третьего резервуаров для разделения составляет от 200 до 65°C, от 125 до 85°C, от 120 до 90°C, от 115 до 95°C или от 110 до 100°C.

5. Способ по любому из пп.1-4, где давление любого из первого, второго или третьего резервуаров для разделения выбирают от 1,0 до 2,4 бар абс.давл., от 1,2 до 2,2 бар абс.давл. или от 1,4 до 2,0 бар

абс. давл.

6. Способ по любому из пп.1-5, где резервуар для первого разделения является тарельчатой колонной, где необязательно число тарелок в тарельчатой колонне составляет от 40 до 160; или от 50 до 150; или от 60 до 140; или от 70 до 130; или от 80 до 120.

7. Способ по п.6, где исходный материал подают в резервуар для первого разделения на тарелки от 5 до 100 или на тарелки от 10 до 90 при отсчете от верха колонны.

8. Способ по любому из пп.1-7, где резервуар для второго разделения является тарельчатой колонной, где необязательно число тарелок в тарельчатой колонне составляет от 2 до 100; от 2 до 50; от 3 до 25; от 4 до 20; от 4 до 15 или от 4 до 10.

9. Способ по п.8, где первый поток подают в резервуар для второго разделения в месте расположения тарелок от 1 до 10 выше куба колонны, от 2 до 9 выше куба колонны, от 3 до 7 выше куба колонны.

10. Способ по любому из пп.1-9, где резервуар для третьего разделения является тарельчатой колонной, где необязательно число тарелок в тарельчатой колонне составляет от 2 до 100, от 2 до 50, от 3 до 25, от 4 до 20, от 4 до 15 или от 4 до 10.

11. Способ по п.10, где второй поток подают в резервуар для второго разделения в месте расположения тарелок от 1 до 10 выше куба колонны, от 2 до 9 выше куба колонны, от 3 до 7 выше куба колонны.

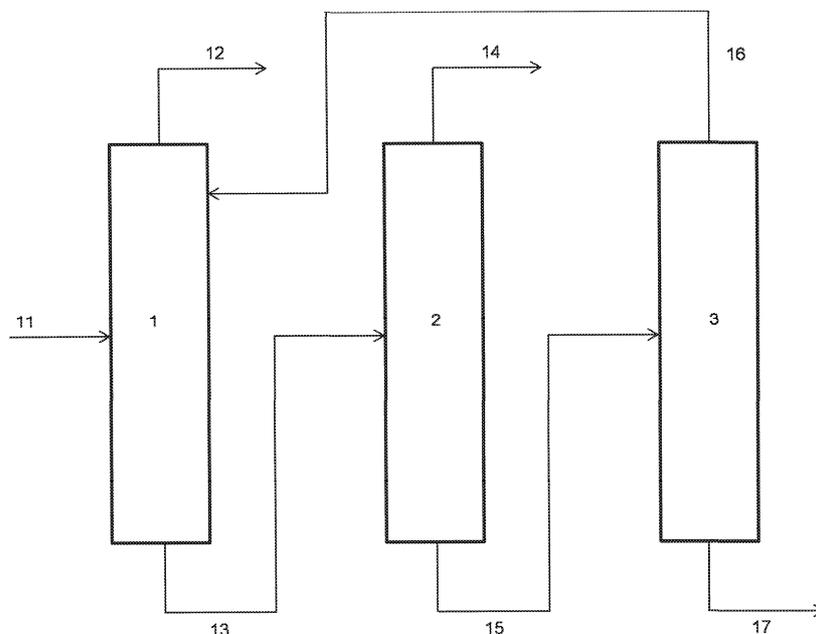
12. Способ по любому из пп.1-11, где резервуар для первого, второго или третьего разделения дополнительно содержит каждый по отдельности любой из следующих узлов: ребойлер, конденсатор, ребойлер и конденсатор, сборник орошающей фракции, насос для орошения колонны или сборник орошающей фракции и насос для орошения колонны.

13. Способ по любому из пп.1-12, где резервуары для первого и второго разделения являются тарельчатыми колоннами, и число тарелок в резервуаре для второго разделения меньше, чем число тарелок, имеющихся в резервуаре для первого разделения.

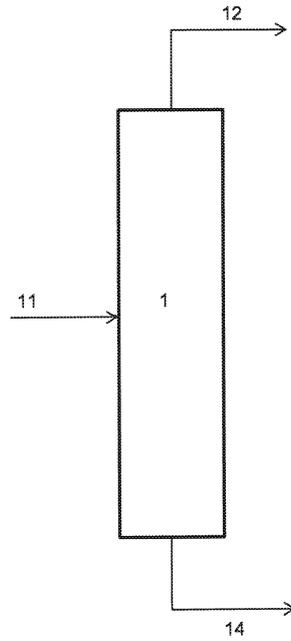
14. Способ по любому из пп.1-13, где резервуары для первого и третьего разделения являются тарельчатыми колоннами, и число тарелок в резервуаре для третьего разделения меньше, чем число тарелок, имеющихся в резервуаре для первого разделения.

15. Способ по любому из пп.1-14, где резервуары для первого, второго и третьего разделения являются тарельчатыми колоннами, и число тарелок в резервуарах для второго и третьего разделения меньше, чем число тарелок, имеющихся в резервуаре для первого разделения.

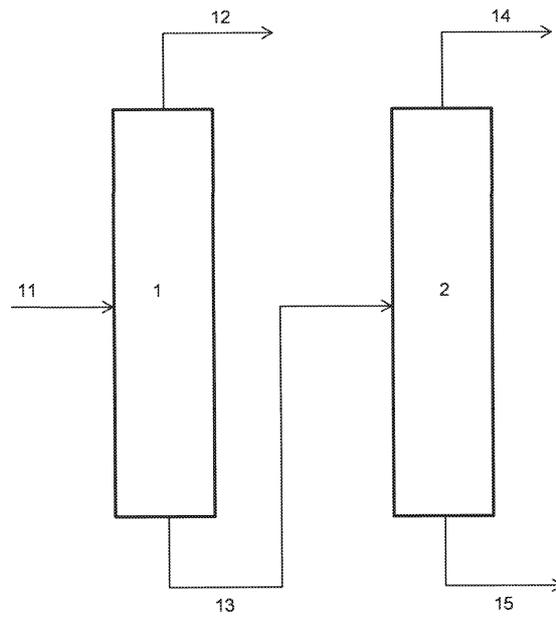
16. Способ по любому из пп.1-9, где резервуар для третьего разделения является частичным испарителем, где данный резервуар не содержит каких-либо тарелок и не содержит конденсатор, где необязательно частичный испаритель выбран из ребойлера или испарителя котлового типа или резервуара с внешним ребойлером.



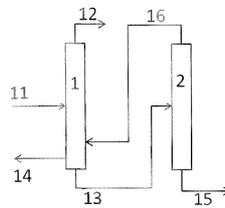
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

