

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

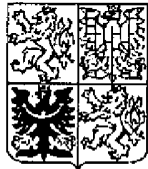
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1333-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30. 09. 94**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 30.09.93, 22.04.94

(31) Číslo prioritní přihlášky: 93/129527, 94/231546

(33) Země priority: US, US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 45/50
B 01 D 53/02

(71) Přihlášovatel:

THE BOC GROUP, INC., New Providence,
NJ, US;

(72) Původce:

Ramakrishnan Ramachandran, Allendale,
NJ, US;

Dao Loc H., Bound Brook, NJ, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy oxo-produktů

(57) Anotace:

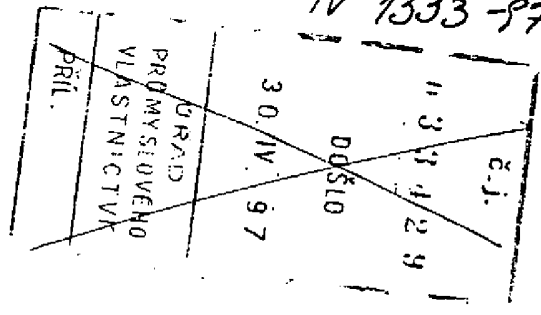
Postup přípravy oxo-produktu odvozeného od propylenu, který zahrnuje následující stupně:

/a/ selektivní adsorbování propylenu z plynové směsi obsahující propylen a propan vedením této plynové směsi adsorpční zónou obsahující adsorbent, který selektivně adsorbuje propylen, /b/ regenerování tohoto adsorbentu, čímž se získá plynový proud obohacený propylenem, /c/ kontaktování uvedeného plynového proudu obohaceného propylenem s oxidem uhelnatým a vodíkem v reakční zóně v přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru za podmínek, při kterých se získává proud produktu obsahující požadovaný oxo-produkt, nezreagovaný propylen a propan, /d/ oddělování nezreagovaného propylenu a propanu od uvedeného proudu produktu, a /e/ recyklování uvedeného nezreagovaného propylenu a propanu do uvedené adsorpční zóny.

CZ 1333-97 A3

1152

TV 1333-97



odvozených
~~zprůmyslových~~
 17074
 204

Způsob přípravy oxo-produktů,

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy oxo-produktů a konkrétně postupu, při kterém se do reakce uvádí propylen, oxid uhelnatý a vodík v přítomnosti vhodného katalyzátoru, přičemž se získají oxo-produkty, jako je například butyraldehyd a n-butylalkohol, a nezreagovaný propylen se recykluje zpět do reaktoru.

Dosavadní stav techniky

Podle dosavadního stavu techniky se butyraldehyd pro komerční účely v průmyslovém měřítku vyrábí hydroformylační reakcí propylenu, oxidu uhelnatého a vodíku, přičemž se používá vhodného katalyzátoru. Proud odváděný z reakce obsahuje butyraldehyd jako produkt reakce, nezreagovaný propylen, vodík a oxid uhelnatý a dále malá množství vedlejších produktů. Podobným způsobem se n-butylalkohol připravuje pro komerční účely v průmyslovém měřítku kombinací postupů hydroformylace-hydrogenace propylenu s oxidem uhelnatým a vodíkem v přítomnosti vhodného katalyzátoru. Podle jednoho z běžně známých průmyslových postupů výroby butyraldehydu se reakce provádí polovsázkovou metodou ve směsné plyno-kapalinové fázi v míchaném reaktoru při teplotě přibližně 130 °C a při absolutním tlaku přibližně 1,4 MPa. Tato reakce je silně exotermická, přičemž část reakčního tepla se odvádí prostřednictvím tepelného výměníku a zbývající část tohoto reakčního tepla se využívá k odpaření reakčních produktů z toho důvodu, aby mohly být tyto produkty snadno odvedeny z reaktoru jako

plynový proud, čímž se rovněž usnadní oddělování produktů a nezreagovaných reakčních složek od katalytického zbytku. Po odvedení plynového proudu obsahující produkt z reaktoru se tento plyný proud ochlazuje, přičemž toto ochlazování probíhá dostatečně intenzivním způsobem aby bylo dosaženo zkondenzování většiny butyraldehydu jako produktu postupu. Nezkondenzovaný podíl plynového proudu, který se odvádí z reaktoru a který obsahuje vodík, oxid uhelnatý, nižší

alkany, včetně propylenu a propanu, a určitý podíl butyraldehydu, se běžným způsobem recykluje do reaktoru.

Malý podíl recyklovaného proudu se vypouští z tohoto systému za účelem zabránění hromadění nezreagovaných složek v tomto systému, jako jsou například nižší alkany. Získaný kondenzát se potom podrobí stripování, ve výhodném provedení parou, za účelem oddělení zbytkových těkavých látek (hlavně propylenu a propanu) z proudu produktu. Po ochlazení plynového proudu odváděného z procesu stripování, při kterém se oddělí zkondenzovaná pára, se proud těkavých látek recykluje zpět do reaktoru.

Hlavní nevýhoda výše uvedeného postupu podle dosavadního stavu techniky spočívá v tom, že propylen získávaný v průmyslovém měřítku obvykle obsahuje malá množství, například až asi 10 % objemových, propanu. Vzhledem k tomu, že propan není všeobecně nijak zpracován hydroformylačními katalyzátory, obsahuje proud odváděný z reaktoru obvykle propan, přičemž tento podíl propanu může být v některých případech významný, zejména v případech, kdy se jako nástřikové suroviny použije propylen o nízké čistotě. V těchto případech je nutno značné objemy těkavých látek vypouštět ze systému za účelem zabránění hromadění propanu v tomto systému. Při tomto čištění systému se ale s vypouštěným proudem bohužel odstraňuje rovněž i určitý

podíl propylenu a butyraldehydu.

Vzhledem k tomu, že je obtížné oddělit propylen od propanu, je velice obtížné dosáhnout toho, aby v případech, kdy propylenová nástřiková surovina obsahuje propan jako znečišťující složku, tento hydroformylační proces s recyklováním propylenu probíhal účinným a ekonomickým způsobem. V souvislosti s postupy tohoto typu tedy bylo a je snahou zvýšit účinnost hydroformylačních postupů výroby butyraldehydů s použitím recyklu, přičemž mezi tyto snahy náleží výzkumné práce s cílem zlepšení způsobu oddělení propanu od propylenu prováděné před provedením recyklování propylenu do reaktoru. Postup podle uvedeného vynálezu je zaměřen právě na zlepšení tohoto stupně.

Podstata vynálezu

ykh Vynález se týká postupu přípravy oxo-produktu, odvozeného od propylenu, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně :

(a) selektivní adsorbování propylenu z plynové směsi obsahující propylen a propan vedením této plynové směsi adsorpční zónou obsahující adsorbent, který selektivně adsorbuje propylen,

(b) regenerování tohoto adsorbentu, čímž se získá plynový proud obohacený propylenem,

(c) kontaktování uvedeného plynového proudu obohaceného propylenem s oxidem uhelnatým a vodíkem v reakční zóně v přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru za podmínek, při kterých se získává proud produktu obsahující požadovaný oxo-produkt, nezreagovaný propylen a propan,

(b) oddělování nezreagovaného propylenu a propanu od

uvedeného proudu produktu, a

(e) recyklování uvedeného nezreagovaného propylenu a propanu do uvedené adsorpční zóny.

Ve výhodném provedení tohoto postupu se uvedený adsorpční stupeň provádí při teplotě vyšší než asi 50 °C, a nejvýhodněji při teplotě v rozmezí od asi 50 do asi 250 °C.

Použitý adsorbent se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu zvolí ze souboru zahrnujícího oxid hlinitý, zeolit typu 4A, zeolit typu 5A; zeolit typu 13X, zeolit typu Y a směsi těchto látek, nejvýhodněji zeolit typu 4A, přičemž je rovněž výhodné jestliže uvedený adsorbent obsahuje oxidovatelný kovový ion. Uvedeným oxidovatelným kovovým iontem je výhodně iont mědi.

Podle jiného provedení uvedený adsorbent obsahuje výměnitelné kationty jiné než sodíkové ionty, ale v úrovni nedostatečné ke změně charakteru adsorbentu jako zeolitu typu 4A.

Ve výhodném provedení uvedené stupně adsorpce a regenerace zahrnují provedení adsorpčního cyklu s měnicím se tlakem. Při tomto provedení je výhodně použitý adsorbent přinejmenším částečně regenerován protiproudým odtlakováním. V případě, kdy se použije zeolit typu 4A, je tento adsorbent ve výhodném provedení dále regenerován odtlakováním do oblasti podtlaku pomocí vakuových prostředků. Při tomto provedení může být rovněž výhodně zeolit typu 4A dále regenerován proplachováním lože inertním plynem, neadsorbovaným plynovým produktem, desorbovaným plynovým produktem nebo kombinacemi těchto látek.

Podle předmětného vynálezu se vyrábí oxo-produkty, kterými⁺ ~~je~~ výhodně produkty ze souboru zahrnujícího butyraldehyd, n-butyralkohol a směsi těchto látek.

Uvedený vynález je zaměřen na zdokonalení recyklového postupu výroby oxo-produktů, jako je například butyraldehyd, hydroformylací propylenu, který obsahuje propan jako znečišťující složku, s oxidem uhelnatým a vodíkem, čímž se získá butyraldehyd. Tento recyklový postup podle vynálezu je možno rovněž použít k výrobě n-butyralkoholu hydroformylací a hydrogenací propanu, čímž se získá požadovaný alkohol. Výsledný proud produktu, který obsahuje požadovaný oxo-produkt, nezreagovaný propylen a propan a případně nezreagovaný oxid uhelnatý a vodík, se odvádí z reaktoru ve formě parní fáze. Propan se potom oddělí od části nebo veškerého podílu nezkondenzovaného proudu produktu metodou adsorpce s měnícím se tlakem v jednom nebo několika stupních a takto získaný proud nebo proudy zbavené propanu se potom recyklují zpět do reaktoru.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se plynová směs obsahující propylen a propan podrobí adsorpci metodou adsorpce s měnícím se tlakem nebo metodou adsorpce s měnící se teplotou v ložích adsorbentu, ve kterých dochází k selektivnímu adsorbování alkenů z plynové směsi obsahující alkeny a alkany, čímž se získá proud obohacený propylenem. Tento proud obohacený propylenem, vodík a oxid uhelnatý se potom zavádí do reakční nádoby a zde se uvádí do kontaktu s hydroformylačním katalyzátorem nebo s hydroformylačně-hydrogenačním katalyzátorem, čímž se získá proud plynového produktu obsahujícího směs butyraldehydů nebo směs butyraldehydů a n-butyralkoholu, nezreagovaného propylenu, propanu a případně obsahující ještě oxid uhelnatý a vodík.

Tento proud produktu se potom ochladí v kondenzátoru produktu, čímž se získá kondenzát obsahující většinu butyraldehydů nebo směsi butyraldehydů a n-butylalkoholu a případně obsahující určitý podíl propylenu a propanu, a plynový proud obsahující oxid uhelnatý a vodík a určitý podíl propylenu, propanu a butyraldehydů. Takto získaný kondenzát se potom podrobí mžikovému odpaření a/nebo stripování parou, čímž se odpaří z kondenzátu propylen a propan. Tento kondenzát, který nyní obsahuje v podstatě

veškeré butyraldehydy nebo směs butyraldehydů a n-butylalkoholu a případně malá množství těžších vedlejších produktů, se zavádí do fáze oddělování produktu a k dalšímu čištění. Parní fáze, která je nyní bohatá na propylen a propan a která případně obsahuje páru, se ochlazuje za účelem zkondenzování páry (v případě, kdy je pára použita pro stripování).

Podle tohoto postupu podle uvedeného vynálezu se plynový proud získaný v kondenzátoru produktu a parní fáze získaná z mžikové odpařovací kolony a/nebo z parní stripovací kolony zpracovávají některým ze třech dále uvedených recyklových adsorpčních postupů.

Podle prvního řešení se veškerý podíl nebo část plynového proudu získaného z kondenzátoru produktu a veškerý podíl nebo část plynového proudu získaného z mžikové odpařovací kolony/kondenzátoru páry podrobí adsorpci, čímž se dosáhne adsorpce propylenu z tohoto plynového proudu. Neadsorbovaný podíl obsahující propan se potom odvede ze systému a adsorbovaný podíl obohacený propylenem se recykluje zpět do reaktoru.

Podle druhého řešení se celý podíl plynového proudu

z kondenzátoru páry recykluje do reaktoru a veškerý podíl nebo část plynového proudu získaného z kondenzátoru produktu se podrobí adsorpci za účelem adsorbování propylenu z tohoto plynového proudu. Neadsorbovaný podíl obsahující propan se odvádí ze systému a adsorbovaný podíl obohacený propylenem se recykluje zpět do reaktoru.

Podle třetího řešení, které představuje nejvýhodnější alternativu, se celý podíl plynového proudu z kondenzátoru produktu recykluje do reaktoru a celý podíl nebo část plynového proudu z mžikové odpařovací kolony/parního kondenzátoru se podrobí adsorpci za účelem adsorbování propylenu z tohoto plynového proudu. Neadsorbovaný podíl bohatý na propan se odvádí ze systému a adsorbovaný podíl bohatý na propylen se recykluje zpět do reaktoru.

V adsorpční fázi tohoto systému se veškerý podíl nebo část propylenu obsaženého v plynovém proudu oddělí od propanu metodou adsorpce s měnícím se tlakem nebo metodou adsorpce s měnící se teplotou v jedné nebo ve více adsorpčních kolonách obsahujících lože adsorbentu, ve kterých se selektivně adsorbují alkeny z plynové směsi obsahující alkeny a alkany. Tento adsorpční postup se provádí za podmínek, při kterých se získá adsorbovaný podíl obohacený propylenem a neadsorbovaný produktový proud obohacený propanem, přičemž se tento postup ve výhodném provedení podle vynálezu provádí takovým způsobem, aby byl v podstatě veškerý nezreagovaný propylen obsažený v plyném proudu produktu zachycen a aby byla většina propanu oddělena od tohoto proudu. Plynný proud obohacený propylenem, který se získá při desorpci adsorpčních loží, se potom recykluje zpět do reakční nádoby.

Tento shora uvedený postup je ovšem možno provést i tak, že se propylen, který obsahuje propan jako znečišťující složku, vodík a oxid uhelnatý, zavádí do reakční nádoby a v této reakční nádobě dochází ke kontaktování těchto látek s hydroformylačním katalyzátorem nebo s hydroformylačně-hydrogenačním katalyzátorem, čímž se získá plynový produktový proud obsahující směs butyraldehydů nebo směs butyraldehydů a n-butyralkoholu, nezreagovaný propylen, propan a kromě toho obvykle nezreagovaný oxid uhelnatý a vodík. Tento produktový proud se potom ochladí v kondenzátoru produktu, čímž se získá kondenzát, který obsahuje většinu z butyraldehydů nebo směs butyraldehydů a n-butyralkoholu a určitý podíl propylenu a propanu. Kromě tohoto kondenzátu se získá plynový proud, který obsahuje nezkondenzovatelné složky obsažené v produktovém proudu, jako je například oxid uhelnatý a vodík, a určitý podíl propylenu, propanu a butyraldehydů. Takto získaný kondenzát se potom podrobí prudkému odpaření, které se ve výhodném provedení provádí s pomocí páry, čímž se odpaří z tohoto kondenzátu propylen a propan. Zbývající podíl kondenzátu, který je nyní tvořen v podstatě pouze směsí butyraldehydů nebo směsí butyraldehydů a n-butyralkoholu, případně obsahuje tento podíl malá množství těžších vedlejších produktů, se potom zavádí do stupně oddělování produktu k jeho dalšímu vyčištění. Parní fáze, která obsahuje propylen, propan a páru, jestliže je tato pára použita pro stripování, se potom ochlazuje za účelem zkondenzování této páry, čímž se získá plynový proud, který je obohacen propylenem a propanem. Toto provedení bude v dalším ilustrováno jako nákladní provedení na obr. 2.

Plynové proudy pocházející z kondenzátoru produktu a z odpařovací kolony nebo z kondenzátoru páry při provádění

výše uvedeného postupu je možno zpracovat výše uvedenými třemi řešeními.

Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu je použitým adsorbentem zeolit typu A, přičemž nejvýhodnější je použití zeolitu typu 4A jako adsorbentu.

Podle dalších výhodných provedení postupu podle vynálezu se postup regenerace adsorpčního lože provádí za pomoci vakuových prostředků nebo čištěním lože proplachováním jedním nebo více inertními plyny, neadsorbovaným plynovým produktem získaným z adsorpčního stupně nebo adsorbovaným plynovým produktem získaným z adsorpčního stupně nebo kombinací vakuové regenerace a regenerace proplachováním lože, přičemž opětné natlakování lože se provádí za použití desorbovaného plynu bohatého na propylen získaného z adsorpčního stupně.

Příklady provedení vynálezu

Postup výroby oxo-produktů podle uvedeného vynálezu bude v dalším popsán s pomocí obrázků a konkrétních příkladů, které ovšem pouze bližším způsobem ilustrují tento postup a nijak neomezují jeho rozsah.

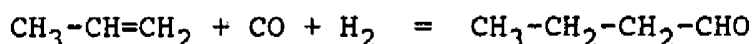
Na přiložených obrázcích je na obr. 1 znázorněno základní blokové schéma provedení postupu výroby butyraldehydu, přičemž na obr. 2 je znázorněno blokové schéma téhož postupu, ovšem v provedení podle předmětného vynálezu, ze kterého budou patrné odlišnosti tohoto řešení podle vynálezu od základního provedení znázorněného na obr. 1, které je uvedeno pouze pro porovnání.

Postup podle vynálezu bude lépe patrný z porovnání základního provedení, zobrazeného na obr. 1, a provedení podle předmětného vynálezu na obr. 2, přičemž na obou uvedených obrázcích znamenají stejné vztahové značky stejné části zařízení nebo podobné části sloužící ke stejnému účelu. Další přídatná zařízení, včetně kompresorů, tepelných výměníků a ventilů, která nejsou nezbytná k pochopení podstaty řešení podle uvedeného vynálezu, nejsou na těchto obrázcích znázorněna aby byla zjednodušena diskuse k tomuto vynálezu.

Postup podle uvedeného vynálezu je možno použít k výrobě oxo-produktů, jako jsou například butyraldehyd, butylalkohol a kyselina máselná, reakcí propylenu s oxidem uhelnatým a vodíkem v přítomnosti vhodného katalyzátoru. Ovšem z ilustrativních důvodů bude postup podle uvedeného vynálezu popsán pouze v souvislosti s postupem výroby butyraldehydu.

V základním systému, zobrazeném na obr. 1, je zařízení tvořeno reakční jednotkou A, kondenzátorem B, jednotkou C na oddělování produktu, to znamená butyraldehydu, a separátor D na oddělování propylenu. Při provádění postupu v tomto systému se nástřikový proud zavádí do reaktoru A prostřednictvím potrubí 2, přičemž tento proud obsahuje přinejmenším 90 % hmotnostních propylenu a ve výhodném provedení podle vynálezu přinejmenším 95 % hmotnostních propylenu, přičemž zbytek tvoří v podstatě propan. Oxid uhelnatý a vodík se přivádí do tohoto reaktoru A prostřednictvím přívodních potrubí 4 a 6. V případě potřeby je možno oxid uhelnatý a vodík přivádět do reaktoru společně, což je běžné v případech, kdy tyto složky tvoří syntézní plyn. Použitý katalyzátor a libovolné další

požadované přídavné látky je možno zavádět do reaktoru A buďto společně s jedním z nastříkovaných proudů nebo odděleně prostřednictvím nástříkových potrubí, které nejsou na tomto obr. 1 znázorněny. V reaktoru A probíhá hlavně následující reakce :



Uvedeným reaktorem A může být jakýkoliv libovolný reaktor známý z dosavadního stavu techniky, který se používá k hydroformylaci propylenu ať již vsázkovým nebo kontinuálním způsobem. Tento reaktor je obvykle vybaven míchacími prostředky a chladícími prostředky, které slouží k zajištění stejnoměrného a kontrolovaného průběhu reakce. V reaktoru A dochází při vhodné teplotě a tlaku ke kontaktu reakčních složek s katalyzátorem, přičemž se část propylenu podrobí hydroformylaci na butyraldehydy. Detaily provádění této hydroformylační reakce jsou všeobecně známé a nepředstavují součást postupu podle uvedeného vynálezu. Obvykle se tato reakce provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 100 °C do asi 175 °C a při tlaku pohybujícím se v rozmezí od asi 1,0 MPa do asi 2,0 MPa. Mezi hydroformylační katalyzátory, které jsou vhodné k provedení uvedené reakce, je možno zařadit rhodium-trifenylfosfinový komplex a rhodium-trisulfofenylfosfinový komplex. Takovým typickým hydroformylačním procesem je postup firmy Union Carbide a sice Davy-McKee/Johnson-Mattheyův postup, při kterém se používá rhodium-trifenylfosfinový katalytický komplex rozpustný v oleji a postup firem Ruhrchemie/Rhone-Poulenc, ve kterém se používá rhodium-trisulfonylfosfinový katalytický komplex rozpustný ve vodě. V případě postupu výroby n-butylalkoholu se tento alkohol společně s butyraldehydem připraví reakcí propylenu,

oxidu uhelnatého a vodíku v přítomnosti kobalthydrokarbonylového katalyzátoru. Tyto postupy jsou z dosavadního stavu techniky všeobecně známé a tvoří součást uvedeného vynálezu.

Vzhledem k tomu, že uvedená hydroformylační reakce má silně exotermický charakter jsou butyraldehyd jako produkt této reakce, nezreagovaný propylen, oxid uhelnatý a vodík a dále propan jako znečišťující složka, která vstupují do reaktoru společně s propylenovým nástřikovým proudem, v plynné formě a vzhledem k výše uvedenému mohou být snadno odděleny od katalytického zbytku a rozpouštědla obsaženého v reaktoru. Tyto plynové složky se odvádí z reaktoru A prostřednictvím potrubí 8 a zavádí se do kondenzátoru B produktu.

Tento kondenzátor B produktu může být jakýkoliv vhodný kondenzátor, přičemž toto zařízení má obvykle uspořádání tvořené vertikálními trubkami umístěnými v plášti. Chladicí látka, jako je například chladná voda, se přivádí do kondenzátoru B pomocí potrubí 10, potom postupuje trubkami kondenzátoru a vystupuje z tohoto kondenzátoru B potrubím 12. Horký plynový proud, který vstupuje do kondenzátoru B prostřednictvím potrubí 8, se v tomto kondenzátoru dostává do kontaktu se vnějším povrchem teplovýměnných trubek, přičemž zkondenzuje většina z vysokovroucích složek tohoto plynového proudu (to znamená butyraldehydy nebo směs butyraldehydů a n-butylalkoholu a dále vedlejší produkty o vyšší molekulové hmotnosti) a určitý podíl propylenu a propanu a tento zkondenzovaný podíl stéká ke dnu tohoto kondenzátoru a je odstraněn z prostoru kondenzátoru pomocí potrubí 14. Nezkondenzovaný plynový proud, který obsahuje permanentní plyny, včetně oxidu uhelnatého a vodíku, dále

určitý podíl propylenu a propanu a určitý podíl vysokovroucích složek uvedených výše, postupuje nahoru do horního prostoru kondenzátoru B produktu a opouští tento kondenzátor potrubím 16.

Proud kondenzátu, který opouští kondenzátor B prostřednictvím potrubí 14, se potom zavádí do jednotky C pro oddělování produktu. Touto jednotkou C na oddělování produktu může být mžiková odpařovací kolona nebo stripovací kolona nebo může toto zařízení tvořit kombinaci mžikové odpařovací kolony a stripovací kolony. V případě, kdy je touto jednotkou C mžiková odpařovací kolona, se oddělení těkavých složek od zbývajících složek v kondenzátu odváděném z reaktoru dosáhne zahřátím podílu přiváděného do jednotky C, ve výhodném provedení za sníženého tlaku. Toto zahřátí je možno dosáhnout například elektrickým ohřevem nebo ohřevem pomocí páry (tyto konkrétní varianty nejsou na uvedeném obrázku znázorněny). V případě, že je touto jednotkou C na oddělování produktu stripovací kolona, potom se těkavé složky v proudu, který je zpracováván, odpaří přímým vedením horké tekutiny do zpracovávaného produktu přiváděného do této stripovací kolony, jako je například pára nebo ohřátý dusík, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu se používá promíchávání obsahu této stripovací kolony. Ve výhodném provedení se používá páry jako stripovacího plynu, neboť tuto páru je možno snadno oddělit od plynového proudu odváděného z této stripovací kolony ochlazením výstupního proudu z této stripovací kolony, čímž se tato pára z kondenzuje. V systému ilustrovaném na obr. 1 představuje jednotka C mžikovou odpařovací komoru a v systému podle vynálezu na obr. 2, který bude detailně popsán níže, představuje jednotka C parní stripovací kolonu.

Tato jednotka C je obvykle vybavena míchacími prostředky (nejsou znázorněné na uvedeném obrázku). Obsah přítomný v této jednotce C se zahřeje nepřímou tepelnou výměnou s parou, která vstupuje do jednotky C potrubím 18, potom zkondenzuje v topných hadech v této jednotce C a odvádí se z této jednotky jako parní kondenzát pomocí potrubí 20. Kondenzát obsahující produkt se z kondenzátoru B odvádí prostřednictvím potrubí 14 a zavádí se do jednotky C, ve které se dostatečným způsobem zahřeje, čímž se odpaří propylen a propan, které jsou obsažené v tomto kondenzátu, za současného minimálního odpaření butyraldehydu jako produktu procesu. Tento butyraldehyd jako produkt procesu se odvádí z mžikové odpařovací komory C prostřednictvím potrubí 22 a potom se odvádí do dále zařazených zařízení k vyčištění produktu a k dalšímu zpracování. Plynová směs obsahující propylen a propan se odvádí z jednotky C prostřednictvím potrubí 24.

Pomocí ventilu 26 se kontroluje průtok plynu potrubím 16, které společně s potrubím 28 zajišťuje recyklování plynu z kondenzátoru B do reaktoru A. Pomocí ventilu 30, který je umístěn v potrubí 32, se kontroluje průtok plynu z kondenzátoru B do separátoru D. Pomocí ventilu 34, který je umístěn v potrubí 24, se kontroluje průtok recyklovaného plynu z mžikové odpařovací komory C do reaktoru A prostřednictvím potrubí 24 a 28. Pomocí ventilu 36, který je umístěn v potrubí 38, se kontroluje průtok plynu z mžikové odpařovací komory C do separátoru D.

Jak již bylo uvedeno shora, separátor D představuje adsorpční jednotku s měnícím se tlakem nebo adsorpční jednotky s měnící se teplotou. V tomto separátoru může být umístěno jedno adsorpční lože nebo soustava loží

uspořádaných sériově nebo paralelně nebo zde může být umístěno kombinované uspořádání paralelních a sériových loží. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu obsahuje tento separátor D dvě nebo více adsorpčních loží pracujících se střídajícími se fázemi, čímž se dosáhne pseudo-kontinuálního recyklu nezreagovaného propylenu do reaktoru A. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou v tomto zařízení upraveny dvě lože nebo více loží pracujících cyklickým způsobem zahrnujícím adsorpci při relativně vysoké teplotě a tlaku a desorpci neboli regeneraci lože při relativně nízkém tlaku nebo při vakuu, což se provádí v případě adsorpce s měnícím se tlakem, a při teplotě vyšší než je teplota adsorpce, což se provádí v případě adsorpce s měnící se teplotou.

Úkolem separátoru D je adsorbovat nezreagovaný propylen z nástřikových proudů přicházejících do této jednotky, jejichž složení se mění v závislosti na proudu nebo prouděch přiváděných do této jednotky, ovšem obecně je možno uvést, že tyto proudy obsahují nezreagovaný propylen a propan, další lehké složky a případně určitý podíl produktu v plynné formě (a plyn použitý pro stripování, v případě, že je tento plyn nezkondenzovatelný). Při průchodu tohoto plynového proudu odváděného z jednotky C tímto separátorem D se v podstatě veškerý nezreagovaný propylen adsorbuje na zde obsaženém adsorbentu selektivním na propylen. Neadsorbované plyny se odvádí z tohoto separátoru D prostřednictvím potrubí 40 na odvádění odpadního plynu. V okamžiku kdy fronta nezreagovaného propylenu dosáhne předem stanoveného bodu v tomto separátoru D, potom se průtok nástřikovaného proudu do této adsorpční jednotky nebo jednotek, které jsou v provozu, zastaví a potom začne regenerační fáze tohoto cyklu.

Způsob regenerace adsorpčních loží závisí na typu použitého adsorpčního procesu. V případě adsorpce metodou s měnícím se tlakem se regenerační fáze obvykle provádí tak, že zahrnuje protiproudé odtlakování, během kterého se lože odvětrávají protiproudým způsobem tak dlouho, dokud se nedosáhne atmosférického tlaku. V případě potřeby je možno tato adsorpční lože dále odtakovat evakuováním na podtlak, přičemž se použijí prostředky k vyvolání vakua, jako je například vakuové čerpadlo (není na přiloženém obrázku znázorněno). V každém případě se propylen desorbovaný na těchto ložích recykluje zpět do reaktoru A prostřednictvím potrubí 42.

V některých případech může být vhodné provést kromě protiproudého odtlakování čištění lože za pomoci inertního plynu nebo za pomoci jednoho z plynových proudů odváděných ze separátoru D. V tomto případě se tento čistící stupeň obvykle začíná provádět na konci protiproudého odtlakovacího stupně nebo ihned po jeho provedení. Během tohoto stupně se neadsorbovatelný čistící plyn zavádí do separátoru D prostřednictvím potrubí 44 a potom se vede protiproudě uvedenými adsorpčními loži, čímž vytlačuje desorbovaný propylen ven ze separátoru D prostřednictvím potrubí 42. Tímto čistícím plynem může být neadsorbovaný plyn získaný po průchodu separátorem D a odváděný potrubím 40 nebo neadsorbovatelný plyn získaný z jiného zdroje, jako je například inertní permanentní plyn, jako například dusík nebo podobně.

V případě, kdy systém zobrazený na obr. 1 je provozován podle prvního řešení výše uvedeného prvního provedení, potom ventily 30 a 36 jsou otevřeny a ventily 26

a 34 mohou být otevřeny nebo uzavřeny. Podle tohoto řešení veškerý podíl nebo určitý podíl plynného proudu vystupujícího z kondenzátoru B a z mžikové odpařovací komory C je možno zavádět do separátoru D prostřednictvím potrubí 32 a 38. V případě, že se veškerý podíl plynů vystupujících z kondenzátoru B a z mžikové odpařovací komory C zavádí do separátoru D, potom oba ventily 26 a 34 jsou uzavřeny. Ovšem v případě, kdy se do kondenzátoru D zavádí pouze část plynů vystupujících z kondenzátoru B a zbytek se recykluje do reaktoru A, potom zůstává ventil 26 otevřený. Podobným způsobem je možno uvést, že jestliže se do separátoru D zavádí pouze část plynů vystupujících z mžikové odpařovací komory C a zbytek je recyklován do reaktoru A, potom zůstává otevřený rovněž i ventil 34.

V případě, kdy systém zobrazený na obr. 1 je provozován podle výše uvedeného druhého řešení, potom ventily 30 a 34 zůstávají otevřeny a ventil 36 je uzavřen. Ventil 26 může být uzavřen nebo otevřen, což závisí na tom, zda je do separátoru D odváděn z mžikové odpařovací komory C veškerý podíl plynu nebo pouze jeho část.

V případě, kdy systém zobrazený na obr. 1 je provozován podle výše uvedeného třetího řešení, potom ventily 26 a 36 zůstávají otevřeny a ventil 30 zůstává uzavřen. Ventil 34 může být uzavřen nebo otevřen, což závisí na tom, zda je do separátoru D odváděn z mžikové odpařovací komory C veškerý podíl plynu nebo pouze jeho část. Toto představuje výhodné provedení postupu podle uvedeného vynálezu v systému zobrazeném na obr. 1, neboť plynový proud zpracováváný v separátoru D potom bude obsahovat většinu propylenu a propanu. V případě, že tento systém bude provozován efektivním způsobem, potom je možno při tomto

alternativním řešením účinným způsobem zabránit hromadění propanu v tomto systému a umožnit konverzi v podstatě veškerého propylenu vstupujícího do tohoto systému na butyraldehyd a/nebo n-butylalkohol.

V alternativním provedení základního provedení zobrazeném na obr. 1 se v tomto systému propylen desorbovaný v separátoru D během protiproudě prováděného odtlakovacího stupně nebo protiproudě prováděných odtlakovacích stupňů recykluje prostřednictvím potrubí 42 a ventilu 46 zpět do reaktoru A a veškerý podíl nebo část tohoto čistícího promývacího plynu a propylenu, které byl desorbován z tohoto adsorpčního lože během provádění čistícího stupně, se recykluje do separátoru D pro opětné zpracování v tomto adsorpčním systému. Toto zpracování se provede tak, že se ponechá ventil 46 otevřený a ventil 48 uzavřený během alespoň části časového intervalu, po který se provádí odtlakovací stupeň, a ventil 46 se uzavře a ventil 48 se otevře v takovém okamžiku tohoto čistícího stupně, když je požadováno recyklování směsi čistícího proplachovacího plynu a propylenu přímo do nástřikového místa separátoru D. Výhoda tohoto provedení spočívá v tom, že umožňuje minimalizovat recyklovaný podíl čistícího plynu do reaktoru.

Adsorpční cyklus může obsahovat i jiné stupně než klasické stupně adsorpce a regenerace lože. Například je možno uvést, že v některých případech je výhodné provádět odtlakování adsorpčního lože v několika stupních, přičemž produkt získaný při prvním odtlakování se použije k parciálnímu natlakování jiného lože v tomto adsorpčním systému. Při tomto alternativním provedení se dále sníží množství plynných znečišťujících látek recyklovaných do reaktoru A. Rovněž může být v některých případech vhodné

zařadit souproudě prováděný čistící stupeň v intervalu mezi adsorpční fází a regenerační fází. Tento souproudě prováděný čistící stupeň se provádí tak, že se ukončí přívod nástřikového plynu do separátoru D a do adsorpčního lože se při tlaku adsorpce vede souproudě propylen o vysoké čistotě. Toto řešení má ten výsledek, že se neadsorbovaný plyn vytlačuje z prázdných prostorů v separátoru D směrem k výstupu neadsorbovaného plynu, čímž se dosáhne toho, že propylen získaný během protiproudého odtlačování bude mít vysokou čistotu. Tento propylen o vysoké čistotě použitý pro souproudý čistící stupeň je možno získat z jednotky pro mezilehlé shromažďování produktu napojené na potrubí 42 (tato jednotka není zobrazena na uvedeném obrázku) v případě, že tento separátor D je tvořen jediným adsorbérem, nebo z jiného adsorbéru, který je použit v adsorpční fázi v případě, že je tento separátor D tvořen několika adsorbéry uspořádanými paralelně a pracujícími se střídajícími se fázemi, nebo přímo z nástřikového potrubí 2 pro přívod propylenu.

Na obr. 2 je ilustrováno provedení postupu podle uvedeného vynálezu popsané, přičemž některé stupně jsou prováděny stejným způsobem jako na obr. 1 (to znamená, že všechny poznámky směřující k výše uvedenému základnímu provedení znamenají, že provedení jsou v obou případech stejná). V provedení podle vynálezu, zobrazeném na tomto obr. 2, je separátor D umístěn před reaktorem A. Kromě toho, že separátor D použitý v systému na obr. 2 může být větších rozměrů než je separátor D na obr. 1, jsou jednotky A, B a D znázorněné na obr. 1 a 2 v podstatě stejné. Jako již bylo uvedeno výše, jednotka C na obr. 2 představuje kolonu na stripování plynu. Jednotkou E je parní kondenzátor.

Při praktickém provádění postupu podle uvedeného vynálezu v systému podle vynálezu, zobrazeném na obr. 2, se nástřikový proud, který obsahuje v podstatě propylen, ovšem jako znečišťující látku obsahuje propan, přivádí do separátoru D prostřednictvím potrubí 60. Tento nástřikovaný proud se podrobí v tomto separátoru D adsorpci metodou s měnícím se tlakem nebo adsorpci metodou s měnící se teplotou, jak již bylo výše uvedeno. Neadsorbovaný produkt obohacený propanem se odvádí z tohoto separátoru D pomocí potrubí 62 a desorbovaný proud produktu obohacený propylenem se odvádí z tohoto separátoru D prostřednictvím potrubí 64. Takto získaný proud produktu obohacený propylenem potom v další fázi vstupuje do reaktoru A, ve kterém tento propylen reaguje s oxidem uhelnatým a vodíkem přiváděnými do tohoto reaktoru pomocí potrubí 4 a 6, přičemž se za podmínek, které byly specifikovány výše, v tomto reaktoru tvoří butyraldehyd a/nebo n-butylalkohol. Tento reakční produkt se odvádí z reaktoru A pomocí potrubí 8 a potom se zavádí do kondenzátoru B, ve kterém se nezkondenzované plyny oddělí od zkondenzovaného reakčního produktu, což se provede stejným způsobem jako bylo výše uvedeno. Tyto plyny se odvádí z kondenzátoru B prostřednictvím potrubí 16 a v další fázi se recyklují do reaktoru A nebo se dopravují do separátoru D, jak to bude uvedeno v dalším textu. Kondenzát vzniklý v kondenzátoru B se potom zavádí do stripovací kolony C prostřednictvím potrubí 14. V této stripovací koloně C se kondenzát podrobí stripování parou, která se do této jednotky přivádí potrubím 66, přičemž při tomto stripování se odpaří v podstatě veškerý podíl propylenu a propanu, které jsou obsaženy v tomto kondenzátu. Odplyněný kondenzát se odvádí z této stripovací kolony C prostřednictvím potrubí 68 a tento podíl se zavádí do dále

umístěných jednotek k oddělování produktu a k dalšímu zpracování. Propylen a propan získané stripováním v této stripovací koloně a dále pára se odvádí z této jednotky C potrubím 70, přičemž v další fázi se zavádí do parního kondenzátoru E. Pára obsažená v tomto parním proudu se zkondenzuje v tomto kondenzátoru E účinkem chladícího média, jako je například voda, které se přivádí do jednotky E prostřednictvím potrubí 72 a vystupuje z této jednotky potrubím 74. Zkondenzovaná pára se odvádí z kondenzátoru E potrubím 76 a potom se tento podíl páry vrací do prostředků na regeneraci páry, přičemž plynový proud obsahující propylen a propan se odvádí z této jednotky E prostřednictvím potrubí 78. Veškerý podíl nebo část z takto získaného plynového proudu obsahujícího propylen a propan se potom recykluje do separátoru D nebo do reaktoru A, jak to bude popsáno v dalším textu.

V případě, kdy je systém zobrazený na obr. 2 provozován podle prvního řešení, které je popsáno výše, potom jsou ventily 30 a 36 otevřené a ventily 26 a 34 mohou být otevřené nebo uzavřené. Podle tohoto provedení určitý podíl nebo veškerý podíl plynů, které se odvádí z kondenzátoru B a z parního kondenzátoru E, se přivádí do separátoru D prostřednictvím potrubí 16, 38 a 32. V případě, že se veškerý podíl plynů z kondenzátoru B a parního kondenzátoru E zavádí do separátoru D, potom jsou oba ventily 26 a 34 uzavřené. Ovšem v případě, že se z kondenzátoru B do separátoru D zavádí pouze část plynů a zbytek je recyklován do reaktoru A, potom je ventil 26 otevřený. Podobným způsobem je možno uvést, že jestliže se z kondenzátoru E do separátoru D zavádí pouze část plynů a zbytek je recyklován do reaktoru A, potom je ventil 34 otevřen.

V případě, kdy je systém zobrazený na obr. 2 provozován podle druhého řešení popsaného výše, potom jsou ventily 30 a 34 otevřené a ventil 36 je uzavřený. Ventil 26 může zůstat uzavřený nebo otevřený, což závisí na tom, zda se z mžikové odpařovací komory C zavádí do separátoru D pouze část nebo veškerý podíl plynu.

V případě, kdy je systém zobrazený na obr. 2 provozován podle třetího řešení popsaného výše, potom jsou ventily 26 a 36 otevřené a ventil 30 je uzavřený. Ventil 34 může zůstat uzavřený nebo otevřený, což závisí na tom, zda se z mžikové odpařovací komory C zavádí do separátoru D pouze část nebo veškerý podíl plynu. Stejně jako tomu bylo v provedení na obr. 1 představuje toto řešení výhodné provedení znázorněné na obr. 2, neboť v tomto případě obsahuje plynový proud zpracovávaný v separátoru D většinu propylenu a propanu.

Uvedeným adsorbentem používaným v separátoru D může být libovolný adsorbent, který selektivně adsorbuje alkeny z plynové směsi obsahující alkeny a jeden nebo více alkanů. Obecně je možno uvést, že tímto adsorbentem může být oxid hlinitý, oxid křemičitý, zeolity, uhlíková molekulová síta, atd. V obvyklém provedení postupu podle uvedeného vynálezu jsou těmito použitými adsorbenty oxid hlinitý, silikagel, uhlíková molekulová síta, zeolity, jako je například zeolit typu A a zeolit typu X, atd. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu jsou těmito adsorbenty zeolity typu A, přičemž nejvýhodnější je použití zeolitu typu 4A jako adsorbentu.

Zeolit typu 4A, to znamená sodíková forma zeolitu typu

4A, má zdánlivou velikost pórů v rozsahu od asi 0,36 do asi 0,4 nm. Pomocí tohoto adsorbentu je možno dosáhnout lepší selektivity a kapacity adsorpce ethylenu ze směsí obsahujících ethylen a ethan a lepší selektivity a kapacity adsorpce propylenu ze směsí obsahujících propylen a propan při zvýšených teplotách. Tento adsorbent je neúčinnější při použití v postupu podle uvedeného vynálezu jestliže je ve v podstatě nemodifikované formě, to znamená jestliže obsahuje pouze sodíkové ionty jako vyměnitelné kationty. Určité vlastnosti tohoto adsorbentu, jako je například tepelná stabilita a stabilita vůči působení světla, je možno ovšem zlepšit částečnou výměnou některých sodíkových iontů jinými kationty. Vzhledem k výše uvedenému patří do rozsahu výhodného provedení podle vynálezu použití zeolitu typu 4A, ve kterém je určitý podíl sodíkových iontů zachycených na adsorbentu nahrazen jinými kovovými ionty s tou podmínkou, že procentuální podíl těchto vyměněných iontů není příliš veliký aby tento adsorbent ztratil svůj charakter typu 4A. Mezi tyto vlastnosti, které definují tento typ 4A, patří schopnost tohoto adsorbentu selektivně adsorbovat ethylen ze směsí obsahujících ethylen a ethan a propylen ze směsí obsahujících propylen a propan při zvýšených teplotách, přičemž tento výsledek je dosahován aniž by došlo k oligomerizaci nebo polymeraci alkenů přítomných v těchto směsích ve významnější míře. Všeobecně je možno uvést, že bylo zjištěno, že podíl sodíkových iontů v tomto zeolitu 4A, který je možno nahradit iontovou výměnou jinými kationty aniž by byl tento adsorbent zbaven svého charakteru zeolitu typu 4A, představuje až asi 25 procent (vztaženo na ekvivalentní bázi). Mezi tyto kationty, které je možno takto nahradit iontovou výměnou za sodík v tomto zeolitu typu 4A použitým při postupu separace alkenů a alkanů, je možno zařadit kromě jiných kationtů kationty draslíku, vápníku,

hořčíku, stroncia, zinku, kobaltu, stříbra, mědi, manganu, kadmia, hliníku, ceru, atd. Při vyměňování jiných kationtů za sodík je výhodné, aby bylo nahrazeno méně než asi 10 procent iontů sodíku (vztaženo na ekvivalentní bázi) za tyto jiné kationty. Tímto nahražením sodíkových iontů je možno modifikovat vlastnosti uvedeného adsorbentu. Například je možno uvést, že náhradou některých sodíkových iontů jinými kationty je možno dosáhnout zlepšení stability adsorbentu.

Do další skupiny výhodných adsorbentů, které je možno použít v postupu podle vynálezu, náleží adsorbenty, které obsahují určité oxidovatelné kovové kationty, jako jsou například adsorbenty obsahující měď, které poskytují lepší adsorpční kapacitu a selektivitu pokud se týče výhodné adsorpce alkenů z plyných směsí obsahujících alken a alkan. Mezi vhodné substráty pro tyto adsorbenty pro přípravu adsorpčních látek modifikovaných mědí je možno zařadit silikagel a zeolitová molekulová síta, jako je například zeolit typu 4A, zeolit typu 5A, zeolit typu X a zeolit typu Y. Postup výroby těchto adsorbentů modifikovaných mědí a jejich použití a dále konkrétní příklady těchto vhodných adsorbentů obsahujících měď je možno nalézt v patentu Spojených států amerických č. 4 917 711, který je zde uveden jako odkazový materiál.

Použitá teplota, při které se provádí adsorpční stupeň, závisí na mnoha faktorech, jako je například konkrétní použitý adsorbent, to znamená nemodifikovaný zeolit typu 4A, konkrétní použitý zeolit typu 4A s vyměněným kovem nebo jiný adsorbent, který selektivně adsorbuje alkeny ze směsí obsahujících alken a alkan, a dále na tlaku, při kterém se tato adsorpce provádí. Všeobecně je možno uvést, že se adsorpce provádí při minimální teplotě přibližně

50 °C, přičemž ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se tato adsorpce provádí minimálně při teplotě okolo 70 °C. Horní teplotní hranice, při které je možno tento adsorpční stupeň v jednotce A provádět, závisí hlavně na ekonomických aspektech tohoto postupu. Obecně je možno uvést, že se adsorpční stupeň provádí při teplotě nižší, než je teplota, při které podléhá alken chemické reakci, jako například polymeraci. V případech, kdy se jako adsorbentu používá nemodifikovaného zeolitu 4A, se reakce obvykle provádí při teplotě asi 250 °C nebo při teplotě nižší, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu se používá teploty adsorpce maximálně 200 °C nebo teploty nižší. V případech postupů, kdy se jako adsorbentů používá látek obsahujících oxidovatelné kovy, zejména v případě adsorbentů modifikovaných mědí, je provedení adsorpčního stupně zejména účinné při teplotě vyšší než asi 100 °C, například při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 100 °C do asi 250 °C. Ve výhodném provedení se v tomto případě používá teplot pohybujících se v rozmezí od 110 °C do 200 °C a nejvýhodněji teplot pohybujících se v rozmezí od asi 125 °C do asi 175 °C.

Hodnota tlaku, při které se provádí adsorpční a regenerační stupeň v procesu adsorpce s měnícím se tlakem podle uvedeného vynálezu, nepředstavuje kritickou veličinu, přičemž všeobecně je možno uvést, že tyto stupně je možno provést při libovolném obvyklém tlaku používaném při obdobných procesech adsorpce plynu, samozřejmě s tím omezením, že se tato adsorpce provádí při tlaku větším než je tlak v regeneračním stupni. V obvyklém provedení, jestliže je tímto zvoleným adsorpčním procesem adsorpční postup s měnícím se tlakem, se absolutní hodnota tlaku pohybuje obecně v rozmezí od asi 0,02 MPa do asi 2,0 MPa,

příčemž ve výhodném provedení podle vynálezu se tato hodnota tlaku pohybuje v rozmezí od asi 0,1 MPa do asi 1,0 MPa, a během regeneračního stupně se tato hodnota tlaku pohybuje v rozmezí od přibližně 2,0 kPa do asi 0,1 MPa nebo se používá tlaků vyšších. V případě, že je tímto adsorpčním procesem adsorpční proces s měnící se teplotou, potom je použitým tlakem jak při provádění adsorpce tak desorpce výhodně tlak atmosférický nebo tlak blízký atmosférickému tlaku.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu v těchto ilustrovaných a popsanych systémech je vhodné použít běžně známých zařízení k monitorování a automatickému regulování průtoku plynů v systému, přičemž tato opatření rovněž náleží do rozsahu uvedeného vynálezu, čímž se dosáhne úplného automatizování celého procesu, který probíhá kontinuálním způsobem a co možná nejúčinněji.

Důležitá výhoda postupu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že umožňuje použití méně čistého propylenového nástřiku, než jak to bylo možné v předchozích postupech podle dosavadního stavu techniky, a dále umožňuje provádění tohoto procesu s relativně nízkou konverzí propylenového nástřiku na požadovaný produkt při jednom průchodu, čímž se dosáhne podstatně zlepšené selektivity. Dosažení zvýšené selektivity v tomto systému je velice výhodné, neboť se tím dosáhne zvýšení celkového výtěžku požadovaného produktu.

V dalším bude postup podle uvedeného vynálezu ilustrován pomocí konkrétního příkladu, ve kterém jsou všechny díly, procenta a poměry míněny jako objemové, pokud nebude v konkrétním případě uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

Postup podle tohoto příkladu ilustruje postup výroby butyraldehydu, přičemž podle tohoto postupu byl použit jako nástřiková surovina do reaktoru propylenový proud obsahujícího propan jako znečišťující složku, dále oxid uhelnatý a vodík. Tento propylenový nástřikový proud obsahoval 95,0 % propylenu a 5,0 % propanu. Poměr oxidu uhelnatého k propylenovému proudu byl 0,46 : 1 a poměr vodíku k propylenu byl 2,0 : 1. Navržený použitý systém byl podobný systému, který je znázorněn na přiloženém obr. 1 s tím rozdílem, že proud odváděný z reaktoru byl rozdělen na plynovou fázi a kondenzátovou fázi v kondenzátoru na oddělování produktu, přičemž část této plynové fáze byla recyklována do reaktoru na výrobu butyraldehydu a zbytek byl podroben zpracování adsorpčním procesem, který byl prováděn metodou adsorpce s měnícím se tlakem, přičemž jako adsorbentu bylo použito zeolitu typu 4A. Reaktor na výrobu butyraldehydu byl provozován při teplotě 130 °C a při absolutním tlaku 1,4 MPa. Adsorpční zpracovávání bylo prováděno při adsorpčním tlaku 0,07 MPa a při regeneračním tlaku 30,0 kPa.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce. V této tabulce znamená proud 1 čerstvý nástřikový proud do systému, proud 2 představuje kombinovaný celkový proud čerstvé nástřikové suroviny a kombinaci všech recyklovaných proudů do reaktoru, proud 3 představuje proud odváděný z reaktoru do kondenzátoru na oddělování produktu, proud 4 představuje proud zkondenzovaného produktu z kondenzátoru na oddělování produktu, proud 5 představuje celkový proud plynové fáze odváděný z kondenzátoru na oddělování produktu,

proud 6 představuje plyn recyklovaný z kondenzátoru na oddělování produktu přímo do reaktoru, proud 7 představuje proud plynu z kondenzátoru na oddělování produktu do adsorpčního systému s měnicím se tlakem, proud 8 představuje proud desorbovaného recyklovaného plynu z adsorpčního systému s měnicím se tlakem do reaktoru a proud 9 představuje proud odpadního plynu z adsorpčního systému s měnicím se tlakem.

T A B U L K A

| Složka | Selektivita | Proud 1 (moly) | Proud 2 (moly) |
|----------------|-------------|-------------------|-------------------|
| propylen | | 112,939 | 719,647 |
| propan | 0,004 | 5,944 | 79,736 |
| CO | | 130,198 | 328,159 |
| H ₂ | | 235,093 | 1432,314 |
| methan | | 7,946 | 88,290 |
| i-butyraldehyd | 0,076 | 0,000 | 2,659 |
| n-butyraldehyd | 0,910 | 0,000 | 24,278 |
| trimer | 0,005 | 0,000 | 0,000 |
| tetramer | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| aldol | 0,005 | 0,000 | 0,000 |
| celkem | 1,000 | 492,120 | 2675,083 |

T A B U L K A (pokračování)

| Složka | Proud 3 (moly) | Proud 4 (moly) | Proud 5 (moly) |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| propylen | 609,757 | 0,000 | 609,757 |
| propan | 80,208 | 0,000 | 80,208 |
| CO | 218,741 | 0,000 | 218,741 |
| H ₂ | 1322,896 | 0,000 | 1322,896 |
| methan | 88,290 | 0,000 | 88,290 |
| i-butyraldehyd | 8,352 | 5,679 | 2,672 |
| n-butyraldehyd | 100,000 | 75,600 | 24,400 |
| trimer | 0,168 | 0,168 | 0,000 |
| tetramer | 0,005 | 0,005 | 0,000 |
| aldol | 0,269 | 0,269 | 0,000 |
| celkem | 2428,688 | 81,722 | 2346,966 |

T A B U L K A (pokračování)

| Složka | Proud 6 (moly) | Proud 7 (moly) | Proud 8 (moly) |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| propylen | 548,781 | 60,976 | 57,927 |
| propan | 72,188 | 8,021 | 1,604 |
| CO | 196,867 | 21,874 | 1,094 |
| H ₂ | 1190,606 | 132,290 | 6,616 |
| methan | 79,461 | 8,829 | 0,883 |
| i-butyraldehyd | 2,405 | 0,267 | 0,254 |
| n-butyraldehyd | 21,960 | 2,440 | 2,318 |
| trimer | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| tetramer | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| aldol | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| celkem | 2112,296 | 234,697 | 70,694 |

T A B U L K A (pokračování)

| Složka | Proud 9 (moly) |
|----------------|-------------------|
| propylen | 3,049 |
| propan | 6,417 |
| CO | 20,780 |
| H ₂ | 125,675 |
| methan | 7,946 |
| i-butyraldehyd | 0,013 |
| n-butyraldehyd | 0,122 |
| trimer | 0,000 |
| tetramer | 0,000 |
| aldol | 0,000 |
| celkem | 164,003 |

Postup podle uvedeného vynálezu byl sice ve shora uvedeném popisu popsán pomocí konkrétních příkladů a variant, přičemž ovšem tato konkrétní provedení jsou pouze ilustrativní a předpokládá se jako samozřejmé, že je možno v tomto postupu provést nejrůznější změny. Například je možno postup podle uvedeného vynálezu v konkrétních podmínkách provést v jednotkách jiné konstrukce a v jiném uspořádání, než jak je zobrazeno na obrázcích. Rozsah uvedeného vynálezu je limitován pouze rozsahem následujících patentových nároků.

JUDr. Petr KALENDA
advokát

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETČKA A PARTNERI
Hálkova 2
100 00 Praha 2

č.j. 033429
DOŠLO 30. IV. 97
URAD
OPRÁVNĚNÉHO
VLASTNÍCTVÍ
PŘÍL.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. ~~Postup~~ ¹¹ ~~přípravy~~ ¹² oxo-produktu odvozeného od propylenu, vyznačující se tím, že zahrnuje následující stupně :

(a) selektivní adsorbování propylenu z plynové směsi obsahující propylen a propan vedením této plynové směsi adsorpční zónou obsahující adsorbent, který selektivně adsorbuje propylen,

(b) regenerování tohoto adsorbentu, čímž se získá plynový proud obohacený propylenem,

(c) kontaktování uvedeného plynového proudu obohaceného propylenem s oxidem uhelnatým a vodíkem v reakční zóně v přítomnosti hydroformylačního katalyzátoru za podmínek, při kterých se získává proud produktu obsahující požadovaný oxo-produkt, nezreagovaný propylen a propan,

(b) oddělování nezreagovaného propylenu a propanu od uvedeného proudu produktu, a

(e) recyklování uvedeného nezreagovaného propylenu a propanu do uvedené adsorpční zóny.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se uvedený adsorpční stupeň provádí při teplotě vyšší než 50 °C.

3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se uvedený adsorpční stupeň provádí při teplotě v rozmezí od 50 do 250 °C.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se uvedený adsorbent zvolí ze souboru zahrnujícího oxid

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

hlinitý, zeolit typu 4A, zeolit typu 5A, zeolit typu 13X, zeolit typu Y a směsi těchto látek.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že uvedený adsorbent obsahuje oxidovatelný kovový ion.

6. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že uvedeným oxidovatelným kovovým iontem je ion mědi.

7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že se uvedený adsorpční stupeň provádí při teplotě v rozmezí od 100 °C do 200 °C.

8. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že uvedeným adsorbentem je zeolit typu 4A.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že uvedený adsorbent obsahuje vyměnitelné kationty jiné, než sodíkové ionty, ale v úrovni nedostatečné ke změně charakteru adsorbentu jako zeolitu typu 4A.

10. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené stupně adsorpce a regenerace zahrnují provedení adsorpčního cyklu s měnícím se tlakem.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že uvedený adsorbent je přinejmenším částečně regenerován protiproudým odtlakováním.

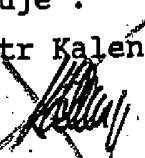
12. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že zeolit typu 4A se dále regeneruje odtlakováním do oblasti podtlaku pomocí vakuových prostředků.

13. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že zeolit typu 4A je dále regenerován proplachováním lože inertním plynem, neadsorbovaným plynovým produktem, desorbovaným plynovým produktem nebo kombinacemi těchto látek.

14. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený oxo-produkt se zvolí ze souboru zahrnujícího butyraldehyd, n-butylnalkohol a směsi těchto látek.

Zastupuje :

Dr. Petr Kalenský

~~~~
SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VSETEČKA A PARTNERI
Hájkova 2
100 00 Praha 1

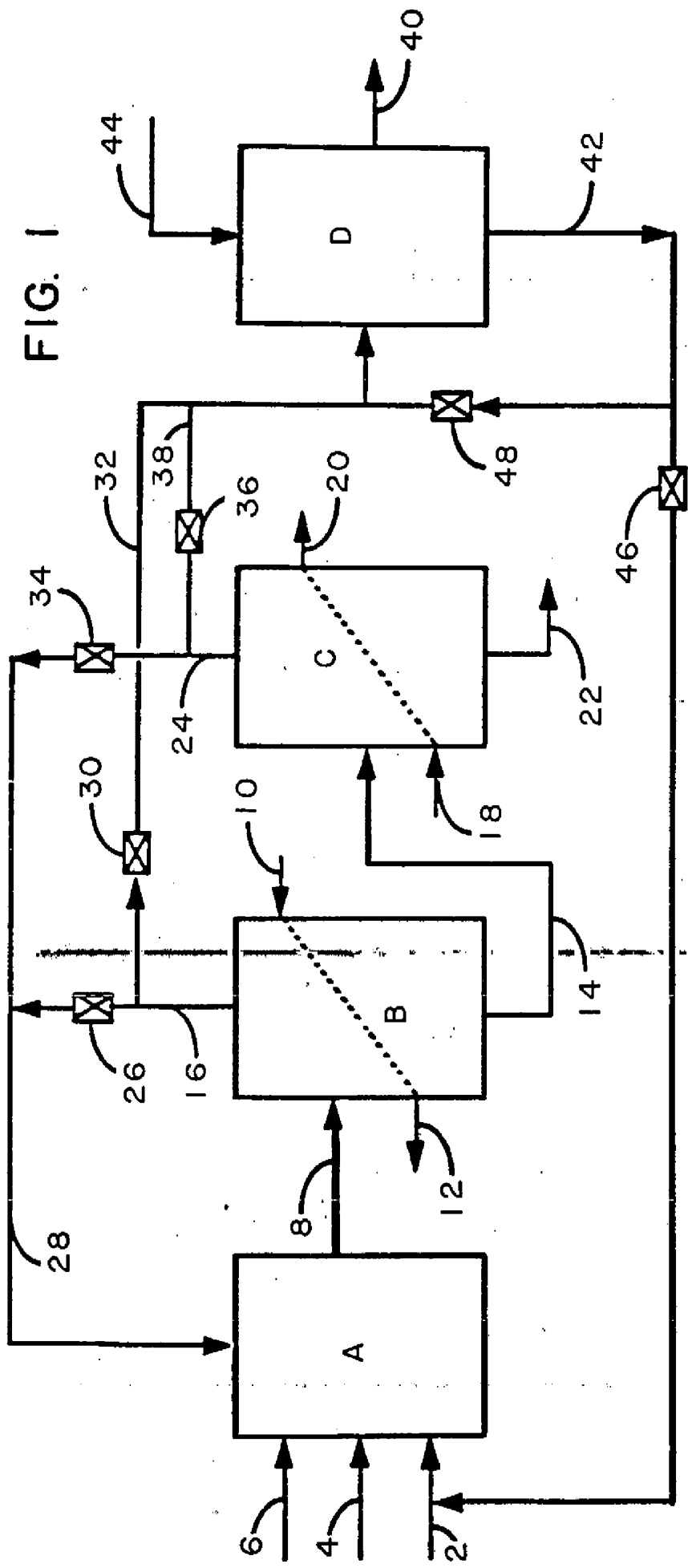


FIG. 1

PRIL.
 PRŮMYSLOVÉHO
 ÚRAD
 30. IV. 97
 DOŠLO
 033429
 č.j.

~~JUD. ING. KAMENSKÝ
 ATENČEK~~

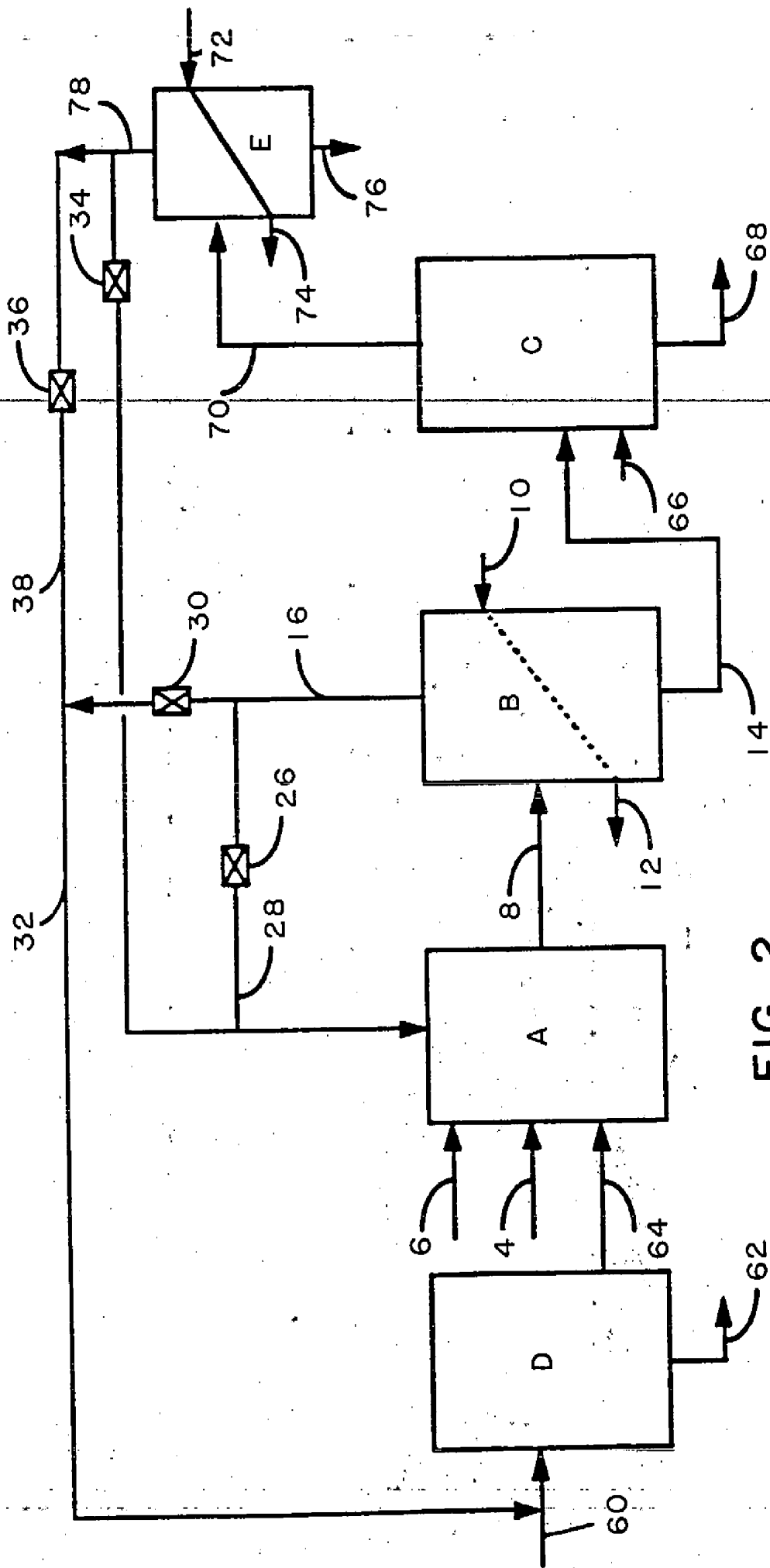


FIG. 2

PRIL.
 VLASTNICTVI
 PRŮMYSLŮVHO
 ÚRAD
 3.0.IV.97
 DOŠLO
 033429
 č.j.

~~PROJEKT VLASTNICKY~~

102021