

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C07F 15/00

(45) 공고일자 1987년04월03일
(11) 공고번호 특1987-0000645

(21) 출원번호	특1982-0005802	(65) 공개번호	특1984-0002849
(22) 출원일자	1982년12월24일	(43) 공개일자	1984년07월21일
(30) 우선권 주장	334, 198 1981년12월24일 미국(US)		
(71) 출원인	유니온 카바이드 코포레이션 에드워드 지 · 그리어 미합중국 커네티컷 06817 덴버리 오울드 리지버리 로오드		
(72) 발명자	재키 딘 제머슨 미합중국 웨스트 버지니아 찰스톤(25313) 퀸즈버리 레인 5305 에른스트(엔엠엔) 빌리히 미합중국 웨스트 버지니아 찰스톤(25314) 스미드 로오드 1575 데이비드 로버트 브라이언트 미합중국 웨스트 버지니아 사우드 찰스톤(25309) 웨이디 웨이 1201		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 신헌문 (특자공보 제1277호)

(54) 로듐 착화합물의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

로듐 착화합물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 페하이드로포르밀화 반응 매질의 유기 농축액으로부터 직접 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물을 제조하는 단일 유기상 방법에 관한 것이다.

하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물을 제조하는 종래의 여러 방법이 미합중국 특허 제3,560,539호, 제3,644,446호, 제3,965,192호, 제4,021,463호 및 제4,113,754호 뿐 아니라 본 출원인의 미합중국 특허원 제221,502호(출원일 : 1980.12.30) 등에 기술되어 있다. 그러나 상기 문헌들에 기술된 방법들은 일반적으로 액상 형태의 이동방법이나 트리오가노포스포러스리간드 존재 하에서 할로카보닐비스(트리오가노포스핀) 로듐 화합물을 수소화시켜 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 착물을 제조하는 방법들이다. 더우기, 지금까지 비할로겐화 로듐 화합물로부터 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 착물을 제조하는 경우에, 로듐 출발물질은 이하에서 상세히 기술하는 본 발명의 방법에서 사용한 회수 로듐 출발물질보다 비교적 간단한 로듐 화합물이다.

본 발명에 이르러 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물을 단일 유기상 공정 에 의해 제조할 수 있음이 밝혀졌으며, 이 공정은 대규모의 하이드로포르밀화 공정에서 나오는 페로듐을 높은 수율로 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물로 전환시킴으로써 대규모의 공업적 하이드로포르밀화 공정에서의 페로듐을 회수하는데 특히 적절한 방법이다.

즉, 본 발명의 목적은 페 하이드로포르밀화 반응 매질의 유기 농축액으로부터 직접 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물을 제조하는 단일 유기상 공정을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적 및 장점은 이하의 상세한 설명 및 특허청구범위에 의해 명백해질 것이다.

따라서 본 발명의 방법을 총괄적으로 설명하면, 주로 (a) 로듐 착물 농축액, (b) 수소가스 또는 수소공급원, (c) 알코올성 희석제, (d) 일산화탄소가스 또는 일산화탄소공급원 및, (e) 유리트리오가노포스포러스 리간드로 이루어진 거의 비-수성이고 균일한 유기 반응용액을 약 20℃ 내지 약 120℃의 온도에서 적어도 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물을 생성하기에 충분한 시간 동안 반응시켜 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로듐 화합물을 제조하는 단일 유기상 공정에 관한 것이며 ; 여기에서 상기의 로듐 착물 농축액은 약 0.1 내지 약 30중량%의 하이드로포르밀화 반응매질로 이루어져 있으며, 이는 부분적으로 불활성화된 용성 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매, 알데히드 생성물, 고비점 알데히드 축합 부산물 및 유리트리오가노포스포러스 리간

드를 함유하는 페 하이드로포르밀화 반응매질을, 매질 중에 존재하는 촉매의 로듐을 대부분 유지시키면서, 적어도 거의 모든 알데히드 생성물, 적어도 50중량%의 고비점 알데히드 촉합 부산물(이 부산물의 비점은 매질중에 존재하는 유리트리오가노포스포러스 리간드의 비점보다 낮다) 및 매질중에 존재하는 유리트리오가노포스포러스 리간드의 적어도 50중량%가 매질로부터 제거되도록 농축시킴으로써 제조된다.

상술한 바와 같이 본 발명의 신규한 특징중의 하나는 페 하이드로포르밀화 반응매질의 로듐 착물 농축액을 본 발명의 출발물질로 사용할 수 있다는 점이다. 이러한 로듐 착물 농축액은 주로 0.1 내지 약 30중량%의 페 하이드로포르밀화 반응매질로 이루어져 있는데, 이러한 매질을 목적으로는 로듐 착물 농축액으로 농축시킴으로써 제조된다. 로듐 착물 농축액은 주로 약 1 내지 약 10중량%의 페 하이드로포르밀화 반응매질로 이루어지는 것이 더욱 바람직하며, 약 2 내지 약 6중량%의 페 하이드로포르밀화 반응매질로 이루어지는 것이 가장 바람직하다.

본 명세서에서 사용된 "페 하이드로포르밀화 반응매질"이라는 용어는, 올레핀 화합물을 일산화탄소와 수소로 하이드로포르밀화시켜 알데히드를 제조하는 공정(이 공정에서 촉매는 적어도 부분적으로 불활성화된다)에서 사용되는 것으로, 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매, 알데히드 생성물, 고비점 알데히드 촉합부산물 및 유리트리오가노포스포러스 리간드를 함유하는 하이드로포르밀화 반응매질 또는 그의 일부를 의미하는 것이다. 따라서 페 하이드로포르밀화 반응매질의 생성을 유도하는 알데히드 제조시의 특정한 하이드로포르밀화 공정 및 반응조건은 협의로는 본 발명의 중요한 특징에 속하지 않는데, 왜냐하면 이러한 공정은 단지 본 발명의 출발물질인 로듐 착물 농축액으로 농축되는 페 하이드로포르밀화 반응매질을 공급하는 수단이기 때문이다. 본 발명에 따라 농축되는 페 하이드로포르밀화 매질은 어떠한 적절한 하이드로포르밀화 공정 [참조예 : 미합중국 특허 제3,527,809호 및 논문 "Industrialization of Rhodium Process Oxo Reaction Technology"(Yamaguchi, Niddakyo Gepto. Vol.32, No.3, pp.14-22, 1979)에 기술된 공정]으로부터 유도될 수 있지만, 바람직한 페 하이드로포르밀화 반응매질은 연속식 하이드로포르밀화 공정[참조예 : 미합중국 특허 제4,148,830호 및 제4,247,486호 및, 미합중국 특허원 제190,280호(1980.09.24)]으로부터 유도된다. 또한 통상적으로 로듐 착물 촉매가 60% 이상, 더욱 바람직하게는 하이드로포르밀화 공정을 더 이상 계속하는 것이 비경제적일 정도로 불활성화된 페 하이드로포르밀화 반응매질을 농축시키는 것이 바람직하다. 그러나 본 발명의 로듐 착물 농축액은 적어도 부분적으로 불활성화된 로듐 하이드로포르밀화 촉매(즉, 상응하는 원래의 촉매물질보다 활성이 낮은 촉매)를 함유하는 어떠한 페 하이드로포르밀화 반응매질로부터도 유도될 수 있기 때문에, 반드시 상기와 같이 로듐 착물 촉매가 불활성화되는 때를 기다릴 필요는 없다. 촉매 불활성화의 정도는 하이드로포르밀화 반응 동안의 어느 시간에서도 측정할 수 있는데, 예를들면 이와같이 불활성화된 촉매에 의한 생성물로의 전환율을 새로운 촉매를 사용해서 얻어지는 전환율과 비교함으로써 결정된다.

그러므로 본 발명에서 사용할 수 있는 페 하이드로포르밀화 반응매질은 부분적으로 불활성화된 로듐 착물 촉매, 알데히드 생성물, 고 비점 알데히드 촉합 부산물 및 유리트리오가노포스포러스 리간드를 함유하며, 또한 하이드로포르밀화 공정의 반응매질에 일부러 가하거나 또는 하이드로포르밀화 공정 중 동일 반응계 내에서 생성되는 추가의 성분을 함유할 수도 있다.

따라서 본 발명에 따라 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 부분적으로 불활성화된 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매는 하이드로포르밀화 반응에 사용하기에 적절하며 하이드로포르밀화 반응에 사용되어 부분적으로 불활성화되는(즉, 상응하는 새로운 로듐 착물 촉매와 활성도가 같지 않은) 어떠한 로듐 하이드로포르밀화 촉매라도 될 수 있다.

그러므로 주어진 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 특정한 부분적으로 불활성화된 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매 및 그의 양은 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질이 유도되는 하이드로 포르밀화 반응의 반응조건하에서 사용되고/사용되거나 생성되는 특정한 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매에 상응하고 전적으로 이에 따르게 된다. 통상적으로 이러한 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매는 트리오가노포스포러스 리간드와 착화합된 로듐으로 이루어져 있다. 예를들면 미합중국 특허 제3,527,809호, 제4,148,830호 및 제4,247,486호에 기술된 바람직한 공정예에서 볼 수 있는 바와 같이, 바람직한 하이드로포르밀화 반응매질은 주로 일산화탄소와 트리아릴포스핀(상기 언급된 매질내에 또한 함유된 유리트리아릴포스핀 리간드에 상응함)과 착화합된 로듐으로 이루어진 로듐 착물촉매를 함유한다. 이러한 하이드로포르밀화 반응이 계속되는 동안, 반응 동일계내에서 알킬 치환된 포스핀이 형성되는데, 그 양은 연속식 하이드로포르밀화 반응이 수행되는 기간에 걸쳐 계속 축적된다. 트리아릴포스핀보다 로듐에 대하여 더 큰 친화성을 갖는 상기 언급된 알킬 치환된 포스핀 리간드는 또한 그 자체가 로듐에 결합되어 일산화탄소, 트리아릴포스핀 리간드 및/또는 알킬 치환된 포스핀 리간드(즉, 트리아릴포스핀 리간드 및 알킬 치환된 포스핀 리간드 중의 하나 또는 둘다)와 착화합된 로듐으로 주로 이루어진 로듐 착물 촉매를 형성할 수 있다. 따라서 로듐 착물 촉매에 대한 용어로 본 명세서에 사용된 "~으로 주로 구성된"이라는 용어는 일산화탄소 및 트리아릴포스핀 이외에 로듐과 착화합된 알킬치환된 포스핀 및 수소의 존재가능성을 배제하고자 하는 것이 아니라 오히려 포함시키는 것을 의미하며, 여기에서 수소는 촉매 전구체 중에 미리 존재하지 않을 경우, 하이드로포르밀화 반응의 수소가스로부터 유도된다.

상술한 선행기술에서 지적된 바와 같이, 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매는 하이드로포르밀화 반응이 수행되는 동안 동일 반응계 내에서 생성되거나 본 분야에서 공지된 방법으로 미리 제조할 수 있다. 그러므로 활성 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매의 정확한 특성이나 또는, 하이드로포르밀화 반응이 수행되는 동안 생성된 불활성화된 로듐 하이드로포르밀화 촉매의 특성에 관한 설명으로 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 그러므로 본 발명의 목적은 일산화탄소, 트리오가노포스포러스 화합물 및 수소가 모두, 로듐과 착화합되어 하이드로포르밀화 반응에 있어서 활성화되고/되거나 부분적으로 불활성화된 로듐 착물 촉매를 형성할 수 있는 리간드라는 사실을 지적하는 것으로 충분하다.

따라서 일반적으로 본 발명에 따라 농축되는 페 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 부분적으로 불활성화된 로듐 착물 하이드로포르밀화 촉매의 양은 농축될 상기의 매질이 유도되는 하이드로포

르밀화반응에 존재하는 로돔 촉매의 촉매량에 상응하며, 그 양은 농축될 매질중의 로돔 농도를 유리 금속으로 계산해서 로돔 약 25내지 약 1200ppm, 바람직하게는 약 50내지 약 600ppm의 범위가 되도록 하는데 충분한 양이면 된다.

본 발명에 따라 농축될 소정의 페 하이드로포르밀화 반응매질 내에 존재하는 특정한 알데히드 생성물은 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질이 유도되는 특정한 하이드로포르밀화 반응에 의해 생성되는 알데히드 생성물에 상응한다. 바람직하게는 이러한 알데히드 생성물은 그들의 노르말(normal) 이성체가 풍부한 혼합물, 즉, 이성체 알데히드 생성물 1몰당 적어도 약 4몰의 노르말 알데히드 생성물을 함유하는 혼합물이다. 예를들면 프로필렌의 연속식 하이드로포르밀화 반응에서는 부티르알데히드가 생성되는데, 이때 바람직한 조작 조건하에서의 생성물에는 노르말 부티르 알데히드가

풍부하다. 물론, 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질내에 함유되어 있는 특정한 알데히드 생성물은 또한, 농축될 상기 매질이 유도되는 하이드로포르밀화 반응에 사용되는 특정한 올레핀계 화합물에 따라 달라진다. 상기 알데히드 생성물은 물론 하이드로포르밀화 반응에 사용된 올레핀계 화합물보다 각각 탄소원자를 한개 더 함유하고 있다. 이러한 하이드로포르밀화 반응에 사용할 수 있는 올레핀계 화합물에는 탄소수 2 내지 20인 화합물이 포함되며, 이들은 선행기술, 특히 미합중국 특허 제3,527,809호에 기술된 것과 같은, 본 발명의 방법 및 하이드로포르밀화 반응에 본질적으로 영향을 미치지 않는 그룹 또는 치환체들을 함유할 수 있다. 올레핀계 화합물의 구체적인 예로는 알켄(예를 들면 알파올레핀 및 내부올레핀), 알킬 알케노에이트, 알케닐 알카노에이트, 알케닐 알킬에테르, 알케놀 등이 있다. 바람직한 올레핀계 화합물은 탄소수 2 내지 20의, 더욱 바람직하게는 2내지 6의 알파-올레핀인데, 예를들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부틸렌, 1-펜틸렌, 1-헥실렌 등이 있다.

따라서 본 발명에 따라 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질은, 페 매질이 유도되는 특정한 하이드로포르밀화 반응에 의해 생성되는 알데히드 생성물 중의 적어도 일부를 함유할 것이다. 통상적으로 본 발명에 따라 농축될 페 하이드로 포르밀화 반응매질 내에 존재하는 알데히드 생성물의 양은 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질의 총 중량을 기준으로 하여 약 1.0 내지 약 80중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 60중량% 범위이다.

선행기술에 공지된 바와 같이, 이러한 하이드로포르밀화 반응중에는, 동일반응계내에서 고비점 알데히드 촉합 부산물이 상당량 생성되고, 이것은 바람직하게는 상기 언급한 미합중국 특허 제4,148,830호 및 4,247,486호에 상세히 기술된 바와 같이 하이드로포르밀화 반응매질에 잔류하여 로돔 착물 하이드로포르밀화 촉매에 대한 용매로서 작용한다. 더욱이, 통상적으로 이러한 고비점 알데히드 촉합 부산물의 대부분은, 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 유리 트리오가노 포스포러스 리간드보다 비점이 낮은 액상촉합 부산물인 반면, 그 나머지 미량의 고비점 알데히드 촉합 부산물은 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 유리 트리오가노 포스포러스 리간드보다 비점이 높은 액상 촉합 부산물이다. 예를들면 유리트리페닐포스핀 리간드 존재하에서 부티르알데히드를 제조하기 위한 프로필렌의 연속식 하이드로포르밀화 반응에 있어서, 일반적으로 고비점 알데히드 촉합 부산물은 상기 유리 트리페닐포스핀 리간드보다 비점이 낮은 여러가지 3량체 및 4량체 알데히드 촉합 부산물 대부분과 상기 유리 트리페닐포스핀 리간드보다 비점이 높은 5량체 알데히드 촉합 부산물 등 미량으로 이루어져 있다. 그러므로 본 명세서에 사용된 "고비점 알데히드 촉합 부산물"이라는 용어는, 달리 특별하게 명시되지 않는 한, 이러한 유형의 부산물들, 즉, 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스 리간드보다 비점이 낮은 것과 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스 리간드보다 비점이 높은 것의 혼합물을 포함한다. 따라서, 본 발명에 따라 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 특정한 고비점 알데히드 촉합 부산물 및 그 총량은 일반적으로, 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질이 유도되는 특정한 하이드로포르밀화 반응중에 동일 반응계내에서 생성되어 하이드로포르밀화 반응매질내에 잔류하는 고비점 알데히드 촉합 부산물에 상응한다. 통상적으로 본 발명에 따라 농축될 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 고비점 알데히드 농축 부산물의 총량은 상기 매질의 총 중량을 기준으로 하여 약 5내지 약 95중량%, 더 바람직하게는 약 50내지 약 90중량%의 범위이다.

본 발명에 따라 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 로돔 착물 하이드로포르밀화 촉매와 착화합된 트리오가노포스포러스 리간드 뿐 아니라 로돔 착물 하이드로포르밀화 반응촉매와 착화합되거나 결합되지 않은 트리오가노포스포러스 리간드, 즉, 유리 트리오가노포스포러스 리간드도 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질이 유도되는 특정한 하이드로포르밀화 반응에 사용된 특정한 포스포러스 리간드에 상응하므로, 어떠한 트리오가노포스포러스 리간드도 이러한 하이드로포르밀화 반응공정에 적절하게 사용될 수 있다. 이러한 트리오가노포스포러스 리간드는 상기 참고문헌에 기술된 바와 같이 본 분야에서의 공지 물질이며, 더 일반적인 리간드는 트리오가노포스파이트 및 트리오가노포스핀이다. 본 발명의 방법에서는 트리오가노포스핀, 특히 트리아릴포스핀이 바람직하며, 가장 바람직한 것은 트리페닐포스핀이다. 통상적으로 본 발명에 따라 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스 리간드의 양은 농축될 상기 매질의 총 중량을 기준으로 하여 약 1내지 약 25중량%, 더욱 바람직하게는 약 5내지 약 20중량%의 범위이다. 더욱이, 바람직한 연속식 하이드로포르밀화 반응에 있어서는, 이러한 반응의 하이드로포르밀화 반응 매질내 유리 트리오가노포스포러스 리간드의 양이 로돔 착물 하이드로포르밀화 촉매내에 존재하는 촉매적으로 활성인 로돔 금속 1몰당 적어도 약 100몰일 경우에 특히 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 그러므로 본 발명에 따라 농축될 바람직한 하이드로포르밀화 반응매질은 또한 통상적으로 농축될 상기 매질의 로돔 착물 하이드로포르밀화 촉매에 존재하는 촉매적으로 활성인 로돔 금속 1몰당 적어도 약 100몰의 유리 트리오가노포스포러스 리간드를 함유한다.

더욱이 이러한 농축될 페 하이드로포르밀화 반응매질은 또한 일부러 가하거나, 상기 페 매질이 유도되는 하이드로포르밀화 반응중 동일반응계내에서 생성된 통상적인 양의 추가성분을 함유할 수도 있다. 예를들면 이러한 하이드로포르밀화 공정은 미합중국 특허 제3,527,809호에 기술된 것과 같이 추가의 적절한 유기용매 존재하에서 수행할 수 있다. 또한 이러한 페 하이드로포르밀화 반응매질은, 일부러 가하거나 반응계 내에서 생성되어 하이드로포르밀화 공정의 반응매질내에 존재하는 주성분인 유리 트리오가노포스포러스 리간드와는 다른 트리오가노포스포러스 리간드를 함유할 수 있다. 예를

들면 미합중국 특허 제4,260,828호에는 로듐 착물 촉매의 안정성을 하이드로포르밀화 반응매질에 일부러 가하거나 동일 반응계내에서 생성될 수 있는 알킬 디아릴 포스핀에 의해 증진시킬 수 있다고 기술되어 있다. 예를들면 유리 트리페닐포스핀 리간드 존재하의 프로필렌의 연속식 하이드로포르밀화 반응에서는 동일반응계내에서 프로필디페닐포스핀이 생성된다. 또한 이러한 폐 하이드로포르밀화 반응매질은 약간의 미반응올레핀계 출발물질을 함유할 수도 있고, 이외에도 또한 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 오가노 포스포러스 리간드에 상응하는 오가노 포스포러스 옥사이드를 함유할 수 있는데, 이 옥사이드는 미합중국 특허 제4,221,743호 및 특허원 제190,280호에 기술된 바와 같이 외부 산소에 의하여 반응중 동일반응계내에서 생성되거나 공정의 반응매질을 산화처리함으로써 생성될 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 로듐 착물 농축액은 하이드로포르밀화 반응매질내에 존재하는 부분적으로 불활성화된 로듐 착물촉매 중의 거의 모든 로듐은 유지시키면서 상기 매질내에 존재하는 적어도 거의 모든 알데히드 생성물 매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스 리간드보다 비점이 낮은 매질내에 존재하는 고비점 알데히드 촉합 부산물의 적어도 50중량% 및 상기 매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스 리간드의 적어도 50중량%는 제거되도록 폐 하이드로포르밀화 반응매질을 농축시킴으로서 본질적으로 약 0.1 내지 약 30중량%의 상기 반응매질로 이루어진 로듐 착물 농축액을 생성시키는 통상의 방법 또는 이러한 방법들의 조합법으로 제조할 수 있다.

예를들면 미합중국 특허 제4,297,239호에 기술된 바와 같이 증류방법을 사용하여 폐 하이드로포르밀화 반응매질을 농축시키는 것이 통상적으로 바람직하다. 이러한 공정에서는 약 20 내지 약 350℃의 온도 및 약 1000 내지 약 1×10^{-6} mmHg의 압력하에서 폐 하이드로포르밀화 반응매질을 증류방법에 의해 적어도 두개의 물질류로 농축시키는데 여기에서 하나의 물질류는 상기 매질내에 존재하는 부분적으로 불활성화된 로듐 하이드로포르밀화 촉매중의 로듐 대부분을 함유하며 상기 폐 하이드로포르밀화 반응매질의 약 0.1내지 약 30중량%로 농축된 로듐 착물 농축액(즉 증류잔사)이고, 다른 물질류는 상기 폐 하이드로포르밀화 반응매질 중 하나 이상의 증류된 휘발성 성분들 즉, 알데히드 생성물, 매질내에 존재하는 유리 트리오가노 포스포러스 리간드보다 낮은 비점을 갖는 고비점 알데히드 촉합부산물 및 상기 매질내의 유리 트리오가노포스포러스 리간드로 주로 이루어져 있다.

증류공정은 두 단계로 수행하는 것이 바람직한데, 첫번째 단계에서는 약 20 내지 250℃, 바람직하게는 20 내지 190℃의 온도 및 약 1000 내지 약 0.1mmHg, 바람직하게는 약 150 내지 0.5mmHg의 압력하에서 수행하여 폐 하이드로포르밀화 반응매질을 약 3배까지 농축시킬 수 있으며 ; 두번째 증류단계에서는 약 25 내지 350℃, 바람직하게는 약 150 내지 300℃의 온도 및 약 100 내지 1×10^{-6} mmHg, 바람직하게는 약 20 내지 0.1mmHg의 압력하에서 수행하여 첫째 단계에서의 하부 또는 잔류 생성물을 더욱 농축시켜 유리금속으로 계산하여 로듐 약 1,000 내지 약 70,000ppm, 더욱 바람직하게는 약 1,500 내지 약 15,000ppm, 가장 바람직하게는 약 2,000 내지 12,000ppm을 함유할 수 있는 최종 목적하는 로듐 착물 농축액을 수득한다.

저비점 휘발성 성분은, 두번째 증류 단계에서 사용되며 상기 매질내에 존재하는 휘발성이 낮은(즉, 고비점인) 성분과 유리 트리오가노포스포러스 리간드를 가장 효과적으로 제거하는데 필요한 목적하는 저압을 얻는 데에 방해가 되기 때문에, 첫번째 증류 단계에서는 폐 하이드로포르밀화 매질내에 존재하는 가장 휘발성인 성분(예를들면 알데히드 생성물)을 증류 및 제거한다.

두번째 증류 단계에서는 부분적으로 불활성화된 로듐 착물 촉매와 저휘발성 성분(예를들면 상기 고비점 알데히드 촉합부산물 및 폐 하이드로포르밀화 반응매질내의 유리 트리오가노포스포러스 리간드)을 함유하는 상기 첫번째 증류단계에서의 액상 잔사 또는 하부물질을 취하여, 이를 소정의 감압하에서 더 증류시켜 유리 트리오가노포스포러스 리간드 및 상기 알데히드 생성물보다는 높으나 상기 잔사 중에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스 리간드보다는 낮은 비점을 갖는 고비점 알데히드 촉합 부산물을 증류 및 제거한다. 그러므로 본 발명에서 사용할 수 있는 목적하는 로듐 착물 농축액은 상기 두번째 증류단계에서의 증류 잔사로서 회수되며 부분적으로 불활성화된 촉매중의 로듐 대부분(즉, 상기 촉매중의 로듐 총량의 50중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상)을 함유하고 있다. 경제적인 관점에서 볼때 로듐 착물 농축액이 상기 부분적으로 불활성화된 촉매중의 로듐을 거의 전량(즉, 97중량% 이상) 함유하는 것이 가장 바람직하다.

각 분리단계에서 증류는 어떤 적절한 증류시스템을 사용하여 수행할 수 있으며, 연속식 및/또는 회분식(배치식)으로 할 수 있다. 그러나 로듐 착물을 과열하는 것은 피해야 한다. 또한 두번째 증류단계에서는 농축에 필요한 온도를 최저로 할 수 있도록 고 진공상태를 유지시켜야 한다. 따라서 증류는 목적하는 로듐 농도를 얻는데 필요한 최저온도에서 최단 체류시간내에 수행하는 것이 바람직하다. 따라서 박막형 증발기[예를들면 와이프드(wiped) 필름 증발기]를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 이러한 시스템에서는 승온에서의 체류시간이 10분 미만으로 대부분의 경우에 적합하며, 바람직하게는 체류시간이 약 3분 미만일 수도 있기 때문인데, 이와 반면에 케틀(kettle) 형태의 배치식 증류에 있어서는 두번째 증류단계의 체류시간이 수시간이 될 수 있다. 그러나 첫번째 증류단계에서는 배치 시스템이 적절한데, 이는 첫번째 증류단계가 폐매질중의 가장 휘발성인(저비점) 성분만을 분리하는 것이고, 따라서 오히려 온화한 온도에서 두번째 증류단계에서 사용된 압력보다 훨씬 더 높은 압력하에 증류를 수행할 수 있기 때문이다.

통상적으로 첫번째 및 두번째 증류단계는 박막형 증발기, 특히 와이프드-필름 증발기 내에서 수행하는 것이 바람직하다. 이 증발기는 본 분야에 공지되어 있으므로, 본 명세서에서 더 언급하지 않는다. 물론 각 증류단계에서의 공정은 1회 이상 진행할 수 있으며, 즉 휘발성 물질의 목적량이 제거되고/되거나 목적하는 로듐 농도가 수득될 때까지 반복 수행한다.

증류 농축공정을 수행하는 동안, 부분적으로 불활성화된 촉매내에 존재하는 로듐에서 주요한 변화가 일어나는 것을 주목해야 한다. 증류농축 공정에 의해 생성되는 로듐 착물 농축액 내에 존재하는 로듐은 부분적으로 불활성화된 로듐 착물 촉매내에 존재하는 것보다 일반적으로 크기가 크다는 점에서 상이하다. 이렇게 수득된 상기 로듐 착물 농축액은 암갈색을 띄었으며 고점성의 로듐 착물

매질이다.

또한 산소 및/또는 유기 과산화물과 같은 산화제를 본 발명에서 사용할 수 있는 로툼 착물 농축물에 가함으로써 본 발명에 따라 제조되는 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포러스) 로툼 화합물의 수율을 증가시킬 수 있다.

로툼 착물 농축액을 산화제와 접촉시킬 경우, 하이드리도카모닐트리스(트리오가노포스포러스) 로툼 화합물의 수율에 있어서 이러한 개선이 나타나는 정확한 이유를 확인하기는 어렵다. 그러나 어떤 이유에서든, 이 산화제는 진한 갈색 액체인 농축액의 제조시에 수득되는 큰 로툼 덩어리가 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로툼 착화합물의 제조에 사용되는 수소, 일산화탄소 및 트리오가 노포스포러스 리간드와 더 반응하기 쉽도록 하는데 어느 정도 영향을 미치는 것으로 믿어진다.

로툼 착물 농축액의 처리에 사용되는 산화제는 가스 또는 액상의 형태일 수 있고, 산소 및 유기 과산화물로 이루어진 그룹중에서 선택할 수 있으며, 즉 산화제는 산소 및/또는 유기 과산화물일 수 있다. 바람직한 산화제가 산소이긴 하지만 순수한 형태의 산소를 사용할 필요는 없으며, 폭발 위험성을 최소화하기 위하여 질소와 같은 불활성 기체와 혼합된 형태로 사용하는 것이 더욱 바람직하고 편리하다. 실제로, 공기형태의 산소가 가장 바람직하고 편리한 산화제이지만 안전예방수단과 같은 조건을 조작할 경우에는 산소함량을 줄이기 위하여 질소와 같은 불활성 기체로서 희석시킬 수도 있다. 또한 본 발명에서 산화제로서 사용할 수 있는 액상 유기 과산화물은 일반식 $R-O-O-R'$ (상기식에서 R은 탄소수 2 내지 20의 1가 탄화수소라디칼 탄소수 7내지 20의 아로일 라디칼, 탄소수 2 내지 20의 알콕시카보닐 라디칼 및 탄소수 4 내지 20의 시클로 알콕시카보닐 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된 라디칼이고, R'는 수소 및 상기 R에서 정의된 라디칼로 이루어진 그룹중에서 선택된 라디칼이다)의 유기 과산화물을 포함한다. 상기식에서 R 및 R'로 나타난 바람직한 1가 탄화수소 라디칼은 알킬 및 아르알킬 라디칼 특히 탄소수 4 내지 20의 3급-알킬 라디칼 및 탄소수 8내지 15의 아르알킬 라디칼이다. 가장 바람직하게는 R'는 수소(즉-H)를 나타낸다. 유기 과산화물의 예로는 3급-부틸하이드로과산화물, 3급-아밀하이드로과산화물, 쿠멘하이드로과산화물, 에틸벤젠하이드로과산화물 등이 있다. 이러한 유기 과산화물 및/또는 그의 제조방법은 본 분야에 공지되어 있고, 가장 바람직한 유기 과산화물은 3급-부틸하이드로과산화물이다.

또한 로툼 착물 농축액을 산화제로 처리함으로써 얻어지는 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로툼 화합물의 수율에 있어서의 개선은 가장 편리하고 적절한 어떤 방법으로도 농축액에 산화제를 가함으로써 달성될 수 있다. 그러므로 농축액을 산화제로 처리하는 방법은 정해져 있지 않으며, 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로툼 화합물을 목적하는 개선된 수율로 수득하기 위하여 농축액에 충분한 산화제를 가함으로써 간단하게 달성할 수 있다. 예를들면 기체상 또는 액상 산화제는 산화제 존재하에 폐 하이드로포르밀화 반응매질을 농축시킴으로써 첨가할 수 있거나 또는 농축액을 수집하는 동안이나 수집후에 첨가할 수 있다. 예를들면 액상 유기 과산화물은 농축공정을 수행하기 전에 폐 하이드로포르밀화 매질에 가하거나 또는 농축액을 수집하는 동안이나 후에 농축액에 가할 수 있다. 이와 마찬가지로 산소, 더욱 바람직하게는 공기는 농축액을 수집한 후 수집할 때 또는 농축액이 박막형 증발기내의 벽에 필름상태로 남아 있을 때 농축액내로 다공분산시킬 수 있다. 또한 농축액을 진탕하거나 교반하여, 상부의 공기가 농축액내로 끌어들여지도록 하는 소용돌이를 일으킬 수도 있다. 이와는 달리, 농축액을 공기중에 분무하거나 농축을 한 후 또는 농축하는 동안에 공기를 농축액 중에 분산시키는 방법을 또한 사용할 수도 있다. 그러나 산소가 더욱 바람직한 산화제이고 점성 농축액 속으로의 공기의 확산속도가 매우 느릴 수도 있기 때문에 최적효과를 얻기 위해서는 농축액을 수집한 후 또는 박막형 증발기내의 벽에 필름상태로 있을 때 공기를 직접 농축액에 공급하거나 또는 농축물을 교반하여 공기를 상부로부터 농축액내로 끌어들이는 방법들에 의해 공기를 농축액 전체에 완전히 분산시키는 방법이 일반적으로 바람직하다. 또한 산화제 처리를 바람직하게는 농축액에 직접 산화제를 첨가하여 수행하지만 경우에 따라 산화제로 처리하기 전에 취급을 용이하게 하기 위해 적절한 용매로 우선 희석하거나 산화제로 처리하기전에 저장안정성을 높이기 위해 적절한 트리오가노포스포러스 리간드(예를들면 트리페닐포스핀)로 먼저 희석할 수도 있다.

본 발명에서의 산화제 처리는, 처리하지 않은 경우에 비해, 하이드리도카보닐 트리스(트리오가노포스포러스) 로툼 화합물의 수율을 개선시키고자 고안된 것이고 농축액의 성분이 그의 특성과 농도에 따라 변할 수 있기 때문에 산화제의 양 및 분압(농도), 온도 및 산화제 처리시의 접촉시간과 같은 조건들에 대해 어떠한 특정한 값이 임의로 주어질 수는 없다. 이렇게 크게 변할 수 있는 조건들은 한정적으로 정해져 있지 않으며, 적어도 목적하는 개선을 얻는데 충분한 정도만 되면 된다. 예를들면 첨가하는 산화제의 양은, 적어도 산화제로 처리하지 않은 경우에 비해, 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스) 로툼 화합물의 수율을 개선시키는데 필요한 충분한 정도만 되면 된다. 또한 폭발 위험성(예를들면 고농도의 산소에 의한)이 있을 정도로 지나치게 다량인 경우를 제외하고는 사용할 수 있는 산화제의 최대량에는 상한이 없는 것으로 보인다. 따라서 몇몇의 경우에는 소량의 산화제를 사용하는 것이 더욱 유리할 수 있지만, 이와 다른 조건하에서는 다량이 더욱 바람직할 수도 있다. 예를들면 특정 조건하에서는 단지 소량의 산화제만이 필요할 수 있지만, 접촉시간을 줄이기 위해 고농도, 즉 다량의 산화제를 사용하는 것이 더 바람직할 수도 있다. 따라서 온도, 분압(농도) 및 접촉시간과 같은 처리조건은 다른 조건들 중에서 사용된 산화제와 처리방법에 따라 크게 변할 수 있으므로 본 발명에서는 이러한 조건들을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를들면 이러한 조건중의 어느 하나가 감소하면 다른 조건중의 하나 또는 둘을 증가시킴으로써 서로 보충할 수 있으며, 또한 그 역도 가능하다. 통상적으로 산화제는 0 내지 250°C의 액상 온도의 범위에서 농축액에 가할 수 있는데, 대부분의 경우에는 약 주위온도 내지 약 200°C 더욱 바람직하게는 약 60 내지 175°C의 온도범위가 적절하다. 또한 10^{-4} 내지 10기압 정도의 적은 산소분압이면 대부분의 목적에 충분하지만 유기과산화물을 편리하게는 대기압하에서 농축액에 가할 수도 있다. 물론 접촉시간은 온도 및 산화제 농도와 같은 조건에 직접적으로 관련되어 있으며 수초 또는 수분 내지 수시간으로 변할 수 있다. 예를들면 농축액이 농축과정 중에 이러한 공정에서 사용된 고온에 의하여 증발기의 뜨거운 벽에 박막 형태로

존재한다면, 이러한 농축액을 공기로 처리하는 경우에는 매우 낮은 산소분압 및 단지 수초의 접촉시간이 필요할 수 있다.

반면에 실온 또는 주위온도에서 다량의 수집된 농축액을 10^{-3} 내지 1기압의 완화된 산소 분압으로 처리할 때에는 수시간 이상의 접촉시간이 필요할 수도 있다. 통상적으로 바람직한 산화제 처리는 적어도, 농축액내에 존재하는 잔류 유리트리오가노포스포르스 리간드를 그의 상응하는 트리오가노포스포르스 옥사이드로 전환시키는데 충분하지만 하면 된다.

물론 증류에 의해 하이드로포르밀화 반응매질을 농축시키는 것이 바람직하지만 필요할 경우 어떠한 적절한 농축공정 또는 이러한 공정들을 조합하여 사용할 수도 있다. 예를들면 미합중국 특허 제 4,283,304호에 기술된 바와 같이, 농축액 중에 존재하는 유리 트리오가노포스포르스 리간드를 말레산과 같은 알파, 베타 불포화 화합물을 사용하여 또한 분리할 수 있다. 이외에도 반드시 할 필요는 없지만, 필요할 경우, 본 발명에서 사용할 수 있는 로듐 착물 농축액을 본 발명에서 사용하기 전, 산화전 또는 후에 물, 산 또는 염기 화합물로 세척할 수 있다.

또한 통상적으로, 상술한 바와 같이 본 발명의 출발물질로 사용할 수 있는 로듐 착물 농축액은 본질적으로 부분적으로 불활성화된 가용성 로듐 하이드로포르밀화 촉매 알데히드 생성물, 고비점 알데히드 촉합 부산물 및 유리 트리오가노포스포르스 리간드를 함유하는 페 하이드로포르밀화 반응매질을 매질내에 존재하는 촉매중의 로듐 대부분을 유지하면서 매질내에 존재하는 적어도 거의 모든(즉 적어도 약 98중량%), 더욱 바람직하게는 모든 상기 알데히드 생성물이 매질로부터 제거되도록 농축시키는 공정에 의해 생성된 페 하이드로포르밀화 반응매질 0.1 내지 30중량%; 상기 매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포르스 리간드보다 비점이 낮은 매질내에 존재하는 고비점 알데히드 촉합 부산물 적어도 약 50중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 90중량%; 및 매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포르스 리간드 적어도 약 50중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 90중량%로 구성된다. 물론 본 발명의 공정은 또한 본 명세서에 언급된 바와 같이, 본질적으로 둘 이상의 서로 다른 로듐 착물 농축액의 혼합물로 이루어진 출발물질의 사용도 포함한다. 또한 본 명세서에서 본 발명공정의 균일한 유기 반응용액과 관련하여 사용된 "본질적으로 비-수성"이라는 용어는 용액이 소량의 물을 함유할 수 있지만, 그 양은 균일한 용액을 수성-유기 2상 용액이 되도록 하여 그의 기본구성을 파괴하는 양보다는 작은 양이어야 함을 의미한다. 균일한 유기 반응용액내에 존재하는 물의 양은 본 발명에 사용할 수 있는 시판용 반응물질에 통상적으로 존재할 수 있고/있거나 동일반응계내에서, 예를들면 알칼리 금속 하이드록사이드 및 알코올의 전용액(presolution)이 사용되는 경우에 생성될 수 있는 정도의 양만이 바람직하다.

통상적으로 본 발명에서 사용할 수 있는 로듐 착물 농축액은 또한 주로 로듐 및 농축액의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0 내지 10중량%의 유리 트리오가노포스포르스 리간드로 구성될 수도 있고, 상기 농축액의 나머지는 주로 고비점 알데히드 촉합부산물 및 포스포르스옥사이드로 이루어져 있으며, 이러한 촉합부산물 및 옥사이드는 통상적으로 하이드로포르밀화 공정중 및/또는 상기 언급한 농축액의 산화처리에 의해 동일반응계내에서 생성된다. 가장 바람직한 본 발명의 로듐 착물 농축액 출발물질은 상술한 바와 같이 어떠한 알데히드 생성물 및 유리 트리오가노포스포르스 리간드도 함유하지 않는 산화된 로듐 착물 농축액이며, 비-산화된 농축액내에 존재하는 잔류 유리 트리오가노포스포르스 리간드는 상술한 바와 같이 농축액의 산화에 의해 상응하는 트리오가노포스포르스옥사이드로 전환된다.

본 발명의 본질적으로 비-수성인 균일한 유기 반응용액의 두번째 주성분은 수소가스 또는 수소의 공급원으로서 사용되는 경우에 본 발명 공정에서 사용된 알코올성 희석제와 반응하여 목적하는 하이드리도 카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로듐 생성물의 수소라디칼을 제공할 수 있는 알칼리금속 하이드록사이드 또는 알칼리-토금속 하이드록사이드[예를 들면 NaOH, KOH, LiOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(PH)₂ 등]이다. 따라서 필요할 경우, 이러한 하이드록사이드와 알코올성 희석제의 전 혼합물을 사용할 수도 있다. 물론, 필요한 수소가스 또는 수소공급원의 양은 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로듐 생성물을 생성하는데 필요한 적어도 화학양론적 양의 수소 즉 로듐 착물 농축액 출발물질중의 유리 금속으로서 계산된 로듐 1몰당 적어도 1몰당량의 수소를 제공하기에 충분한 양이면 된다. 통상적으로 물 과량의 수소를 사용하는 것이 바람직하다. 즉 사용되는 수소양의 상한은 결정되어 있지 않지만, 로듐착물 농축액 출발물질내에 존재하는 로듐 1몰당 수소가 약 1내지 약 500몰당량, 더욱 바람직하게는 약 20내지 100몰당량 범위의 양으로 제공되도록 하는 양의 수소가스 또는 수소공급원을 사용하는 것이 통상적으로 바람직하다. 물론, 사용되는 수소가스 또는 수소공급원의 양은 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로듐 생성물의 수율에 오히려 매우 유해할 정도로 다량이어서는 안된다.

수소가스 자체를 수소공급원으로서 사용하는 것이 바람직하지만, 필요할 경우 추가의 유리한 결과를 얻기 위해 수소가스와 알칼리금속 또는 알칼리토금속 하이드록사이드 둘 다를 동일한 각 공정에 사용할 수 있다. 예를 들면 단순히 수소가스를 사용하는 이외에, 이러한 하이드록사이드를 소량 사용하면 또한 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로듐 생성물의 수율을 개선시킬 수 있다는 것을 알게 되었다. 통상적으로 이러한 추가성분으로 사용할 경우, 알칼리금속 및 알칼리토금속 하이드록사이드의 양은 로듐 착물 농축액 출발물질중 유리금속으로서 계산된 로듐 1몰당 약 1 내지 50몰당량, 더욱 바람직하게는 약 3내지 20몰당량 범위이면 대부분의 경우에 충분하다.

본 발명의 본질적으로 비-수성인 균일한 유기 반응용액의 세번째 주성분은, 본 발명 공정의 필수성분들이 서로 혼합될 수 있도록 하고, 본 발명 공정의 신규한 유기 단일상 균일계의 구성을 유지시킬 목적으로 뿐만 아니라, 목적하는 하이드리도 카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로듐 침전 생성물을 용해시키지 않는 회수액으로도 사용되는 알코올성 희석제이다. 본 공정에 역효과를 미치지 않는 어떠한 적절한 알코올성 희석제를 사용할 수도 있지만, 목적하는 하이드리도-함유 로듐 착물을 가능한 한 최적의 수율로 회수하기 위하여 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로듐 침전 생성물이 매우 불용인 알코올성 희석제를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 통상적으로 바람

직한 알코올성 희석제는 탄소수 1내지 10의 지방족 알코올, 예를들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 헥산올, 데칸올 등이며, 더욱 바람직한 것을 탄소수 1내지 4의 저급 알칸올이다. 사용되는 알코올성 희석제의 양은 엄밀하게 한정되어 있지는 않지만, 로동 착물 농축액 출발물질 100용적부당 약 50내지 300용적부의 희석제를 사용하는 것이 대부분의 경우에 충분할 것이다. 더욱 바람직하게는 약 동량의 상기 유기희석제 및 상기 출발물질이 통상적으로 사용된다. 물론 주어진 공정에서 사용할 수 있는 유기 희석제의 가장 바람직한 양은 간단한 통상의 실험에 의해 쉽게 결정할 수 있다.

본 발명의 본질적으로 비-수성인 균일한 유기반응 용액의 네번째 주 성분은 일산화탄소가스 또는 일산화탄소 공급원이다. 일산화탄소 그 자체에 대한 대응으로, 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로동 생성물이 카보닐 라디칼을 제공하는 어떠한 적절한 일산화탄소 공급원도 본 발명에 사용될 수 있다. 일산화탄소공급원의 예로는 본 발명의 공정이 목적하는 생성물의 로동에 착화된 카보닐의 라디칼을 제공할 수 있도록, 산소결합에 부착된 지방족 탄소를 함유하는 유기화합물 예를들면 포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드 등과 같은 알데히드 ; N, N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 포름아닐리드 등과 같은 아마이드들 뿐 아니라 본 발명의 목적에 악영향을 미치지 않는 다른 유형의 화합물이 포함된다. 일반적으로는, 일산화탄소 가스 그 자체를 사용하는 것이 바람직하다. 물론 사용할 시, 필요한 일산화탄소의 공급원은 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스)로동 생성물을 생성하는데 필요한 일산화탄소의 화학양론적 양 이상의 양(즉, 로동착물 출발물질 중의 유리금속으로서 계산된 로동 1몰당 1몰당량 이상의 일산화탄소)을 제공하기에 충분한 양으로만 사용한다. 일산화탄소가스 그 자체를 사용할 경우, 물론 같은 화학양론적 비율이 필요하다. 일반적으로, 일산화탄소는 물 과량으로 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 사용되는 일산화탄소의 양의 상한선은 결정되어 있지 않지만, 일반적으로는 로동착물 농축액 출발물질 내에 존재하는 상기 로동 1몰당 일산화탄소가 약 1내지 500몰당량, 더욱 바람직하게는 약 20내지 100몰당량의 양으로 제공되도록 하는 양의 일산화탄소가스 또는 일산화탄소 공급원을 사용하는 것이 바람직하다. 물론, 사용되는 일산화탄소가스 또는 일산화탄소 공급원의 양은 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로동 생성물 수율에 오히려 매우 유해할 정도로 크지는 않아야 한다.

통상적으로, 수소 및 일산화탄소가스는 H_2/CO 가스 혼합물 형태로 보통 편이하게 사용된다. 이러한 혼합물내의 가스의 몰비는 수소 약 20:1몰 내지 일산화탄소 약 1:20몰 정도가 대부분의 목적에 충분하지만, 상기 H_2/CO 혼합물내 가스의 바람직한 몰비는 약 1:1이다. 물론 필요할 경우, 이러한 기체 혼합물은 본 발명의 목적에 역효과를 미치지 않는 질소등과 같은 불활성 기체를 미량 함유할 수도 있다.

본 발명의 본질적으로 비-수성인 균일한 유기 반응용액의 다섯번째 주성분은 유리 트리오가노포스포르스 리간드(즉, 부분적 불활성화된 로동 착물 촉매의 로동과 착화합되거나 결합되지 않은 리간드)이다. 본 발명에서는 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로동 착물의 트리오가노포스포르스라디칼을 제공하는 어떠한 적절한 유리 트리오가노포스포르스 리간드라도 사용할 수 있다. 명백하게, 이러한 포스포르스 리간드의 선택은 단지 목적하는 로동착물 생성물의 특성에 따라 달라진다. 이러한 포스포르스 리간드는 잘 알려져 있으며 이미 상술된 화합물을 포함한다. 예를 들면 통상적으로 바람직한 포스포르스 리간드는 예를 들면 미합중국 특허 제3,527,809호에 기술된 바와 같이 지금까지 하이드로포르밀화반응에서 로동 리간드로서 사용되어 온 화합물이다. 본 발명에서 사용할 수 있는 유리 트리오가노포스포르스리간드의 예에는 트리오가노포스핀, 트리오가노포스파이트, 트리오가노포스피나이트, 트리오가노포스피나이트 등이 포함되며, 여기에서 유기 라디칼들은 같거나 다르다. 유리 라디칼의 예에는 탄소수 1내지 20의 알킬, 아릴, 아르알킬, 알카릴 및 시클로알킬 라디칼이 포함되며, 이들 라디칼은 또한 경우에 따라, 본 발명이 신규 공정의 경로를 실질적으로 방해하지 않는 그룹 또는 치환체(예를들면 할로겐, 알콕시, 아릴콕시 및 기타)를 함유할 수도 있다. 본 발명에 사용된 트리오가노포스포르스리간드는 바람직하게는 트리오가노포스핀이고, 더욱 바람직하게는 트리알킬포스핀이고, 특히 트리페닐포스핀이다. 사용되는 유리 트리오가노포스포르스리간드의 양은 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로동 생성물을 생성하는데 필요한 적어도 화학양론적인 양(즉 로동착물농축액 출발물질중 유리금속으로서 계산된 로동 1몰당 적어도 3당량의 유리 트리오가노 포스포르스리간드)만이 필요하다. 통상적으로, 몰과량의 유리 트리오가노포스포르스리간드를 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 유리 트리오가노포스포르스리간드의 양의 상한선은 결정되어 있지 않지만 로동 착물 농축액 출발물질중의 로동 1몰당 유리 트리오가노포스포르스리간드 약 3내지 약 50몰당량, 더욱 바람직하게는 약 4내지 약 20몰당량 정도의 양이면 대부분의 경우에 충분하다. 또한 상기 유리 트리오가노포스포르스리간드를 고의로 부가하여 본 발명에 사용되는 균일한 유기 반응용액을 형성시키는 것이 통상적으로 바람직하지만, 사용된 로동착물 농축액이 이미 유리 트리오가노포스포르스리간드를 함유할 경우, 이러한 유리 트리오가노포스포르스리간드의 부가량은, 경우에 따라 상기 농축액내에 이미 함유된 양만큼 감소시킬 수 있다. 실제로 몇몇 경우에 있어서, 이러한 농축액이 충분한 유리 트리오가노포스포르스리간드를 함유할 경우, 이렇게 고의적으로 부가되는 트리오가노포스포르스리간드는 사용하지 않을 수도 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 공정은 약 20내지 약 120°C, 더욱 바람직하게는 약 40내지 약 95°C의 온도에서 (a)로동착물 농축액, (b)수소가스 또는 수소공급원, (c) 알코올성 희석제, (d) 일산화탄소가스 또는 일산화탄소공급원 및 (e) 유리 트리오가노포스포르스리간드로 이루어진 본질적으로 비-수성인 균일한 유기반응 용액을 적어도 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로동 화합물, 즉, $HRh(CO)(PX_3)_3$ (여기에서 PX_3 는 트리오가노포스포르스라디칼이다)을 생성시키기에 충분한 시간 동안 반응시키는 방법으로 이루어진다. 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포르스)로동 생성물의 생성 및 반응의 완결은 어떠한 적절하고 편리한 방법에 의해, 예를들면 공정중 반응용액의 분취샘플을 원자흡광 분석하여 유리 금속으로 계산된 잔류 로동 양을 측정하고/하거나 적외선 분광분석 또는 핵자기공명 분석에 의해 목적하는 생성물의 존재를 측정함으로써 쉽게 측정하고 추적할 수 있다. 반응의 완결은 공정을 추적하기 위해 채취한 반응용액의 연속적인 분취 샘플에서

상기 로돔이 일정량 존재하는 것으로 입증된다. 물론 소정 공정과 관련하여 특히 바람직한 반응온도 및 반응시간은 사용된 반응성분의 특성 및 양, 목적하는 생성물의 양 등과 같은 명백한 요인에 따라 달라진다. 통상적으로, 본 발명의 반응공정은 반응용액 중에 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔 화합물의 침전물이 나타나는 것으로 입증되듯이, 적어도 목적하는 생성물의 현탁액이 반응용액(즉, 모액)내에서 생성될 때까지 수행하는 것이 바람직하고, 물론 통상적으로 수 시간이 소요되는, 반응이 완결될 때까지 수행하는 것이 가장 바람직하다. 또한 본 발명의 반응공정은 어떠한 적절한 반응용기내에서도 수행할 수 있고, 반응성 유기용액은 단지 바람직한 어떠한 순서로 본 공정의 필수 반응성분들을 결합시킴에 의해 생성된다. 통상적으로 본 공정은 수소 및 일산화탄소의 기체혼합물하에서 수행하는 것이 바람직하다. 정확한 압력은 결정되어 있지 않으며, 어떠한 적절한 압력조건도 사용할 수 있다.

고체상태이며 매우 약간 용해되는, 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔 침전물의 착물은 여과방법 등과 같은 어떠한 적절한 방법에 의해 그의 생성혼합물로부터 분리, 회수할 수 있다.

Sharples P-600 Super-D-Canter와 같은 솔리드 보울 원심분리기(solid bowl centrifuge)를 사용하여 침전물의 회수율을 증가시킬 수 있다. 회수된 습윤고체는 그후, 필요할 경우 세척하여 건조시킨다. 물론 필요할 경우, 출발물질로서 초기 공정의 여과액 또는 모액을 사용하여, 본 발명의 공정을 반복 수행함으로써 또한 목적하는 생성물의 총 수율을 증가시킬 수도 있다.

본 발명의 공정은 실제로 독특하고, 지금까지의 선행기술 방법보다 많은 이점을 제공한다. 예를들면 본 공정은 유기단일상 반응, 즉, 반응하는 동안 로돔을 한 액상에서 다른 액상으로 옮기는 단계가 필요하거나 이러한 단계를 포함하지 않으므로, 선행 기술인 액상 전이형 공정에 따르는 처리문제 및 값비싼 로돔손실과 같은 단점이 없는 반응이다. 또한 선행기술의 수성상 전이형 공정에서는 일정량의 로돔으로부터 동량의 목적하는 생성물을 제조하는데 매우 다량의 유기액체 및 물이 필요한데 반해, 본 발명의 공정에서는 일정량의 로돔을 상기 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔 화합물로 전환시키는데 매우 소량의 유기액체가 필요하다는 점 이외에도, 본 공정이 선행공정보다 훨씬 더 소형이며 덜 비싼 반응용기내에서 상기량의 로돔을 제조할 수 있고, 일정기간의 장비 및 주어진 시간내에 목적하는 생성물을 더 많이 제조할 수 있다는 기술적인 이점을 가지고 있다. 또한 본 공정에는 선행기술의 수성상 전이형 공정에 따르는 환경오염 및 부산물 폐기문제가 없다. 예를들면 폐수는 재사용하거나 버리기 전에 수 정화처리를 해야만 하지만, 본 공정에서의 원치 않는 부산물은 연소에 의해 쉽게 폐기시킬 수 있다.

더욱 특히, 본 발명의 공정은 매우 다량의 로돔을 함유하는 출발물질을 사용할 수 있고, 이러한 로돔을 간단한 방법으로 단일반응용기 내에서 고수율로 상기 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔 화합물로 전환시킬 수 있는 뚜렷한 장점을 가지고 있기 때문에, 본 공정은 상술된 바와 같이 대규모 시판용 하이드로포르밀화 공정의 본래 불활성화된 로돔을 회수하는 우수한 방법을 제공한다. 이러한 불활성화된 로돔이 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔(예를 들면 단순 로돔형 모노머)으로 쉽게 전환되지 않는 이유가 명백히 밝혀지지 않았지만, 불활성화된 이러한 로돔이 많을수록 전환시키기가 더 어렵다고 간주된다. 그러나 로돔이 60% 이상 불활성화되기에 충분한 시간 동안 하이드로포르밀화공정에 사용된 로돔착물 하이드로포르밀화 촉매로부터 유도될 경우에도 목적하는 생성물은 본 발명의 공정에 의해 고수율로 수득될 수 있다.

본 공정은 또한 중간체 할로카보닐비스(트리오가노포스포러스)로돔 화합물의 제조 및 목적하는 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔 화합물의 전환이 필요하지 않은 점에서 독특한 것으로 간주된다. 대신, 본 공정은 할로-함유로돔착물 중간체를 제조할 필요없이 페로돔 하이드로포르밀화 촉매의 회수된 로돔으로부터 직접 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로돔 화합물은 본 분야에 공지된 광범한 효용을 가지고 있는데, 예를들면 이 화합물들은 올레핀을 하이드로포르밀화시키고, 그의 노르말 이성체중 풍부한 알데히드생성물을 제조하기 위한 저압 하이드로포르밀화 반응에 사용하기에 특히 적절하다.

하기실시예는 본 발명을 예시하지만 그것만으로 제한하는 것은 아니다. 본 명세서 및 특허청구 범위에서 사용된 모든 부, % 및 비율은 달리 언급되지 않는 한 중량비이고, 주어진 양의 로돔은 유리금속으로서 계산된다. 식중에서 기호 \emptyset 은 페닐라디칼을 나타낸다.

[실시예 1]

주로 로돔 착물과 일산화탄소 및 트리페닐로 이루어진 로돔착물 촉매(그의 촉매활성은 새 촉매보다 약30%정도 적다) 및 유리 트리페닐포스핀 존재하에 부티르 알데히드를 제조하기 위해 프로필렌을 일산화탄소 및 수소로 연속식 하이드로포르밀화 반응시켜 수득한 페 하이드로포르밀화 반응매질(여기에서 이 매질은 400ppm 이하의 로돔을 함유한다)을 박막형 증발기 내에서 농축시켜, 상기 촉매중의 거의 모든 로돔을 유지하면서, 상기 매질내에 존재하는 모든 부티르 알데히드 생성물, 상기 매질내에 존재하는 상기 유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 낮은 상기 매질내에 존재하는 90중량% 이상의 알데히드 축합부산물 및 상기 매질내에 존재하는 90중량% 이상의 유리 트리오가노포스핀리간드를 증류에 의해 분리시킨다. 그리고 주로 약 5중량% 미만의 상기 매질로 이루어지고, 약 11,600ppm의 로돔 및 소량(상기 농축액 총량을 기준으로 하여 약 2.2중량%)의 유리 트리페닐포스핀리간드를 함유하고, 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(상기 유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 높은 35중량% 이상의 상기 축합부산물)과 포스핀옥사이드로 이루어진 고정성 로돔착물 농축액 증류잔사를 제조한다.

상기 로돔착물 농축액 약 12.5g 트리페닐포스핀 약 5.5g 및 에탄올 100ml의 용액을 약 60psig의 수소와 일산화탄소의 기체상 혼합물($H_2 : CO$ 물비는 약 1 : 1)로 채워진 가압 유리병에 넣은 후, 뚜껑을 열어 1기압으로 한다. 이 병을 마찬가지로 상기 약 60psig의 $H_2 : CO$ 혼합물로

플러시(flush)한다. 상기 60psig의 $H_2 : CO$ 혼합물로 마지막으로 채운 후, 16.5시간동안 70°C 유조에

넣으면 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹황색현탁액이 생성된다. 현탁액을 여과하여, 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 인 로튬을 약 28%의 수율로 회수하였다. 회수된 고체생성물을 적외선 분광계로 측정한 결과, 약 $2,020$ 및 $1,920\text{cm}^{-1}$ (nujol mull)에서 띠가 나타나는 상기 일반식의 하이드리도카보닐트리스(트리페닐포스핀)로튬임이 확인되었다.

[실시예 2]

트리페닐포스핀 약 1.33g, 수산화칼륨 약 2.84g, 에탄올 약 30ml 및 실시예 1에서 제조한 로튬착물 농축액 약 8.49g의 용액을 1.5시간동안 95°C 에서 가열하는데, 여기에서 이 농축액은 약 14,200ppm의 로튬 및 소량(상기 농축액 총량을 기준으로 하여 약 5중량% 미만)의 유리 트리페닐포스핀리간드를 함유하고, 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(상기 유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 높은 35중량% 이상의 상기 축합부산물) 및 포스핀옥사이드로 이루어져 있다. 그 후 상기 전 용액을 작은 가압 유리병에 넣고, 수소와 일산화탄소의 기체상 혼합물($\text{H}_2 : \text{CO}$ 의 몰비는 약 1 : 1)로 약 60psig까지 가압한 후 뚜껑을 열어 1기압으로 한다. 이 병을 마찬가지로 상기 $\text{H}_2 : \text{CO}$ 혼합물로 2회 이상 플러시한다. 병에 약 60psig의 $\text{H}_2 : \text{CO}$ 혼합물을 넣어 4회 가압한 후, 3.5시간동안 95°C 에서 가열하면 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹황색 현탁액이 생성된다. 현탁액을 여과하여 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 인 로튬을 약 48%의 수율로 얻었다. 회수된 고체 생성물을 적외선 분광기로 분석한 결과, 약 $2,020$ 및 $1,920\text{cm}^{-1}$ (nujol mull)에서 띠가 나타나는 하이드리도 카보닐트리스(트리페닐포스핀)로튬임이 확인되었다.

[실시예 3]

트리페닐포스핀 약 1.42g 수산화칼륨 약 1.52g과 이소프로판올 약 30ml와의 혼합물, 포름알데히드 약 0.4ml 및 실시예 1에서 제조한 로튬 착물 농축액 약 8.25g의 용액을 100ml 플라스크에 가하는데 여기에서 이 농축액은 약 9,500ppm의 로튬 및 소량(상기 농축액의 총량을 기준으로 하여 1중량% 이하)의 트리페닐포스핀리간드를 함유하고, 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(상기 유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 높은 35중량% 이상의 축합부산물) 및 포스핀옥사이드로 이루어져 있다. 그 후 이 용액을 17시간동안 95°C 로 가열하면 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹황색 현탁액이 생성된다. 현탁액을 여과하여 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 인 로튬을 약 17%의 수율로 얻었다. 회수된 고체생성물을 적외선 분광기로 분석한 결과 약 $2,020$ 및 $1,920\text{cm}^{-1}$ (nujol mull)에서 띠가 나타나는 하이드리도카보닐트리스(트리페닐포스핀)로튬임이 확인되었다.

[실시예 4]

약 33,300ppm의 로튬 및 소량(상기 농축액의 총량을 기준으로 하여 약 1.8중량%)의 유리 트리페닐포스핀리간드를 함유하고, 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(상기 유리 트리페닐포스핀리간드 보다 비점이 높은 35중량% 이상의 상기 축합 부산물)과 포스핀 옥사이드로 이루어진, 실시예 1에서 제조한 로튬 착물 농축액 약 3.56g 3급-부틸하이드로퍼옥사이드 약 0.58ml 및 에탄올 약 10ml의 용액을 만들어 17시간동안 60°C 에서 가열하여 산화시킨다. 그 후, 트리페닐포스핀 약 4.52g 및 에탄올 약 16ml를 가하고, 수소와 일산화탄소의 기체상 혼합물($\text{H}_2 : \text{CO}$ 의 몰비는 약 1 : 1)로 충전하여 1기압으로 하고 60°C 에서 19.5시간동안 가열하면 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹황색 현탁액이 생성된다. 현탁액을 여과하여 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 인 로튬을 약 60%의 수율로 얻었다. 회수된 고체생성물을 적외선 분광기로 분석한 결과 약 $2,020$ 및 $1,920\text{cm}^{-1}$ (nujol mull)에서 띠가 나타나는 하이드로카보닐트리스(트리페닐포스핀)로튬임이 확인되었다.

[실시예 5]

약 27,700ppm의 로튬 및 소량(상기 농축액의 총량을 기준으로 하여 약 5.3중량%)의 유리 트리페닐포스핀리간드를 함유하고 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(상기 유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 높은 35중량% 이상의 축합부산물)과 포스핀옥사이드로 이루어진, 실시예 1에서 제조한 로튬착물 농축액 약 4.56g, 빙초산 약 1.25ml 및 3급-부틸하이드로퍼옥사이드 약 2.2ml의 용액을 만들어 19시간 동안 90°C 에서 가열하여 산화시킨다. 과량의 산은 용액을 10% NaHCO_3 수용액으로 세척시켜 제거시키는데, 상 분리를 증진시키기 위해 톨루엔 약 10ml를 그 후 가한다. 분리된 톨루엔을 물로 세척한 후, 진공중에서 제거한다. 생성된 점성 산화 로튬 농축액에 트리페닐포스핀 약 2.87g과 이소프로판올 약 15ml를 가한다. 이 용액에 수소와 일산화탄소의 기체상 혼합물($\text{H}_2 : \text{CO}$ 의 몰비는 약 1 : 1)을 넣고 80°C 에서 6시간 가열하면 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹황색 현탁액이 생성된다. 현탁액을 여과하여 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 인 로튬을 약 70%의 수율로 얻었다. 회수된 고체생성물을 적외선 분광기로 분석한 결과, 약 $2,020$ 및 $1,920\text{cm}^{-1}$ (nujol mull)에서 띠가 나타나는 하이드리도카보닐트리스(트리페닐포스핀)로튬임이 확인되었다.

[실시예 6]

트리페닐포스핀 약 1.01g, 에탄올 약 25ml 및 실시예 1에서 제조한 로튬 착물 농축액 약 5.31g의 용액을 수소와 일산화탄소의 기체상 혼합물($\text{H}_2 : \text{CO}$ 의 몰비는 약 1 : 1)로 60psig까지 가압하여 75°C 에서 16시간동안 가열하면, 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹황색 현탁액이 생성되는데, 여기에서 농축액은 약 14,200ppm의 로튬 및 소량(상기 농축액 총량을 기준으로 하여 약 5중량% 미만)의 유리 트리페닐포스핀리간드를 함유하고, 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(상기 유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 높은 35중량% 이상의 축합부산물) 및 포스핀옥사이드로 이루어져 있다. 현탁액을 여과하여 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 인 로튬을 약 13%의 수율로 얻었다. 회수된 고체 생성물을 적외선

분광기로 분석한 결과, 약 2,020 및 1,920 cm^{-1} (nujol mul)에서 띠가 나타나는 하이드리도카보닐트리스(트리페닐포스핀)로됨임이 확인되었다.

[실시예 7]

약 9,500ppm의 로듐 및 소량(상기 농축액의 총량을 기준으로 하여 1중량% 미만)의 유리 트리페닐포스핀리간드를 함유하고, 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 높은 35중량% 이상의 축합부산물)과 포스핀옥사이드로 이루어지고 실시예 1에서 제조한 로듐 착물 농축액 약 24g을 약 75℃에서 16시간 동안 공기 산화시킨다(상기 산화처리는 상기 농축액 내에 존재하는 모든 유리 포스핀리간드를 그의 상응하는 포스핀옥사이드로 전환시키는데 충분하다).

상기 공기 처리한 농축액 약 8.23g, 트리페닐포스핀 약 1.42g, 수산화칼륨 약 1.52g과 에탄올 약 10 ml의 혼합물 및 0.4몰의 37% 포름알데히드의 용액을 80℃에서 16.5시간 가열하면 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹색 현탁액이 생성된다. 현탁액을 여과하여 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 인 로듐을 약 55%의 수율로 얻었다. 회수된 고체 생성물을 적외선 분광기로 분석한 결과, 약 2,020 및 1,920 cm^{-1} (nujol mul)에서 띠가 나타나는 하이드리도카보닐트리스(트리페닐포스핀)로됨임이 확인되었다.

[실시예 8]

약 33,300ppm의 로듐 및 소량(상기 농축액 총량을 기준으로 하여 약 1.8중량%)의 유리 트리페닐포스핀리간드를 함유하고, 그 나머지는 주로 고비점 알데히드 축합부산물(상기 유리 트리페닐포스핀리간드보다 비점이 높은 35중량% 이상의 축합부산물)과 포스핀옥사이드로 이루어진, 실시예 1에서 제조한 로듐 착물 농축액 약 4.93g, 3급-부틸하이드로퍼옥사이드 약 2.2ml 및 빙초산 약 1.5ml의 용액을 만들어 17시간동안 60℃에서 가열하여 산화시킨다. 톨루엔 약 20ml를 가한 후, 용액을 10% NaHCO_3 수용액으로 2회 세척한 후 물로 세척한다. 톨루엔을 진공중에서 제거시킨다. 생성된 점성 산화 로듐 농축액에 트리페닐포스핀 약 4.21g 및 이소프로판올 약 30ml를 가한다. 수소와 일산화탄소의 기체상 혼합물(H_2 : CO의 몰비는 약 1 : 1)로 충전하여 1기압으로 하고 60℃에서 8시간 가열하면 침전된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 녹색 현탁액이 생성된다. 현탁액을 여과하여 고체 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 의 로듐을 약 75%의 수율로 얻었다. 회수된 고체 생성물을 적외선 분광기로 분석한 결과 약 2,020 및 1,920 cm^{-1} (nujol mul)에서 띠가 나타나는 하이드리도카보닐트리스(트리페닐포스핀)로됨임이 확인되었다.

[실시예 9]

실시예 1의 분리된 고체상 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 생성물 0.13g을 트리페닐포스핀 약 2.52g과 Texanol[®](부틸알데히드 3량체의 혼합물) 약 47.38g으로 용해시키고, 생성된 용액을 밤새도록 교반시킨다. 고체가 모두 용해되진 않는다. 그후 용액을 80℃의 유조에 10분간 방치하면 고체가 거의 용해된다. 잔류 물질을 여과에 의해 제거하여 밝은 노란색 용액을 얻는다. 그후 이 용액을 약 100℃에서 약 80psi의 일산화탄소, 수소 및 프로필렌(1:1:1의 몰비)으로 충전된 교반시키는 오토클레이브내에서 프로필렌의 하이드로포르밀화반응에 대한 촉매로 사용한다. 상기 생성된 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ 고체를 사용한 상기 공정의 로듐 착물촉매의 활성도는 약 1.33g-mole/l/h의 프로필렌 하이드로포르밀화 반응율을 나타낸다. 동일한 조건하에 상기 촉매에 대한 로듐공급원으로서 로듐 디카보닐 아세틸아세토네이트를 사용한 새 로듐착물 촉매의 활성도는 약 1.34g-mole/l/h이다. 본 분야의 전문가들은 본 발명을 여러 가지로 수정, 변형시킬 수 있을것이며, 이러한 수정, 변형은 본 출원 및 특허청구범위에 속한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

실질적으로 (a) 약 0.1 내지 30중량%의 페 하이드로포르밀화 반응매질로 주로 이루어져 있으며, 부분적으로 불활성화된 용성 로듐착물 하이드로 포르밀화촉매, 알데히드 생성물, 고비점 알데히드 축합부산물 및 유리 트리오가노포스포러스 리간드를 함유하는 페 하이드로포르밀화 반응매질을, 상기 매질내에 존재하는 촉매의 거의 모든 로듐은 유지시키면서, 적어도 거의 모든 상기 알데히드 생성물, 상기 매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스 리간드보다 비점이 낮은 고비점의 알데히드 축합부산물 적어도 50중량% 및 상기 매질내에 존재하는 유리 트리오가노포스포러스리간드 적어도 50중량%가 상기 매질로부터 분리되도록 농축시킴으로써 제조된 로듐착물 농축액 ; (b) 수소가스 또는 수소공급원으로써 알칼리 금속 또는 알칼리토금속의 하이드록사이드 ; (c) 탄소수 1내지 10의 알코올성 희석제 ; (d)일산화탄소 가스 또는 일산화탄소공급원 및 (e) 유리 트리오가노포스포러스리간드로 이루어진 본질적으로 비-수성인 균일한 유기반응 용액을 약 20℃ 내지 약 120℃의 온도에서 적어도 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스포러스)로듐 화합물이 생성되기에 충분한 시간 동안 반응시킴을 특징으로 하여, 하이드리도카보닐(트리오가노포스포러스)로듐 화합물을 제조하는 단일 유기상 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 로듐 착물 농축액이 본질적으로 약 1내지 10중량%의 페 하이드로포르밀화 반응매질로 이루어진 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 농축액을 농축액내에 존재하는 잔류 유리 트리오가노포스포러스리간드가 그의 상응하는 트리오가노포스포러스 옥사이드로 전환되기에 충분하도록 산화시키는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서 산화제가 공기인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서 성분 (b)가 수소가스인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서 성분 (d)가 일산화탄소가스인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서 알칼리 또는 알칼리토금속의 하이드록사이드가 또한 사용되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서 성분 (c)가 탄소수 1내지 4의 지방족 알코올인 방법.

청구항 9

제4항에 있어서 성분 (d)가 일산화탄소공급원인 방법.

청구항 10

제4항에 있어서 성분 (e)가 트리페닐포스핀인 방법.

청구항 11

제4항에 있어서 성분 (b)가 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 하이드록사이드인 방법.

청구항 12

제4항에 있어서 침전된 하이드리도카보닐트리스(트리오가노포스핀)로듐의 현탁액을 실질적으로 산화된 로듐착물 농축액, 수소가스, 탄소수 1내지 4의 지방족 알코올, 일산화탄소가스 및 유리 트리페닐포스핀리간드로 이루어진 본질적으로 비-수성인 균일한 반응용액을 약 40℃ 내지 약 95℃의 온도에서 가열하여 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 산화제가 공기인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 하이드록사이드를 사용하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 하이드리도카보닐트리스(트리페닐포스핀) 로듐 화합물을 현탁액으로부터 분리, 회수하는 방법.