

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202192759 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.15(51) Int. Cl. C07C 45/50 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2020.05.29

(54) СПОСОБ

(31) 1907659.5

(32) 2019.05.30

(33) GB

(86) PCT/GB2020/051301

(87) WO 2020/240194 2020.12.03

(71) Заявитель:
ДЖОНСОН МЭГТЕЙ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)

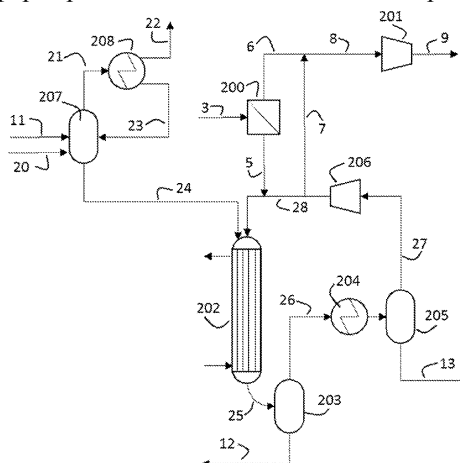
(72) Изобретатель:

Арчибальд Фрейзер Роберт, Джолли
Роберт Артур, Лопес Мария дель Амо,
Уэлч Дэвид Кит (GB)

(74) Представитель:

Угрюмов В.М., Лыу Т.Н., Гизатуллина
Е.М., Гизатуллин Ш.Ф., Строкова
О.В., Костюшенкова М.Ю., Лебедев
В.В., Парамонова К.В. (RU)

(57) Описан способ гидроформилирования олефинов до альдегидов. Способ включает гидроформилирование одного или более олефинов водородом и монооксидом углерода в присутствии лиганд-родиевого катализатора в реакционной зоне; извлечение продукта реактора из реакционной зоны, причем продукт реактора содержит продукт-альдегид и лиганд-родиевый катализатор; подачу продукта реактора и отпаривающего газа в испаритель, при этом отпаривающий газ содержит монооксид углерода и образован из рециркуляционного потока отпаривающего газа и подпиточного потока отпаривающего газа, причем продукт-альдегид испаряют в отпаривающий газ в испарителе с получением паровой смеси, содержащей отпаривающий газ и продукт-альдегид, и жидкой смеси, содержащей лиганд-родиевый катализатор; извлечение жидкой смеси и повторную подачу лиганд-родиевого катализатора в реакционную зону; извлечение паровой смеси и отделение продукта-альдегида от паровой смеси с получением потока продукта-альдегида и рециркуляционного потока отпаривающего газа; выпуск части рециркуляционного потока отпаривающего газа в виде продувочного потока отпаривающего газа; и объединение продувочного потока отпаривающего газа с водородсодержащим потоком с получением заново сформированного потока синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и подачу заново сформированного потока синтез-газа в реакционную зону.



A1

202192759

202192759

A1

СПОСОБ

Область применения изобретения

Настоящее изобретение относится к способу гидроформилирования олефина с получением альдегида. В частности, но не исключительно, настоящее изобретение относится к способу гидроформилирования C_8 олефина с получением C_9 альдегида. Настоящее изобретение также относится к способу гидроформилирования олефина с получением альдегида с использованием лиганд-родиевого катализатора.

Предпосылки создания изобретения

Гидроформилирование олефинов проводят в промышленных масштабах для получения альдегидов. Альдегиды, как правило, представляют собой промежуточные продукты при производстве спиртов, кислот или сложных эфиров. Хорошо известным способом получения таких продуктов является способ LP Oxo, предлагаемый компанией Dow and Johnson Matthey Davy. В типичной последовательности операций, например, как описано в публикации US4148830 или US5087763, гидроформилирование проводят в жидкой фазе с использованием лиганд-родиевого катализатора. Жидкофазный продукт реактора отбирают из реактора гидроформилирования и подают в установку отделения катализатора, в которой раствор жидкого катализатора отделяют от продукта-альдегида. Затем раствор жидкого катализатора возвращают в реакторы. Раствор жидкого катализатора, как правило, содержит растворитель, родий, лиганд и другие компоненты, присутствующие в реакторе.

Известно множество вариантов молекул, которые могут функционировать в качестве лиганда. Коммерчески используемые лиганды часто представляют собой фосфины, такие как трифенилфосфин; монофосфиты, такие как триметилпропанфосфит или трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит; бисфосфиты; или смеси любых из них. В публикации WO2016089602 перечислены различные лиганды. Считается, что из этих 3 типов лигандов наиболее активными являются монофосфиты, но также они имеют наиболее слабое взаимодействие лиганда с родием, в результате чего, как считается, получают менее стабильный комплекс катализатора.

Типичная установка отделения катализатора содержит испаритель, в котором испаряется часть продукта реактора. В результате получают паровую фазу, содержащую продукт-альдегид и по существу не содержащую катализатора, и жидкую фазу, содержащую раствор жидкого катализатора. Паровую фазу направляют на дальнейшую обработку. Дополнительная обработка по существу включает стадию очистки альдегида,

на которой непревращенные олефины и парафины удаляют вместе с растворенным синтез-газом и другими легкими компонентами. Полученные таким образом альдегиды обычно применяют в качестве промежуточных продуктов для других продуктов, таких как спирты, кислоты или сложные эфиры, которые обычно можно применять в качестве пластификаторов.

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

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

Публикация US6500991 ориентируется на стабилизацию катализатора путем охлаждения раствора катализатора, полученного из испарителя, и добавления газа, содержащего монооксид углерода, в жидкость или добавления монооксида углерода в испарительный резервуар перед отделением катализатора.

В публикации EP2297077 описано применение циркулирующего отпаривающего газа для снижения парциального давления альдегида, но с поддержанием общего положительного давления. В установке отделения катализатора продукт реактора подают в испаритель вместе с отпаривающим газом, и оба потока протекают через испаритель одновременно. Отпаривающий газ по существу не содержит альдегидов и, таким образом, снижает парциальное давление альдегида в испарителе, тем самым увеличивая силу, заставляющую альдегид испаряться из продукта реактора. Испаритель можно также нагревать для дополнительной стимуляции испарения. Полученную паровую смесь,

содержащую альдегид и отпаривающий газ, затем отделяют от оставшегося раствора жидкого катализатора. Раствор жидкого катализатора возвращают в реактор, а паровую смесь подают в конденсатор. В конденсаторе температура паровой смеси снижается, в результате чего по существу весь альдегид конденсируется и отделяется от оставшегося пара. Оставшийся пар затем снова сжимают до давления на входе испарителя и повторно используют в качестве отпаривающего газа.

В публикации WO2016089602 описано добавление монооксида углерода к отпаривающему газу испарителя для снижения потерь катализатора. Это также предполагает, что низкие значения парциального давления водорода в отпаривающем газе могут приводить к низким потерям катализатора. Монооксид углерода можно получать путем разделения синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа.

Считается, что при добавлении монооксида углерода к отпаривающему газу испарителя получают более высокую концентрацию монооксида углерода в растворе жидкого катализатора и что это помогает стабилизировать катализатор. Однако в нефтехимической установке редко имеется достаточно чистый монооксид углерода, и поэтому существует потребность в использовании синтез-газа для получения монооксида углерода. Сохраняется потребность в способе, который обеспечивает подачу обогащенного монооксидом углерода газа в испаритель и при этом сводит к минимуму потребность в дополнительном запасе синтез-газа.

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

Изложение сущности изобретения

Согласно первому аспекту изобретения предложен способ гидроформилирования олефинов в альдегиды, причем способ включает:

- a. гидроформилирование одного или более олефинов водородом и монооксидом углерода в присутствии лиганд-родиевого катализатора в реакционной зоне;
- b. извлечение продукта реактора из реакционной зоны, причем продукт реактора содержит продукт-альдегид и лиганд-родиевый катализатор;
- c. подачу продукта реактора и отпаривающего газа в испаритель, при этом отпаривающий газ содержит монооксид углерода и образован из рециркуляционного потока отпаривающего газа и подпиточного потока

отпаривающего газа, причем продукт-альдегид испаряют в отпаривающий газ в испарителе с получением паровой смеси, содержащей отпаривающий газ и продукт-альдегид, и жидкой смеси, содержащей лиганд-родиевый катализатор;

d. извлечение жидкой смеси и повторную подачу лиганд-родиевого катализатора в реакционную зону;

e. извлечение паровой смеси, и отделение продукта-альдегида от паровой смеси с получением потока продукта-альдегида, и обратную подачу рециркуляционного потока отпаривающего газа на стадию (с);

f. выпуск части рециркуляционного потока отпаривающего газа в виде продувочного потока отпаривающего газа; и

g. объединение продувочного потока отпаривающего газа с водородсодержащим потоком с получением потока заново сформированного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и подачу заново сформированного потока синтез-газа в реакционную зону на стадии (а).

Таким образом, изобретение включает в себя установку отделения катализатора, предназначенную для отделения лиганд-родиевого катализатора от продукта из реакционной зоны гидроформилирования, причем в испарителе используют циркулирующий отпаривающий газ, который отделяет продукт-альдегид от лиганд-родиевого катализатора, при этом циркулирующий отпаривающий газ отводят, например, для предотвращения накопления водорода и других инертных компонентов, при этом подпиточный обогащенный монооксидом углерода газ добавляют в циркулирующий отпаривающий газ, как правило, из установки разделения синтез-газа. Продувочный отпаривающий газ, все еще богатый монооксидом углерода, объединяют с водородсодержащим потоком, как правило, также из установки разделения синтез-газа, с образованием заново сформированного потока синтез-газа, который подают в реакционную зону. Таким образом, монооксид углерода, содержащийся в подпиточном потоке отпаривающего газа, используемом для создания циркулирующего отпаривающего газа, не тратится напрасно, и общее требование к синтез-газу как источнику монооксида углерода существенно не увеличивается по сравнению со способом, в котором циркулирующий отпаривающий газ не используют. Таким образом, изобретение реализует преимущества снижения потерь лиганд-родиевого катализатора, связанных с богатой монооксидом углерода средой в испарителе, и при этом преодолевает недостатки, связанные с дополнительными требованиями к сырьевому синтез-газу.

Подпиточный поток отпаривающего газа содержит монооксид углерода, а предпочтительно богат монооксидом углерода. Предпочтительно подпиточный поток

отпаривающего газа содержит 50–100 мол.% монооксида углерода, более предпочтительно подпиточный поток отпаривающего газа содержит 70–100 мол.% монооксида углерода, еще более предпочтительно подпиточный поток отпаривающего газа содержит 80–100 мол.% монооксида углерода, наиболее предпочтительно подпиточный поток отпаривающего газа содержит 95–100 мол.% монооксида углерода. Более высокие концентрации монооксида углерода являются благоприятными, поскольку они обеспечивают более высокую концентрацию монооксида углерода в отпаривающем газе. Предпочтительно водородсодержащий поток содержит 50–100 мол.% водорода, более предпочтительно водородсодержащий поток содержит 70–100 мол.% водорода, еще более предпочтительно водородсодержащий поток содержит 80–100 мол.% водорода, наиболее предпочтительно водородсодержащий поток содержит 95–100 мол.% водорода. В некоторых вариантах осуществления парциальное давление монооксида углерода в паровой смеси, выходящей из испарителя, может составлять по меньшей мере 15 фунтов/кв. дюйм (103 кПа) и предпочтительно по меньшей мере 20 фунтов/кв. дюйм (138 кПа). Например, парциальное давление монооксида углерода в паровой смеси, выходящей из испарителя, может составлять от по меньшей мере 15 фунтов/кв. дюйм (103 кПа) до не более 50 фунтов/кв. дюйм (345 кПа). Парциальное давление водорода в паровой смеси, выходящей из испарителя, может составлять, например, не более 10 фунтов на кв. дюйм (69 кПа) и предпочтительно не более 5 фунтов на кв. дюйм (34 кПа).

Способ предпочтительно включает разделение потока синтез-газа, содержащего монооксид углерода и водород, на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа. Таким образом, поток синтез-газа по существу подают в реакционную зону, причем монооксид углерода потока синтез-газа подают через отпаривающий газ в испарителе. Это может быть единственная подача синтез-газа в реакционную зону; иными словами, заново сформированный поток синтез-газа может быть единственной подачей синтез-газа в реакционную зону. Однако в реакционную зону необязательно можно подавать заново сформированный поток синтез-газа и поток свежего синтез-газа. В таких вариантах осуществления, например, подаваемый синтез-газ может поступать в предельном для способа количестве, и часть этого подаваемого синтез-газа может быть разделена на подпиточный поток отпаривающего газа и водородсодержащий поток, и часть этого подаваемого синтез-газа может быть подана в реакционную зону. В таких случаях часть потока синтез-газа по существу направляется в обход установки отделения катализатора. Такая конструкция может иметь преимущества при уравнивании требований к подаче синтез-газа в реакционную зону и подаче монооксида углерода в отпаривающий газ. Однако в таких вариантах осуществления

преимущества изобретения по-прежнему реализуются в том смысле, что монооксид углерода в отпаривающем газе все равно не тратится и все равно поступает в реакционную зону в заново сформированном потоке синтез-газа. В таких вариантах осуществления молярное соотношение части подаваемого синтез-газа, разделенной на подпиточный поток отпаривающего газа и водородсодержащий поток, и части подаваемого синтез-газа, направляемого в реакционную зону в виде свежего потока синтез-газа, может предпочтительно составлять от 0,01 до 1. Более предпочтительно молярное соотношение составляет от 0,1 до 0,5, а наиболее предпочтительно молярное соотношение составляет от 0,1 до 0,3. Молярное соотношение можно выбирать на основании эффективности разделения, например эффективности мембранного разделения, если для разделения используют мембрану, и желательного парциального давления монооксида углерода в отпаривающем газе. Например, если подпиточный поток отпаривающего газа имеет относительно высокий уровень водорода, можно использовать более высокую скорость подпиточного потока отпаривающего газа с соответственно более высокой скоростью продувочного потока отпаривающего газа.

Молярное соотношение монооксида углерода, подаваемого в реакционную зону, и олефина, подаваемого в реакционную зону, предпочтительно составляет приблизительно 1. На практике не все олефины будут поддаваться превращению, а монооксид углерода расходуется только на превращение поддающихся превращению олефинов. Таким образом, молярное соотношение может быть меньше 1, и при этом обеспечивают достаточное количество монооксида углерода для превращения всех поддающихся превращению олефинов. Однако молярный избыток монооксида углерода может быть желательным по операционным причинам и для обеспечения высокого превращения более ценного олефинового сырья, и поэтому желательным является молярное соотношение более 1. Молярное соотношение может предпочтительно составлять от 0,1 до 10 и более предпочтительно от 1 до 2.

Разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа предпочтительно осуществляют с использованием установки мембранного разделения. Такие установки мембранного разделения предлагают к продаже такие компании, как MTR и Air Products. Установка мембранного разделения может быть выполнена с возможностью достижения экономичным способом очень высоких концентраций, например по меньшей мере 95 мол.% или предпочтительно по меньшей мере 99 мол.%, монооксида углерода в подпиточном потоке отпаривающего газа. Однако для такой высокой чистоты может потребоваться высокая скорость потока синтез-газа в установку мембранного разделения, и поэтому важно, чтобы монооксид углерода не

терялся. Этого достигают в настоящем изобретении за счет рекомбинации продувочного потока отпаривающего газа с обогащенным водородом потоком с получением заново сформированного потока синтез-газа, который подают в реакционную зону. В альтернативном или дополнительном варианте осуществления разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа можно проводить с использованием метода COSORB или его вариантов, таких как, например, описанный в публикации «*The absorption of carbon monoxide in COSORB solutions: absorption rate and capacity*» J.A. Hogendoorn, W.P.M. van Swaaij, G.F. Versteeg, The Chem. Eng. Journ. 59 (1995) 243–252 или в публикации US4950462, или в публикации US5382417. В альтернативном или дополнительном варианте осуществления разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа можно проводить с использованием низкотемпературной абсорбции жидким азотом.

Испаритель предпочтительно работает при температуре от 60 до 160 °С, более предпочтительно от 100 до 130 °С. Такие температуры могут способствовать испарению продукта-альдегида в испарителе. Поскольку способ изобретения включает высокое парциальное давление монооксида углерода в испарителе, лиганд-родиевый катализатор может быть стабилизирован и даже при таких температурах могут быть предотвращены потери.

Испаритель предпочтительно работает при давлении от 0,1 до 2000 кПа, более предпочтительно при давлении от 100 до 2000 кПа и наиболее предпочтительно при давлении от 100 до 300 кПа. Давления выше атмосферного давления особенно предпочтительны, поскольку не требуется дорогостоящее оборудование для создания вакуума и снижается риск попадания воздуха в испаритель.

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

соотношение водорода и монооксида углерода в заново сформированном потоке синтез-газа аналогично молярному соотношению водорода и монооксида углерода в потоке синтез-газа.

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

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

Как правило, реакционная зона работает при давлении приблизительно 20 бар (2 МПа), например от 15 до 25 бар (от 1,5 до 2,5 МПа), а испаритель работает при давлении приблизительно 1,5 бар (150 кПа), например от 1 до 2 бар (от 100 до 200 кПа). Однако известны варианты эксплуатации реакционной зоны также при давлениях от 50 до 235 бар (от 5 до 23,5 МПа).

Предпочтительно олефин представляет собой C_2-C_{16} олефин, более предпочтительно олефин от C_4-C_{12} и наиболее предпочтительно C_8 олефин. Олефин предпочтительно представляет собой моноолефин. Олефин предпочтительно представляет собой ациклический олефин, например линейный олефин или разветвленный олефин. Например, олефин может представлять собой пропилен или нормальный бутен. Однако олефин предпочтительно представляет собой C_8 олефин, например октен, димеризованный бутен или олигомеризованный этилен. Предпочтительно альдегид содержит на один углерод больше, чем олефин. Таким образом, альдегид предпочтительно представляет собой C_3-C_{17} альдегид, более предпочтительно C_5-C_{13}

альдегид и наиболее предпочтительно C_9 альдегид. Специалисту в данной области будет понятно, что получаемый альдегид зависит от используемого олефина.

Изобретение можно использовать с любой подходящей лигандной системой, которая позволяет использовать преимущества отпаривающего газа, обогащенного монооксидом углерода. Лиганд предпочтительно представляет собой фосфин, например трифенилфосфин; монофосфит, такой как триметилпропанфосфит или трис(2,4-ди-*tert*-бутилфенил)фосфит; бисфосфит; или смесь любых из них.

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

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

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

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

компонента. Таким образом может отделяться по меньшей мере 75 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мол.% и более предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% компонента. Таким образом можно по существу отделять весь компонент.

Описание графических материалов

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

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

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

Подробное описание

На Фиг. 1 олефиновое сырье 1 подают в реакционную зону 100 гидроформилирования. Реакционная зона 100 содержит по меньшей мере один реактор и, возможно, два или три реактора, из которых продукт 11 реактора подают в установку 101 отделения катализатора. Раствор 12 жидкого лиганд-родиевого катализатора, в котором растворитель, как правило, содержит тяжелые соединения, такие как димеры или тримеры, возвращают из установки 101 отделения катализатора в реакционную зону 100. Поток 13 продукта-альдегида извлекают из установки 101 отделения катализатора и подают в установку 102 очистки альдегида, из которой извлекают очищенный альдегид 15. Олефины и парафины 14 также извлекают из установки 102 очистки альдегида.

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

Более детально установка 101 отделения катализатора показана на Фиг. 2. На Фиг. 2 продукт 11 реактора и необязательно небольшой поток азота 20 для содействия отгонке водорода подают в испарительный резервуар 207. Испарительный резервуар 207 имеет

отверстие 21 для газа, ведущее к конденсатору 208. Конденсатор 208 имеет отверстие 22 для газа и поток 23 для выхода жидкости, который возвращается в испарительный резервуар 207. Испарительный резервуар 207 и конденсатор 208 выполнены с возможностью удаления растворенного синтез-газа, и в особенности растворенного водорода, из жидкого продукта 11 реактора. Выход 24 для жидкости из испарительного резервуара 207 направляется в верхнюю часть испарителя 202 со стекающей пленкой вместе с отпаривающим газом 28, содержащим рециркуляционный поток отпаривающего газа 27 и обогащенный монооксидом углерода поток 5. Подпиточный поток 5 отпаривающего газа получают путем подачи потока 3 синтез-газа в мембранный сепаратор 200 с получением подпиточного потока 5 отпаривающего газа и водородсодержащего потока 6. Выход 25 испарителя 202 направляется в резервуар 203 разделения пара/жидкости, из которого раствор 12 жидкого лиганд-родиевого катализатора извлекают и возвращают в реакционную зону 100. Паровую смесь 26 из резервуара 203 разделения пара/жидкости подают в конденсатор 204, а затем в дополнительный резервуар 205 разделения пара/жидкости. Поток 13 продукта-альдегида извлекают из нижней части дополнительного резервуара 205 разделения пара/жидкости, а рециркуляционный поток 27 отпаривающего газа извлекают из верхней части. Рециркуляционный поток 27 отпаривающего газа сжимают в рециркуляционном компрессоре 206 и затем подают обратно в испаритель 202 со стекающей пленкой в составе отпаривающего газа 28. Продувочный поток 7 отпаривающего газа отводят из рециркуляционного потока 27 газа после рециркуляционного компрессора 206 и объединяют с водородсодержащим потоком 6 с образованием заново сформированного потока 8 синтез-газа. Заново сформированный поток 8 синтез-газа сжимают в компрессоре 201 синтез-газа и подают 9 в реакционную зону 100. На Фиг. 2 описан испаритель 202 со стекающей пленкой, но в равной степени применимы и другие типы испарителей.

Следующие примеры были получены с использованием коммерческого симуляционного пакета SimSci ProII v9.3. Применение симуляций для оценки новых способов хорошо известно в области химической технологии.

Пример 1

В способе, показанном на Фиг. 2, 333 кмоль/ч продукта 11 реактора при 20 бар абс. (2 МПа) и 85 °С подают в испарительный резервуар 207, работающий при 10 бар абс. (1 МПа), в котором большая часть растворенных компонентов синтез-газа отгоняется. Продукт 11 реактора содержит главным образом растворенный синтез-газ, C₈ олефины, C₈ парафины, C₉ альдегиды и раствор катализатора. Небольшой поток 1 кмоль/ч азота 20

также подают в испарительный резервуар 207, чтобы способствовать удалению растворенного водорода. Отвод 21 газа из испарительного резервуара 207 подают в конденсатор 208 для извлечения более тяжелых компонентов C_8 и C_9 . Выходной поток 23 для жидкости из конденсатора 208 возвращают в испарительный резервуар 207. Выход 24 для жидкости из испарительного резервуара 207 подают в верхнюю часть испарителя 202 со стекающей пленкой, работающего при давлении 1,5 бар абс. (0,15 МПа). Кроме того, в верхнюю часть испарителя 202 со стекающей пленкой подают отпаривающий газ 28. Жидкий продукт реактора и отпаривающий газ проходят одновременно через испаритель 202 со стекающей пленкой. Испаритель 202 со стекающей пленкой нагревают для испарения значительной доли компонентов C_8 и C_9 . Выход 25 испарителя 202 со стекающей пленкой подают в резервуар 203 для разделения пара/жидкости. Жидкость, собранная в резервуаре 203 для разделения пара/жидкости, содержит раствор 12 жидкого лиганд-родиевого катализатора и небольшую часть компонентов C_8 и C_9 . Паровую смесь 26 из резервуара 203 разделения пара/жидкости подают в конденсатор 204, в котором большую часть компонентов C_8 и C_9 конденсируют, а затем отделяют от остальной паровой фазы в дополнительном резервуаре 205 разделения пара/жидкости. Полученную таким образом жидкость, содержащую альдегиды, олефины и парафины C_9 , удаляют из дополнительного резервуара 205 разделения пара/жидкости и направляют в поток 13 продукта-альдегида для дальнейшей обработки. Выход из дополнительного резервуара 205 разделения пара/жидкости представляет собой рециркуляционный поток 27 отпаривающего газа, который подают в рециркуляционный компрессор 206. Рециркуляционный компрессор 206 служит для преодоления небольшого перепада давления в цикле отпаривающего газа. Продувочный рециркуляционный поток 7 газа отбирают из рециркуляционного потока отпаривающего газа 27 для поддержания постоянной скорости потока в контуре отпаривающего газа. Для создания отпаривающего газа 28 добавляют подпиточный поток 5 отпаривающего газа.

Поток 3 синтез-газа со скоростью потока синтез-газа 100 кмоль/ч при давлении 30 бар абс. (3 МПа), с 2 мол.% метана, а остальное — водород и монооксид углерода в молярном соотношении 1/1, подают в мембранный сепаратор 200. Мембранный сепаратор 200 производит в качестве потока пермеата водородсодержащий поток 6, имеющий скорость потока 45,6 кмоль/ч, и в качестве потока ретентата — подпиточный поток 5 отпаривающего газа. Водородсодержащий поток 6 содержит 96,77 мол.% водорода, а подпиточный поток 5 отпаривающего газа содержит 87,3 мол.% монооксида углерода. Рециркуляционный поток отпаривающего газа доводят до постоянного потока 2050 кмоль/ч после приема продувочного потока 7 отпаривающего газа и перед введением

подпиточного потока 5 отпаривающего газа в качестве подпитки. После охлаждения конденсатора 204 до 40 °С полученное парциальное давление монооксида углерода в отпаривающем газе 28 составляет 17,5 фунта/кв. дюйм (120 кПа), а парциальное давление водорода составляет 2,2 фунта/кв. дюйм (15 кПа). Отношение водорода к монооксиду углерода в заново сформированном синтез-газе 8 составляет 0,99 моль/моль.

Пример 2

Как описано в примере 1, но скорость потока 3 синтез-газа снижают до 50 кмоль/ч. Полученное парциальное давление монооксида углерода в отпаривающем газе 28 теперь составляет 17,0 фунта/кв. дюйм (117 кПа), а парциальное давление водорода составляет 2,5 фунта/кв. дюйм (17 кПа). Отношение водорода к монооксиду углерода в заново сформированном синтез-газе 8 составляет 0,97 моль/моль.

Пример 3

Как описано в примере 1, но скорость потока 3 синтез-газа снижают до 20 кмоль/ч. Полученное парциальное давление монооксида углерода в отпаривающем газе 28 теперь составляет 16,1 фунта/кв. дюйм (111 кПа), а парциальное давление водорода составляет 3,2 фунта/кв. дюйм (22 кПа). Отношение водорода к монооксиду углерода в заново сформированном синтез-газе 8 составляет 0,93 моль/моль.

Примеры демонстрируют, что способом настоящего изобретения можно обеспечивать высокое парциальное давление монооксида углерода и низкое парциальное давление водорода в отпаривающем газе 28 и при этом обеспечивать заново сформированный синтез-газ 8 с соотношением водорода и монооксида углерода, аналогичным соотношению в потоке 3 синтез-газа, подаваемом в мембранный сепаратор 200. Таким образом, монооксид углерода в потоке 3 синтез-газа эффективно используют в способе дважды, сначала в отпаривающем газе 28, а затем — в заново сформированном синтез-газе 8, подаваемом в реакционную зону гидроформилирования. В результате этого реализуются преимущества высокого парциального давления монооксида углерода в отпаривающем газе 28 и при этом не происходит какой-либо потери монооксида углерода в потоке 3 синтез-газа.

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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидроформилирования олефинов в альдегиды, включающий:
 - a. гидроформилирование одного или более олефинов водородом и монооксидом углерода в присутствии лиганд-родиевого катализатора в реакционной зоне;
 - b. извлечение продукта реактора из реакционной зоны, причем продукт реактора содержит продукт-альдегид и лиганд-родиевый катализатор;
 - c. подачу продукта реактора и отпаривающего газа в испаритель, при этом отпаривающий газ содержит монооксид углерода и образован из рециркуляционного потока отпаривающего газа и подпиточного потока отпаривающего газа, причем продукт-альдегид испаряют в отпаривающий газ в испарителе с получением паровой смеси, содержащей отпаривающий газ и продукт-альдегид, и жидкой смеси, содержащей лиганд-родиевый катализатор;
 - d. извлечение жидкой смеси и повторную подачу лиганд-родиевого катализатора в реакционную зону;
 - e. извлечение паровой смеси, и отделение продукта-альдегида от паровой смеси с получением потока продукта-альдегида, и обратную подачу рециркуляционного потока отпаривающего газа на стадию (c);
 - f. выпуск части рециркуляционного потока отпаривающего газа в виде продувочного потока отпаривающего газа; и
 - g. объединение продувочного потока отпаривающего газа с водородсодержащим потоком с получением потока заново сформированного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и подачу заново сформированного потока синтез-газа в реакционную зону на стадии (a).
2. Способ по п. 1, в котором подпиточный поток отпаривающего газа содержит 50–100 мол.% монооксида углерода.
3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором в реакционную зону подают заново сформированный поток синтез-газа и поток свежего синтез-газа.
4. Способ по любому предшествующему пункту, включающий разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа.
5. Способ по п. 4, в котором разделение потока синтез-газа на водородсодержащий поток и подпиточный поток отпаривающего газа осуществляют с использованием установки мембранного разделения.

6. Способ по п. 5, в котором концентрация монооксида углерода в подпиточном потоке отпаривающего газа составляет по меньшей мере 95 мол.%.

7. Способ по любому из пп. 4–6, в котором молярное соотношение водорода и монооксида углерода в потоке синтез-газа составляет от 0,5 до 2,0.

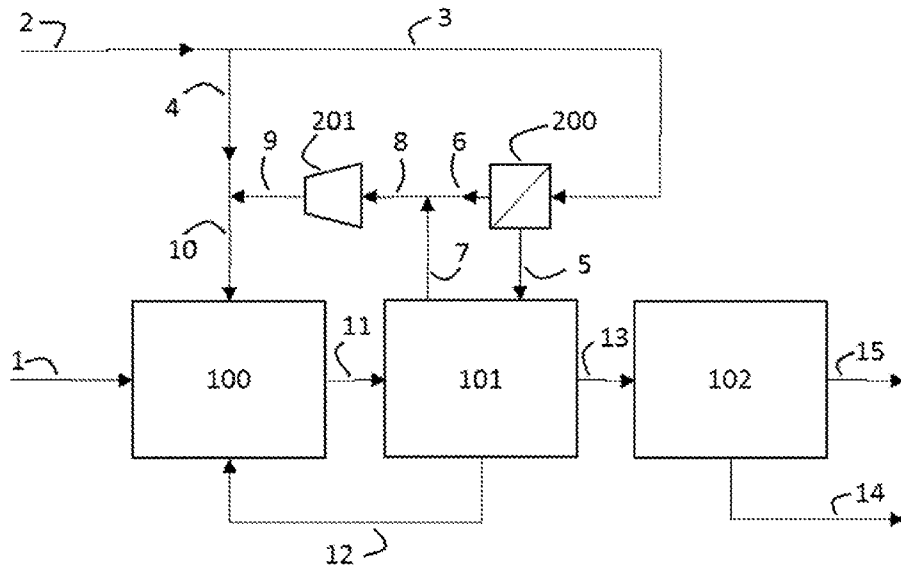
8. Способ по любому из пп. 4–7, в котором молярное соотношение водорода и монооксида углерода в заново сформированном потоке синтез-газа аналогично молярному соотношению водорода и монооксида углерода в потоке синтез-газа.

9. Способ по любому предшествующему пункту, в котором испаритель работает при температуре от 60 до 160°C.

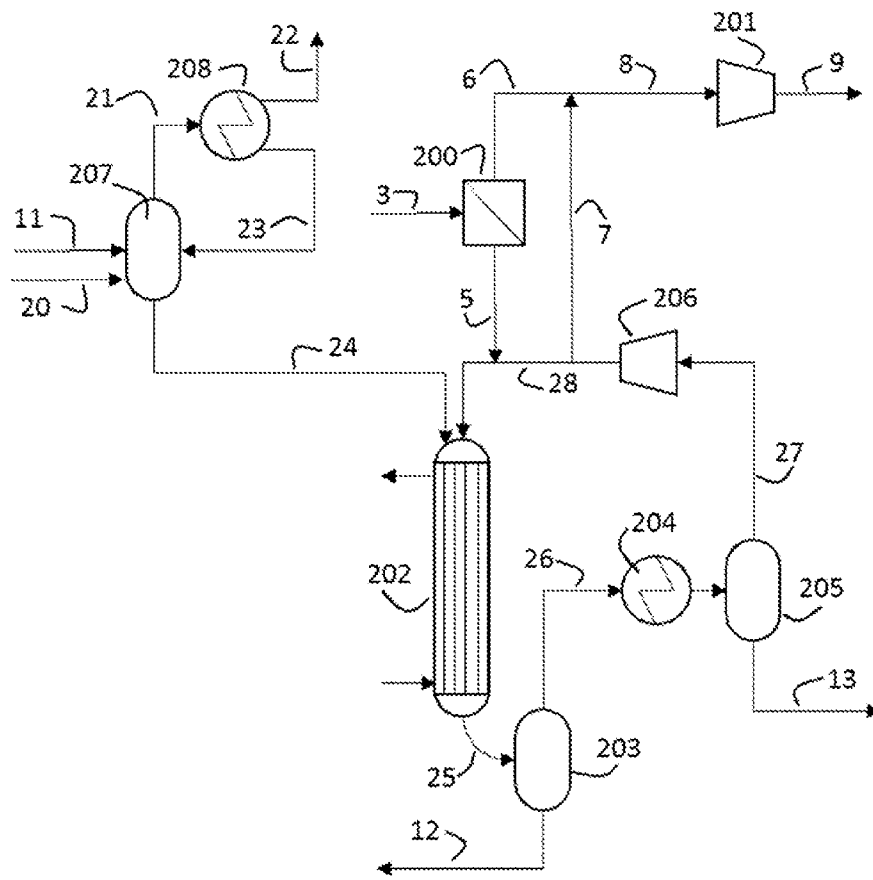
10. Способ по любому предшествующему пункту, в котором испаритель работает при давлении от 0,1 до 2000 кПа.

11. Способ по любому предшествующему пункту, в котором молярное соотношение водорода и монооксида углерода в заново сформированном потоке синтез-газа составляет от 0,5 до 2,0.

12. Способ по любому предшествующему пункту, в котором олефин представляет собой C₂–C₁₆ олефин, а альдегид представляет собой C₃–C₁₇ альдегид.



Фиг. 1



Фиг. 2