

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07F 13/00
C07F 15/00
C07F 7/00

(45) 공고일자 1993년04월 16일
(11) 공고번호 특 1993-0002965

(21) 출원번호	특 1989-0018377	(65) 공개번호	특 1990-0009674
(22) 출원일자	1989년 12월 12일	(43) 공개일자	1990년 07월 05일
(30) 우선권 주장	384 2819 1988년 12월 20일	독일(DE)	
(71) 출원인	헥스트 악치엔게젤샤프트	콘콜, 라이첼트	
독일 4200 오베르하우젠 11 사서함 제 130160호			

(72) 발명자
헬무트 바흐르만
독일 4236 하민켈론-브뤼넨-로스트라세 48
미카엘 하웁스
독일 6550 반 크로츠나흐 아우프템 바이허 48
빌리 크로이더
독일 6550 마인츠 리카르트-쉬르만스트라세
토마스 뮐레
독일 4220 딘스라켄 마르델벡 2
(74) 대리인 이수웅

심사관 : 김동수 (책자공보 제3222호)

(54) 유기 금속 화합물 및/또는 금속 카르보닐을 그들의 유기 매체 용액으로부터 분리하는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

유기 금속 화합물 및/또는 금속 카르보닐을 그들의 유기 매체 용액으로부터 분리하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 막여과에 의해 유기 매체 내에 용해된 유기 금속화합물 및/또는 금속 카르보닐을 분리하는 방법에 관한 것이며, 상기 2종류의 화합물은 하기에서 금속화합물로 약기한다. 전이 금속의 유기 화합물 및 카르보닐 화합물 특히 플라티늄족의 금속을 중심원자로 함유하는 화합물은 화학 공정에서 촉매로서 용도가 증가되고 있다. 촉매의 회수는 이들 공정의 경제성에 상당한 영향을 미친다. 촉매는 완전하게 그리고 가능한 간단하게 회수되어야 한다. 따라서, 이들 요구를 만족하는 기술을 개발하려는 많은 시도가 행해져 왔으며 2가지 주된 방식을 따른다. 첫째 방식은 촉매 금속을 회수하는데 한정되며 촉매 활성 화합물의 분해의 가능성이 있다. 열분해, 환원, 산화, 및 침전 단계들이 이들 방법에 필요하다. 다른 방식의 목표는 촉매 활성 금속 화합물이 파괴되지 않고 손상되지 않게 회수함으로써 또다른 조작이 필요없이 공정으로 재순환될 수 있게 하는 것이다.

유기 금속 화합물 또는 금속 카르보닐의 회수를 위한 이 2번째 방식을 이하에서 더욱 상세히 설명한다. 유기 금속 배위 착물을 유기 액체로부터 분리하는 한가지 가능한 방식은 선택성 분리막의 사용으로 이루어진다.

즉 DE-OS 19, 12, 380호에 착물과 하나 이상의 유기 성분의 혼합물을 가압하에 셀룰로오스막의 한면과 접촉시키는 방법이 기재되어 있다. 유기 성분의 분자 크기 및 형태에 대한 착물의 분자크기 및 형태의 비는, 막을 통해 확산하는 물질의 촉매 함량이 감소되는 그러한 값이다.

DE-OS 19, 53, 641호에 유기 용매 내 화합물의 용액으로부터 막을 이용하여 유기 금속 화합물을 분리하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법의 특징은 실리콘 고무막을 사용하는 것이다

또한, GB-PS 12, 66, 180호에 기재된 방법에 따르면 유기 금속 화합물을 유기 용매내 용액으로부터 폴리아미드 막을 이용하여 제거한다. 마지막으로 ED-OS 21, 14, 306호에는 폴리아크릴로니트릴막에 의해 유기 금속 화합물의 유기 용액으로부터의 분리가 기재되어 있다.

그러나, 상기 분리 방법들은 막이 유기 용매 내에서 안정하지 않고(일부 종류는 막을 공격함) 특허 압력 또는 온도 부하시에 팽창하여 그 유익한 특성을 잃게 된다는 단점을 갖고 있다. 이러한 이유로 상기 분리 작업을 위한 어떠한 막공정도 공업적 실시가 되지는 못하였다.

따라서 본 발명의 과제는, 선택된 조작조건 하에서 요구되는 분리 특성을 나타낼 뿐 아니라 매우 안정한 막을 사용하여 유기 매체로부터 유기 금속 화합물 및/또는 금속 카르보닐을 분리할 수 있고 따라서 유기 금속 화합물 또는 카르보닐을 유기매체로부터 간단하고 효과적으로 분리할 수 있는 방법을 개발하는 데 있다. 본 발명은 유기 금속 화합물 및/또는 금속 카르보닐을 유기 매체내의 그 용액으로부터 분리하는 방법에 관한 것이다. 이 방법의 특징은 방향족 폴리아미드(폴리아라미드)로 제조된 반 투과성막에 의해 용액을 접촉시키는 것이다. 이 분리법 기지의 추진력을 압력의 차이(압력여과) 또는 농도의 차이(투석)가 될 수 있다. 놀랍게도 이 신규 방법에 의해, 유기 금속 화합물 및/또는 금속 카르보닐을 다소 완벽하게 그리고 변형되지 않은 형태로, 즉 분해 또는 어떤 다른 방식으로 변화되지 않고서 회수할 수가 있다.

이러한 맥락에서 특히 중요한 것은 막이 유기 매체내에서 압력 또는 열의 영향으로 그 유익한 분리 특성을 잃지 않는다는 점이다. 본 발명의 관점에서 유기금속 화합물은 유기기의 탄소 원자가 금속 화합물에 결합된 화합물인 것은 물론이다. 금속에는 또한 인 뿐만 아니라 붕소 및 규소와 같은 소위 반 금속도 포함된다.

본 발명에 따라서 유기 금속 화합물은 또한 금속과 탄소 사이의 결합이 질소, 산소 또는 황에 의해 형성되는 유기 용매내에 용해된 화합물이다.

이들 화합물의 예는 아세틸 아세토네이트와 디메틸글리옥심이다. 탄소에 부가하여 질소와 산소를 또한 함유하는 유기 금속 화합물은 바람직하게는 원소 주기율표의 IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, 및 IB 족의 원소로부터 유도된다. 망간, 코발트, 니켈, 팔라듐, 플라티늄, 이리듐 및 로듐 원소의 유기금속 화합물들이 특히 중요성을 갖는다. 금속 카르보닐을 용어는 금속과(0만으로 구성되는 화합물에 한정되지 않고, 수소, 올레핀, 포스판, 아세테이트 및 벤조니트릴과 같은 다른 리간드를 함유하는 화합물도 역시 포함된다. 적당한 카르보닐은 주기율표의 VIA, VIIA, 및 VIIIA족 금속의 카르보닐, 특히 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐 및 이리듐의 카르보닐이다.

본 발명에 따라서 사용되는 막을 폴리아라미드로 불리우며 이미 공지되어 있는 방향족 폴리아미드로 구성된다. 이 중합체는 또한 쌍극성 비양성자성 용매내에서 방향족 디카르복실산 또는 디카르복실산 유도체와 방향족 디아민의 중축합으로 부터 얻어진다.

적당한 카르복실산 성분은 예컨대, 테레프탈산, 4, 4'-디페닐 디카르복실산, 4, 4'-디페닐 에테르디카르복실산, 4, 4'-디페닐 술폰 디카르복실산 또는 2, 6-나프탈렌 디카르복실산 이다. 적당한 디아민 성분은 p-페닐렌 디아민, 3, 3'-디메톡시벤지딘, 3, 3'-디클로로벤지딘, 3, 3'-디메틸 벤지딘, 4, 4'-디아미노디페닐메탄, 2, 2-비스(4-아미노페닐)프로판 또는 1, 4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 이다. 카르복실산 성분에 부가하여 다양한 디아민을 단량체로서 함유하는 폴리아라미드의 막은 특별한 중요성을 갖는다.

즉, 예를들면 테레프탈산, p-페닐렌 디아민, 1, 4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 및 3, 3'-디메틸 벤지딘으로부터 합성한 폴리아라미드가 성공적인 것으로 입증되었다. 아민은 중합체내에 통계학적으로 분포될 수 있다. 그러나 폴리아라미드는 블록 공중합체의 구조를 갖는다. 폴리아라미드의 평균 분자량은 넓은 범위일 수 있다. 보통 5,000-200,000의 범위이다. 분자량 10,000-50,000의 폴리아라미드가 바람직하다. 독일 특허출원 P 38, 02, 030호에 기재된 방법이 청구의 막을 제조하기에 성공적인 것으로 판명되었다.

이 공보에 개시된 막은 3가지 다른 디아민과 1종류의 디카르복실산으로부터 합성되는 코폴리아미드로 구성된다. 이 코폴리아미드의 아미드계 비양성자성 극성 용매(예 : N-메-에틸-2-피롤리돈)내 용액을 액체층으로서 평평한 표면 위에 퍼바른다. 이 액체층을, 용액의 용매에는 약간 용해되면서 중합체를 막으로서 침전시키는 침전 액체, 특히 물에 첨가한다. 침전 액체를 용매가 침전액체로 완전히 치환될 때까지 침전막에 작용하게 된다. 필요하다면 막에 열처리를 할 수 있다. 다음에 막을 건조시키는데, 임의적으로 글리세릴처리 후에 할 수 있다.

상기 기재된 방법에 따라 제조된 막은 전체적으로 비대칭이며 이분야 숙련인들에게 원칙적으로 알려져 있다. 막은 두께가 0.05-5 μ m 매우 얇은 활성 분리층과 다공성 지지 구조를 갖는다. 활성 분리층과 지지구조로 구성되는 막의 두께는 10-400 μ m일 수 있으며, 바람직하게는 50-200 μ m이다. 막의 형태는 원하는 대로 선택할 수 있다. 원반형 및 특히 중공섬유 또는 모세관형 일 수 있으며, 또한 전술한 용도에 적합한 어떤 형태도 될 수 있다. 결정적 인자는 만족스러운 산물을 얻기 위하여 가능한 최대의 아령도와 나아가, 단위 부피당 가능한 큰 표면적을 획득하는 것이다. 막을 사용하기 전에 전처리하는 것이 권장된다. 가장 간단하기로는 막을 분리되어질 용액에 침지하는 것이다. 그러나, 다른 조건화 방법도 역시 가능하다.

예를들여, 막이 물로써 침전시켜 제조되었다면, 막을 예컨대 i-프로판올속에 놓고 알코올을 수차례 갈아주는 것에 의해 물은 i-프로판올로 치환된다. 다음에 i-프로판올은 같은 방식으로 분리되어질 금속 화합물이 용해된 유기 매체에 의해 치환된다. 막조건의 유형 및 방법에 따라 청구의 방법중에 발견되는 조작조건이 결정된다. 용해된 금속 화합물이 주어진 때, 분리 방법에 영향을 미칠 수 있는 결정 변수는 적용 압력, 용액의 온도, 용매 유형 및 용액내 금속화합물의 농도이다. 청구의 방법에 따르는 분리 과정은 압력여과 또는 투석으로서 수행될 수 있다. 첫번째 경우에게, 즉 막의 양면상의 상이한 농도의 용액의 삼투압보다 큰 압력이 막의 보유면과 투과면 사이에 유지되어야만 한다. 막을 가로지르는 차이가 0.1-15MPa, 바람직하게는 0.1-10MPa, 특히 0.2-2MPa인 경우에 유리하다. 두번째 경우에는 유입 용액은 막의 투과면에 역류로 통과된다. 투석으로 불리우는 이 방법은 중공섬유 또는 모세관 모듈에 있어서 특히 유리하다. 적당한 유입용액은 예를들면 유기 용매이다. 양 방법의 조작 온도는 0-200°C 및 특히 40-130°C이다. 분리되어질 금속화합물의 공급용액내의 농도는 매우 광범위하다. 청구의 방법으로 농도가 수 %인 금속화합물 뿐 아니라 농도가 단지 수 ppm인 용해된 금속 화합물을 성공적으로 분리할 수 있다. 그러나, 유기 매체내의 유기금속 화합물 및/또는 금속 카르보닐의 농도는 20중량%를 초과하지 않는 것이 유리한 것으로 입증되었다.

통상적 방법에 있어서는 2-400중량 ppm의 금속 화합물을 함유하는 공급 용액이 중요성이 있다. 이들은 특히 성공적으로 사용된다. 막을 가로지르는 선형유속의 범위는 0.1-10m/초, 바람직하게는 0.5-2.5m/초이다.

분리효과는 사용되는 용액이 소량성분-그 원천에 따라서 예컨대, 미반응 출발물질, 반응 생성물 및 때때로 반응매체로서 용매 또는 용매혼합물을 함유함이 금속화합물보다 더욱 쉽게 활성 분리층을 통해 확산될 수 있다는 사실에 어느 정도 기인한다.

즉, 금속화합물의 부피가 클수록, 그리고 금속화합물과 용액의 기타 성분들 사이의 크기 차이가 클수록, 분리는 우수해진다. 금속 화합물이 가장 큰 유기 성분보다 적어도 50% 큰 단면적을 갖는 경우에 유리하다. 어림 계산을 위해 성분들의 분자량을 분자 크기 대신에 이용하여 분리의 질을 결정할 수 있다. 금속 화합물과 혼합물의 유기 성분들 사이의 분자량 차가 가능한 클수록 유리하다. 청구의 방법은 बै치식 또는 연속식으로 10이상의 단계로 수행될 수 있다.

일반적인 막은 반응 지역의 외부에 위치됨으로써 반응조건과 분리조건(예 : 압력 및 온도)은 서로에 관계없이 최적화 될 수 있다. 1단계 방법형에서는 공급 용액을 가압하에 막에 첨가한다. 이 가장 간단한 경우에 투과액은 빼내어지고 원하는 농도에 도달하는 대로 농축 용액을 분리장치로부터 제거한다. 이 방법은 분리효율을 증대하기 위하여 연속식으로도 수행될 수 있다.

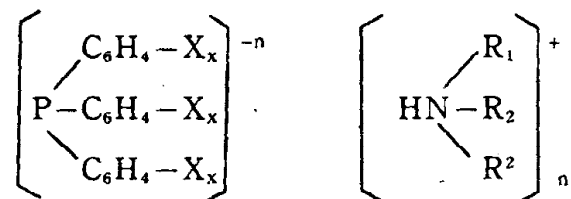
이 경우에 공급 용액은 막을 따라 흐르고, 농축되고 연속적으로 빼내어 지며, 투과액도 마찬가지이다. 다단계 분리는 평행의 또는 일련의 분리단계들로 수행된다. 투과액이 모든 단계에서 분리되고 농축 용액은 다음 분리 단계로 통과되는 일련 배열의 경우, 유용한 계압력, 즉, 이전 공정 단계에서의 조작 압력을 특히 효과적으로 이용할 수 있고, 더 고도로 농축된 용액의 회수가 가능하다.

다른 한편, 투과액이 잇따른 분리 단계들을 통과한다면, 용해된 물질은 분리단계의 수에 관계없이 다소 완벽하게 회수될 수 있다.

상기 기술된 방법형들을 사용할때 순환 펌프를 이용하여 막에 대한 유속을 증가시킴으로써 막의 분리 효율을 더 증진할 수 있다. 마지막으로, 유입용액을 공급면에 대하여 공류로(in cocurrent) 및 바람직하게는 역류로 막의 투과면 상에 가함으로써, 투과액내의 용해된 물질의 농도를 감소시킬 수 있으며 따라서 추진력(농도의 차이)이 증가된다.(투석의 원리)

본 신규제법은 그 중에서도 특히 예를 들어 균질촉매로서 사용된 반응용액으로부터 유기금속화합물 및/또는 금속카르보닐을 제거하기에 우수한 것으로 입증되었다. 이하에 기술되는 유기매체 내에서 가용성인 금속화합물과 이들에 의해 촉매되는 반응은 단지 예로서 주어지는 것이다. : 부타디엔에서 트랜스-1, 4-헥사디엔 및 부틴에서 옥텐으로의 이량체화에 사용되는 Ni/Al 착화합물{예 : i-C₄H₉AlCl₂/NiCl₂[P(C₆H₅)₃]₂}; 부타디엔에서 시스-1, 4-헥사디엔으로의 이량체화에 사용되는 Co/Al 착화합물{예 : i-C₄H₉AlCl₂/CoCl₂[P(C₆H₅)₃]₂}; 부타디엔으로부터 시클로옥타디엔의 제조에 사용되는 포스파이프-변성 Ni/Al-알킬화합물 : 1, 7-옥타디엔의 제조에 사용되는 Pb(CH₃COO)₂/P(C₂H₅)₃ 착화합물; 올레핀의 균일수소화에 사용되는 RuHCl[P(C₆H₅)₃]₃ 또는 RhCl[P(C₆H₅)₃]₃; 포름알데히드의 히드로포르밀화에 사용되는 RhCO[P(C₆H₅)₃]₂; 부타디엔의 히드로시안화에 사용되는 Ni[P(P-C₆H₄·CH₃)₃]₄/H₄; 고리형 알켄의 수소화에 사용되는 Ir(COD)[P(C₆H₁₁)₃]Py(COD=1, 5-시클로옥타디엔, Py=피리딘); 말단 알켄의 수소화에 사용되는 RuCl₂[P(C₆H₅)₃]; 올레핀 이중결합의 비대칭 수소화에 사용되는

[Ru(BINAP)](ClO₄)₂ (BINAP=2, 2'-비스(디페닐 포스피노)1, 1'-비나프틸); 알릴알코올 등의 알파-올레핀계 화합물의 히드로포르밀화에 사용되는 HRhCO[P(C₆H₅)₃]₃; 알릴계의 친핵 알킬화 및 부타디엔의 관능화 올리고머화 반응에 사용되는 Pb[P(C₆H₅)₃]₄; HRhCO[P(C₆H₅)₃]₃ 등의 로듐착화합물 및 리간드로서 트리페닐포스판 또는 하기 일반식의 술폰화 또는 카르복실화 트리알킬포스판의 알킬 또는 아릴암모늄염을 함유하는 것들.



이들 화합물 및 그 용도를 하기에 더욱 설명할 것이나, 그 목적은 본 발명의 영역을 이들 특정 화합물 종류의 분리에 제한 할려는 것은 물론 아니다. 상기 일반식에서 X는 술포네이트(SO₃⁻) 또는 카르복실레이트라디칼(COO-)을 표시하고, X¹, X² 및 X³는 0 또는 1이고, R¹, R²는 각각 같거나 다른 탄소원자수 4 내지 12의 알킬라디칼 또는 탄소원자수 6 내지 12의 아릴 또는 시클로알킬라디칼이고 R¹은 또한 수소를 표시한다.

이러한 촉매계에서 디술폰화 및 트리술폰화 또는 디카르복실화 및 트리카르복실화 트리페닐포스판이 리간드 음이온으로서 특히 적합하다 이 화합물들은 순수한 형태로 사용 되어질 필요는 없으며 이치환 및 삼치환 포스판의 혼합물로서 사용될 수도 있다.

리간드의 양이온은 2차 또는 3차 아민으로부터 유도된다. 총 16 내지 36탄소원자를 함유하는 아민이 바람직하다. 그 예는 디-2-에틸헥실아민, 디이소옥틸아민, 디이소노닐아민, 트리-엔-옥틸아민, 트리이소옥틸아민, 트리이소노닐아민, 트리이소데실아민이다.

포스판과는 달리, 로동착화합물은 H, CO아민, π -방향족계(예 : 시클로펜타디엔일) 또는 1, 5-시클로옥타디엔 등의 π -올레핀계와 같은 다른 리간드를 함유할 수 있다.

과량으로 존재하는 포스판 리간드와 함께 로동화합물은 촉매계를 형성하고, 이것은 유기반응매체에 균질 용해되어 예를 들어 올레핀계 불포화 화합물의 히드로 포르밀화에 사용될 수도 있다. 올레핀계 불포화 화합물 요이는 n-1-헥센, n-1-헥텐, n-1-옥텐, n-1-노넨, 디이소부틸렌, 트리프로필렌, 시클로헥센, 시클로옥텐과 같은 시클로올레핀 뿐만 아니라 분자내의 이중결합의 위치와는 관계없이 직쇄 및 분지쇄 올레핀을 포함한다. 올레핀계 불포화 화합물에는 또한 아크릴산, 아크릴산 에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴산, 메타크릴산 에스테르, 비닐에스테르, 비닐에테르 및 아크롤레인 등의 관능기를 함유하는 화합물 뿐만 아니라 1, 3-부타디엔, 1, 5-헥사디엔 및 디시클로펜타디엔과 같은 디엔이 포함된다.

올레핀계 화합물의 히드로포르밀화 반응 동안에 형성되는 반응 혼합물은, 예를 들어 주로 반응생성을 알데히드, 알데히드의 고비등부가 및 축합생성물 뿐 아니라 알데히드로부터 파생된 부생성물을 함유한다. 또한 반응매체로서 작용하는 용매도 역시 존재할 수 있다.

반응 혼합물의 유기성분이 예컨대 종류로써 분리되기전에, 로동착화합물이 일반적으로 분리된다. 이것은 보통 혼합물내에 1 내지 1000 특히 3 내지 400 및 특히 20 내지 200ppm의 농도로 존재한다. 신규방법에 따라서 반응생성물로부터 로동화합물을 거의 완전하게 분리할 수가 있게 되었다. 이와 관련하여 로동화합물이 즉시 합성에 재사용 될 수 있는 형태로 회수되는 것이 특히 중요하다.

본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있는 유형의 막의 제조를 하기에 기술한다. 신규방법을 이용하여 상기 막으로 반응 혼합물로부터 유기금속 화합물 또는 금속카르보닐을 분리하는 예를 또한 기술한다.

[막의 제조]

N-메틸피롤리돈 용매 내에서 97 내지 99몰%의 테레프탈산 디클로라이드, 25몰%의 P-페닐렌디아민, 25몰%의 1, 4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 50몰%의 3, 3'-디메틸벤지딘의 축합반응에 의해 폴리아라미드를 제조한다. 폴리아라미드가 200 내지 300ml/g의 스타우딩거 지수(Staudinger index)를 갖도록 충분한 테레프탈산 디클로로라이드를 사용한다. 용매의 양은 약 7중량%의 중축합물을 함유하는 용액이 형성 되도록 투입한다. 축합이 일어난 후, 용매에 약하게 결합된 염화수소를 100몰% CaO를 첨가하여 중화시킨다. 다음에 6중량%의 우수염화칼슘(중합체 용액기준)을 교반하면서 반응혼합물내에 용해시킨다. 용액을 약하게 가운하고, 여과 및 탈기 한다. 이것을 막의 제조에 직접 사용할 수 있다.

지지체없이 또는 지지체로서 부직 폴리에스테르상에서 막을 제조하는 것이 가능하다. 하기에 무 지지체막의 제조방법을 기술한다. 약간 가요한 폴리아라미드용액을 의사용 칼로 유리판위에 퍼발라 두게 약 150 μ 의 균일한 막을 형성한 다음에 2 $^{\circ}$ C 온도의 수조에 침지한다. 약 20분 후에 막을 유리판에서 떼어내고 100 $^{\circ}$ C 온도의 뜨거운 물에 5분간 담근다. 다음에 막을 i-프로판올 속에 담그어 극성 액체인 물을 알코올로 치환한다. 다음에 막을 톨루엔 내에 약 10시간 동안 두며, 이러한 처리 후에 막은 분리수행에 적합 해진다. 이 모든 조작 동안에 막이 말라버리지 않도록 주의를 기울여야 한다.

[실시에 1]

로동착화합물과 트리아소옥틸암모늄으로 구성되는 촉매의, 디시클로펜타디엔(DCP)의 히드로포르밀화 반응의 조생성물로부터의 분리를 하기에 기술한다.

중량비 18 : 98.2의 TCD-모노알데히드 및 TCD-디알데히드(TCD=트리시클로데칸), 24.8ppm의 로동(65.6mg에 해당), 총 698ppm의 인, 즉 P(III) 및 P(V)(1,846.9mg에 해당)-이 중에 17.4밀리 몰의 P(III)/Kg 존재(1,427.2mg에 해당)-와 아울러 톨루엔 용매를 함유하는 조생성물 2,646 그램으로 분리를 수행한다.

상기 지시에 따라 제조된 표면적 20cm²의 막을 갖춘 금속셀 속에 40 $^{\circ}$ C 및 0.5MPa 압력으로 조생성물을 통과시킨다. 막을 통해 확산하지않는 모든 용액은 8리터/시간의 비율로 순환된다. 통과속도는 약 0.15미터/초이다.

실험완료 후, 2,139.4 그램의 투과액(공급량의 81%)과 486.6 그램의 보유액(공급량의 18.4%)이 얻어진다. 투과액은 총 357.3mg의 인(공급량의 19.3%)-이 중에 P(III)화합물은 172.4mg(공급량의 12.1%)-과 2.29mg의 로동(공급량의 3.5%)을 함유한다. 보유액은 총 77.9%의 인(공급량 기준)과 95%의 로동(공급량기준)을 함유한다. 투과유량은 12리터/(m²×h)(분리 시작시), 실험이 끝날 때에는 5리터/(m²×h)이다. 1번째 분리단계의 온도 및 압력조건 아래서 1933그램의 투과액을 2번째 막여과를 시킨다. 투과유량은 실험시작시에 17.5리터/(m²×h), 종료시에는 10리터/(m²×h)이다. 분리결과는 아래 표와 같다.

[표 1]

	투과량	투과유량
총 량(공급량의 %)	73.1	7.2
P III (")	8.8	13.1
총 인량(")	5.6	13.22
Rh (")	0.4	4.3

실시에 1은 청구의 방법을 사용할 때, 99.5%의 로동과 94.4%이상의 인(III)의 화합물이 보유됨을 보

여준다.

[실시에 2]

실시에 1로부터의 합친 용액을 톨루엔 용매내 DCP의 히드로 포르밀화 반응에 대한 촉매로서 사용한다. 반응을 완료한 후, GC분석결과 97.8% 전환률과 모노알데히드 대 디 알데히드의 비가 2.0 : 98.0임을 보여준다. 40℃ 및 0.5MPa 압력에서 투과유량은 시작시에 10.5리터/(㎡×h), 분리 종료시에 3.6리터/(㎡×h)이다. 보유비율은 실시에 1은 경우와 같다.

실시에 2는 청구의 방법에 따라서 촉매계와 과량의 리간드가 그 합성형태로 분리 및 재순환 될 수 있음을 보여준다.

[실시에 3]

더 높은 농도의 금속 착화합물을 함유하는 용액은 신규방법에 따라서 역시 성공적으로 처리 될 수 있다. 실시에 1의 촉매계를 사용하나 Rh 농도가 102ppm인, DCP의 히드로포르밀화 반응의 생성물을 출발물질로 사용한다. 이것은 TCD-디알데히드, 16.5밀리몰의 P(III)/Kg, 총 681ppm의 인 및 덧붙여 톨루엔용매를 함유한다. 분리는 실시에 1의 온도 및 압력조건 아래서 실시에 1의 셀을 사용하여 일어난다. 1번째 실시에서 투과유량은 실험 시작시에 10 l/(㎡×h)이고 종료시에 3 l/(㎡×h)이며, 1 번째 분리의 투과액을 사용하는 2번째 실시에는 17 및 19리터/(㎡×h)이다. 이와같은 분리의 결과는 표 2와 같다.

[표 2]

	투과량 I/II		투과유량 I/II	
투입량(g)	2,383.0	2,119	403.8	217
P III (공급량의 %)	12.9	8.7	67.0	12.3
총 인량(")	16.8	6.3	76.5	12.0
Rh (")	2.5	0.2	96.3	2.9

실시에 3은 로듐농도가 높아지더라도 금속 및 리간드의 보유량이 떨어지지 않는다는 것을 보여준다.

[실시에 4]

로듐과 트리페닐포스판을 촉매로 사용하는 1, 5-헥사디엔의 히드로포르밀화 반응의 생성물 420그램을 실시에 1의 막셀을 사용하여 청구의 방법에 따라서 분리한다. 옥소 조생성물은 333ppm의 Rh와 30%의 톨루엔을 함유한다. 모노알데히드 대 디알데히드의 비는 15 : 85이다. 40℃에서 투과유량은 5 리터/(㎡×h)이다.

막여과의 결과가 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

	투과량	투과유량
분량(g)	137(공급량의 32.4%)	270(공급량의 67.5%)
Rh(ppm)	192(공급량의 19.0%)	400(공급량의 81.0%)

표에서 알 수 있는 바와같이 조생성물 내에 함유된 로듐의 80%가 분리된다.

하기 실시에는 본 발명에 따르는 막의 유리한 물리적 특성을 입증한다. 상기 규정에 따라 제조되고 셀 내에 위치한 평균두께 270μ의 막을 사용한다.

촉매로서 트리스(m-술포페닐)포스판의 트리이소옥틸암과 로듐을 사용하는 DCP의 히드로포르밀화 반응으로부터의 반응혼합물을 분리에 사용한다. 옥솔 조생성물내의 로듐농도는 25.4ppm이며, 또한 23.4몰의 전체 인/Kg/0.013몰의 P(III) 및 약 55%의 톨루엔이 함유되어 있다. 모노알데히드 대 디알데히드의 비는 2대 98이다. 하기 실시에 5 내지 10에서 보유된 로듐 및 인의 양은 실시에 1의 실험에서와 대략 같다.

[실시에 5]

조건화를 위해 막을 먼저 두께측정하고 아세톤으로 씻은 다음 이소프로판올로 씻고 이소프로판올에 젖은채로 장치속에 둔다. 장치에 톨루엔을 채우고 막의 이소프로판올은 씻겨져 치환된다.

그 다음에 25℃ 및 0.3MPa에서 투과유량을 측정한다. 투과유량은 시작시에 22리터/(㎡×h)로부터 18 내지 19리터d(㎡×h)로 매우 신속히 안정화 된다.

[실시에 6]

로듐 및 포스판이 없는 경우의 DCP의 히드로포르밀화 반응으로 부터의 조 TCD-디알데히드와 비교하여 막의 투과유량 및 성질을 측정하기 위하여, 또다른 수단에 의해 톨루엔을 로듐 및 포스판이 없는 생성물로 대체한다. 막의 투과유량은 변하지 않는다.

이 실험은 막이 옥소조생성물 내에서 안정한 채로 유지되고, 즉 팽창이 발생하지 않음을 보여준다.

[실시예 7]

0.3MPa 및 25℃에서 상기 기술된 옥소 조생성물용 막에 공급한다. 1시간의 기간에 걸쳐 투과유량을 12번 측정한다. 즉시 5.7리터/(㎡×h)의 일정한 평균투과유량이 확립된다.

[실시예 8]

0.5MPa 압력 및 그외는 실시예 7에서와 동일한 조건 아래서 30분에 걸쳐 6번의 투과유량을 측정한다. 9.7 l/(㎡×h)의 평균값이 측정된다. 실시예 8은 0.3 내지 0.5MPa의 압력차이로 투과유량이 거의 직선상을 하는것을 보여준다.

[실시예 9]

온도를 25℃에서 40℃로 서서히 올리는 방법에 의해 투과유량은 13.6리터/(㎡×h)로 계속적으로 상승한다. 즉 그 온도계수는 +2.5%/℃이다.

[실시예 10]

위 실시예에서 사용된 DCP의 히드로포르밀화 반응으로부터의 조생성물을 다시 톨루엔으로 치환한다. 투과유량은 자연적으로 41℃에서 40리터/(㎡×h)로 상승하고 27℃ 및 0.5MPa에서 26 l/(㎡×h)로 안정된다. 1시간 후에 실험을 중단하고 막을 제거하여 두께를 측정한다. 두께에는 거의 변화가 없다.

실시예 10은 막이 막히거나 엉키지 않고 안정하게 유지됨을 보여준다. 실시예 5 내지 10은 모두 신규방법의 효율을 입증한다.

[실시예 11]

위에 기재된 제조방법에 따라서 제조된 폴리아라미드 막을 가진, 전술 사용의 막셀에 로돔에 의한 디이소부틸렌의 고압히드로포르밀화 반응으로부터의 C₉ 알데히드를 공급한다. 옥소 조생성물내의 로돔함량(금속은 카르보닐 화합물로서 존재한다.)은 4.3ppm이다. 생성물은 인을 함유하지 않으며 40℃ 및 0.5MPa에서 실험시작때의 투과유량은 39 l/(㎡×h)이다. 첫번째 실시에서 C₉ 옥소 조생성물로의 전환이 있을때 16.8 l/(㎡×h)로 떨어지고 실험 종료시에는 11.6 l/(㎡×h)이다. 두번째 실시예의 유량(첫번째 분리의 투과액공급)은 14.5 및 10.1리터/(㎡×h)인데 이러한 결과는 아래의 표 4에 수록되어 있는바와 같다.

	투과량 1	투과량 2	잔유량 1	잔유량 2
분량(g)	625	517	132	104
Rh(공급량 %)	52	18	35	27.9

(57) 청구의 범위

청구항 1

용액을 방향족 폴리아미드(폴리아라미드)로 제조된 반투과성막과 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 유기 금속화합물 및/또는 금속 카르보닐을 그들의 유기매체용액으로부터 분리하는 방법.

청구항 2

청구범위 제 1 항에 있어서, 가압하에 용액을 반투과성막과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

청구범위 제 1 항에 있어서, 유기금속화합물 및/또는 금속 카르보닐의 분리를 반투과성막을 이용하여 투석으로써 하는 방법.

청구항 4

청구범위 제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한항에 있어서, 막이 랜덤 또는 블록 코폴리아라미드로 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

청구범위 제 1 항에 있어서, 단량체 성분으로서 테레프탈산, P-페닐렌디아민, 1, 4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 및 3, 3'-디메틸벤지딘으로부터 폴리아라미드가 합성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

청구범위 제 1 항 또는 제 5 항에 있어서, 폴리아라미드의 평균중량으로서 주어진 분자량이 5,000 내지 200,000임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

청구범위 제 1 항 또는 제 5 항에 있어서, 막이 모세관 또는 중공섬유형태를 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

청구범위 제 1 항에 있어서, 막의 분리층의 두께가 0.05 내지 5 μ m을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

청구범위 제 2 항에 있어서, 막을 가로질러 압력의 차이가 0.1 내지 15MPa임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

청구범위 제 1 항에 있어서, 금속화합물이 0℃-200℃, 온도에서 분리됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

청구범위 제 1 항에 있어서, 유기금속 화합물이 주기율표의 IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA 또는 IB족의 금속으로부터 유도됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

청구범위 제11항에 있어서, 유기금속 화합물이 망간, 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐 또는 팔라티늄으로 부터 유도됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

청구범위 제 1 항에 있어서, 금속 카르보닐이 주기율표의 VIA, VIIA 또는 VIIIA족의 금속으로부터 유도됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

청구범위 제13항에 있어서, 금속카르보닐이 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐 또는 이리듐으로부터 유도됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

청구범위 제 1 항 또는 제13항에 있어서, 용액내의 금속화합물의 농도가 2 내지 400중량 ppm(용액을 기준)인 것을 특징으로 하는 방법.