



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
С07С 45/50 (2018.02); С07С 45/81 (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2016102154, 18.06.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.06.2014

Дата регистрации:
22.08.2018

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
27.06.2013 US 61/839,901

(43) Дата публикации заявки: 01.08.2017 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 22.08.2018 Бюл. № 24

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.01.2016

(86) Заявка РСТ:
US 2014/042835 (18.06.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/209696 (31.12.2014)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):
МИЛЛЕР, Гленн, А. (US),
КОКС, Ирвин, Б. (US),
МОХТАРЗАДЕХ, Мортеза (US)

(73) Патентообладатель(и):
ДАУ ТЕКНОЛОДЖИ ИНВЕСТМЕНТС
ЛЛС (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 4040806 А, 09.08.1977. WO 03/
059859 А1, 24.07.2003. RU 2486171 С1,
27.06.2013. ЕА 5 В1, 30.12.1997.

(54) СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛА, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ОХЛАЖДЕНИЕ РАСШИРЕНИЕМ И РЕЦИРКУЛЯЦИЮ ОХЛАЖДЕННОГО ГАЗА

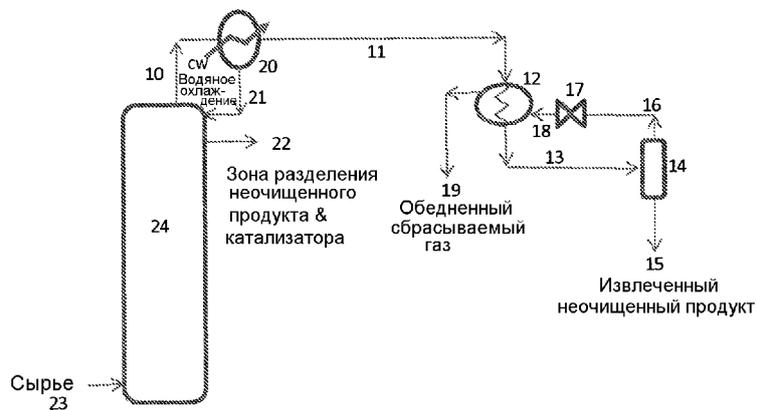
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу гидроформирования, содержащему контактирование в реакционной зоне C₂-C₅ олефинсодержащего сырья с монооксидом углерода и водородом в присутствии катализатора гидроформирования в условиях реакции, достаточных для образования по меньшей мере одного продукта гидроформирования олефина. Способ включает: а) обеспечение паровой фазы сбрасываемого потока химического процесса, в

котором используют органические соединения и H₂, причем поток содержит несконденсированный продукт, органические соединения, водород и инертные газы; б) охлаждение сбрасываемого потока в перекрестноточном теплообменнике для образования охлажденного потока; в) разделение охлажденного потока на жидкий поток неочищенного продукта и поток газовой фазы; г) понижение давления потока газовой фазы в устройстве сброса давления для получения потока охлажденной газовой фазы, при этом

перепад давления в устройстве сброса давления превышает 1 бар (0,1 МПа), и массовое соотношение органических соединений к H_2 в потоке охлажденной газовой фазы превышает 8:1; и е) использование потока охлажденной

газовой фазы в перекрестном теплообменнике для охлаждения паровой фазы сбрасываемого потока. Предложенный способ является более простым для извлечения альдегидов. 9 з.п. ф-лы, 2 ил., 3 табл., 3 пр.



ФИГ. 1

RU 2664800 C2

RU 2664800 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 45/81 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C07C 45/50 (2018.02); C07C 45/81 (2018.02)

(21)(22) Application: **2016102154, 18.06.2014**

(24) Effective date for property rights:
18.06.2014

Registration date:
22.08.2018

Priority:

(30) Convention priority:
27.06.2013 US 61/839,901

(43) Application published: **01.08.2017 Bull. № 22**

(45) Date of publication: **22.08.2018 Bull. № 24**

(85) Commencement of national phase: **27.01.2016**

(86) PCT application:
US 2014/042835 (18.06.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/209696 (31.12.2014)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskiji Partnery"**

(72) Inventor(s):

**MILLER, Glenn, A. (US),
KOKS, Irvin, B. (US),
MOKHTARZADEKH, Morteza (US)**

(73) Proprietor(s):

**DAU TEKNOLODZHI INVESTMENTS LLS
(US)**

(54) **METHOD OF HEAT REGULATION INCLUDING THE COOLED GAS EXPANSION BY COOLING AND RE-CIRCULATION**

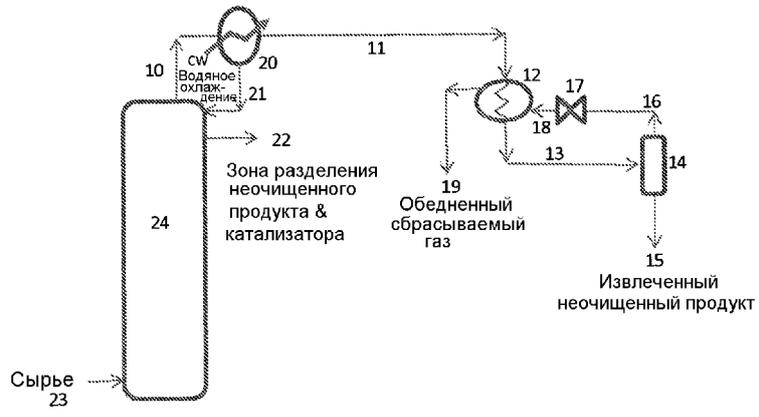
(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the hydroformylation method comprising the C₂-C₅ olefin-containing raw materials with carbon monoxide and hydrogen contacting in the reaction zone in the presence of the hydroformylation catalyst under reaction conditions, sufficient to form at least one hydroformylation product of the olefin. Method includes: a) provision of the chemical process discharged flow vapor phase, in which organic compounds and H₂ are used, wherein the discharged flow comprises the uncondensed product, organic compounds, hydrogen and inert gases; b) discharged

flow cooling in the cross-flow heat exchanger for the cooled flow formation; c) the cooled flow separation into the crude product liquid flow and gaseous phase flow; d) the gaseous phase flow pressure reduction in the pressure relief device for the cooled gaseous phase flow production, at that, the pressure drop across the pressure relief device is greater than 1 Bar (0.1 MPa), and the organic compounds to H₂ weight ratio in the cooled gaseous phase flow exceeds 8:1; and e) using the cooled gaseous phase stream in the cross-flow heat exchanger for the discharged flow vapor phase cooling down.

EFFECT: proposed method is simpler for the



ФИГ.1

RU 2664800 C2

RU 2664800 C2

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Данная заявка устанавливает приоритет на основании предварительной заявки с серийным номером 61/839901 от 27 июня 2013 г., которая включена в настоящий документ посредством ссылки во всей своей полноте.

5 Уровень техники изобретения

Изобретение относится к регулированию тепла в химическом процессе.

10 Существует целый ряд химических процессов, которые включают использование водорода при повышенном давлении, в том числе гидроформилирование, гидрокарбонилирование, гидроаминометилирование и гидроцианирование олефинов. Каждый из них должен учитывать наличие примесей в потоке сырья, которые могут включать N₂, Ar, CO₂, метан, высшие алканы, воду и тому подобное. Эти примеси обычно удаляют из процесса в сбрасываемый поток.

15 Например, гидроформилирование олефинов, таких как пропилен, осуществляется в промышленном масштабе в непрерывном процессе, в котором олефин, монооксид углерода и водород взаимодействуют в реакторе гидроформилирования в присутствии катализатора гидроформилирования. Продукция реактора содержит продукты гидроформилирования (альдегиды, спирты) и, как правило, значительные количества непрореагировавшего олефина, которые должны быть отделены и рециркулированы в реактор гидроформилирования. Когда олефины подвергаются реакции
20 гидроформилирования, т.е. реакции оксосинтеза при температуре от 50°C до более чем 200°C и давлениях от всего лишь 3 бар (0,3 МПа) и вплоть до более чем 200 бар (20 МПа), газовые смеси получают в дополнение к жидким продуктам реакции, таким как альдегиды и спирты. Эти газовые смеси состоят из непрореагировавших реагентов и также алканов, присутствующих в олефиновом сырье в качестве примеси и
25 образующихся в результате побочной реакции гидрирования олефина. Обычно применяемые схемы реакции гидроформилирования олефинов должны обеспечивать возможность сбрасывания инертных газов, таких как N₂, Ar, CH₄, алканы, CO₂ и тому подобное. В случае гидроформилирования пропилена эти газовые смеси сжигаются в виде отходящих газов, поскольку извлечение олефина, CO и H₂ из отходящих газов
30 экономически не выгодно. Эти газовые смеси вместе с изобутиральдегидом, полученным в виде изомерного побочного продукта, частично окисляются для образования синтезгаза (т.е. монооксида углерода и водорода), олефина и водорода, необходимых для гидроформилирования. Однако после огромного роста цен на пропилен конверсия ценного пропилена в синтезгаз больше не является экономически выгодной.
35

В целом, было бы желательно рециркулировать непрореагировавший олефин обратно в реакторы для достижения максимальной конверсии. Однако при данной рециркуляции также происходит рециркуляция инертного пропана, который присутствует в качестве примеси в подаваемом пропилене или образуется в результате побочных реакций в
40 реакторе гидроформилирования. Чтобы предотвратить непрерывное увеличение концентрации пропана в реакторе гидроформилирования и достижение значений, при которых реакция гидроформилирования прекращается, субпоток из рециркулируемого пропиленсодержащего потока должен непрерывно стравливаться из процесса для удаления инертных газов и пропана.

45 Однако непрореагировавший пропилен также удаляется из системы с помощью выпускного потока. Чтобы поддерживать потери пропилена небольшими, как правило, используют пропиленовое сырье высокой чистоты. Поэтому гидроформилирование обычно осуществляют при использовании пропиленового сырья, имеющего чистоту

99,5%, при этом остальная часть состоит по существу из пропана. Этот сорт пропилен называется «пропиленом полимеризационного сорта». Такой пропилен высокой чистоты продается по значительно более высоким ценам, чем пропилен более низкой чистоты. Например, «пропилен химического сорта», содержащий от приблизительно 3 до 7% по массе пропана, значительно дешевле, чем пропилен полимеризационного сорта.

По указанным выше причинам пропиленовое сырье, имеющее относительно высокую долю пропана, не может использоваться в промышленном процессе гидроформилирования без принятия соответствующих мер.

Сбрасываемые из реактора потоки содержат ценный олефин, синтезгаз и продукты, которые теряются в топливном коллекторе или на факеле. В известном уровне техники существует много способов извлечения реагентов. Известны примеры вторичных реакторов на этих сбрасываемых потоках для максимального увеличения конверсии; см., например, GB 1387657, US 4593127, US 5367106, US 5426238, US 7405329, WO 2010/081526 и WO 2010/115509. Тем не менее, сброс инертных газов и алканов по-прежнему присутствует.

Значительное количество способов известного уровня техники фокусируется на извлечении содержащегося в этих потоках олефина, такого как пропилен, но мало внимания фокусируется на минимизации потерь продукта. Например, в US 4210426 применяется обширная схема абсорбции/десорбции, использующая до 3 колонн для извлечения олефина из сбрасываемого потока. Этот капиталоемкий способ является сложным. Отсутствует упоминание об извлечении какого-либо содержащегося альдегидного продукта.

Известны способы разделения, которые требуют постороннего вещества в качестве извлекающего агента, применяющие такие агенты как диэтилпропионамид, метанол, ароматические соединения, ацетонитрил, диметокситетраэтиленгликоль, углеводороды и тяжелые альдегиды. Однако эти способы имеют существенный недостаток, заключающийся в том, что газы, извлекаемые из отходящих газов, требуют тщательной очистки для удаления определенного извлекающего агента перед тем, как эти газы можно будет повторно использовать в процессе гидроформилирования. Неясно, каким образом альдегидный продукт может быть получен из этих систем без дорогостоящей переработки.

В US 5001274, US 5675041, US 6822122, US 6100432 и JP 4122528 описано использование скрубберов для очистки сбрасываемых газов и схем дистилляции сбрасываемых газов для извлечения непрореагировавших олефинов. Опять же, эти сложные схемы сфокусированы на извлечении олефина, и только в US 5001274 обсуждается извлечение какого-либо содержащегося в сбрасываемом потоке альдегида или спиртового продукта. Однако в US 5001274 также улавливаются инертные соединения, такие как алканы, что может затруднять отведение инертных газов.

Абсорбция с перепадом давления (PSA) и связанные с нею технологии для разделения пропилена и рециркуляции его в зону гидроформилирования описаны в US 5463137 и US 5483201. Мембранные технологии также применяются, как описано в US 6414202. В CN 101774912 A1 описано использование PSA для извлечения синтезгаза, рециркулируемого обратно в зону гидроформилирования. Все эти способы требуют больших капиталовложений, и сложная смесь полярных альдегидов и их взаимодействие с другими компонентами, как правило, затрудняют применение данных технологий, особенно при длительном использовании. Чередующиеся циклы адсорбции и десорбции требуют периодических изменений давления и/или температуры. Оборудование, необходимое для PSA, является сложным и чувствительным к сбоям.

Рефрижерация для охлаждения сбрасываемого потока и конденсации продукта является возможным вариантом, но рефрижерация является дорогостоящей и сложной; см., например, US 4287369. Аммиак, являющийся типовым хладагентом, способен вступать в реакцию с альдегидами. Таким образом, любые утечки могут иметь весьма нежелательные последствия. Традиционно применяемая охлаждающая вода обычно имеет температуру около 40°C, и значительное количество альдегида по-прежнему может присутствовать из-за значительного давления пара при этой температуре. Известно использование пропана в качестве хладагента. Например, в US 4210426 декомпрессия очищенного пропана используется для охлаждения конденсатора орошения в альдегидно-пропановой дистилляционной колонне. В данном случае конденсатор используется для рециркуляции текучей среды абсорбента. Поток пропана является достаточно чистым, поскольку водород, инертные газы и т.д. были удалены на более ранней стадии. В данном способе требуются две колонны для очистки пропана перед его использованием в качестве хладагента.

В US 6864391 описан способ, в котором сбрасываемый поток окисляется для конверсии содержащегося в нем олефина в другие, более легко выделяемые продукты, такие как соответствующая акриловая кислота, но только после глубокой переработки для удаления следов альдегида из потока.

Все эти способы не подходят для извлечения альдегидного продукта из отходящих газов гидроформилирования пропилена, поскольку они слишком дороги.

Было бы желательно иметь простой и экономичный способ извлечения таких продуктов, как альдегиды, из сбрасываемых из реактора потоков.

Сущность изобретения

Способ изобретения включает в себя:

а) обеспечение паровой фазы сбрасываемого потока химического процесса, в котором используют органические соединения и H_2 , причем поток содержит несконденсированный продукт, органические соединения, водород и инертные газы,

б) охлаждение сбрасываемого потока в перекрестноточном теплообменнике для образования охлажденного потока,

в) разделение охлажденного потока на поток жидкого неочищенного продукта и поток газовой фазы,

г) понижение давления потока газовой фазы в устройстве сброса давления для получения потока охлажденной газовой фазы, при этом перепад давления в устройстве сброса давления превышает 1 бар (0,1 МПа), и массовое соотношение органических соединений к H_2 в потоке охлажденной газовой фазы превышает 8:1, и

е) использование потока охлажденной газовой фазы в перекрестноточном теплообменнике для охлаждения паровой фазы сбрасываемого потока.

Неожиданно обнаружено, что способ изобретения позволяет извлекать значительные количества ценного продукта из сбрасываемого потока экономически эффективным образом.

Краткое описание чертежей

На Фиг.1 представлена схема способа осуществления химической реакции.

На Фиг.2 представлена схема перекрестноточного теплообменника с устройством сброса давления.

Подробное описание изобретения

В настоящем документе выражения «один», «по меньшей мере один» и «один или более» используются взаимозаменяемым образом. Термины «содержит», «включает в себя» и их варианты не имеют ограничивающего значения там, где эти термины

встречаются в описании и формуле изобретения. Так, например, водная композиция, которая включает в себя частицы «одного» гидрофобного полимера, может пониматься как композиция, которая включает в себя частицы «одного или более» гидрофобных полимеров.

5 К тому же, в данном документе перечисление числовых диапазонов по конечным точкам включает все числа, входящие в этот диапазон (например, диапазон от 1 до 5
включает 1; 1,5; 2; 2,75; 3; 3,80; 4; 5 и т.д.). Для целей настоящего изобретения следует
10 понимать, в соответствии с тем, что очевидно специалисту в данной области техники, что числовой диапазон предполагает включение и поддержку всех возможных
поддиапазонов, которые включены в этот диапазон. Например, диапазон от 1 до 100
подразумевает диапазоны от 1,01 до 100, от 1 до 99,99, от 1,01 до 99,99, от 40 до 60, от
1 до 55, и т.д.

К тому же, в данном документе перечисления числовых диапазонов и/или числовых значений, в том числе такие перечисления в формуле изобретения, могут считаться
15 включающими термин «приблизительно». В таких случаях термин «приблизительно» указывает на числовые диапазоны и/или числовые значения, которые являются по существу такими же, как указанные в данном документе.

Если не указывается противоположное или не следует из контекста, все части и проценты приводятся на массовой основе, и все способы испытаний являются
20 актуальными на дату подачи данной заявки. Для целей патентной практики Соединенных Штатов содержание любого ссылочного патента, заявки на патент или публикации патента включено посредством ссылок во всей их полноте (или эквивалент американской версии этих документов также включен посредством ссылки), в особенности в отношении раскрытия определений (в той степени, в которой они не противоречат каким-либо
25 конкретно представленным в данном описании определениям) и общеизвестных сведений в данной области техники.

Способ изобретения работает с парофазным выходящим потоком, полученным в процессе химической реакции. Для удобства нижеследующее описание будет сфокусировано на процессе гидроформилирования в качестве иллюстративного
30 химического процесса.

Исходные материалы олефина, монооксида углерода и водорода для реакции гидроформилирования являются коммерчески доступными и хорошо известны специалистам в данной области техники. Аналогичным образом, специалисты в данной области техники знакомы с парофазным выходящим потоком гидроформилирования,
35 содержащим несконденсированный альдегидный продукт, инертные газы и непрореагировавшие исходные материалы.

Монооксид углерода и водород обычно используются в виде смеси, то есть в виде синтез-газа (сингаза). Состав сингаза может варьироваться в широком диапазоне. Молярное соотношение монооксида углерода к водороду обычно составляет от 5:1 до
40 1:5, предпочтительно от 2:1 до 1:2, в частности приблизительно 45:55.

Пропиленовое сырье, которое подходит в качестве исходного материала для гидроформилирования, может содержать некоторую долю пропана в дополнение к пропилену. Оно содержит, например, от 0,5 до 40% по массе, предпочтительно от 2 до 30% по массе, и в частности, от 3 до 10% по массе пропана. Хотя можно использовать
45 любой сорт пропилена, в том числе полимеризационный сорт, предпочтительным примером является «пропилен химического сорта», который содержит от 3 до 10% по массе пропана. Его получают, например, с помощью реакции нефти или природного газа в установке парового крекинга и последующего выделения продукта перегонкой.

Еще одним примером подходящего пропиленового сырья является «пропилен нефтезаводского сорта», содержание пропана в котором от 20% до 30%.

Катализатор, используемый в реакторах гидроформилирования, не является особенно критичным для изобретения. Подходящие катализаторы гидроформилирования представляют собой обычные соединения и комплексы переходных металлов, которые известны специалистам в данной области, и могут быть использованы вместе с сокатализаторами или без них. Переходный металл предпочтительно является металлом группы VIII периодической таблицы, в частности Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Os или Ir, особенно Rh, Co, Ir или Ru. Особенно предпочтительными катализаторами гидроформилирования для гидроформилирования пропилена, бутена и других 1-олефинов являются фосфорсодержащие родиевые катализаторы, такие как $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ или $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Подходящие катализаторы гидроформилирования описаны, например, Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), pp. 17-85, US 3527809, US 4247486, US 4283562, US 4599206, US 4668651, US 4716250, US 5741944, US 7196230, US 7446231, US 7863487, US 2010/0044628, WO 2010/021863 и US 8461366. Другие подходящие каталитические системы включают фосфиты Rh, фосфониты Rh, полиорганофосфиты Rh, фосфорамидиты Rh и тому подобное. Аналогичным образом могут использовать родиевые катализаторы с ионными фосфинами на водной основе, такие как трисульфонированный трифенилфосфиновый катализатор и кобальтовый или -модифицированный фосфином кобальтовый катализатор.

Известные промышленные способы обеспечивают множество сбрасываемых потоков, составы которых, в целом, не представляют особенной важности для успешности способа изобретения, пока выполняются определенные исходные условия. Сбрасываемый поток изобретения может содержать продукт, инертные газы, водяной пар и непрореагировавшие реагенты, и находится при повышенном давлении. В подходящем случае сбрасываемый поток предпочтительно содержит продукт гидроформилирования, например бутиральдегид и/или бутанол, и непрореагировавший пропилен, непрореагировавший сингаз, пропан и инертные газы. Продукт будет находиться при концентрации насыщения в парообразном потоке на выходе процесса (или из промежуточного конденсатора орошения). Основными назначениями сбрасываемого потока являются удаление инертных газов и регулирование давления.

Для целей данного изобретения термин «органические соединения» означает $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$ (где n равно от 1-5, m от 2 до 12 и p равно нулю или единице), за исключением целевого продукта химического процесса. Примеры органических соединений включают непрореагировавшие реагенты, органические примеси сырья, и, в случае реакций, включающих водород и олефины, гидрированные не относящиеся к продукту олефины.

Количество водорода в реакторе регулируют, чтобы максимально увеличить выход реакции (во избежание чрезмерного гидрирования олефинов). Таким образом, массовое соотношение органических соединений к водороду в сбрасываемом потоке преимущественно более 8:1. Данное соотношение предпочтительно составляет более 10:1 и наиболее предпочтительно более 20:1 в сбрасываемом потоке перед декомпрессией (например, в потоке 11 на Фиг.1).

В способе изобретения могут использовать дешевую и несложную в эксплуатации систему, и могут осуществлять улавливание большей части имеющегося альдегида без одновременного улавливания инертных газов (например, алканов, CO_2 и т.д.), что повлияет на требования к отведению инертных газов. Дальнейшую переработку сбрасываемого потока с помощью известных технологий для извлечения

непрореагировавших реагентов, таких как олефины, из других инертных газов, по-прежнему можно осуществлять без помех из значительного количества продукта, извлеченного с помощью способа изобретения.

5 Доступная величина перепада давления также будет оказывать влияние на количество доступного охлаждения. Хотя для повышения давления перед декомпрессией могут использоваться компрессоры (с теплообменником между ними), это значительно повышает сложность способа и капитальные затраты. Аналогичным образом, вакуумирование после декомпрессии также повышает сложность и капитальные затраты, но может найти применение в специальных случаях.

10 В одном варианте осуществления изобретения способ представляет собой усовершенствованный процесс гидроформилирования, который включает:

1) контактирование в реакционной зоне C_2 - C_5 олефинсодержащего сырья с монооксидом углерода и водородом в присутствии катализатора гидроформилирования в условиях реакции, достаточных для образования по меньшей мере одного продукта гидроформилирования олефина, с образованием в результате сбрасываемого потока,

15 2) охлаждение сбрасываемого потока, содержащего несконденсированный альдегидный продукт, инертные газы, сингаз, алкан и непрореагировавший олефин, в перекрестноточном теплообменнике с образованием охлажденного потока,

3) направление охлажденного потока в парожидкостный сепаратор для разделения охлажденного потока на поток жидкого неочищенного продукта и поток газовой фазы,

4) понижение давления потока газовой фазы в устройстве сброса давления, с получением потока охлажденной газовой фазы, при этом перепад давления в устройстве сброса давления превышает 1 бар (0,1 МПа), и массовое соотношение органических соединений к H_2 в потоке охлажденной газовой фазы превышает 8:1, и

25 5) использование потока охлажденной газовой фазы в перекрестноточном теплообменнике для охлаждения паровой фазы сбрасываемого потока.

Один из вариантов осуществления изобретения представлен на Фиг.1. Сбрасываемый поток (10) отходящего газа из одного или более обычно применяемых реакторов (24) гидроформилирования проходит через необязательный сборник (сборники) конденсата (не показано) или обычно применяемый конденсатор (20) для создания потока (21) конденсата и сбрасываемого потока (11). Поток (21) возвращает содержащийся в нем смешанный альдегидный продукт обратно в реакционную зону. Поток (21) содержит сконденсированный продукт и сконденсированные органические соединения.

30 Сбрасываемый поток (11) проходит через перекрестноточный теплообменник (12) (предпочтительно с противоточной конструкцией) для получения охлажденного потока (13), который направляют в газожидкостный сепаратор (14). Поток 11 содержит несконденсированный продукт, несконденсированные органические соединения, водород и инертные газы. Газожидкостный сепаратор (14) образует газовый поток (16), находящийся по-прежнему при повышенном давлении, и поток (15) извлеченного продукта. Поток (16) направляют через декомпрессионный клапан (17) для получения потока (18) декомпрессированного газа, который направляют на сторону «хладагента» перекрестноточного теплообменника (12). Поток (18) декомпрессированного газа поглощает тепло из входящего газа на стороне «процесса», тем самым охлаждая поток (11). Декомпрессированный обедненный поток (19) сбрасываемого газа после

40 теплообменника направляют или на факел, в топливный коллектор или на другую последующую переработку для извлечения олефина.

Подобные схемы могут применяться к сбрасываемым потокам из испарителей или другого технологического оборудования, в результате чего образуется поток,

аналогичный описанному выше потоку (11), который будет соответствовать указанным здесь требованиям.

Для целей изобретения термин «перекрестноточный теплообменник» означает теплообменник, который осуществляет теплообмен между по меньшей мере 2
5 технологическими потоками, имеющими различные свойства, например, температуру и/или давление. Перекрестноточный теплообменник может быть любым подходящим теплообменником, включая, например кожухотрубный, спиральный, пластинчатый и стержневой теплообменники. Поток через теплообменник может, например, осуществляться по схемам противотока, параллельного тока или перекрестного тока.

10 Один из вариантов осуществления перекрестноточного теплообменника, применяемого в изобретении, представлен на Фиг.2. Сложность способа может быть в значительной степени упрощена с помощью объединения перекрестноточного теплообменника и газожидкостного сепаратора в одном устройстве, как показано на Фиг.2. Поток (11) поступает в верхнюю часть кожухотрубного теплообменника, и газы
15 проходят внутри труб. Жидкость конденсируется на внутренней поверхности труб и стекает вниз. Газ и жидкость разделяют в придонной области (14), и уровень жидкости поддерживают с помощью регулятора уровня жидкости, с использованием оборудования и методов, хорошо известных специалистам в данной области. Отделенный газовый поток (16) проходит в межтрубное пространство через декомпрессионный клапан (17)
20 и обеспечивает охлаждение труб. Поток (19) декомпрессионного газа выходит из теплообменника. Собранный поток (15) неочищенного продукта направляют на извлечение продукта (как правило, совмещенное с обычно применяемым извлечением продукта соответствующего процесса).

Для системы, показанной на Фиг.2, каплеотбойники или отбойные перегородки
25 могут быть установлены там, где поток (16) выходит из перекрестноточного теплообменника (12) для предотвращения уноса жидкости в поток (16). В пределах трубной зоны после декомпрессионного клапана распределитель, отклонитель потока или отбойники могут использоваться, чтобы помочь в распределении охлаждения. Также может использоваться более одного декомпрессионного клапана. Технология
30 регулятора уровня жидкости хорошо известна и используется, чтобы привести к минимуму противодавление паров альдегида и выходящих газов. Течение потока (15) регулируется или путем откачки его на последующую переработку или, предпочтительно, просто с помощью предоставления ему возможности течь в точки с более низким давлением в системе, как например, в сборник продукта после испарителя
35 низкого давления в обычно применяемой зоне разделения продукта и катализатора.

Охлаждающий газ может быть в межтрубном пространстве или на стороне процесса, в зависимости от конструктивных решений, которые хорошо известны специалистам в области конструкций теплообменников. Вся система предпочтительно хорошо изолирована от поступления тепла извне, например, в местах выше донного клапана
40 и после выхода потока (19) из верхней части теплообменника.

Известно, что при запуске, все технологическое оборудование будет находиться при сопоставимых давлениях, и потребуется немного времени для создания перепада давления (и, следовательно, охлаждения). Это не повлияет на полезность изобретения, поскольку в данной ситуации будут быстро достигнуты стационарные условия работы,
45 при которых охлаждение и сбор продукта будут происходить без вмешательства оператора.

Способ изобретения может быть использован в обычном диапазоне температур, давлений и составов, обеспечиваемых в системах проведения химических реакций.

Например, на выходе гидрокарбонилирования, гидроаминометиления, гидроцианирования и гидроформилирования температура сбрасываемого потока может составлять от 50°C до 200°C, и давление может составлять от 10 до 700 бар (1,0-70,0 МПа).

5 Температура в реакции гидроформилирования обычно находится в диапазоне от 50°C до 200°C, предпочтительно от приблизительно 60°C до 190°C, в частности, от приблизительно 90°C до 190°C. Реакцию предпочтительно осуществляют при давлении в диапазоне от приблизительно 10 до 700 бар (1,0-70,0 МПа), более предпочтительно от 15 до 200 бар (1,5-20,0 МПа), в частности, от 15 до 60 бар (1,5-6,0 МПа). Давление
10 реакции может изменяться в зависимости от активности используемого катализатора гидроформилирования. Процессы гидроаминометиления обычно проводят в тех же условиях, что и процессы гидроформилирования.

Аналогично, реакции гидрокарбонилирования обычно проводят в диапазоне 100-320°C и 10-250 бар (1,0-25,0 МПа). Если целевым продуктом является спирт, процесс
15 проводят предпочтительно при 90-130°C и 10-15 бар (1,0-1,5 МПа), но если требуется карбоновая кислота, процессы карбонилирования предпочтительно проводят при 200-240 бар (20,0-24,0 МПа) и 270-320°C. Процессы карбонилирования по Коху, как правило, проводят в диапазоне температур 20-300°C и давлений 20-300 бар (2,0-30,0 МПа). Эти реакции карбонилирования образуют водород *in situ*, который будет присутствовать
20 в сбрасываемом потоке.

Процессы гидроцианирования обычно проводят при 80-210°C и 25-200 бар (2,5-20,0 МПа), предпочтительно между 80-130°C и 40-200 бар (4,0-20,0 МПа).

Подходящие реакционные устройства, рассчитанные на высокое давление для осуществления гидроформилирования, известны специалистам в данной области. Они
25 включают в себя широко распространенные реакторы для осуществления газожидкостных реакций, например, сосуды с мешалками, реакторы с рециклом газа, барботажные колонны и т.д., которые могут далее классифицироваться на основе внутренней оснастки.

Ключевая и удивительная особенность изобретения заключается в том, что
30 декомпрессионное охлаждение должно применяться к газу высокого давления перед декомпрессией, и большая часть продукта должна быть удалена перед подачей обедненного газа в устройство декомпрессии. Хотя это повышает концентрацию газообразного водорода на стадии декомпрессии, общая конечная температура охлаждаемого газа оказывается ниже (при этом теплообмен улучшается), что является
35 парадоксальным.

Конкретные варианты осуществления изобретения

Следующие примеры приводятся для иллюстрации изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие его объем.

Пример 1

40 Как видно из Фиг. 1, сбрасываемый поток отходящего газа из обычно применяемого реактора гидроформилирования пропилена (поток (10)) содержит смешанный бутиральдегидный продукт, а также пропан и инертные газы, непрореагировавший пропилен и непрореагировавший сингаз. Поток подают через обычно применяемый конденсатор (20) с водяным охлаждением для конденсации и рециркуляции смешанного
45 бутиральдегидного продукта (21) обратно в реактор (24). Образующийся в результате сбрасываемый поток (11) отходящего газа подают через противоточный теплообменник (12) в газожидкостный сепаратор (14). Газовый поток (16), по-прежнему находящийся при повышенном давлении, отделяют от потока (15) извлекаемого продукта и

направляют через декомпрессионный клапан (17) непосредственно в сторону «хладагента» теплообменника (12). Декомпрессируемые газы (18) поглощают тепло от входящего газа на стороне «процесса», охлаждая его, и жидкий альдегид конденсируют и собирают в газожидкостном сепараторе (14). Декомпрессируемый газовый поток (19) из теплообменника (12) далее направляют или на факел или в топливный коллектор. В таблице 1 показано, что переход от обычно применяемых для реактора гидроформилирования давлений к обычному давлению топливного коллектора (6 бар, 0,6 МПа) или факела (1,6 бар, 0,16 МПа) приводит к извлечению, соответственно, 48% и 54% содержащихся бутиральдегидов и минимальных количеств пропана.

Температура и соотношение органических соединений к H_2 потока (18) составляют соответственно 20,4°C и 84:1 для случая топливного коллектора и соответственно 15°C и 83:1 для случая факельного коллектора.

Таблица 1							
Результаты примера 1							
	Случай топливного коллектора				Случай факельного коллектора		
	Отходящий газ реактора	Обедненный отходящий газ	Извлеченный продукт	% Извлечения	Обедненный отходящий газ	Извлеченный продукт	% Извлечения
Массовый поток (кг/ч)	(11)	(19)	(15)		(19)	(15)	
H_2	19,8	19,8	0,0	0%	19,8	0,0	0%
N_2	220,9	220,7	0,2	0%	220,6	0,3	0%
CO	74,2	74,2	0,1	0%	74,1	0,1	0%
CH_4	131,8	131,5	0,3	0%	131,4	0,4	0%
CO_2	2,9	2,9	0,0	1%	2,9	0,0	1%
Пропилен	460,1	444,4	15,7	3%	439,3	20,8	5%
Пропан	1122,1	1082,3	39,8	4%	1068,7	53,4	5%
Изобутиральдегид	14,3	8,5	5,8	41%	7,7	6,7	47%
Н-Бутиральдегид	71,7	36,3	35,3	49%	32,1	39,5	55%
Общее содержание альдегидов			Всего	48%			
Температура, °C	40	39	31		38,3	29,5	
Давление, бар/МПа	18/1,8	6/0,6	18/1,8		1,65/0,165	18/1,8	

Сравнительный эксперимент А (не является вариантом осуществления изобретения):

Отходящий газовый поток (11) реактора примера 1 подвергают мгновенному испарению с понижением давления от 18 бар (1,8 МПа) до 6 бар (0,6 МПа) в простом испарительном барабане. Соотношение органических соединений к H_2 составляет 87:1 и температура пара падает до 28,7°C, но жидкость не получают.

Удаление жидкого альдегида перед декомпрессией в примере 1 позволяет достичь температуры охлаждающего газа на 8,3°C ниже, чем в сравнительном эксперименте А. Удаление альдегида из потока перед устройством декомпрессии в примере 1 снижает соотношение органических соединений к H_2 от 87:1 до 83:1 для случая с факельным коллектором, при этом температура сбрасываемого газа по-прежнему ниже, чем при более высоком отношении органических соединений к H_2 в случае сравнительного эксперимента А.

Пример 2

Следовали процедуре примера 1 за исключением того, что олефином являлся этилен; в результате, целевым продуктом был пропиональдегид. Температура потока (18) составляла 31,9°C, и соотношение органических соединений к H_2 составляло 16:1. Из-за высокой реакционной способности этилена меньшее количество олефина и алкана содержалось в сбрасываемом потоке, и процентное содержание водорода увеличилось,

так что перепад температур был существенно снижен, при этом извлекали 9% содержащегося альдегидного продукта. Результаты показаны в Таблице 2.
Корректировка условий реактора гидроформилирования для понижения содержания водорода приведет к повышению извлечения.

5

Таблица 2				
Результаты примера 2				
	Отходящий газ реактора	Обедненный отходящий газ	Извлеченный продукт	% Извлечения
Массовый поток (кг/ч)	(11)	(19)	(15)	
H ₂	2,9	2,9	0	0%
N ₂	30,0	30,0	0,0	0%
CO	40,3	40,3	0,0	0%
CO ₂	1,2	1,2	0,0	0%
CH ₄	35,7	35,7	0,0	0%
C ₂ H ₄	5,0	5,0	0,0	0%
C ₂ H ₆	6,5	6,5	0,0	0%
Пропиональдегид	19,2	17,4	1,7	9%
Вода	0,01	0,01	0,00	
Температура, °C	40	38,3	37,5	
Давление, бар/МПа	19,28/1,928	1,6/0,16	19,28/1,928	

10

15

20

Пример 3

Следовали процедуре примера 1 за исключением того, что олефином был 1-бутен; в результате, целевым продуктом были смешанные валеральдегиды. Температура потока (18) составляла 32,7°C, и соотношение органических соединений к H₂ составляло 15:1. Результаты приведены в таблице 3.

25

Таблица 3				
Результаты примера 3				
	Отходящий газ реактора	Обедненный отходящий газ	Извлеченный продукт	% Извлечения
Массовый поток (кг/ч)	(11)	(19)	(15)	
H ₂	6,9	6,9	0,0	0%
N ₂	15,4	45,4	0,0	0%
CO	29,6	29,5	0,1	0%
CH ₄	13,4	13,34	0,0	0%
1-бутен	49,0	47,7	1,3	3%
2-бутен	33,5	32,4	1,1	3%
Бутан	12,3	11,9	0,4	3%
Изовалеральдегид	0,1	0,0	0,0	21%
Валеральдегид	1,6	1,2	0,5	28%
Общее содержание альдегидов			Всего	27%
Температура, °C	40	38,4	38	
Давление, бар/МПа	15,84/1,584	1,6/0,16	15,84/1,584	

30

35

40

45

Предыдущие данные демонстрируют неожиданный результат способа изобретения, заключающийся в том, что водород имеет чрезвычайно сильный обратный J-T эффект (он нагревается после декомпрессии) при температурах и давлениях в системах гидроформилирования, и этот эффект, как ожидается, компенсирует любой перепад температуры после декомпрессии потока.

(57) Формула изобретения

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидроформилирования, содержащий контактирование в реакционной зоне C₂-C₅ олефинсодержащего сырья с монооксидом углерода и водородом в присутствии катализатора гидроформилирования в условиях реакции, достаточных для образования по меньшей мере одного продукта гидроформилирования олефина, включающий:

5 а) обеспечение паровой фазы сбрасываемого потока химического процесса, в котором используют органические соединения и H₂, причем поток содержит

несконденсированный продукт, органические соединения, водород и инертные газы,
б) охлаждение сбрасываемого потока в перекрестноточном теплообменнике для образования охлажденного потока,

10 с) разделение охлажденного потока на жидкий поток неочищенного продукта и поток газовой фазы,

д) понижение давления потока газовой фазы в устройстве сброса давления для получения потока охлажденной газовой фазы, при этом перепад давления в устройстве сброса давления превышает 1 бар (0,1 МПа), и массовое соотношение органических соединений к H₂ в потоке охлажденной газовой фазы превышает 8:1, и

15 е) использование потока охлажденной газовой фазы в перекрестноточном теплообменнике для охлаждения паровой фазы сбрасываемого потока.

2. Способ по п. 1, дополнительно содержащий перед стадией а) по меньшей мере частичную конденсацию выходящего из реактора потока паровой фазы с образованием конденсата (21) и сбрасываемого потока (11) паровой фазы.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перекрестноточный теплообменник является кожухотрубным теплообменником.

4. Способ по п. 2, в котором конденсат по меньшей мере частично рециркулирует в реакционную зону.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором разделение на стадии с) осуществляют в перекрестноточном теплообменнике.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором массовое соотношение органических соединений к H₂ в сбрасываемом потоке превышает 10:1.

30 7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором массовое соотношение органических соединений к H₂ в сбрасываемом потоке превышает 20:1.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перепад давления в устройстве сброса давления составляет более 5 бар (0,5 МПа).

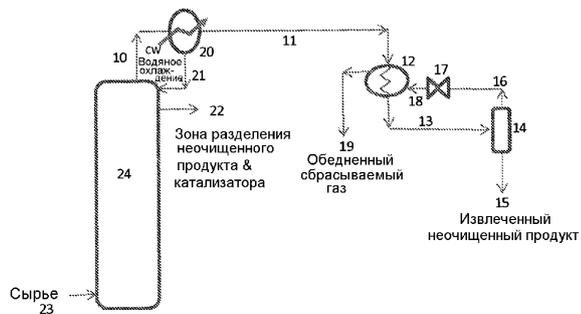
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перепад давления в устройстве сброса давления составляет более 10 бар (1,0 МПа).

35 10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перепад давления в устройстве сброса давления составляет более 20 бар (2,0 МПа).

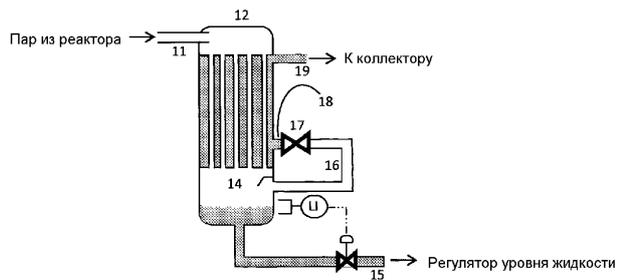
По доверенности

40

45



ФИГ.1



ФИГ.2