

Verfahren zur Aufarbeitung eines flüssigen Hydroformylierungsaus-
trags

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen, Aldehyde und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags aus einem Hydroformylierungsreaktor
10 aus der mit Hilfe eines homogen im Reaktionsmedium gelösten phosphorhaltigen Rhodium-Katalysators katalysierten Niederdruckhydroformylierung bei 50 bis 150°C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder Ölefindgemischen, die verschiedene Isomere der betreffenden Olefine enthalten.

15

Die Hydroformylierung von Olefinen zu den entsprechenden Aldehyden ist von enormer wirtschaftlicher Bedeutung, da die auf diesem Wege hergestellten Aldehyde wiederum Ausgangsmaterial für eine Vielzahl großtechnischer Produkte, wie Lösungsmittel oder
20 Weichmacheralkohole sind. Dementsprechend werden Hydroformylierungsverfahren weltweit stark beforscht, um weitere wirtschaftliche Verbesserungen, beispielsweise bei der Energiebilanz des Verfahrens, zur Erhöhung von dessen Selektivität und zur Schonung des homogenen Rhodiumkatalysators zu erzielen.

25

Für die Hydroformylierung von C₂- bis C₂₀-Olefinen zu den entsprechenden Aldehyden wird im allgemeinen das sogenannten Flüssigaustragsverfahren (US-A 4 148 830, EP-A 16286) angewandt, bei dem der im wesentlichen, bis auf das im Überschuß zur Hydroformylierung eingesetzte Synthesegas, flüssige Austrag aus dem Hydroformylierungsreaktor in ein Entspannungsgefäß entspannt wird, wobei, infolge der Druckerniedrigung, der Austrag in eine flüssige, den Katalysator, Lösungsmittel, hochsiedende Nebenprodukte und geringere Menge an Aldehyd und nicht umgesetztem Olefin enthal-
35 tende flüssige Phase und eine neben dem überschüssigen Synthesegas den Hauptteil des gebildeten Aldehyds und des nicht umgesetzten Olefins enthaltende Gasphase aufgetrennt wird. Die flüssige Phase wird dann als Rückführstrom wieder in den Reaktor geleitet und die Gasphase abgezogen, das Synthesegas daraus abgetrennt und
40 anschließend destillativ in Aldehyd und Olefine aufgetrennt. Der flüssige Rückführstrom enthält, verglichen mit dem aus dem Entspannungsbehälter abgezogenen Gasstrom, zwar geringe, aber für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht vernachlässigbare Mengen an Aldehyd und Olefin. Abgesehen davon, daß es unwirt-
45 schaftlich ist, auf diese Weise ständig eine bestimmte Aldehydmenge im Kreis zu fahren, neigt der rückgeführte Aldehyd unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Bildung hochsiedender Kon-

- densationsprodukte. Letztere sind zwar ein gutes Lösungsmittel für die Hydroformylierung, doch ist man aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bestrebt, die Neubildung solch hochsiedender Nebenprodukte in engen Grenzen zu halten. Nachteilig kann auch die Rückführung von im flüssigen Rückführstrom gelösten Restmengen an Olefin sein, und zwar dann, wenn als Ausgangsstoff für die Hydroformylierung nicht ein reines Olefin verwendet wird, sondern ein neben dem umzusetzenden Olefin noch andere isomere Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch. Hierbei kann es zur unerwünschten Aufpegelung solcher Olefine, die wiederum die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zur Folge haben kann, und im weiteren zur Anreicherung solcher Nebenprodukte im Reaktor kommen.
- 15 Aus den vorgenannten Gründen wäre es zweckmäßig, die im Entspannungsgefäß abgeschiedene flüssige Phase vor Rückführung in den Hydroformylierungsreaktor zur Abtrennung von Restmengen an Aldehyd oder Olefin zu destillieren. Eine solche Verfahrensweise ist jedoch unwirtschaftlich, da bei der Destillation der flüssigen Phase aus dem Entspannungsgefäß diese stark aufgeheizt werden muß. Vor der Rückführung in den Hydroformylierungsreaktor müßte die so aufgeheizte flüssige Phase wieder abgekühlt werden, da andernfalls durch die im Hydroformylierungsreaktor freigesetzte Reaktionswärme die Temperatur im Hydroformylierungsreaktor auf zu hohe Werte ansteigen würde. Somit wäre ein solches Verfahren von der Energiebilanz her betrachtet sehr ungünstig.

- Im Stand der Technik (EP-A 404 193, EP-A 484 976) wird die im Entspannungsbehälter abgetrennte flüssige Phase als Absorptionsmittel für diejenigen nicht umgesetzten Olefine verwendet, welche im Entspannungsbehälter in die Gasphase übergehen. Hierzu wird die Gasphase in einer Absorptionskolonne durch die gekühlte oder maximal auf derselben Temperatur wie im Entspannungsbehälter befindliche Flüssigphase geleitet und die in diesem Gasstrom enthaltenen Olefine ganz oder teilweise in dieser Flüssigphase absorbiert. Die so mit den Olefinen beladene Flüssigphase wird dann entweder wieder direkt in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeleitet oder in einer separaten Desorptionsvorrichtung von den Olefinen befreit. Diese Verfahren sind aus den zuvor genannten Gründen insbesondere dann nachteilig, wenn als Ausgangsmaterial ein Olefingemisch aus isomeren Olefinen eingesetzt wird.

- Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde ein wirtschaftliches Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, insbesondere von den Olefingemischen, wie sie beispielsweise als Raffinat II nach Abtrennung darin enthaltenen 1,3-Butadiens und Isobutens aus Steamcrackern in der Technik erhalten werden, zu

finden, bei dem die obengenannten Nachteile bei der weiteren Aufarbeitung des Flüssigaustrags aus dem Hydroformylierungsreaktor vermieden werden.

5 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen, Aldehyde und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags aus einem Hydroformylierungsreaktor aus der mit Hilfe eines homogen im Reaktionsmedium gelösten, phosphorhaltigen Rhodium-Katalysators katalysierten Niederdruckhydrofor-
10 mylierung bei 50 bis 150°C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder Olefingemischen, die verschiedene Isomere der betreffenden Olefine enthalten, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 15 a) den flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltenden Hydroformylierungsaustrag, der außer dem Katalysator, im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetz-
20 tes Synthesegas enthält, in ein Entspannungsgefäß entspannt,
- b) bei der Entspannung den Druck und die Temperatur soweit absenkt, daß eine im wesentlichen den Katalysator, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte und
25 Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin enthaltende flüssige Phase und eine im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende Gasphase entsteht,
- 30 c) aus der so erhaltenen flüssigen Phase einen flüssigen Strom und der so erhaltenen Gasphase einen gasförmigen Strom abzieht,
- 35 d) den flüssigen Strom anschließend auf eine höhere Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende Temperatur erhitzt,
- e) den erhitzten flüssigen Strom in flüssiger Form in den Kopf-
40 teil oder den oberen Teil einer Kolonne leitet,
- f) im Sumpf oder im unteren Teil dieser Kolonne den aus dem Entspannungsgefäß abgezogenen gasförmigen Strom einleitet und dem im Kopfteil oder oberen Teil dieser Kolonne eingeführten flüssigen Strom entgegenführt,

- g) am Kopf der Kolonne einen mit Olefin und Hydroformylierungsprodukt angereicherten gasförmigen Strom abzieht und der weiteren Aufarbeitung zuführt,
- 5 h) am Sumpf dieser Kolonne einen flüssigen Strom abzieht, der weniger Hydroformylierungsprodukt und Olefin als der im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne aufgegebene flüssige Strom enthält, und
- 10 i) diesen flüssigen Strom ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden unter Zuhilfenahme der beigefügten Zeichnung unter Verwendung der darin angegebenen Bezugszeichen erläutert. Die Zeichnung ist ein allein der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienendes, rein schematisches Verfahrensfließbild, in dem, aus Gründen der Übersichtlichkeit, nur die für die Erläuterung des Verfahrens notwendigen Vorrichtungen eingezeichnet sind, wohingegen andere für die Durchführung des Verfahrens notwendige und selbstverständliche Vorrichtungen, wie Pumpen, zusätzliche Ventile, Relais usw. in der Zeichnung weggelassen wurden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der im wesentlichen flüssige Austrag aus dem Hydroformylierungsreaktor, der im allgemeinen eine Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 110°C, hat und unter einem Druck von im allgemeinen 2 bis 30 bar, vorzugsweise 10 bis 25 bar, steht, über Leitung 1 mittels eines Ventils 2 in ein Entspannungsgefäß 3 entspannt.

Bei der angegebenen Temperatur und dem angegebenen Druck ist das im Überschuß zur Hydroformylierung eingesetzte Synthesegas - ein Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemisch mit einem CO/H₂-Molverhältnis von im allgemeinen 20/80 bis 80/20, vorzugsweise von 40/60 bis 60/40 - gasförmig und als solches größtenteils in Form feiner Gasblasen im ansonsten flüssigen Austrag aus der Hydroformylierungsreaktion suspendiert. Ein geringerer Teil des nicht umgesetzten Synthesegases ist unter diesen Bedingungen im flüssigen Austrag gelöst.

Der flüssige Teil des Austrags aus der Hydroformylierungsreaktion enthält als wesentliche Bestandteile den Rhodium-Katalysator, das Hydroformylierungsprodukt, also den oder die aus dem eingesetzten Olefin oder Olefingemisch erzeugten Aldehyde, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Kondensationsprodukte dieser Aldehyde, wie sie als Nebenprodukt im Zuge der Hydroformylierung entstehen und deren Zusammensetzung und Bildungsweise beispiel-

5

haft für Kondensationsprodukte des Butyraldehyds in US-A 4 158 830 erläutert wird, oder wie sie von vornherein dem Hydroformylierungsreaktor als Lösungsmittel für die Hydroformylierungsreaktion zugeführt werden, nicht umgesetztes Olefin oder nicht umgesetzte Olefine und gegebenenfalls, nicht umgesetzte, weil unreaktive, gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe können mit dem zur Hydroformylierung verwendeten Ausgangsmaterial in den Hydroformylierungsreaktor eingeschleppt worden sein, teilweise können sie in einer simultan zur Hydroformylierung ablaufenden Nebenreaktion, nämlich der Hydrierung der Olefine, im Hydroformylierungsreaktor gebildet worden sein.

Der im Hydroformylierungsaustrag enthaltene Rhodium-Katalysator ist ein homogen im Reaktionsmedium der Hydroformylierungsreaktion löslicher Komplex mit einer oder mehreren Organophosphorverbindung(en) als Liganden. Beispielfhaft für solche Liganden seien Phosphin-Liganden aus der Klasse der Triarylphosphine, C₁-C₆-Alkyl-diarylphosphine oder Arylalkyldiphosphine, wie Cyclohexyldiphenylphosphin, Hexyldiphenylphosphin, Tritolylphosphin, Tetraphenyldiphosphinomethan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, insbesondere Triphenylphosphin, sowie die in EP-A 279 018, EP-A 311 619, WO 90/06810 und EP-A 71281 beschriebenen Bisphosphin-Liganden, oder sterisch gehinderte Phosphit-Liganden, wie die in US-A 4 668 651, US-A 4 748 261, US-A 4 769 498, US-A 4 774 361, US-A 4 835 299, US-A 4 885 401, US-A 5 059 710, US-A 5 113 022, US-A 5 179 055, US-A 5 260 491, US-A 5 264 616, US-A 5 288 918, US-A 5 360 938, EP-A 472 071 und EP-A 518 241 beschriebenen, chelatisierenden Phosphitliganden sowie mit jeweils 1 oder 2 Isopropyl- und/oder tert. Butylgruppen an den Phenylringen, vorzugsweise in ortho-Position zur Phosphitestergruppierung, substituierte Triphenylphosphite genannt. Da die vorgenannten Liganden bezüglich des Rhodiums im allgemeinen in einem 10 bis 1000-fachen, vorzugsweise 50 bis 500-fachen molaren Überschuß eingesetzt werden und ein solcher Überschuß des Liganden bezüglich des Rhodiums für die Aktivität, Selektivität und Stabilität des Rhodium-Katalysators von Bedeutung ist, wird für die Zwecke dieser Anmeldung aus Gründen der Vereinfachung die Mischung aus dem Rhodium-Komplex mit dem Liganden und dem freien Liganden als "Rhodium-Katalysator" oder "Katalysator" bezeichnet.

Die voranstehenden Darlegungen zum Hydroformylierungsverfahren und dem dazu verwendeten Rhodium-Katalysator, dienen dazu, das erfindungsgemäße Verfahren erläuternd in seinen technischen Gesamtzusammenhang zu stellen. Es sei an dieser Stelle betont,

daß die dem erfindungsgemäßen Verfahren vorausgehende Hydroformylierung nach an sich bekannten und gebräuchlichen Hydroformylierungsverfahren mit Flüssigaustrag des Standes der Technik, beispielsweise nach den Verfahren gemäß US-A 4 148 830, 5 EP-A 16 286, EP-A 188 246 oder EP-A 423 769 durchgeführt werden kann und in ihrer individuellen Ausgestaltung nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Durch die Entspannung des im wesentlichen flüssigen Hydroformylierungsaustrags ins Entspannungsgefäß 3 wird die Trennung des im wesentlichen flüssigen Hydroformylierungsaustrags in eine im wesentlichen den Katalysator, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte der Hydroformylierungsreaktion, Restmengen an Olefin und Hydroformylierungsprodukt und falls ein zusätzliches 10 hochsiedendes Lösungsmittel bei der Hydroformylierung verwendet wurde, dieses Lösungsmittel enthaltende flüssige Phase und in eine im wesentlichen den Hauptteil des Hydroformylierungsprodukts, den Hauptteil des nicht umgesetzten Olefins, gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende 15 Gasphase bewirkt. Da die je nach dem eingesetzten olefinischen Ausgangsmaterial erzeugten Hydroformylierungsprodukte, Aldehyde oder Gemische aus geradkettigen (n) oder verzweigten (iso) Aldehyden, einen unterschiedlichen Dampfdruck haben, versteht es sich für den Fachmann von selbst, daß der Druck und die 20 Temperatur im Entspannungsgefäß unter Berücksichtigung des Dampfdrucks des jeweils vorliegenden Hydroformylierungsproduktes einzustellen sind, so daß der Hauptteil des Hydroformylierungsproduktes bei der Entspannung des flüssigen Hydroformylierungsaustrags ins Entspannungsgefäß aus der flüssigen Phase in die Gasphase 30 übergeht.

Im allgemeinen werden der Druck und die Temperatur im Entspannungsgefäß so eingestellt, daß die im Entspannungsgefäß abgetrennte flüssige Phase im allgemeinen nicht mehr als 10 bis 35 30 Gew.% Hydroformylierungsprodukt und im allgemeinen nicht mehr als 0,1 bis 10 Gew.-% Olefin oder Olefine enthält. Ein vollständiger Übergang des Hydroformylierungsprodukts und der nicht umgesetzten Olefine in die Gasphase im Entspannungsgefäß ist im allgemeinen mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nicht durchführbar. Um eine solche Verteilung des Hydroformylierungsprodukts und der nicht umgesetzten Olefine zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase im Entspannungsgefäß zu erzielen, ist bei der Einstellung der Druck- und Temperaturverhältnisse im Entspannungsgefäß der Dampfdruck des betreffenden Hydroformylierungsprodukts zu berücksichtigen: Beispielsweise wird bei der Aufarbeitung des flüssigen Austrags aus der Hydroformylierung von Raffinat II - einem Gemisch aus 1-Buten, 2-Butenen und Butanen, wie es 45

- nach Entfernung des darin enthaltenen 1,3-Butadiens und Isobutens erhalten wird - der neben den nicht umgesetzten Olefinen und Kohlenwasserstoffen n-Valeraldehyd und Isovaleraldehyd als Hydroformylierungsprodukt enthält, der Hydroformylierungsaustrag in das
- 5 Entspannungsgemäß auf einen Druck von im allgemeinen 1 bis 5 bar, vorzugsweise 1 bis 3 bar, entspannt, wobei sich im Entspannungsgefäß, durch die Druckabsenkung und Verdampfung der betreffenden Komponenten eine Temperatur von im allgemeinen 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 90°C, einstellt.
- 10 Die im Entspannungsgefäß 3 abgeschiedene flüssige Phase wird als flüssiger Strom aus dem Entspannungsgefäß über Leitung 15 abgezogen und dieser beispielsweise mittels eines Durchlauferhitzers oder Wärmetauschers 4 auf eine Temperatur erhitzt, die im allge-
- 15 meinen um 10 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 30°C, über der Temperatur der flüssigen Phase im Entspannungsgefäß 3 liegt. Grundsätzlich ist es auch möglich, die im Entspannungsgefäß abgeschiedene flüssige Phase durch eine im oder am Entspannungsgefäß installierte Heizvorrichtung auf eine um die oben angegebene
- 20 Temperaturdifferenz höhere Temperatur als die Temperatur zu erhitzen, bei der die flüssige Phase ohne Beheizung des Entspannungsgefäßes im Entspannungsgefäß abgeschieden würde. Vorteilhaft wird aber der aus dem Entspannungsgefäß abgezogene flüssige Strom auf die gewünschte Temperatur erhitzt.
- 25 Der so aufgeheizte, flüssige Strom aus dem Entspannungsbehälter wird über Leitung 16 dem Kopfteil oder oberen Teil einer Kolonne 5 zugeführt, die vorteilhaft mit Füllkörpern, wie Raschig-Ringen, Spiralen oder Satteln, oder Packungen oder Einbauten, wie Rieselböden, zwecks Schaffung einer großen Oberfläche in
- 30 der Kolonne bestückt ist, und im Gegenstrom dem im unteren Teil der Kolonne 5 über Leitung 6 eingeführten, aus dem oberen Teil des Entspannungsgefäßes 3 abgezogenen Gasstrom, bestehend aus der im Entspannungsgefäß gebildeten Gasphase, entgegengeführt. Beim
- 35 innigen Kontakt des Gasstroms mit dem aufgeheizten flüssigen Strom, begünstigt durch die in der Kolonne vorliegende große Oberfläche, werden die im flüssigen Strom vorhandenen Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin in den Gasstrom transferiert, so daß der am Kopf der Kolonne 5 über Lei-
- 40 tung 7 abgeführte Gasstrom im Vergleich zu dem am unteren Ende der Kolonne eingeführten Gasstrom an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin angereichert, hingegen der am Sumpf die Kolonne 5 über Leitung 8 verlassende flüssige Strom, verglichen mit dem im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne 5 aufgege-
- 45 benen flüssigen Strom, weniger Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztes Olefin enthält.

Dieses Ergebnis ist sehr überraschend und unerwartet, da der im unteren Teil der Kolonne eingeführte Gasstrom bereits den größten Teil des im flüssigen Hydroformylierungsaustrag enthaltenen Hydroformylierungsprodukts und nicht umgesetzten Olefins enthält, nämlich denjenigen, der im Entspannungsgefäß in die Gasphase überführt worden ist. Aufgrund des hohen Gehalts an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin in dem am unteren Ende der Kolonne 5 eingeführten Gasstrom und dem geringen Gehalt an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin in dem im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne 5 aufgegebenen flüssigen Strom, war zu erwarten, daß das im Gasstrom in hoher Konzentration vorliegende Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetzte Olefin, vom flüssigen Strom unter Ausbildung eines Gleichgewichts absorbiert wird.

Der die Kolonne 5 am Sumpf über Leitung 8 verlassende, an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin abgereicherte Flüssigkeitsstrom, der im wesentlichen aus dem Katalysator und höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukten der Hydroformylierungsreaktion und gegebenenfalls ein zusätzlich zur Hydroformylierung verwendetes, hochsiedendes Lösungsmittel enthalten kann, wird ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor (nicht in der Zeichnung eingezeichnet) zurückgeführt. Zweckmäßigerweise wird in der Regel aus diesem flüssigen Rückführstrom, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein Teilstrom zwecks Ausschleusung von verbrauchtem Katalysator abgezweigt (nicht in der Zeichnung eingezeichnet). Der Abreicherungs faktor, also das Verhältnis aus der Konzentration des Hydroformylierungsprodukts in dem der Kolonne 5 aufgegebenen flüssigen Strom zur Konzentration des Hydroformylierungsprodukts in dem am Sumpf der Kolonne 5 abgezogenen flüssigen Strom beträgt im allgemeinen 1,01 bis 3.

Der am Kopf der Kolonne 5 über Leitung 7 abgezogene, mit dem Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin angereicherte Gasstrom, der als zusätzliche nennenswerte Bestandteile gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthält, wird zweckmäßigerweise zur weiteren Aufarbeitung einem Kondensator 11 zugeführt, in dem seine höhersiedenden Bestandteile - das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztes Olefin, gesättigte Kohlenwasserstoffe - durch Kondensation vom nicht umgesetzten Synthesegas abgetrennt werden.

Das so abgetrennte, über Leitung 12 abgeführte, nicht umgesetzte Synthesegas kann gewünschtenfalls, nach Kompression auf den Druck der Hydroformylierungsreaktion, wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt werden. Es kann gewünschtenfalls zusätzlich

frisches Synthesegas oder das über Leitung 12 abgeführte, nicht umgesetzte Synthesegas über Leitung 9 bzw. 10 in den unteren Teil der Kolonne eingeleitet werden, bevor dieses vollständig oder als Teilstrom, nach Abtrennung der kondensierbaren Bestandteile, dem Hydroformylierungsreaktor zugeführt wird. Eine solche zusätzliche Maßnahme ist für den erfolgreichen Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens aber nicht notwendig.

Die im Kondensator 11 abgeschiedenen kondensierbaren Bestandteile des aus der Kolonne 5 über Leitung 7 abgeführten Gasstroms - im wesentlichen aus dem Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztem Olefin und gesättigten Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt - werden über Leitung 13 einer in der Zeichnung nur sinnbildlich dargestellten Destillationsanlage 14, die aus mehreren Destillationsanlagen bestehen kann, eingeleitet und in seine einzelnen Bestandteile zerlegt, die anschließend der weiteren Verarbeitung zu anderen Wertprodukten zugeführt werden können. Die Durchführung dieser Destillation kann nach an sich herkömmlichen Verfahren des Standes der Technik erfolgen und ist in ihrer individuellen Ausgestaltung nicht Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Aufarbeitungsverfahren eignet sich grundsätzlich für die Aufarbeitung von Flüssigausträgen aus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen, die aufgrund ihrer Stoffeigenschaften und aufgrund der Stoffeigenschaften der daraus gebildeten Hydroformylierungsprodukte für den Einsatz in einem Hydroformylierungsverfahren mit flüssigem Austrag der Hydroformylierungsmischung geeignet sind. Im allgemeinen sind dies C_2 - bis C_{20} -Olefine. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Aufarbeitungsverfahren bei der Aufarbeitung flüssiger Hydroformylierungsausträge aus der Hydroformylierung von C_2 - bis C_{10} -Olefinen und besonders bevorzugt von C_2 - bis C_5 -Olefinen, vorzugsweise Monoolefinen, angewandt. Die eingesetzten Olefine können unsubstituiert sein oder mit 1 bis 2, vorzugsweise einem, unter den Hydroformylierungsbedingungen inerten Substituenten, beispielsweise einer Estergruppe, Nitrilgruppe, Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe substituiert sein.

Wird als Rhodium-Katalysator für die Hydroformylierung ein Komplex des Rhodiums mit einem Phosphin-Liganden eingesetzt, wird im allgemeinen unter den bereits erwähnten Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion praktisch nur das 1-Buten zu n- und iso-Valeraldehyd hydroformyliert. Wird hingegen im Hydroformylierungsverfahren als Rhodium-Katalysator ein Komplex des Rhodiums mit einem sterisch gehinderten Phosphit-Liganden verwendet, wird das 2-Bu-

ten im Hydroformylierungsreaktor in situ zu 1-Buten isomerisiert, welches dann zu n- und iso-Valeraldehyd hydroformyliert wird.

Der flüssige Austrag aus dem Hydroformylierungsreaktor wird dann wie angegeben in das Entspannungsgefäß 3 entspannt, wobei sich eine flüssige Phase, die als wesentliche Bestandteile den Rhodium-Katalysator, höhersiedende Kondensationsprodukte des n- und iso-Valeraldehyds, gegebenenfalls ein weiteres Lösungsmittel, sowie Restmengen an n- und iso-Valeraldehyd und Restmengen nicht umgesetzter Butene, enthält und eine Gasphase, die als wesentliche Bestandteile den Hauptteil des bei der Hydroformylierung gebildeten n- und iso-Valeraldehyds, den Hauptteil der nicht umgesetzten Butene, nämlich das im Raffinat II in Spuren noch enthaltene Isobuten, je nach Art des in der Hydroformylierungsreaktion verwendeten Rhodium-Katalysators gegebenenfalls das 2-Buten, und allenfalls geringe Mengen 1-Buten oder gegebenenfalls, abhängig vom Rhodium-Katalysator geringe Mengen 2-Buten, sowie verschiedene Butan-Isomere und nicht-umgesetztes Synthesegas enthält, bilden.

20

Aus der im Entspannungsgefäß 3 abgeschiedenen flüssigen Phase wird kontinuierlich über Leitung 15 ein flüssiger Strom abgezogen, dessen Temperatur in einem Wärmetauscher 4 vorzugsweise um 20 bis 80°C erhöht wird und der nach Passieren des Wärmetauschers 4 über Leitung 16 in den Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne 5 aufgegeben wird. Aus der im Entspannungsbehälter 3 abgeschiedenen Gasphase wird ein kontinuierlicher Gasstrom über Leitung 6 abgezogen, der vorzugsweise ohne weitere Aufheizung in den Sumpf oder den unteren Teil der Kolonne 5 gepumpt und dem am Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne 5 aufgegebenen, flüssigen Strom entgegengeführt wird. Am Sumpf der Kolonne wird ein an Valeraldehyden angereicherter oder freier flüssiger Strom über Leitung 8 abgezogen, der den Rhodium-Katalysator und die höher siedenden Kondensationsprodukte der isomeren Valeraldehyde und gegebenenfalls ein weiteres hochsiedendes Lösungsmittel enthält, und vollständig oder nach Ausschleusung eines Teilstroms zur Aufarbeitung verbrauchten Rhodium-Katalysators in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt wird. Am Kopf der Kolonne 5 wird ein mit den Valeraldehyden und nicht umgesetzten Olefinen angereicherter Gasstrom abgeführt und über Leitung 7 dem Kondensator 11 zugeführt, worin seine kondensierbaren Bestandteile, im wesentlichen n- und iso-Valeraldehyd, Isobuten, Butane, und je nach dem in der Hydroformylierung verwendeten Katalysator größere oder kleinere Mengen 2-Buten sowie Restmengen von 1-Buten, kondensiert und über Leitung 13 der destillativen Aufarbeitung zugeführt werden. Das im Kondensator 11 nicht kondensierbare, nicht umgesetzte Synthesegas wird entweder vollständig oder teilweise nach Kompression über

11

Leitung 12 in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt. Bei der destillativen Aufarbeitung des im Kondensator 11 erhaltenen flüssigen Kondensats werden zweckmäßigerweise zunächst die leichtflüchtigen Butene und Butane vom Valeraldehydgemisch abgetrennt und anschließend in die einzelnen Bestandteile Isobuten, gegebenenfalls 2-Butene, Buten-1 und Butane aufgetrennt. Das 2-Buten und die Restmengen an 1-Buten können zur Butendimerisierung und die Butane können als Einsatzstoff in einem Steamcracker verwendet werden. Das erhaltene n-/iso-Valeraldehydgemisch kann gewünschtenfalls in die einzelnen Isomere aufgetrennt werden oder als solches zur Herstellung des Weichmacheralkohols 2-Propylheptanol eingesetzt werden. Gewünschtenfalls können die bei der Destillation abgetrennten, gasförmigen Butene, also das Abgas des Verfahrens, über Leitung 10 vollständig oder als Teilstrom in die Kolonne 5 zurückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine bessere und vollständigere Abtrennung der im flüssigen Hydroformylierungsaustrag enthaltenen Aldehyde von den anderen Bestandteilen auf wirtschaftlichere Weise als der bisherige Stand der Technik. Insbesondere ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Gewinnung der Hydroformylierungsprodukte aus dem flüssigen Hydroformylierungsaustrag mit wesentlich niedrigerem Energieaufwand als bekannte Verfahren. Infolge der milden Bedingungen bei der erfindungsgemäßen Aufarbeitung des flüssigen Hydroformylierungsaustrags wird der Rhodium-Katalysator geschont und es bilden sich bei der Aufarbeitung weniger Nebenprodukte aus dem Hydroformylierungsprodukt, wodurch die Gesamtselektivität des Verfahrens und damit dessen Wirtschaftlichkeit erhöht werden.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen,
5 Aldehyde und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags
aus einem Hydroformylierungsreaktor aus der mit Hilfe eines
homogen im Reaktionsmedium gelösten phosphorhaltigen Rhodium-
Katalysators katalysierten Niederdruckhydroformylierung bei
10 50 bis 150°C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder
Olefinmischungen, die verschiedene Isomere der betreffenden
Olefine enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a. den flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltenden Hy-
droformylierungsaustrag, der außer dem Katalysator im we-
15 sentlichen das Hydroformylierungsprodukt, höher als das
Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, nicht
umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und
nicht umgesetztes Synthesegas enthält, in ein Entspan-
nungsgefäß entspannt,
- 20 b. bei der Entspannung den Druck und die Temperatur soweit
absenkt, daß eine im wesentlichen den Katalysator, höher
als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte
und Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht um-
25 gesetztem Olefin enthaltende flüssige Phase und eine im
wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, nicht umge-
setztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und
nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende Gasphase ent-
steht,
- 30 c. aus der so erhaltenen flüssigen Phase einen flüssigen
Strom und der so erhaltenen Gasphase einen gasförmigen
Strom abzieht,
- 35 d. den flüssigen Strom anschließend auf eine höhere
Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende
Temperatur erhitzt,
- e. den erhitzten flüssigen Strom in flüssiger Form in den
40 Kopfteil oder den oberen Teil einer Kolonne leitet,
- f. im Sumpf oder im unteren Teil dieser Kolonne den aus dem
Entspannungsgefäß abgezogenen gasförmigen Strom einleitet
und dem im Kopfteil oder oberen Teil dieser Kolonne ein-
45 geführten flüssigen Strom entgegenführt,



13

- g. am Kopf der Kolonne einen mit Olefin und Hydroformylierungsprodukt angereicherten gasförmigen Strom abzieht und der weiteren Aufarbeitung zuführt,
- 5 h. am Sumpf dieser Kolonne einen flüssigen Strom abzieht, der weniger Hydroformylierungsprodukt und Olefin als der im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne aufgegebene flüssige Strom enthält, und
- 10 i. diesen flüssigen Strom ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den aus dem Entspannungsgefäß abgezogenen flüssigen Strom auf
- 15 eine um 10 bis 80°C höhere Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende Temperatur erhitzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, daß man als Olefin Ethylen einsetzt und Propionaldehyd erzeugt.
- 20 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, daß man als Olefin Propylen einsetzt und n- und iso-Butanal erzeugt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, daß man als Olefin
- 25 1-Buten oder ein 1-Buten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch einsetzt und n- und iso-Valeraldehyd erzeugt.

30

35

40

45



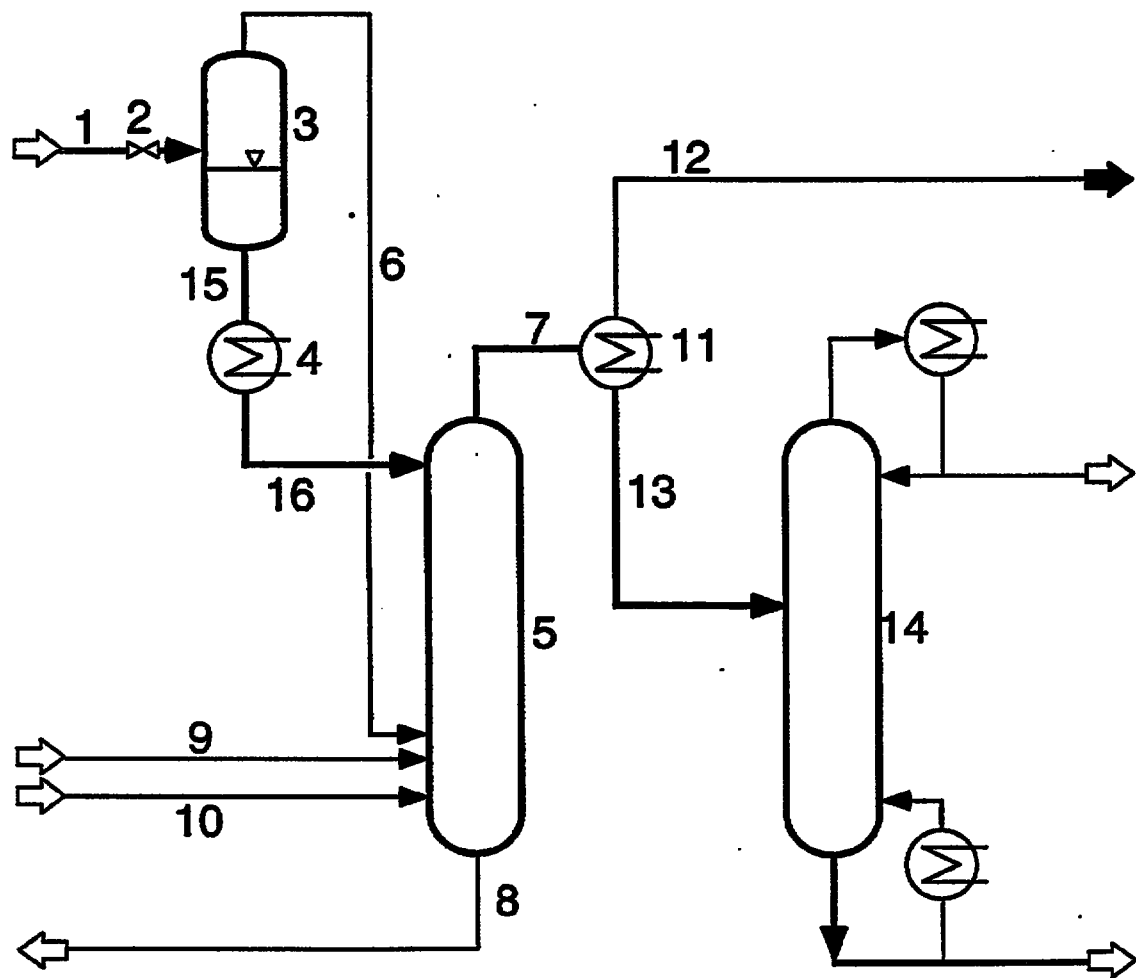


Fig. 1

Process For The Purification Of A Liquid Hydroformylation Product Stream

Description

5 The present invention relates to a process for the purification of a substantially liquid effluent containing aldehydes and unconverted olefins coming from a hydroformylation reactor following low-pressure hydroformylation of C_2 - C_{20} olefins or olefin mixtures containing different isomers of the respective olefins, said hydroformylation being catalyzed by means of a phosphorous rhodium catalyst homogeneously dissolved in the reaction medium and carried out at a temperature of from 50° to 150°C and a pressure of from 2 to 30 bar.

15 The hydroformylation of olefins to form the corresponding aldehydes is of very great economical significance, since the aldehydes prepared in this way are in turn starting materials for a large number of commercial products such as solvents or plasticizer alcohols. Hydroformylation processes are accordingly subjected to intensive research world-wide, in order to achieve further economical improvements, for example in the energy balance of the process, to increase its selectivity, and to conserve the homogeneous rhodium catalyst.

20 The so-called liquid-discharge process is generally used for the hydroformylation of C_2 - C_{20} olefins to produce the corresponding aldehydes (US-A 4,148,830, EP-A 16,286) in which the substantially liquid - except for the synthesis gas used in excess to effect hydroformylation - effluent from the hydroformylation reactor is depressurized in a let-down vessel, the effluent, on account of the pressure drop, being separated into a liquid phase containing the catalyst, solvent, high-boiling by-products and a minor amount of aldehyde and unconverted olefin and a gas phase containing, in addition to the excess synthesis gas, the major portion of aldehyde formed and the unconverted olefin. The liquid phase is then recycled to the reactor as return stream and the gas phase is withdrawn, the synthesis gas separated therefrom and the mixture subsequently separated into aldehyde and olefins by distillation. The liquid return stream contains amounts of aldehyde and olefin which are small compared with the gas stream withdrawn from the let-down tank but which are not negligible with respect to the economic efficiency of the process. Apart from the fact that it is uneconomical to circulate a specific amount of aldehyde in such manner constantly, the recycled aldehyde tends to form high-boiling condensation products under the hydroformylation conditions. Although the latter are good solvents for said hydroformylation, it is desirable, for economical reasons, to keep the reformation of such high-boiling by-products within narrow limits. Recycling of residual amounts of olefin dissolved in the liquid return stream can also be disadvantageous when the starting material used for the hydroformylation is not a pure olefin but a hydrocarbon mixture containing, in addition to the olefin to be converted, other isomeric olefins and saturated hydrocarbons. This can lead to an undesirable rise in the concentra-

tion of such olefins, which may in turn result in the formation of undesirable by-products with accumulation of such by-products in the reactor as the process proceeds.

5 For the aforementioned reasons it would be advantageous to distil the liquid phase separated in the let-down vessel prior to recycling to the hydroformylation reactor, to effect separation of residual amounts of aldehyde or olefin. Such a procedure is however uneconomical, since to effect distillation of the liquid phase from the let-down vessel said liquid phase must be heated strongly. Prior to recycling to the hydroformylation reactor the said heated liquid phase would have to be cooled down,
10 since otherwise the temperature in the hydroformylation reactor would rise to unduly high values due to the heat of reaction liberated in the hydroformylation reactor. Thus such a process would be very unsatisfactory when regarded from the energy balance point of view.

15 In the prior art (EP-A 404,193, EP-A 484,976) the liquid phase separated in the let-down tank is used as absorbent for those unconverted olefins which become gaseous in the let-down tank. For this purpose the gas phase is passed, in an absorption column, through the (cooled) liquid phase having a temperature not higher than that in the let-down tank, and the olefins present in this gas stream are entirely or partially
20 absorbed by said liquid phase. The liquid phase thus laden with olefins is then either directly returned to the hydroformylation reactor or freed from the olefins in separate desorption equipment. These processes are, for the above reasons, particularly disadvantageous when the starting material used is an olefin mixture of isomeric olefins.

25 It was thus the object of the present invention to provide an economical process for the hydroformylation of olefins, in particular of the olefin mixtures such as are commercially obtained, for example, as raffinate II from steam crackers following separation of the 1,3-butadiene and isobutene present therein, in which the aforementioned drawbacks regarding further purification of the liquid effluent from the hydroformylation reactor are avoided.
30

Accordingly, there has been found a process for the purification of a substantially liquid effluent containing aldehydes and unconverted olefins coming from a hydroformylation reactor following low-pressure hydroformylation of C_2 - C_{20} olefins or olefin
35 mixtures containing different isomers of the respective olefins, said hydroformylation being catalyzed by means of a phosphorous rhodium catalyst homogeneously dissolved in the reaction medium and carried out at a temperature of from 50° to $150^\circ C$ and a pressure of from 2 to 30 bar, wherein

40 a) the hydroformylation product stream containing liquid and gaseous components and comprising, apart from the catalyst, essentially the hydroformylation product, by-products boiling at temperatures above the

boiling point of the hydroformylation product, unconverted olefin, and saturated hydrocarbons and unconverted synthesis gas, is depressurized in a let-down vessel,

- 5 b) during depressurization, the pressure and temperature are lowered to such a degree that there are formed a liquid phase containing essentially the catalyst, by-products boiling at temperatures higher than the boiling point of the hydroformylation product, and residual amounts of hydroformylation product and unconverted olefin, and a gas phase containing essentially the
10 hydroformylation product, unconverted olefin, saturated hydrocarbons, and unconverted synthesis gas,
- 15 c) a liquid stream is withdrawn from said liquid phase, and a gaseous stream is withdrawn from said gas phase,
- 20 d) the liquid stream is then heated to a higher temperature than the temperature prevailing in the let-down vessel,
- 25 e) the heated liquid stream is passed in liquid form to the head region or the upper part of a column,
- 30 f) the said gaseous stream withdrawn from the let-down vessel is passed to the bottom or lower part of said column and caused to flow countercurrently to the liquid stream introduced at the head or upper part of this column,
- 35 g) a gaseous stream enriched in olefin and hydroformylation product is withdrawn at the head of the column and passed on for further purification,
- 40 h) a liquid stream is withdrawn at the bottom of said column, which stream contains less hydroformylation product and olefin than present in the liquid stream fed to the head region or upper part of the column, and
- 45 i) all or part of this liquid stream is recycled to the hydroformylation reactor.

The process of the invention is illustrated below with reference to the attached drawing and the reference numbers contained therein. The drawing is a purely diagrammatic flow sheet designed only for illustration of the process of the invention, in which, for reasons of clarity, only that equipment is shown which is necessary to illustrate the process, whilst other units obviously necessary for the execution of the process, such as pumps, additional valves, relays, etc. are omitted from the drawing.

In the process of the invention, the substantially liquid effluent from the hydroformylation reactor, which generally has a temperature of from 50° to 150°C and preferably from 80° to 110°C and is under a pressure generally of from 2 to 30 bar and preferably from 10 to 25 bar, is passed through line 1 to be depressurized, via valve 2, in let-down vessel 3.

At the temperature and pressure stated, the synthesis gas used in excess to effect hydroformylation – a carbon monoxide/hydrogen mixture having a molar ratio of CO to H₂ of generally from 20:80 to 80:20, preferably from 40:60 to 60:40 – is present in the gaseous state mostly in the form of fine bubbles of gas suspended in the otherwise liquid effluent coming from the hydroformylation reaction. Under these conditions, a minor portion of the unconverted synthesis gas is dissolved in the liquid effluent.

The liquid part of the effluent from the hydroformylation reaction contains, as essential components, the rhodium catalyst, the hydroformylation product, ie the aldehyde(s) produced from the olefin or olefin mixture used, condensation products of these aldehydes which boil at higher temperatures than the hydroformylation product, as formed as by-products during the hydroformylation and whose composition and manner of formation are described, eg, for condensation products of butyraldehyde, in US-A 4,158,830, or as present from the outset in the hydroformylation reactor as solvent for the hydroformylation reaction, unconverted olefin(s) and any unconverted, ie unreactive, saturated hydrocarbons.

The hydrocarbons may have been entrained into the hydroformylation reactor with the starting material used for the hydroformylation, but a portion thereof may have formed in a side reaction taking place at the same time as the hydroformylation, ie hydrogenation of the olefins.

The rhodium catalyst present in the hydroformylation product stream is a complex with one or more organophosphoric compounds as ligands, which complex is homogeneously soluble in the reaction medium of the hydroformylation reaction. As examples of such ligands there may be mentioned phosphine ligands of the types: triaryl phosphines, C₁-C₆ alkyl diaryl phosphines or arylalkyl diphosphines, such as cyclohexyldiphenyl phosphine, hexyldiphenyl phosphine, tritolyl phosphine, tetraphenyldiphosphinomethane, 1,2-bis(diphenyl phosphino)ethane, 1,3-bis(di-phenyl phosphino)propane, 1,4-bis(diphenyl phosphino)butane, in particular triphenyl phosphine, and also the bisphosphine ligands described in EP-A 279,018, EP-A 311,619, WO 90/06810, and EP-A 71,281, or sterically hindered phosphite ligands, such as the chelating phosphite ligands described in US-A 4,668,651, US-A 4,748,261, US-A 4,769,498, US-A 4,774,361, US-A 4,835,299, US-A 4,885,401, US-A 5,059,710, US-A 5,113,022, US-A 5,179,055, US-A 5,260,491, US-A 5,264,616, US-A 5,288,918, US-A 5,360,938, EP-A 472,071 and EP-A

518,241, and also triphenyl phosphites substituted by in each case 1 or 2 isopropyl groups and/or tert-butyl groups on the phenyl ring, preferably in ortho position to the phosphite ester grouping. Since the aforementioned ligands are used in a molar excess over the rhodium generally to an extent of from 10 to 1000 times, preferably from 50 to 500 times, and such an excess of the ligands over the rhodium is significant for the activity, selectivity, and stability of the rhodium catalyst, the mixture of the rhodium complex with the ligand and the free ligand is designated simply as "rhodium catalyst" or "catalyst" for the purposes of this application.

The above statements concerning the hydroformylation process and the rhodium catalyst used therein serve to place the process of the invention in its overall commercial context by way of illustration. It may be emphasized at this juncture that the hydroformylation preceding the process of the invention may be carried out in the manner of known and commonly used hydroformylation processes giving a liquid effluent known in the art, for example by the process according to US-A 4,148,830, EP-A 16,286, EP-A 188,246 or EP-A 423,769, and the particular form of said hydroformylation used is not subject matter of the present invention.

The depressurization of the substantially liquid hydroformylation product stream in let-down vessel 3 causes the separation of the substantially liquid hydroformylation product stream into a liquid phase which contains essentially the catalyst, by-products produced during the hydroformylation reaction and boiling at higher temperatures than the hydroformylation product, residual amounts of olefin, and hydroformylation product and, if an additional high-boiling solvent was used in the hydroformylation, said solvent, and into a gas phase essentially containing the major portion of the hydroformylation product, the major portion of the unconverted olefin, saturated hydrocarbons, and unconverted synthesis gas. Since the hydroformylation products produced depending on the olefinic starting material used, ie aldehydes, or mixtures of straight-chain products (n-aldehydes) or branched-chain products (isoaldehydes), have a different vapor pressure, it will be apparent to the person skilled in the art that the pressure and the temperature in the let-down vessel must be adjusted with respect to the vapor pressure of the particular hydroformylation product present, such that the major portion of the hydroformylation product changes from liquid phase to gas phase during depressurization of the liquid hydroformylation product stream in the let-down vessel.

Generally, the pressure and temperature in the let-down vessel are adjusted such that the liquid phase separated in the let-down vessel generally contains not more than 10 to 30 wt% of hydroformylation product and generally not more than 0.1 to 10 wt% of olefin or olefins. The complete transformation of the hydroformylation product and unconverted olefins into the gas phase in the let-down vessel is not generally economically feasible. In order to achieve such a distribution of the hydroformylation product and unconverted olefins between the gas phase and the liquid

phase in the let-down vessel, the vapor pressure of the respective hydroformylation product must be considered when adjusting the pressure and temperature conditions in the let-down vessel: for example, in the purification of the liquid effluent from the hydroformylation of raffinate II – a mixture of 1-butene, 2-butenes, and butanes such as is obtained following removal of the 1,3-butadiene and isobutene present therein – which contains, in addition to the unconverted olefins and hydrocarbons, n-valeraldehyde and isovaleraldehyde as hydroformylation product, the hydroformylation product stream is depressurized in the let-down vessel to a pressure of generally 1–5 bar, preferably 1–3 bar, whilst the temperature in the let-down vessel generally attains a value of from 50° to 150°C, preferably 70° to 90°C, due to the pressure drop and evaporation of the respective components.

The liquid phase separated in let-down vessel 3 is withdrawn from the let-down vessel as a liquid stream through line 15 and this stream is heated, for example by means of a continuous flow heater or heat exchanger 4, to a temperature which is generally from 10° to 80°C, preferably from 20° to 30°C, higher than the temperature of the liquid phase in let-down vessel 3. Basically, it is also possible to heat the liquid phase separated in the let-down vessel by means of heating equipment installed on or in the let-down vessel to a temperature which is higher, by said amount, than the temperature at which the liquid phase was separated in the let-down vessel without heating the let-down vessel. Advantageously however, the liquid stream withdrawn from the let-down vessel is heated to the desired temperature.

The thus heated liquid stream coming from the let-down tank is passed through line 16 to the head region or upper part of a column 5 advantageously packed with, eg, a Raschig ring packing, a spiral packing, or a saddle packing, or other packing or internal fittings such as trickle plates, for the purpose of creating a large surface area in the column. In said column the said liquid stream flows countercurrently to the gas stream withdrawn from the upper part of let-down vessel 3 and fed to the lower part of column 5 via line 6 and consisting of the gas phase formed in the let-down vessel. The intimate contact achieved between the gas stream and the heated liquid stream, improved by the large surface area present in the column, causes the residual amounts of hydroformylation product and unconverted olefin present in the liquid stream to be transferred to the gas stream such that the gas stream removed from the head of column 5 via line 7 is, compared with the gas stream introduced at the lower end of the column, enriched in hydroformylation product and unconverted olefin, whilst the liquid stream leaving the bottom of column 5 via line 8 contains less hydroformylation product and unconverted olefin than the liquid stream fed to the head region or upper part of column 5.

This result is very surprising and unexpected, since the gas stream introduced at the lower end of the column already contains the major portion of the hydroformylation product and unconverted olefin present in the liquid hydroformylation product

stream, ie that portion which has been vaporized in the let-down vessel. Due to the high content of hydroformylation product and unconverted olefin in the gas stream introduced at the lower end of column 5 and the low content of hydroformylation product and unconverted olefin in the liquid stream fed to the top or upper part of column 5, it would have been expected that the hydroformylation product and unconverted olefin present in the gas stream in high concentration would have been absorbed by the liquid stream until a state of equilibrium were established.

The liquid stream leaving column 5 via the bottom and line 8 has a very low content of hydroformylation product and unconverted olefin and consists of essentially the catalyst and by-products of the hydroformylation reaction boiling at higher temperatures than the hydroformylation product and may optionally contain a high-boiling solvent additionally used in the hydroformylation, and a portion of this stream or the entire stream is recycled to the hydroformylation reactor (not shown). Advantageously a partial stream is usually tapped off from this liquid return stream, continuously or batchwise, for the purpose of removing spent catalyst (not shown). The impoverishment factor, ie the ratio of the concentration of the hydroformylation product in the liquid stream fed to column 5 to the concentration of the hydroformylation product in the liquid stream withdrawn at the bottom of column 5, is generally from 1.01 to 3.

The gas stream withdrawn at the head of column 5 via line 7 and enriched in the hydroformylation product and unconverted olefin, which contains, as additional noteworthy components, saturated hydrocarbons and unconverted synthesis gas, is advantageously passed to a condenser 11 for further purification, in which its higher-boiling components – the hydroformylation product, unconverted olefin, saturated hydrocarbons – are separated by condensation from the unconverted synthesis gas.

The resulting separated unconverted synthesis gas is removed via line 12 and can, if desired, following compression to the pressure of the hydroformylation reaction, be recycled to the hydroformylation reactor. If desired, fresh synthesis gas or the unconverted synthesis gas removed via line 12 may be additionally introduced through line 9 or 10 at the lower end of the column, before the aforementioned stream of synthesis gas is passed back to the hydroformylation reactor in its entirety or as a partial stream after separation of the condensable components. Such an additional measure is not necessary, however, for the successful operation of the process of the invention.

The condensable components of the gas stream removed from column 5 via line 7, separated in condenser 11 and essentially comprising the hydroformylation product, unconverted olefin, and saturated hydrocarbons are fed via line 13 to a distillation plant 14 (shown diagrammatically), which can be composed of a number of distillation plants, and is fractionated into its individual components, which can subse-

quently be passed on for further processing to other desired products. This distillation can be carried out by any conventional process known in the art and its particular form is not subject matter of the process of the invention.

5 The purifying process of the invention is basically suitable for the purification of liquid effluents from rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins, which, due to their material properties and due to the material properties of the hydroformylation products formed therefrom, are suitable for use in a hydroformylation process giving a liquid effluent of the hydroformylation mixture. These are generally C₂-C₂₀ olefins. The
10 purifying process of the invention is used for the purification of liquid hydroformylation effluents from the hydroformylation of preferably C₂-C₁₀ olefins, and more preferably C₂-C₅ olefins, monoolefins being preferred. The olefins used can be unsubstituted or they can be substituted by one or two, preferably one, substituent(s) inert under the hydroformylation conditions, for example an ester group, nitrile group,
15 alkoxy group, or hydroxy group.

If the rhodium catalyst used for the hydroformylation is a complex of rhodium with a phosphine ligand, generally virtually only 1-butene is hydroformylated to n- and iso-valeraldehydes under the aforementioned conditions of the hydroformylation
20 reaction. If, on the other hand, the rhodium catalyst used in the hydroformylation process is a complex of rhodium with a sterically hindered phosphite ligand, 2-butene is isomerized in the hydroformylation reactor *in situ* to form 1-butene, which is then hydroformylated to n- and iso-valeraldehydes.

25 The liquid effluent from the hydroformylation reactor is then, as stated, depressurized in let-down vessel 3, thus producing a liquid phase containing, as essential components, the rhodium catalyst, higher-boiling condensation products of n- and iso-valeraldehydes, optionally a further solvent, and also residual amounts of unconverted butenes, and a gas phase containing, as essential components, the major
30 portion of the n- and iso-valeraldehydes formed in the hydroformylation, the major portion of the unconverted butenes, ie the isobutene still present in the raffinate II in traces, and, depending on the type of rhodium catalyst used in the hydroformylation reaction, optionally 2-butene and, at most, small amounts of 1-butene or optionally, depending on the rhodium catalyst, small amounts of 2-butene, as well as
35 various butane isomers and unconverted synthesis gas.

From the liquid phase which separates in let-down vessel 3 there is continuously withdrawn, via line 15, a liquid stream, the temperature of which is raised in a heat exchanger 4, preferably by from 20° to 80°C, and which, on passing through the heat
40 exchanger 4, is fed via line 16 to the head region or upper part of column 5. From the gas phase separated in let-down tank 3 there is continuously withdrawn, via line 6, a gas stream, which is pumped, preferably without further heating, to the bottom or the lower part of column 5 and is allowed to flow countercurrently to the liquid

stream fed to the head region or upper part of column 5. At the bottom of the column there is withdrawn, via line 8, a liquid stream which has a very low content of, or is free from, valeraldehydes and which contains the rhodium catalyst and the higher boiling condensation products of the isomeric valeraldehydes and optionally a further high-boiling solvent, and is recycled to the hydroformylation reactor either in its entirety or following removal of a partial stream for working up spent rhodium catalyst. At the top of column 5 a gas stream enriched in valeraldehydes and unconverted olefins is removed and passed through line 7 to condenser 11, in which its condensable components, essentially n- and iso-valeraldehydes, isobutene, butanes, and, depending on the catalyst used in the hydroformylation, greater or smaller amounts of 2-butene and also residual amounts of 1-butene, are condensed and passed on to distillative purification via line 13. The unconverted synthesis gas cannot be condensed in condenser 11 and is recycled, either completely or in part, to the hydroformylation reactor via line 12 following compression. In the purification by distillation of the liquid condensate obtained in condenser 11 the readily volatile butenes and butanes are advantageously first separated from the valeraldehyde mixture and subsequently separated into the individual components isobutene, optionally 2-butenes, 1-butene, and butanes. The 2-butene and the residual amounts of 1-butene can be used for butene dimerization and the butanes can be used as starting material in a steam cracker. The n-/iso-valeraldehyde mixture obtained can if desired be separated into the individual isomers or used as such for the preparation of the plasticizer alcohol 2-propylheptanol. If desired the gaseous butenes separated by distillation, ie the exhaust gas of the process, may be recycled via line 10 to column 5, completely or as a partial stream.

The process of the invention provides better and more complete separation of the aldehydes present in the liquid hydroformylation product stream from the other components in a more economical manner than in the prior art. In particular, the process of the invention provides for the isolation of the hydroformylation products from the liquid hydroformylation product stream with substantially less energy consumption than in known processes. On account of the mild conditions used in the process of the invention for the purification of the liquid hydroformylation product stream, the rhodium catalyst is protected and there are formed, during purification, fewer by-products derived from the hydroformylation product, due to which the overall selectivity of the process and thus its economic efficiency are improved.

Claims

1. A process for the purification of a substantially liquid effluent containing aldehydes and unconverted olefins coming from a hydroformylation reactor following low-pressure hydroformylation of C_2 - C_{20} olefins or olefin mixtures containing different isomers of the respective olefins, said hydroformylation being catalyzed by means of a phosphorous rhodium catalyst homogeneously dissolved in the reaction medium and carried out at a temperature of from 50° to 150°C and a pressure of from 2 to 30 bar, wherein
- a. the hydroformylation product stream containing liquid and gaseous components and comprising, apart from the catalyst, essentially the hydroformylation product, by-products boiling at temperatures above the boiling point of the hydroformylation product, unconverted olefin, and saturated hydrocarbons and unconverted synthesis gas, is depressurized in a let-down vessel,
 - b. during depressurization, the pressure and temperature are lowered to such a degree that there are formed a liquid phase containing essentially the catalyst, by-products boiling at temperatures higher than the boiling point of the hydroformylation product, and residual amounts of hydroformylation product and unconverted olefin, and a gas phase containing essentially the hydroformylation product, unconverted olefin, saturated hydrocarbons, and unconverted synthesis gas,
 - c. a liquid stream is withdrawn from said liquid phase, and a gaseous stream is withdrawn from said gas phase,
 - d. the liquid stream is then heated to a higher temperature than the temperature prevailing in the let-down vessel,
 - e. the heated liquid stream is passed in liquid form to the head region or the upper part of a column,
 - f. the said gaseous stream withdrawn from the let-down vessel is passed to the bottom or lower part of said column and caused to flow countercurrently to the liquid stream introduced at the head or upper part of this column,



- g. a gaseous stream enriched in olefin and hydroformylation product is withdrawn at the head of the column and passed on for further purification,
- 5 h. a liquid stream is withdrawn at the bottom of said column, which stream contains less hydroformylation product and olefin than present in the liquid stream fed to the head region or upper part of the column, and
- i. all or part of this liquid stream is recycled to the hydroformylation reactor.
- 10 2. A process as defined in claim 1, wherein the liquid stream withdrawn from the let-down vessel is heated to a temperature which is from 10° to 80°C higher than the temperature prevailing in the let-down vessel.
- 15 3. A process as defined in claims 1 and 2, wherein ethylene is used as olefin and propionaldehyde is produced.
4. A process as defined in claims 1 and 2, wherein propylene is used as olefin and n- and iso-butanals are produced.
- 20 5. A process as defined in claims 1 and 2, wherein 1-butene or a 1-butene-containing hydrocarbon mixture is used as olefin and n- and iso-valeraldehydes are produced.
- 25
- 30
- 35
- 40



Purification Of A Liquid Hydroformylation Product Stream

Summary

- 5 A process for the purification of a substantially liquid effluent containing aldehydes and unconverted olefins coming from a hydroformylation reactor following low-pressure hydroformylation of C_2 - C_{20} olefins or olefin mixtures containing different isomers of the respective olefins, said hydroformylation being catalyzed by means of a phosphorous rhodium catalyst homogeneously dissolved in the reaction medium and carried out at a temperature of from 50° to 150°C and a pressure of from 2 to 30 bar, wherein
- 10
- 15 a. the hydroformylation product stream containing liquid and gaseous components and comprising, apart from the catalyst, essentially the hydroformylation product, by-products boiling at temperatures above the boiling point of the hydroformylation product, unconverted olefin, and saturated hydrocarbons and unconverted synthesis gas, is depressurized in a let-down vessel,
 - 20 b. during depressurization, the pressure and temperature are lowered to such a degree that there are formed a liquid phase containing essentially the catalyst, by-products boiling at temperatures higher than the boiling point of the hydroformylation product, and residual amounts of hydroformylation product and unconverted olefin, and a gas phase containing essentially the hydroformylation product, unconverted olefin, saturated hydrocarbons, and unconverted synthesis gas,
 - 25
 - 30 c. a liquid stream is withdrawn from said liquid phase, and a gaseous stream is withdrawn from said gas phase,
 - d. the liquid stream is then heated to a higher temperature than the temperature prevailing in the let-down vessel,
 - 35 e. the heated liquid stream is passed in liquid form to the head region or the upper part of a column,
 - f. the said gaseous stream withdrawn from the let-down vessel is passed to the bottom or lower part of said column and caused to flow countercurrently to the liquid stream introduced at the head or upper part of this column,
 - 40 g. a gaseous stream enriched in olefin and hydroformylation product is withdrawn at the head of the column and passed on for further purification,

- h. a liquid stream is withdrawn at the bottom of said column, which stream contains less hydroformylation product and olefin than present in the liquid stream fed to the head region or upper part of the column, and
- 5 i. all or part of this liquid stream is recycled to the hydroformylation reactor.

10

15

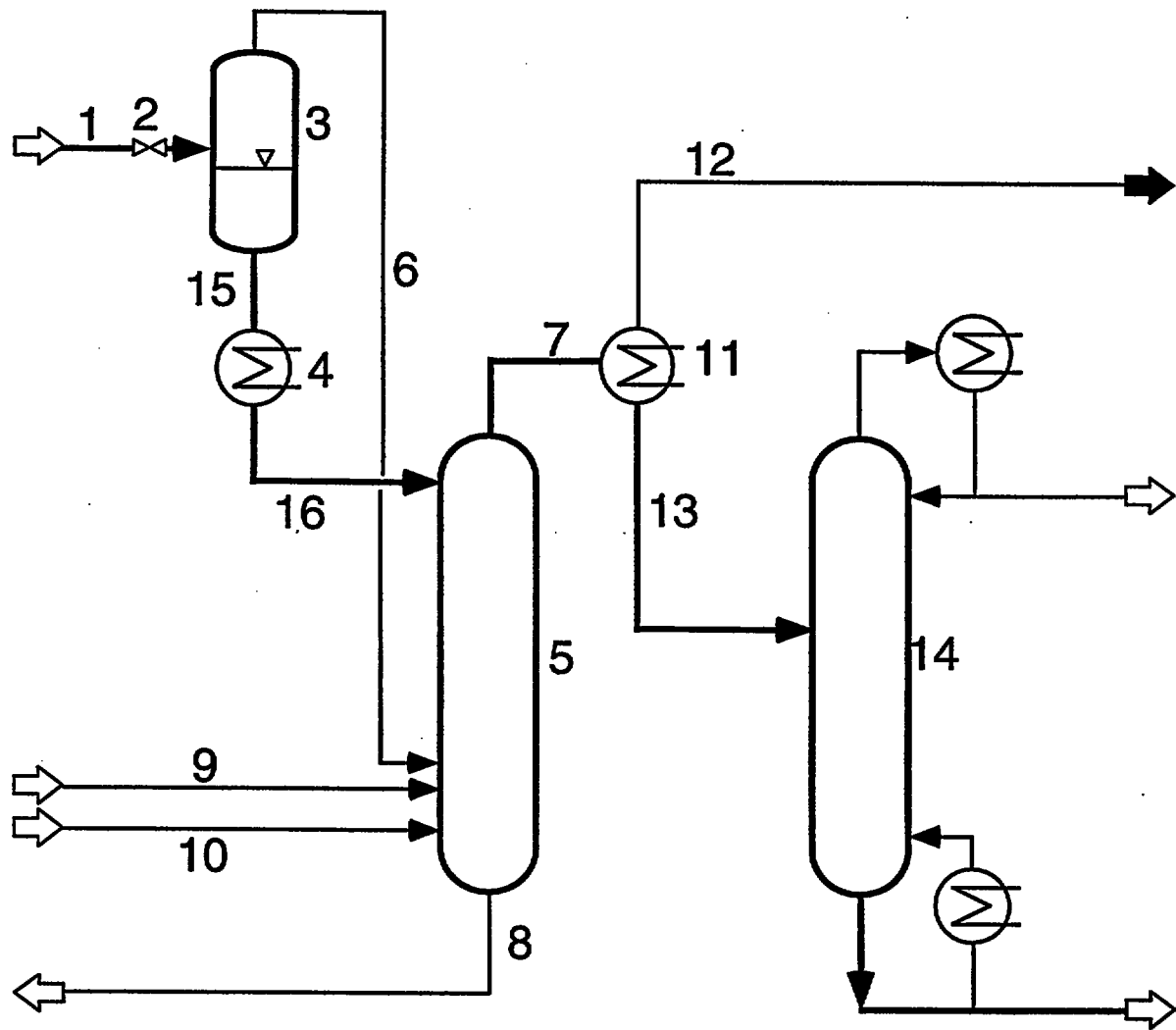
20

25

30

35

40



to low operating level
to be maintained
the level of the
product of the
distillation column



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

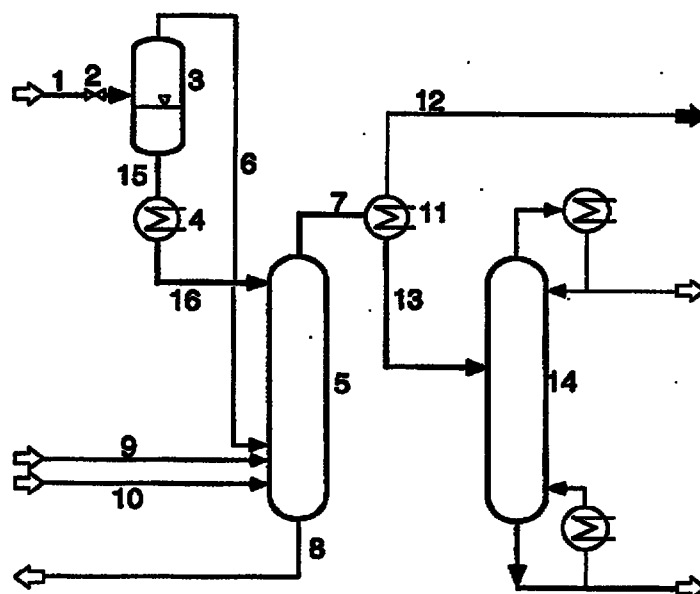
<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 45/50</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07086</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03665</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1996 (21.08.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 30 698.8 21. August 1995 (21.08.95) ✓ DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORGEL, Franz [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 28, D-67246 Dimmstein (DE). MÜLLER, Rolf [DE/DE]; Dürkheimer Strasse 6, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). KROKOSZINSKI, Roland [DE/DE]; Im Eiertal 4a, D-67273 Weisenheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: **PROCESS FOR RECYCLING A LIQUID HYDROFORMYLATION DISCHARGE**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG EINES FLÜSSIGEN HYDROFORMYLIERUNGS-AUSTRAGS**

(57) Abstract

A process is disclosed for recycling a substantially liquid discharge that contains aldehydes and non-reacted olefins from a hydroformylation reactor in which C₂-C₂₀ olefins or olefin mixtures of various isomers of said olefins are hydroformylated at 50 to 150 °C and 2 to 30 bars with a phosphorated rhodium-catalyst homogeneously dissolved in the reaction medium. The process has the following steps: (a) the liquid and gaseous component-containing hydroformylation discharge, that besides the catalyst substantially contains the hydroformylation product, by-products with a higher boiling temperature than the hydroformylation product, non-reacted olefin, saturated hydrocarbons and non-reacted synthesis gas, is expanded in a flash vessel; (b) pressure and temperature drop during expansion until a liquid phase is produced that substantially contains the catalyst, by-products with a higher boiling point than the hydroformylation product and residual amounts of hydroformylation product and non-reacted olefin, as well as a gaseous phase that contains non-reacted olefin, saturated hydrocarbons and non-reacted synthesis gas; (c) a liquid stream is withdrawn from the thus obtained liquid phase and a gaseous stream is withdrawn from the thus obtained gaseous phase; (d) the liquid stream is heated up to a temperature higher than the temperature in the flash vessel; (e) the heated liquid stream flows as a liquid into the head of a column; (f) the gaseous stream withdrawn from the flash vessel flows into the lower part of said column, in the opposite direction to the liquid stream that flows into the head of said column; (g) a gaseous stream enriched with olefin and hydroformylation product is withdrawn from the column head and further processed; (h) a liquid stream that contains less hydroformylation product and olefin than the liquid stream produced at the column head is withdrawn from the column bottom; and (i) this liquid stream is totally or partially returned to the hydroformylation reactor.



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen, Aldehyde und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags aus einem Hydroformylierungsreaktor aus der mit Hilfe eines homogen im Reaktionsmedium gelösten phosphorhaltigen Rhodium-Katalysators katalysierten Niederdruckhydroformylierung bei 50 bis 150 °C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder Olefingemische, die verschiedene Isomere der betreffenden Olefine enthalten, indem man (a) den flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltenden Hydroformylierungsaustrag, der außer dem Katalysator im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthält, in einem Entspannungsgefäß entspannt, (b) bei der Entspannung den Druck und die Temperatur soweit absenkt, daß eine im wesentlichen den Katalysator, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte und Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin enthaltende flüssige Phase und eine im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende Gasphase entsteht, (c) aus der so erhaltenen flüssigen Phase einen flüssigen Strom und der so erhaltenen Gasphase einen gasförmigen Strom abzieht, (d) den flüssigen Strom anschließend auf eine höhere Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende Temperatur erhitzt, (e) den erhitzten flüssigen Strom in flüssiger Form in den Kopf einer Kolonne leitet, (f) im unteren Teil dieser Kolonne den aus dem Entspannungsgefäß abgezogenen gasförmigen Strom einleitet und dem im Kopf dieser Kolonne eingeführten flüssigen Strom entgegenführt, (g) am Kopf der Kolonne einen mit Olefin und Hydroformylierungsprodukt angereicherten gasförmigen Strom abzieht und der weiteren Aufarbeitung zuführt, (h) am Sumpf dieser Kolonne einen flüssigen Strom abzieht, der weniger Hydroformylierungsprodukt und Olefin als der am Kopf der Kolonne aufgebene flüssige Strom enthält, und (i) diesen flüssigen Strom ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückführt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		