

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

B01J 23/44

B01J 23/44

B01J 23/44

(45) 공고일자 2004년04월30일

(11) 등록번호 10-0406750

(24) 등록일자 2003년11월11일

(21) 출원번호

10-1998-0700536

(65) 공개번호

10-1999-0035875

(22) 출원일자

1998년01월23일

(43) 공개일자

1999년05월25일

번역문제출일자

1998년01월23일

(86) 국제출원번호

PCT/FR1996/001130

(87) 국제공개번호 WO 1997/05949

(86) 국제출원일자

1996년07월18일

(87) 국제공개일자 1997년02월20일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드 브라질 캐나다 중국 체코 일본 대한민국 멕시코
슬로바키아 우크라이나 베트남 폴란드 싱가포르 EA 유라시아특허 : 벨라루스 러시아
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스
영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴

(30) 우선권주장

95/09807 1995년08월09일 프랑스(FR)

(73) 특허권자

로디아 폴리아미드 인터미디에이츠

프랑스 에프-69190 생-퐁 아브뉴 랑보즈

(72) 발명자

필립 르꽁떼

프랑스 메이쥬 에프-69330 뤼 생뜨-뷔브 43

칼 빠뜨와

프랑스 리옹 에프-69003 아브뉴 줄스-쥬쎄랑 2

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사관 : 양인수**(54) 팔라듐촉매의 단리방법****명세서****기술분야**

- <1> 본 발명은 팔라듐 기재 촉매가 용해되어 있는 혼합물로부터 팔라듐 기재 촉매를 단리하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 더욱 상세히는, 본 발명은 부타디엔의 펜텐산으로의 히드록시카르보닐화 반응에서 유래되는 혼합물로부터 팔라듐 기재 촉매를 단리하는 방법에 관한 것이다.
- <3> 본 발명의 방법의 목적 중의 하나는, 처리될 혼합물 내에서 유기금속 복합체의 형태로 용해되는 팔라듐을 함유하는 촉매의 최소한 일부라도 단리하는 것인데, 이는 팔라듐을 함유하는 이러한 촉매가 새로운 부타디엔 히드록시카르보닐화 반응에 재순환될 수 있도록 하기 위함이다.
- <4> 본 발명의 2 차적 목표는 상기 혼합물 내에 존재하는 펜텐산의 최소한 일부라도 단리하는 것을 가능하게 하는 것이다.

배경기술

- <5> 부타디엔 및/또는 이들의 유도체, 예컨대 특히 3-부텐-2-올, 2-부텐-1-올 및 이들의 혼합물과 같은 알릴부텐올 및 주로 크로틸 클로리드 같이 부타디엔에 염화수소를 가한 화합물(클로로부텐) 등의 히드록시카르보닐화 반응은 대기압보다 높은 압력에서, 및 반응 혼합물에 용해되는 팔라듐 촉매의 존재 하에서 일산화탄소 및 물을 사용하여 수행된다.
- <6> 예컨대 특히 EP-A-0 648 731에 이러한 기술의 상세한 설명이 기재되어 있으나, 본 발명은 이 특허에 따른 방법에 기인한 반응 혼합물의 처리에 한정되는 것은 아니다.
- <7> 특히 US-A-3 857 895에 3가 비소, 안티몬 또는 인 원자에 결합된 하나 이상의 아미노알킬 또는 아미디노알킬 또는 아미노아릴 또는 아미디노아릴기를 포함하는 리간드를 갖는 VIII 군 금속 복합체를 포함하는 촉매의 존재하에서, 일산화탄소 및 수소를 사용하여 올레핀을 히드로포르밀화하는 방법에 대해 기재되어 있다.
- <8> 이 반응으로 생성된 혼합물은 촉매를 함유하는 잔류물로부터 히드로포르밀화 산물을 분리하기 위해 처리되고, 상기 잔류물은 수용성 산과 접촉하여 촉매를 용해시키며, 이렇게 생성된 산성 용액은 분리된다.

- <9> 이 방법에서 리간드는 산과 반응하여 산성 용액에서 용해되는 암모늄염을 형성한다.
- <10> 본 발명의 방법에서 사용하는 반응 혼합물은 히드록시카르보닐화 반응과 관련된 화합물 및 이 반응으로부터 생성되는 화합물의 상당량을 함유한다.
- <11> 다양한 화학적 형태로 존재하는 팔라듐 촉매와는 별도로, 반응 혼합물은 특히 3-펜텐산과 같은 펜텐산, 물, 염산, 대부분의 경우에 부텐 또는 밸레르산과 같은 반응 부산물, 아디프산과 같은 디카르복실산, 2-메틸글루타르산 및 2-에틸숙신산, 선택적으로는 전환되지 않은 부타디엔 및 이 반응에 사용되는 임의의 용매를 함유한다.

발명의 상세한 설명

- <12> 따라서 본 발명은, 적어도 3-펜텐산을 또한 함유하는 용액 내에 용해된 팔라듐의 적어도 일부를 단리하는 방법으로서, 적어도 일부의 팔라듐을 함유하는 수성상을 포함하는 2 층의 액상을 얻기 위하여, 상기 용액을 염산 수용액으로 산성화하고 교반하는 것을 특징으로 하는 방법으로 이루어진다.
- <13> 처리될 용액이 부타디엔 히드록시카르보닐화 공정으로부터 직접 유래될 때는, 산성화 전에 일산화 탄소 압력을 제거하는 것이 필요하다.
- <14> 사용된 염산 수용액은 일반적으로 용액의 총중량에 대하여 염산을 5 내지 40 중량%로 함유한다.
- <15> 일반적으로 염산 용액은 처리될 용액의 0.1 내지 2 배의 부피비로 첨가된다.
- <16> 상기 2 액상은 산성화 반응 동안, 단순히 처리될 용액의 조성에 따라 염산 수용액을 첨가함으로써 형성될 수 있다.
- <17> 이는 특히, 이 경우만은 아니지만, 처리될 용액이 방향족, 지방족 또는 지환족 탄화수소 또는 염화방향족, 염화지방족 또는 염화지환족 탄화수소와 같은 수불혼화성인 용매를 함유하는 경우이다.
- <18> 두 액상의 분리는 수불혼화성인 유기 용매를 가함으로써도 이루어질 수 있다. 이러한 첨가는 산성화 후, 산성화와 동시에, 또는 만약 적절하다면, 산성화 전에 수행될 수 있다.
- <19> 수불혼화성인 유기 용매는 처리될 용액 내에 존재하는 펜텐산의 최소한 일부라도 추출 가능하게 한다.
- <20> 처리될 용액이 산성화되는 온도는 본 방법을 이용하는데 있어서 그다지 중요하지 않다. 따라서, 0 °C 내지 230 °C 사이에서 조작하는 것이 가능하다 (상기 히드록시카르보닐화 반응을 수행할 수 있는 온도). 그러나, 실제로 조작은 20 °C 내지 200 °C, 바람직하게는 40 °C 내지 110 °C에서 수행한다.
- <21> 염산을 이용한 산성화로 인해, 처리될 용액 내에서 유기금속 복합체의 형태로 존재하는 팔라듐이 팔라듐 디히드로테트라클로리드로 전환된다. 조작이 수행되는 온도는 팔라듐 화합물의 이러한 전환 속도에 영향을 미치는데, 높은 온도는 이러한 전환을 촉진시키지만 팔라듐의 일부가 침전할 염려가 있다.
- <22> 추출에 사용되는 유기 용매는, 조작 조건에서 액체이고 본질적으로 수불혼화성인 방향족, 지방족 또는 지환족 탄화수소 및 염화방향족, 염화지방족 또는 염화지환족 탄화수소로부터 선택되어지는 것이 유리하다.
- <23> 편의상, 유기 용매의 비등점은 3-펜텐산 보다 낮아야 한다.
- <24> 언급할 수 있는 이러한 용매들의 비제한적인 예는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 시클로헥산, 부타디엔, 부텐, 헥산, 헬탄, 옥탄, 노난, 대칸, 운데칸 및 도데칸과 같은 알칸, 및 이러한 용매들의 몇 가지의 다양한 혼합물들이다.
- <25> 처리될 용액의 산성화 후에, 적절하다면 유기 용매의 첨가 및 교반 후에 생성된 혼합물을 정치시에 유기상과 수성상으로 분리된다.
- <26> 산성화의 경우에 있어서처럼, 유기 용매를 이용한 추출은 0 °C 내지 230 °C, 더욱 빈번하게는 20 °C 내지 200 °C 및 바람직하게는 40 °C 내지 110 °C 사이의 온도에서 수행될 수 있다.
- <27> 유기상은 펜텐산의 초기량의 반 이상, 부텐 및 부타디엔의 대부분 및 처리될 용액내에 존재할 수 있는 디카르복실산 일부를 함유한다.
- <28> 수성상은 팔라듐 양의 반 이상 뿐 아니라 처리될 용액내에 존재할 수 있는 디카르복실산 일부를 함유한다.
- <29> 유기 용매로 추출하는 조작은 원한다면 수 회 반복될 수 있다.
- <30> 사용되는 유기 용매에 따라, 유기상에서의 펜텐산의 양은 처리될 용액내에 존재했던 초기량의 60 % 내지 75 %를 초과할 수 있다. 펜텐산, 특히 3-펜텐산은, 화학 분야에서 사용되는 통상적인 방법에 의해, 후에 유기 용매로부터 분리될 수 있다.
- <31> 일반적으로 수성상은 처리될 용액 내에 존재했던 팔라듐의 초기량의 60 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상을 함유한다. 본 발명의 방법으로, 수성상에서 팔라듐의 거의 전부를 회수할 수도 있다.
- <32> 팔라듐을 함유하는 수성상은 새로운 부타디엔 히드록시카르보닐화 반응에서 유리하게 재사용될 수 있다. 일반적으로, 염산의 양을 히드록시카르보닐화 반응에 알맞은 양으로 맞추기 위해, 함유하고 있던 염산의 일부를 미리 종류 제거하는 것이 바람직하다. 물/염화수소 공비혼합물에 상응하는 염산 용액은 이러한 종류로 얻어진다. 연속적인 산업공정에 있어서, 필요한 만큼 가득 가한 후에, 처리될 초기 용액의

산성화를 위해, 그렇게 얻어진 염산 용액을 사용하는 것이 특히 유리하다.

<33> 본 발명의 방법의 대안적인 형태는 산성화를 수행하기 전에 처리될 용액으로부터 펜텐산의 최소한 일부라도 증류 제거하는 것이다.

<34> 이러한 증류는 110 °C 이하에서 수행된다. 이러한 온도제한은 중요한데, 이는 높은 온도에서 조작을 수행하면, 팔라듐 일부가 침전하기 때문이다. 부분적이더라도, 이러한 침전은 산업공정에서 허용되지 않는다. 실제로, 값비싼 금속을 상실하게 되며, 또한 반응 혼합물의 처리를 매우 복잡하게 하는 결과를 가져온다.

<35> 의외로 조작이 110 °C 이하, 바람직하게는 105 °C 이하에서 수행되면, 팔라듐 침전은 관찰되지 않는다.

<36> 이러한 상위 온도 제한에 부응하기 위해서는, 대기압에서 조작하는 것이 바람직하다. 더욱 빈번하게는 대기압보다 낮은 압력에서, 일반적으로 2 kPa 내지 7 kPa에서 펜텐산을 증류하여야 한다.

<37> 처리될 용액 내에 존재할 수 있는 경량 화합물, 예를 들면 부타디엔, 부텐, 물, 가능하게는 존재할 수 있는 디카르복실산 일부 및 용매들도 펜텐산과 함께 증류 제거된다.

<38> 증류 후에 남아 있는 잔류물을 팔라듐 및 디카르복실산의 또 다른 일부와 같은 중량 화합물을 함유한다. 그후 이 잔류물을, 일반적으로 용액 총중량에 대해서 염산을 5 중량% 내지 40 중량%로 함유하는 수용액을 사용하여 상기와 같이 처리한다. 상기 기재된 처음의 대안적인 형태와 같이 유기 용매를 사용하여 추출을 하는 것이 필수적인 것은 아니다.

<39> 이미 언급한 바와 같이, 처리될 용액의 산성화는 0 °C 내지 230 °C, 실제로는 20 °C 내지 200 °C 및 바람직하게는 40 °C 내지 110 °C의 온도에서 수행된다.

<40> 팔라듐을 함유하는 산성화 수용액은 새로운 부타디엔 히드록시카르보닐화 반응에서, 적절하다면 과량의 염산의 증류 후에, 상기와 같이 재사용될 수 있다.

<41> 동량에서, 재생된 팔라듐은 새로운 촉매와 유사한 촉매 활성을 나타낸다.

<42> 균질한 형태에서, 팔라듐을 함유하는 촉매를 재사용하고 형성된 펜텐산의 적어도 일부를 분리하는 것 외에도, 본 발명의 방법은 부타디엔 히드록시카르보닐화 반응의 부산물의 일부, 특히 디카르복실산과 같이 축적되어 상기 부타디엔 히드록시카르보닐화 반응에 유해할 수도 있는 물질을 제거할 수 있다.

<43> 하기에 본 발명의 실시예가 있다.

실시예

실시예 1 내지 3

<45> 다음을 둥근 바닥 플라스크에 연속적으로 넣고 자기적으로 교반한다.

<46> - PdCl₂ 67 mg

<47> - HCl 360 mg

<48> - 3-펜텐산(P3) 8 g

<49> - 2-메틸글루타르산 9 g

<50> - 2-에틸숙신산 3 g

<51> 10 중량 % HCl 수용액 20 ml를 가하고, 이어서 유기 용매(하기 표 1) 20 ml를 가한다. 혼합물을 상온에서 30 분 동안 교반한다. 정치하여 2 상을 분리하고 이러한 2상 안의 팔라듐을 관찰한다. 모든 경우에 침전이 관찰되지 않는다. 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	유기 용매	Pd : 수성 상에서의 %	Pd : 유기 상에서의 %
실시예 1	톨루엔	100	0
실시예 2	시클로헥산	84	16
실시예 3	도데칸	80	20

실시예 4 내지 7

<53> 다음을 둥근 바닥 플라스크에 연속적으로 넣고 자기적으로 교반한다 :

<54> - π-크로틸-Pd-Cl 66.8 mg

- <56> - 클로로부텐 242 mg
 <57> - 3-펜텐산(P3) 8.02 g
 <58> - 2-메틸글루타르산 9.04 g
 <59> - 2-에틸숙신산 3 g
 <60> 전체를 50 °C로 가열하여 균질한 용액을 생성하고 T °C로 맞춘다.
 <61> HCl 수용액 20 g (표 2에 HCl 농도 C % 표시)을 가하고, 이어서 툴루엔 20 g을 가한다.
 <62> 실시예에 따라 다양한 시간 동안 교반하고, 정치하여 2 상을 분리한다. 팔라듐 및 유기 생성물을 2 상에서 관찰한다.
 <63> 다양한 생성물의 분배 계수는 다음과 같고(수성 총/유기 총 질량 분획의 비) 하기 표 2에 함께 나타내었다.

[표 2]

실시예	HCl C 중량 %	T °C	교반 시간	Pd	P3	2 산
실시예 4	10	40	90 분	>1300	0.22	1.7
실시예 5	10	70	90 분	440	0.28	2.0
실시예 6	20	40	60 분	350	0.13	0.9
실시예 7	37	45	60 분	700	0.16	0.9

- <65> 실시예 8
 <66> 실시예 6을 반복하는데, 추출하는 동안 부타디엔 83 mmol을 추가로 기포 형태로 혼합물에 통과시킨다.
 <67> 하기 분배 계수를 얻을 수 있다.
 <68> - Pd = 36
 <69> - P3 = 0.13
 <70> - 2 산 = 0.9
 <71> 실시예 9
 <72> 다음을 250 ml 둥근 바닥 플라스크에 연속적으로 넣는다 :
 <73> - PdCl_2 1.668 g (9.4 mmol, 이는 Pd 1g이다)
 <74> - 37 중량 % HCl 수용액 54.08 g
 <75> - 3-펜텐산 4.07 g
 <76> - H_2O , 용액 100 g에 충분한 양.
 <77> 대략 70 ml의 증류물(74.15 g)을 얻을 때까지 대기압에서 증류를 실시한다. 이 증류물은 3.2 g의 3-펜텐산을 함유한다. 증기는 106 내지 107 °C에서 발생시키고 온도는 둥근 바닥 플라스크에서 110 °C를 초과하지 않도록 한다. 팔라듐 침전이 전혀 발견되지 않는다.
 <78> 실시예 10
 <79> 100 ml 외목 둥근 바닥 플라스크에 부타디엔 히드록시카르보닐화 반응에서 유래되는 반응 혼합물을 π -크로틸팔라듐 클로리드의 존재 하에 넣는다. 이 혼합물의 조성은 다음과 같다 :
 <80> - π -크로틸팔라듐 클로리드 0.0707 g(0.357 mmol)
 <81> - 클로로부텐(또는 크로틸 플로리드) 0.2706
 <82> - 3-펜텐산 8.0 g
 <83> - 2-메틸글루타르산 9.1 g
 <84> - 2-에틸숙신산 3.11 g
 <85> 이 반응 혼합물에 다음을 가한다 :

- <86> - 디클로로에탄 21 g
- <87> - 20 중량 % 염산 수용액 21 g
- <88> 응축기가 상부에 부착된 둥근 바닥 플라스크를 오일 바스에 설치한다.
- <89> 혼합물을 40 °C에서 1시간 동안 교반한다.
- <90> 교반을 중지하고 밀도에 의해 분리한 후, 액상 양쪽에서 시료를 채취하여, 팔라듐을 측정한다.
- <91> 보통 시작 혼합물에 존재하는 팔라듐 전부를 회수한다.
- <92> 수성상/유기상 중량 분배 계수는 32 이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 3-펜텐산을 또한 함유하는 용액 내에 용해된 팔라듐의 적어도 일부를 단리하는 방법으로서, 적어도 일부의 팔라듐을 함유하는 수성상을 포함하는 2 층의 액상을 얻기 위하여, 상기 용액을 염산 수용액으로 산성화하고 교반하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 사용된 염산 수용액은 용액의 총중량에 대하여 염산을 5 중량 %내지 40 중량 %로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 염산 수용액은 처리될 용액의 0.2 내지 2 배의 부피비로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 2 액상의 형성은, 산성화 반응 동안, 단순히 염산 수용액의 첨가에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 처리될 상기 용액은 방향족, 지방족 또는 지환족 탄화수소 또는 염화방향족, 염화지방족 또는 염화지환족 탄화수소와 같은 본질적으로 수불혼화성인 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 2 개의 액상의 분리는 산성화 후, 산성화와 동시에, 또는 산성화 전에 수불혼화성인 유기 용매를 가함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 추출을 수행하기 위하여 첨가되는 상기 유기 용매는 조작 조건에서 액체이고 본질적으로 수불혼화성인, 방향족, 지방족 또는 지환족 탄화수소 및 염화방향족, 염화지방족 또는 염화지환족 탄화수소로부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 유기 용매는 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 시클로헥산, 부타디엔, 부텐, 헥산, 헬탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸 및 도데칸과 같은 알칸, 및 이러한 용매들의 몇 가지의 다양한 혼합물들로부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 부타디엔의 펜텐산으로의 히드록시카르보닐화 반응에서 유래되는 혼합물로부터 팔라듐 기재 촉매를 단리하기 위해 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 밀도 분리 후에 얻어지는 상기 2 상은 펜텐산의 초기량의 반이상, 부텐 및 부타디엔의 대부분 및 처리될 상기 용액 내에 존재할 수 있는 디카르복실산 일부를 함유하는 유기상; 및 팔라듐 양의 반 이상 및 처리될 상기 용액 내에 존재할 수 있는 디카르복실산 일부를 함유하는 수성상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 팔라듐을 함유하는 상기 수성상은 새로운 부타디엔 히드록시카르보닐화 반응에서 재사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 재사용은 염산의 양을 히드록시카르보닐화 반응에 알맞은 양으로 맞추기 위해, 함유하고 있던 염산의 일부를 증류 제거한 후에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 물/염화 수소 공비혼합물에 상응하는, 생성된 염산 용액이, 필요한 만큼 가득 가한 후에, 처리될 초기 용액을 산성화하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 적어도 3-펜텐산을 또한 함유하는 용액내에 용해된 팔라듐의 적어도 일부를 단리하는 방법으로서, 염산 수용액에 의해서 산성화되기 전에, 처리될 용액으로부터 펜텐산의 적어도 일부를 증류하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 팔라듐의 침전을 방지하기 위하여, 상기 증류는 110 °C 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 증류는 105 °C 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 상기 증류는 대기압 또는 2 kPa 내지 7 kPa 와 같이 대기압보다 낮은 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서, 팔라듐을 함유하는 증류 후에 생성된 잔류물은 염산 수용액을 사용하여 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 사용된 염산 수용액은 증류 잔류물의 중량에 대해 염산을 5 중량% 내지 40 중량%로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 팔라듐을 함유하는 산성화 수용액은 새로운 부타디엔 하드록시카르보닐화 반응에서 재사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 재사용은 과량의 염산을 증류한 후에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

요약

본 발명은 팔라듐 기재 촉매가 용해되어 있는 혼합물로부터 팔라듐 기재 촉매를 단리하는 방법에 관한 것이다.

더욱 상세히는, 본 발명은 부타디엔의 펜텐산으로의 하드록시카르보닐화 반응에서 유래되는 혼합물로부터 팔라듐 기재 촉매를 단리하는 방법에 관한 것이다.

따라서 적어도 3-펜텐산을 또한 함유하는 용액 내에 용해된 팔라듐의 적어도 일부를 단리하는 방법으로서, 적어도 일부의 팔라듐을 함유하는 수성상을 포함하는 2 층의 액상을 얻기 위하여, 상기 용액을 염산 수용액으로 산성화시키고 교반하는 것을 특징으로 하는 방법으로 구성된다.