

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 45/50

(11) 공개번호 특2001-0052010

(43) 공개일자 2001년06월25일

(21) 출원번호	10-2000-0071510
(22) 출원일자	2000년11월29일
(30) 우선권주장	19957528.2 1999년11월30일 독일(DE)
(71) 출원인	옥세노 올레핀케미 게엠베하 윌러 리하르트, 슈베르트페거 독일 45764 마를
(72) 발명자	뷔쉬켄빌프리트 독일데-45721할테른로젠캄프10 비제클라우스-디에테르 독일데-45721할테른투흐마케르베크8 뤼트거디르크 독일데-45657레크링크하우젠베스테르홀터베크67 프로츠만구이도 독일데-45772마를리퍼베크195
(74) 대리인	이병호

심사청구 : 없음

(54) 올레핀의 하이드로포밀화 방법

요약

본 발명은 튜브 반응기에서의 다상(multiphase) 반응에 의해 하나 이상의 올레핀을 하이드로포밀화시켜 알데히드를 제조하는 방법에 있어서,

- a) 촉매는 연속상으로 존재하고,
- b) 연속상은 용매 혼합물을 함유하며,
- c) 하나 이상의 올레핀은 분산상으로 존재하고,
- d) 튜브 반응기의 로딩 계수(load factor)는 0.8이상인 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 알코올 제조 또는 알돌 축합에서 알데히드의 용도에 관한 것이다.

대표도

도1

색인어

알데히드 제조방법, 올레핀의 하이드로포밀화.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 연속적 하이드로포밀화가 수행되는 장치를 개략적으로 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 튜브 반응기에서 촉매 존재하에 탄소수가 2 내지 25인 올레핀을 수소 및 일산화탄소와 반응시켜 탄소수 3 내지 26의 알데히드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

알데히드는 많은 유기 화합물의 합성에서 사용된다. 이의 직접적인 하류 생성물은 산업상으로 같이 이용되는 알코올과 카복실산이다. 이들 알데히드를 알돌 축합하고, 계속하여 축합 생성물을 수소첨가하여 출발 알데히드

보다 탄소수가 2배인 알코올을 수득한다. 수소첨가로 알데히드로부터 제조된 알코올은, 특히, 가소제와 세제 제조에서 용매와 중간체로서 사용된다.

알데히드와 알코올을 올레핀을 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 제조할 수 있음이 공지되었다(하이드로포밀화, 옥소법). 반응은 하이드리도메탈 카보닐, 바람직하게는 주기율표의 제VIII족 금속의 카보닐에 의해 촉매된다. 촉매 금속으로 산업에서 광범위하게 사용되는 코발트를 제외하고, 최근 로듐의 중요성이 증가하고 있다. 코발트와는 대조적으로, 로듐은 반응이 저압에서 수행될 수 있게 한다. 포화 탄화수소를 생성하기 위한 올레핀의 수소첨가는 코발트 촉매를 사용할 때보다 로듐 촉매를 사용할 때 훨씬 적은 정도로 일어난다.

산업계에서 수행되는 하이드로포밀화 공정에서, 로듐 촉매는 촉매 전구체, 합성가스 및 가능한 다른 리간드로부터 공정 동안 형성된다. 변형 촉매를 사용할 때, 변형화 리간드가 반응 혼합물에 과량 존재할 수 있다. 특히 유용한 것으로 밝혀진 리간드는 3차 포스핀 또는 포스파이트이다. 이들의 사용은 반응압을 300bar 훨씬 미만의 값으로 감소시킬 수 있다.

그러나, 반응 생성물의 분리와 반응 생성물에 균일하게 용해된 촉매의 회수는 이 방법에서 문제가 있다. 일반적으로, 반응 생성물은 반응 혼합물로부터 증류된다. 실용적으로, 이 경로는 형성된 생성물 또는 촉매의 열적 민감성 때문에 탄소수 5 이하의 저급 올레핀의 하이드로포밀화에서만 가능하다.

산업적 규모에서, C₄-와 C₅-알데히드는, 예를 들면, 독일 특허 제3234701호 또는 독일 특허 제2715685호에 기술된 것과 같은 하이드로포밀화에 의해 제조된다.

독일 특허 제2715685호에 기술된 방법에서, 촉매는 생성물과 고비등물(high boiler)(생성물로부터 형성됨)을 포함하는 유기상 용액으로 존재한다. 올레핀과 합성가스는 이 혼합물 속으로 지나간다. 생성물은 합성가스와 함께 반응기로부터 운반되거나 액체로 분리된다. 촉매 활성이 천천히 감소하므로, 촉매의 일부는 고비등물과 함께 연속적으로 분리되고 동일한 양의 신선한 촉매로 대체된다. 로듐의 비싼 가격 때문에, 이 분리된 스트림으로부터 로듐의 회수가 절대적으로 필요하다. 처리 공정은 복잡하므로 공정에 방해가 된다.

독일 특허 제3234701호에 따르면, 이 단점은 예를 들면, 물에 용해되어 있는 촉매에 의해 극복된다. 사용된 로듐 촉매의 물 용해도는 리간드로서 트리설폰화 트리알릴포스핀에 의해 달성된다. 올레핀과 합성가스는 수성 촉매상으로 보내진다. 반응에 의해 제조된 생성물이 두번째 액체상을 이룬다. 액체상은 반응기 밖에서 서로 분리되고, 분리된 촉매상은 반응기로 되돌아간다.

촉매의 유리한 분리를 포함하는 후자의 방법은 촉매가 용해된 액체 유기상이 존재하는 방법보다 낮은 공간-시간 수율을 보인다. 이는 올레핀의 다른 용해도 때문이다. 올레핀은 유기용매에 쉽게 용해되거나 심지어 자신이 촉매가 용해된 액체 유기상을 형성하는 반면에, 올레핀은 실제로 수용액에는 불용성이다. 수용액에서의 올레핀의 낮은 용해도는 올레핀의 몰 질량 증가에 따라 더욱 감소된다. 그 결과, 고급 알데히드는 이 방법에 의해 경제적으로 제조할 수 없다.

수성 촉매상에 가용성인 유기용매의 첨가는 하이드로포밀화의 반응율이 증가되도록 한다. 공용매로서 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올 등의 알코올을 사용하는 것은 반응율을 증가시키나, 로듐이 생성물상으로 가고(B. Cornils, W. A. Herrmann, Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Wiley-VCH, p. 316-317), 따라서 촉매 회로로부터 제거되는 단점이 있다. 반응율의 증가는 예를 들면, 에틸렌 글리콜을 부가함으로써 달성될 수 있다. 그러나, 이 방법은 알데히드와 에틸렌 글리콜로부터 아세탈 유도체가 형성되므로 알데히드 형성의 선택성을 감소시킨다(V. S. R. Nair, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 113, 529-539, 1998 Elsevier Science B.V.).

유럽 특허 제0157316호에는 1-헥센의 하이드로포밀화에서 카복실산염, 알킬 폴리메틸렌 글리콜 또는 4차 오늄 화합물 등의 용해제의 첨가로 반응율을 증가시키는 방법이 기재되어 있다. 이것은 용해제에 따라 생산성이 4계수(factor) 증가되도록 한다. 폴리글리콜(예를 들면, PEG 400)과 폴리글리콜 에테르의 첨가에 의해 반응율을 증가시키는 것이 공지되어 있다. 따라서, 독일 특허 제19700805호(C1)에는 프로펜, 1-부텐 및 1-펜텐의 하이드로포밀화가 기재되어 있고, 독일 특허 제19700804호(C1)에는 1-헥센, 4-비닐사이클로헥센, 1-옥텐, 1-데센 또는 1-도데센 등의 고급 올레핀의 하이드로포밀화가 기재되어 있다. 이들 두 방법에서, 용해제의 사용은 반응율을 증가시키나, 수성 촉매상과 유기 생성물상의 분리를 더욱 어렵게 만든다. 이는 바람직하지 않게 수상에서 유기상으로 가는 촉매의 손실과 수상에 가용성인 원하는 생성물의 손실을 의미한다. 만약 용해제의 양이 이들 손실을 최소화시키기 위해 감소된다면, 동시에 반응 속도는 다시 감소된다.

독일 특허 제19925384호에는 만약 반응이 교반된 반응기가 아닌 로딩 계수(loading factor) B가 0.8을 초과하는 유동 반응기(flow reactor)에서 수행된다면, 연속 촉매상과 다른 액체상이 존재하는 다상 반응의 올레핀 하이드로포밀화에서 알데히드의 공간-시간 수율이 개선될 수 있음을 기재하고 있다. 다상 반응에 의한 올레핀 하이드로포밀화의 이 방법은 튜브 반응기의 매우 높은 로딩 계수, 즉, 극히 높은 상 혼합을 가진다. 첨가제로서, 상 전이 시약, 표면 활성 또는 양쪽성 시약 또는 계면활성제가 촉매상에 첨가될 수 있고, 물이 촉매용 용매로서 바람직하다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 높은 공간-시간 수율과 선택성을 보이는 올레핀의 하이드로포밀화 방법을 개발하는 것이다.

놀랍게도, 다상 반응에서의 올레핀의 하이드로포밀화는 촉매상이 용매 혼합물을 포함한다면 부산물의 낮은 형성과 함께 높은 수율로 수행될 수 있음이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 튜브 반응기에서의 다상 반응에 의해 탄소수가 2 내지 25인 하나 이상의 올레핀을 하이드로포밀화하는 방법에 있어서,

a) 촉매는 연속상으로 존재하고,

- b) 연속상은 용매 혼합물을 함유하며,
 c) 하나 이상의 올레핀은 분산상으로 존재하고,
 d) 튜브 반응기의 로딩 계수는 0.8 이상인 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면, 하이드로포밀화는 튜브 반응기, 예를 들면, 유동 튜브에서 수행된다. 촉매상과 하나 이상의 올레핀을 함유하는 분산상은 튜브 반응기로 펌프된다. 반응 후에, 반응 혼합물은 생성물상과 촉매상으로 분리되고, 촉매상은 튜브 반응기로 재순환된다. 생성물상은 회로에서 제거되고, 예를 들면, 알데히드를 분리하기 위해 증류에 의해 처리될 수 있다.

본 발명은 또한 이러한 방법으로 제조된 알데히드의 용도를 제공한다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 알데히드는 수소첨가에 의한 알코올 제조, 알돌 축합 또는 산화에 의한 카복실산 제조를 위해 사용될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 방법에 사용되는 촉매 용액은 용매 혼합물과 촉매를 함유한다.

용매의 한 성분으로서, 양성자성 극성 물질, 예를 들면, 물, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 부탄디올 또는 글리세롤을 사용할 수 있다. 바람직한 용매 성분은 물이다.

용매 혼합물을 형성하기 위한 다른 용매 성분으로서, 극성 유기 물질, 특히, 2이상의 산소원자를 함유하는 극성 유기 물질을 사용할 수 있다. 이들은 예를 들면, 디올, 트리올, 폴리올 및 이의 부분 및 전체 에테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화합물이다. 몇몇 화합물 또는 화합물 그룹이 예로서 나열될 수 있다: 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노에테르, 에틸렌 글리콜 디에테르, 에틸렌 글리콜 에톡실레이트, 에테르 또는 에틸렌 글리콜 에톡실레이트, 에틸렌 글리콜 프로폭실레이트, 에틸렌 글리콜 프로폭실레이트의 모노에테르 및 디에테르, 프로필렌 글리콜 프로폭실레이트, 이의 모노에테르와 디에테르, 탄화수소의 수소첨가에 의해 제조될 수 있는 폴리올(예를 들면, 수소첨가된 모노사카라이드, 디사카라이드, 올리고사카라이드) 및 이의 부분과 전체 에테르.

따라서 물 및 2 이상의 산소원자를 함유하는 수혼화성(water-miscible) 유기용매의 용매 혼합물이 본 발명의 방법에서 연속상으로서 사용될 수 있다.

용매 혼합물에서 용매의 질량비는 다음 조건을 만족시키는 한 넓은 범위에서 변할 수 있다:

생성된 혼합물은 균일상을 형성해야 한다. 이 균일 용액(상)에서 촉매의 용해도는 원하는 촉매 농도를 위해 충분해야 한다. 또한, 용액은 점성이 매우 커서 반응 중에 및/또는 이후의 상분리에서 어려움이 생겨서는 안된다.

20°C에서 유전 상수가 50 내지 78인 용매 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 용매 혼합물의 예는 다음 표에 제시되는 것과 같은 물/에틸렌 글리콜 혼합물이다.

[표 1]

물의 중량 %	에틸렌 글리콜의 중량%	유전 상수
80	20	74.65
70	30	72.19
60	40	69.11
50	50	65.42
0	100	37.89

하이드로포밀화 촉매로서, 원소 주기율표 제VIII족의 전이금속, 즉, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및 Pt의 화합물들을 바람직하게는 착물 형태로 사용하는 것이 가능하다. 이들 금속 화합물은 반응 조건하에서 유리하게는 촉매상에 가용성이어야 하지만 생성물상에는 그렇지 않다. 수용성 촉매 용액이 사용된다면, 수용성 금속 화합물이 필요하다. 바람직한 촉매는 로듐 또는 수용성 로듐 화합물이다. 적절한 로듐염은, 예를 들면, 로듐(III) 설페이트, 로듐(III) 니트레이트, 로듐(III) 카복실레이트(예: 로듐 아세테이트, 로듐 프로피오네이트, 로듐 부티레이트 또는 로듐 2-에틸헥사노에이트) 등이다.

촉매로서 사용되는 금속 착물에서 리간드의 유형은 사용되는 금속과 용매 혼합물에 의존한다. 이들 착물은 장기간 작동시에도 촉매 활성을 잃어서는 안된다. 이의 전제조건은, 리간드가 예를 들면, 용매와의 반응에 의해 변하지 않는 것이다.

위에서 언급한 촉매 활성 금속용 리간드로서, 트리아릴포스핀을 사용할 수 있다. 적절한 포스핀은 하나 또는 둘의 인원자를 함유하고 인원자당 세 개의 아릴 라디칼을 가진다. 아릴 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 페닐, 나프틸, 비페닐, 페닐나프틸 또는 비나프틸 라디칼이다. 아릴 라디칼은 직접 또는 $-(CH_2)_x$ 그룹을 통해 인원자에 결합할 수 있으며, 여기서 X는 1 내지 4, 바람직하게는 1 또는 2, 특히 바람직하게는 1의 정수이다. 수용성 촉매계에서, 하나의 리간드는 1 내지 3개의 $(SO_3)_M$ 그룹을 포함해야 하고, 여기서 M은 동일하거나 상이하며, 각각 H, Na 또는 K 등의 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온, 4차 암모늄 이온, (산술적으로 절반의) Ca 또는 Mg 등의 알칼리 토금속 이온 또는 아연 이온이다.

$(SO_3)_M$ 그룹은 통상 아릴 라디칼 상의 치환체이며, 트리아릴포스핀에 필요한 물 용해도를 준다. 인원자가 하나인 바람직한 설포네 트리아릴포스핀은 트리(m-설포페닐)포스핀이다.

설포네이토 단위($-SO_3M$)로 치환되는 대신, 사용된 포스핀은 또한 카복실레이트 단위 등의 다른 극성 그룹으로

치환될 수 있다.

용매 혼합물은 직접적으로, 즉, 촉매없이 하이드로포밀화에 도입되거나 용매 혼합물에 촉매를 미리 형성하고 이렇게 미리 형성된 촉매를 함유하는 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 그러나, 만약 용매 혼합물이 물을 함유한다면, 촉매 용액은 또한 수용성 금속염 및/또는 수용성 리간드를 물에 용해시켜 착물을 형성한 다음 추가 용매 또는 용매들을 가함으로써 용매 혼합물을 형성하는 비교적 간단한 방법으로 제조될 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용된 금속염 농도는 광범위하게 변할 수 있으며, 반응율은 또한 금속염 농도에 의존한다. 일반적으로, 높은 반응율은 높은 금속염 농도에서 달성되나, 높은 금속염 농도는 높은 비용을 초래한다. 따라서, 출발 물질의 반응성과 다른 반응 조건에 따라 최적 농도가 선택될 수 있다. 이 최적 농도는 예비 실험에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 만약 로덤이 활성 촉매로서 사용된다면, 촉매상의 로덤 함량은 보통 20 내지 2000ppm, 바람직하게는 100 내지 1000ppm이다. 리간드에 대한 금속의 몰비는 각 개별 반응의 최적을 달성하기 위해 변할 수 있다. 이 금속/리간드 비는 1/5 내지 1/200, 특히 1/10 내지 1/600이다.

촉매 용액의 pH는 알데히드 형성의 최상의 선택도를 얻기 위해 각 올레핀의 하이드로포밀화에 있어 최적화될 수 있다. 이는 2 내지 8, 바람직하게는 3.0 내지 5.5이다. pH는 공정이 수행되는 동안, 예를 들면, 수산화나트륨 용액이나 황산의 첨가로 조절될 수 있다.

본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 출발 물질은 탄소수가 2 내지 25, 바람직하게는 3 내지 12인 올레핀 화합물이다. 올레핀 화합물은 말단이나 내부에 각각 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 함유할 수 있다. 말단 탄소-탄소 이중결합을 갖는 올레핀 화합물이 바람직하다. 단일 구조의 올레핀을 사용할 수 있으나, 올레핀 혼합물 또한 사용될 수 있다. 혼합물은 탄소수가 동일한 이성체 올레핀, 탄소수가 상이한 올레핀 또는 이성체 올레핀과 탄소수가 상이한 올레핀을 모두 함유하는 혼합물로 이루어질 수 있다. 또한, 올레핀과 올레핀 혼합물은 반응 조건하에서 불활성인 물질, 예를 들면, 지방족 탄화수소를 함유할 수 있다. 존재하는 특정 불활성 물질과 함께 올레핀은 바람직하게 분산상을 형성한다.

본 발명의 방법에서, 다양한 공급원으로부터 올레핀을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 크래킹 공정, 탈수소화 또는 피셔-트로프슈(Fischer-Tropsch) 합성으로부터 나온 올레핀이 사용될 수 있다. 이량화, 올리고화, 공이량화(codimerization), 공올리고화(cooligomerization) 또는 올레핀의 메타세시스에 의해 형성된 올레핀 혼합물 또는 올레핀 또한 적절한 출발 물질이다.

사용되는 올레핀은 기체, 액체 또는 고체일 수 있다(정상 조건하에서). 고체 올레핀은 용액으로서 사용된다. 사용되는 용매는 촉매상에 불용성이거나 단지 조금만 가용성인 불활성 액체이다. 제조되는 생성물의 비등점보다 비등점이 더 높은 용매가 특히 바람직한다. 이는 증류에 의한 분리와 재순환을 더 쉽게 만들기 때문이다.

본 발명의 방법에서 α -올레핀 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 적절한 α -올레핀 화합물의 예는 1-알켄, 알킬 알케노에이트, 알케닐 알카노에이트, 알케닐 알킬 에테르 및 알케놀이 있으며, 구체적으로는 프로펜, 부텐, 펜텐, 부타디엔, 펜타디엔, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-헥사데센, 2-에틸-1-헥센, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 3-사이클로헥실-1-부텐, 스티렌, 4-비닐사이클로헥센, 알릴 아세테이트, 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 알릴 메틸 에테르, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 알릴 알코올, 3-페닐-1-프로펜, 헥스-1-엔-4-올, 옥트-1-엔-4-올, 3-부테닐 아세테이트, 알릴 프로피오네이트, 알릴 부티레이트, n-프로필 7-옥텐오에이트, 7-옥텐산, 5-헥센아미드, 1-메톡시-2,7-옥타디엔 및 3-메톡시-1,7-옥타디엔이 있다. 특히 적절한 올레핀은 프로펜, 1-부텐 또는 1-부텐, 2-부텐 및 i-부텐을 필수적으로 함유하는 산업적으로 이용가능한 올레핀 혼합물 및/또는 1-펜텐이다.

올레핀 하이드로포밀화의 생성물은 탄소수가 하나 이상인 알데히드와 본 발명의 공정 동안 수소첨가에 의해 생성된 가능한 상응하는 알코올이다. 그러나, 본 발명의 공정에 의해 제조된 알데히드는 또한 수소첨가되어 용매로서 그리고 세제 또는 가소제 제조용으로 사용될 수 있는 상응하는 포화 알코올을 형성할 수 있다.

본 발명의 공정에서 사용된 하이드로포밀화 제제는 수소와 일산화탄소의 혼합물(합성가스) 또는 수소, 일산화탄소 및 반응 조건하에서 불활성인 다른 물질의 혼합물이다. H_2 50용적%와 CO 50용적%를 함유하는 합성가스의 사용이 바람직하다.

액체 올레핀 또는 용액 중의 고체 올레핀을 사용할 때, 가능한 한 완전한 전환을 이루기 위해 과량의 하이드로포밀화 제제를 사용하는 것이 유용하다. 이는 처리 비용을 감소시킨다. 기체 올레핀을 사용할 때는, 과량의 기체 올레핀이 액체 생성물상으로부터 분리되어 공정으로 되돌아갈 수 있기 때문에 대조적으로 부족한 양의 하이드로포밀화 제제를 사용하는 것이 유용할 수 있다.

수소에 대한 올레핀의 몰비와 일산화탄소에 대한 올레핀의 몰비는 각 경우에 1 초과, 1 미만 또는 1일 수 있다.

기체 올레핀을 사용할 때, 본 발명의 공정은 처음에는 2상 반응이나, 액체상이 반응 동안 형성되고 따라서 3상계가 생성된다. 액체 올레핀을 사용할 때는 처음부터 3상계가 이상이 존재한다.

본 발명의 공정에서 사용되는 튜브 반응기는 충전물(packings)이나 내부 시설물(internal fitting)을 함유할 수 있다. 본 발명의 목적을 위한 충전물의 예로는 라시히 링(Rasching ring), 새들(saddle), 폴 링(Pall ring), 텔러레트(tellerette), 와이어 메쉬 링 또는 짜인 와이어 메쉬(woven wire mesh) 등이 있다. 내부 시설물의 예로는 여과판, 배플, 컬럼 트레이, 다공판 또는 기타 혼합 장치 등이 있다. 그러나, 본 발명의 목적을 위해, 내부 시설물들은 또한 멀티 튜브 반응기를 형성하는 복수의 좁고 평행한 튜브를 포함할 수 있다. 구조화된 믹서 충전물(structured mixer packing) 또는 데미스터 충전물이 특히 바람직하다.

본 발명의 공정에서, 튜브 반응기의 최소 단면적 처리량 또는 로딩 계수 B를 고정하거나 초과하는 것이 또한 매우 중요하다. 반응기의 상류 작동(하부에서 상부로의 유동 방향)에서, 플러딩 포인트(flooding point)는 초과되어야 한다. 따라서, 반응기는 버블 칼럼이 통상 작동되는 지점 이상에서 작동된다. 하류 작동에서(상부에서 하부로의 유동 방향), 단면적 처리량은 반응기가 완전히 플러딩되도록 고정되어야 한다. 따라서, 공정은 살수층(trickle bed)이라고 말하는 것이 여전히 가능한 지점 이상에서 작동된다.

반응기의 최소 필요 로딩을 더욱 정확히 고정하기 위해, 튜브 반응기의 로딩 계수 B를 무차원 압력 강하인

$$B = PD/PS$$

로 계산한다.

위의 수학적 식 1에서,

PD[Pa/m]는 작동 조건하에서 반응기 전체에 걸친 단위 길이당 압력 강하이고,

PS[Pa/m]는 작동 조건하에서 모든 성분의 용적 유동 $V[m^3/s]$ 에 대한 반응기 모든 성분의 질량 유동 $M[kg/s]$ 의 비에 $g=9.81m^2/s$ 를 곱한 값으로 정의되는, 차원이 단위 길이당 압력인 수학적 변수이다[즉, $PS=(M/V)g$].

구체적인 용어로 이를 정의하면, PS는 모든 상이 동일 속도로 유동하는 경우에 직립 튜브에서 다상 혼합물의 미터당 정압력이다. PS는 반응기에 공급된 질량 유동으로부터 유도된 순수한 수학적 변수이고 반응기에서의 유동 방향, 모든 상의 유동 속도 또는 반응기의 플러딩 상태와는 무관하다.

압력 강하 PD[Pa/m]는 공정 조건을 고정시키기 위한 수학적 변수로 사용되고, 단상 또는 다상 유동에 대해 성립된 방법으로 계산할 수 있다. 튜브, 내부 시설물 또는 충전층 등에서의 압력 강하 PD를 계산하는 적절한 방법은 예를 들면, 문헌[VDI-Warheatlas, 7th augmented edition, VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf 1994, sections La1 to Lgb7]과 문헌[standard work by Heinz Brauer, Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenstromungen, Verlag Sauerlander, Aarau and Frankfurt am Main, 1971]에서 찾을 수 있다.

빈 튜브를 통한 단상 유동의 경우 압력 강하 PD는 다음과 같이 주어진다.

$$PD=C_w \rho / 2w^2/D$$

위의 수학적 식 2에서,

$\rho [Kg/m^3]$: 작동 조건하에서 유동 매질의 밀도

$w [m/s]$: 유동 속도= 유동 용적/단면적

$D [m]$: 튜브 직경

$C_w [-]$: 유동이 일어나는 튜브의 저항 계수

이다.

충전물, 베드 또는 내부 시설물을 통한 유동의 경우, 속도 w 는 유효 속도(w/ψ)로 치환되고 튜브 직경 D 는 충전물 또는 내부 시설물의 유압 채널 직경 (hydraulic channel diameter) d_H 로 치환되어 다음과 같은 식으로 된다.

$$PD=C_w \rho / 2(w/\psi)^2 1/d_H$$

위의 수학적 식 3에서,

$d_H [m]$: 유압 채널 직경

$\psi [-]$: 빈 튜브 비율

$C_w [-]$: 유동이 일어나는 충전재(filling)를 가진 장치의 저항 계수

이다.

충전물과 관련한 데이터 d_H 와 ψ 는 흔히 충전물의 운반 내역 부분이다. 일련의 충전물에 있어서, 데이터는 상기에 언급된 VDI-바르미틀라스(VDI-Warheatlas)의 문헌에서 주어진다.

빈 튜브 비율 ψ 는 또한 예를 들면, 먼저 반응기의 용량을 측정하고 이후에 충전물로 충전함으로써 실험적으로 측정할 수 있다. 유압 채널 직경은 공지되어 있지는 않지만, 다음의 간단한 관계식

$$d_H=4\psi /F$$

을 이용하여 충전물 또는 내부 시설물의 비표면적 $F[m^2/m^3]$ (일반적으로 공지되었거나 실험적으로 측정할 수 있다)으로부터 계산할 수 있다.

튜브, 내부 시설물 및 충전물의 저항 계수는 일반적으로 선택된 조건하에서의 유동 상태에 대한 정보를 주는 레이놀드수(Re)의 함수로서 기술할 수 있다. 충전물, 내부 시설물 등의 경우에는 다음 관계식이 거의 항상 사용될 수 있다.

$$C_w = K_1/Re^n + K_2/Re^m$$

여기서, 자주 사용되는 지수는 $n=1$, $m=0$ [문헌(S. Ergun, Chem. Engag. Progr. 48, (1948), 89)의 방법] 또는 $n=1$, $m=0.1$ (브라우어(Brauer) 등의 방법)이다. K_1 , K_2 는 공급 데이터나 문헌(예로는 VDI-바르미틀라스와 브라우어 등의 문헌)으로부터 공지된 충전물-관련 상수이다. 그러나, 이들은 또한 충전물을 함유하는 튜브 반응기를 통해 다양한 속도로 액체를 보내고, 공지된 데이터와 측정된 압력 강하로부터 Re 의 함수로서 C_w 를 측정함으로써 실험적으로 결정할 수 있다.

최종적으로 무차원 레이놀드수 Re 는 빈 튜브에 대한 $Re=w(\rho/\eta)D$ 또는 내부 시설물이나 충전물을 함유하는 튜브에 대한 $Re=(w/\psi)(\rho/\eta)d_p$ 로 정의된다. 각 경우에, η [$Pa \cdot s$]는 점도이고 ρ [kg/m^3]는 유동 매질의 밀도이다.

2상 유동의 경우에(여기서, 합성가스/축매 용액에 있어서의 가스-액체), 압력 강하는 과비례적으로 (overproportionally) 증가한다. 보통 록하트-마르티넬리법(Lockhart-Martinelli method, 브라우어 등의 문헌에 있음)을 사용하여, 2상 유동의 압력 강하 P_{1g} 는 2상 중 하나의 압력 강하, 예를 들면, 순수한 유동액상의 압력 강하 P_1 과 관련하여 표시되고, 단독 유동으로 간주된 두 상의 압력 강하 P_1 과 P_g 의 비와 관련하여 표시된다.

2상 유동에서 압력 강하를 계산하기 위해, 무차원 압력 $\phi^2 = P_{1g}/P_1$ 와 $X^2 = P_1/P_g$ 가 흔히 사용된다. 다른 관계식인 $\phi^2 = \text{함수}(X^2)$ 도 자주 검토되었다. 다음 참고 문헌에서 예를 찾을 수 있다:

Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda: "Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Down Flow", J. Chem. Eng. Of Japan, Vol. 6 (No.2), 1973, 147-152,

D. Sweeney: "A Correlation for Pressure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds", AIChE Journal, Vol. 13, 7/1967, 663-669,

V. W. Weekman, J. E. Myers: "Fluid-Flow Characteristics of Cocurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds", AIChE Journal, Vol. 10 (No. 6), 11/1964, 951-957,

R. P. Larkins, R. P. White, D. W. Jeffrey: "Two-Phase Cocurrent Flow in Packed Beds", AIChE Journal, Vol. 7 (No. 2), 6/1961, 231-239 또는

N. Midoux, M. Favier, J.-C. Charpentier: "Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Down-flow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Liquids"; J. Chem. Eng. Of Japan, Vol. 9(No.5), 1976, 350-356.

많은 기체-액체계에 대해 조사된 미독스(Midoux)에 의해 제안된 관계식이 계산을 위해 자주 사용된다. 예를 들면,

$$\phi^2 = 1 + 1/X + 1.14X^{0.54}$$

이 있다.

이 소위 록하트-마르티넬리 관계는 많은 문헌에서 그래프 형태로 기술되며 이의 자세한 내용은 공정 공학에 대한 많은 교과서와 논문, 예를 들면, 브라우어 등의 논문에서 찾을 수 있다.

이어서, 2상 유동 P_{g1} 의 압력 강하는 실험적으로 측정된 압력 강하나 다음 관계식

$$P_{g1} = \phi^2 P_1$$

을 이용하여 앞에서 기술된 것과 같이 추정된 순수한 유동액상의 압력 강하 P 로부터 유도된다.

올레핀의 하이드로포밀화에 의해 알데히드를 제조하는 이 경우에, 압력 강하의 계산은 훨씬 복잡하다. 합성가스상과 액체 축매상 외에, 유기 액체상의 존재를 고려하는 것이 또한 필요하다.

이 문제는 다른 무차원 압력인 $\Phi_{org}^2 = P_{g11}/P_{1g}$ 를 측정함으로써 해결될 수 있고, 따라서 압력 강하는 다음과 같이 결정된다.

$$P_{g11} = \phi^2 \Phi_{org}^2 P_1$$

일반적으로, 반응기 길이 $L[m]$ 의 함수로서 표현된다면,

$$PD = P_{gl}/L \text{ 또는 } PD = P_{gll}/L$$

이다.

따라서, 다상 유동의 압력 강하는 화학 공학의 통상적 방법으로 계산될 수 있다. 동일한 방법이 앞에서 정의된 무차원 압력 강하 B , 즉, 다상 반응기의 로딩 계수에도 적용된다.

무차원 로딩 계수 B 의 크기는 본 발명의 공정에서 필요한 기초적인 조건이다. B 는 0.8 이상이어야 하며, 바람직하게는 0.9 이상, 특히 바람직하게는 1 이상이어야 한다. B 가 0.8 이상인 지역에서, 상부로부터 하부로 작동된 반응기는 플러딩하기 시작한다. 이러한 조건이 고정된다면, 본 발명의 공정의 이점은 반응기가 하부로부터 상부로 또는 다른 방향으로 작동되었을 때에도 달성된다고 명백히 지적될 수 있다.

반응기에 걸쳐 증가하는 미분압에 의해 인식할 수 있는 반응기의 높은 단면적 로딩($B > 1$)은 특정 시간에서 가능하고, 증가하는 시간-공간 수율이 유사하게 증가하는 에너지 소비를 정당화시키는 한 오히려 바람직하다. 따라서 상한은 에너지 소비나 반응이 완결된 후의 상분리의 어려움 등의 실제적 고려 사항에 의해서만 부과된다.

따라서, 각 상의 용적 유동 또는 이로부터 유도된 빈 튜브 속도 $w = V/(\pi D^2/4)$ 를 제외한, 반응기의 물리적 차원(길이 L , 직경 D)과 특히, 사용된 충전물의 데이터(유압 직경 d_H , 빈 튜브 비율 ψ)가 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 이들 변수의 도움으로, 공정은 어려움 없이 다양한 조건을 맞출 수 있다. 조건 $B \geq 0.8$, 바람직하게는 $B \geq 0.9$ 및 특히 바람직하게는 $B \geq 1$ 을 고정하는 것이 중요하다.

느린 반응의 경우에는, 예를 들면, 작은 유압 직경의 충전물을 선택하거나 큰 비표면적의 충전물을 선택할 것이고, 그 결과 B 에 대해 필요한 조건들은 작은 유동 속도에서도 달성될 수 있다. 이런 식으로, 상당한 규모의 산업용 반응기의 길이에 걸쳐 충분한 잔류 시간이 수득된다. 매우 빠른 반응의 경우에는, 역과정이 추천할 만하다.

본 발명의 공정을 수행하는데 있어 다른 기준은 분산상(들)(M_2)의 질량 유동에 대한 액체, 촉매-함유상(M_1)의 질량 유동의 비이다. 하이드로포밀화의 경우에, 촉매상(M_1)의 질량 유동은 분산상, 즉, 유기 올레핀상(M_{2a})과 합성가스상(M_{2b})의 질량 유동보다 훨씬 더 크다. 본 발명의 공정에서, 분산상(M_2)에 대한 연속상(M_1)의 질량비 M_1/M_2 는 2를 초과할 수 있다. $M_1/M_2 > 10$ 인 것이 바람직하다. $M_1/M_2 > 100$ 의 유동비도 가능하며 흔히 오히려 유리하다. 조건 $M_1/M_2 > 2$ 하에서, 촉매상은 연속상이고, 반면에 분산상은 미세 기포(bubble) 또는 미세 방울(droplet)로 나누어진다. 본 발명의 공정에서, 하나 이상의 출발 물질(올레핀)이 연속상(촉매)에 의해 튜브 반응기로 도입된 에너지에 의해 분산되는 것이 가능하다. 이는 하나 이상의 출발 물질이 기포나 방울로 연속 촉매상내로 분산되도록 한다.

이것 역시 통상의 공학 방법에 의해 추정될 수 있다.

적절한 방법은 무차원 변수를 포함하는 관계식을 사용하고, 예를 들면, 다음식과 같다.

$$d_s/d_H = k Re_{gl(gll)}^m We_{gl(gll)}^n$$

여기서,

d_s : 사우터법(Sauter method)으로 수득한 방울 또는 기포의 직경(브라우어 등에 기재됨),

d_H : 충전물의 유압 직경,

$Re_{gl(gll)}$: 다상 유동의 레이놀드수 = $w_{gl(gll)}(\rho_l/\eta_l)(d_H/\psi)$,

$We_{gl(gll)}$: 다상 유동의 베버수 = $w_{gl(gll)}^2(\rho_l/\sigma_{gl})(d_H/\psi)^2$,

k, m, n : 경험 상수(공지되었거나 실험으로 측정),

w : 빈 튜브 속도[m/s] = $V/(\pi D^2/4)$,

V : 작동 조건하에서 용적 유동[m³/s],

ρ : 작동 조건하에서 밀도[kg/m³],

η : 작동 조건하에서 점도[Pa·s] 및

γ : 작동 조건하에서 계면 장력[N/m]

이고 부호는 l(액상), g(기상), gl(기체/액체 2상 유동) 및 gll(기체/액체/액체 3상 유동)이다.

내부 시설물로서 솔저(Sulzer) SMV나 좁은 튜브 등의 구조화된 충전물의 경우에, 계산된 기포 또는 방울 직경 d_s 가 채널 직경보다 큰 것은 가능하지 않은 것 같다. 그러나, 이는 와이어 메쉬 링이나 짜인 와이어 메시(데미스터 충전물 또는 방울 침전제로 알려짐) 등의 투과성 충전물과 충전물 요소에는 적용되지 않는다. 본 발명의

공정에서, 유압 채널 직경보다 작거나 적어도 같은 계산된 방울 직경을 사용하는 것이 가능하다. 즉, $d_s/d_t \leq 1$, 바람직하게는 < 0.9 이다.

계산된 방울 직경은 최종적으로 질량 이동 면적이 다음 식에 따라 계산될 수 있게 한다.

$$A_s = 6 \varphi_g d_s [m^2/m^3]$$

분산상의 상 비율 φ_g (하이드로포밀화의 경우, 합성가스 및/또는 유기상이 분산된다)에 있어, 상들의 빈 튜브 속도비는

$$\varphi_g \sim w_g / w_{gl}$$

로 사용될 수 있다.

반응기를 통해 이동하는 상의 잔류 시간 τ 는 $\tau \sim L \varphi / w_{ig}$ 로 근사적으로 계산될 수 있다. 본 발명의 공정에서 잔류 시간 τ 는 일반적으로 1시간보다 훨씬 미미하고 분 범위 또는 훨씬 더 낮을 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이 완전히 특이한 작업 방법(반응기에서 높은 촉매 처리량, 반응 조성물 중의 비교적 낮은 출발 물질 비율 및 그 결과 매우 낮은 잔류 시간)은 놀랍게도 높은 공간-시간 수율을 달성한다. 또는, 동일한 공간-시간 수율에서, 통상의 경우보다 훨씬 낮은 온도에서 작업할 수 있는데, 이는 예를 들면, 2차 반응을 최소한으로 이끌고 따라서 선택성을 개선시킬 수 있는 반응율의 증가가 이를 경제적으로 만들기 때문이다.

본 발명의 공정은 매우 다양한 조건들을 융통성있게 충족시킬 수 있다. 구체적인 요건들에 있어서, 본 발명의 공정의 이하의 양태가 가능하다:

적용에 매우 긴 혼합 지역이나 평온 지역(calming zone)이 필요하다면, 예를 들면, 질량 유동을 줄이기 위해, 내부 시설물이나 충전물을 가진 튜브 반응기의 캐스캐이드 배열이 사용될 수 있다.

특히 낮은 압력 강하를 원한다면, 튜브 반응기의 캐스캐이드 배열 또는 충전되고 빈 튜브 단면의 다른 배열이 추천할 만하다.

또한, 튜브 반응기의 평형 배열 또는 튜브들이 내부 시설물의 작용을 하는 멀티튜브 반응기를 사용할 수 있다. 또한, 기체 소비가 너무 커서 액체에 대한 기체의 바람직하지 못한 상 비가 반응기 상류에서 두 상의 혼합으로부터 기인한다면, 반응기 길이를 따라 기체가 다중 도입되는 반응기가 제공될 수 있다.

본 발명의 공정의 특별한 조건은 공정의 다른 양태를 허용한다. 따라서, 필요한 촉매상 또는 연속상의 높은 순환이 실제 튜브 반응기의 상류에 액체 제트 가스 압축기로서 위치한 제트 노즐의 작용을 위해 추가로 이용될 수 있다. 이는 두 상의 완전한 예비 혼합과 기체상의 압축을 위해 사용될 수 있고, 이는 반응기에서 높은 유입 압으로 작동하는 것을 가능하게 한다. 이는 기체 올레핀을 사용할 때 가능하다. 마지막으로, 기체를 압축시키는 것 외에, 석션(suction)을 이용한다면, 상들의 동시적인 예비 혼합과 함께 기체의 순환이 가능하게 된다. 따라서, 촉매-함유 연속상에 의해 튜브 반응기에 도입된 에너지는 출발 물질상 또는 하나 이상의 출발 물질을 분산시키기 위해 사용될 수 있다.

올레핀의 하이드로포밀화 등의 강한 발열 반응의 경우, 열 제거 또한 본 발명의 공정에서 중요하지 않다. 촉매 회로의 높은 처리량은 열전달 매질로 작용하여, 반응기의 단열 작동의 경우에도 단지 적은 온도 차이만을 일으키고 반응기에 온도 피크가 없는 균일한 온도 분포를 초래한다. 이어서, 생성된 열은 외부 촉매 회로에 위치한 통상의 열 교환기에 의해 간편하게 제거되거나 에너지 회수를 위해 이용될 수 있다. 열 제거를 개선하기 위해, 기술적으로 필요한 것보다 높은 순환율(즉, 높은 B 값)로 촉매 회로를 작동시키는 것이 때때로 유용한데, 이는 촉매 회로가 반응기에 걸쳐 더 작은 온도 구배가 고정되도록 하기 때문이다.

종래 기술과 비교하여, 본 발명의 방법은 상당한 이점을 제공하는데, 예를 들면,

- 높은 공간-시간 수율이 비교적 낮은 온도에서 달성된다는 점,
- 부산물 생성이 극히 낮아 1 내지 2 중량% 및 이 미만도 가능한 점,
- 방법은 촉매에 대해 온화하여 촉매의 불활성화를 거의 겪지 않으며 연속된 배출도 제거된다는 점 등이다.

본 발명의 방법을 사용한 올레핀의 하이드로포밀화에 의해 알데히드를 제조하는 경우에는, 더욱 이점이 있다:

- 높은 반응율 때문에, 이 방법은 또한 탄소수 6 이상의 고급 올레핀의 하이드로포밀화에 있어 경제적으로 사용될 수 있다.
- 기체 올레핀의 경우, 부분적 전환 후에 잔여 출발 물질 부분이 제트 노즐에 의한 간단한 재순환에 의해 재생될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 촉매상은 연속상이고, 분산상(들), 즉, 올레핀상(들)에 대한 촉매상의 질량비는 반응기 입구에서 5000/1 내지 4/1, 바람직하게는 2000/1 내지 50/1인 것이 유리하다. 하이드로포밀화제(일반적으로 합성가스)에 대한 촉매상의 질량비는 4/1 내지 10,000/1, 바람직하게는 200/1 내지 4000/1이다.

반응물은 도입되기 전에 반응 온도 영역에서 예열되거나 찬 상태로 공급될 수 있다. 촉매상의 높은 상 비 때문에, 예열은 또한 공정열로 수행될 수 있다.

올레핀의 하이드로포밀화를 위한 본 발명의 방법은 20 내지 250°C, 바람직하게는 90 내지 150°C의 온도 범위에서 수행된다. 여기서, 전체 압력은 10 내지 300bar, 바람직하게는 20 내지 150bar이다.

상들은 상부에서 하부로 또는 역으로 함께 흐르면서 튜브 반응기를 통해 유동한다. 안전상의 이유 때문에, 상들이 상부로 공급되는 것이 바람직하다.

반응열은 각종 열교환기를 통해 제거될 수 있다. 열교환기는 반응 공간 주위에 있어야 할 필요는 없으나, 원한다면, 반응기 밖에 위치할 수도 있다. 각 열 유동은 구체적 반응열과 반응기에서의 원하는 온도 및 처리 시설에 의존한다.

따라서, 제거된 반응열은 매우 간단히, 예를 들면, 바로 공정 자체에서 증류 장치를 가열하거나 증기를 발생하기 위해 사용될 수 있다.

기체 올레핀이 사용되거나 불완전한 전환의 경우에, 반응기를 떠나는 혼합물은 기체-액체 분리 장치에서 기체가 제거될 수 있다. 기체-액체 분리는 반응기 출구에서 지배적인 압력과 동일한 압력에서 수행될 수 있다. 이는 특히 적어도 방출된 기체의 부분이 반응기로 재순환될 때 유리하다. 그렇지 않으면, 기체의 분리는 저압(1bar 이하)에서 수행될 수 있다.

분리된 기체 스트림은 완전히 또는 부분적으로 반응기로 재순환될 수 있다. 이러한 재순환은 공지된 방법으로, 예를 들면 반응기 상류의 촉매 회로에 위치한 제트 노즐이나 혼합 노즐에 의해 또는 순환 가스 압축기에 의해 달성될 수 있다. 에너지를 고려하여, 반응기 상류의 촉매 회로에 위치한 제트 노즐이나 혼합 노즐을 사용하는 것이 바람직하다.

가스 잔여량, 또는 원한다면 가스 전체량은 냉각 후에 또는 냉각 없이 폐기 가스 이용 시스템으로 보낼 수 있다. 냉각기를 사용할 때, 냉각기에서 수득한 가스 응축물은 라인을 통해 기체-액체 분리 용기로 수송된다.

가스가 분리된 액체 혼합물은 액체-액체 분리 용기에서 촉매상과 생성물상으로 기계적으로 분리된다. 이는 다양한 구조 유형의 침강 용기 또는 원심분리기에서 수행된다. 비용 때문에, 침강 용기가 바람직하다.

분리 장치에서 잔류 시간은 그 자체로는 중요하지 않더라도 짧게 유지되는 것이 유리하다. 이것은 다음 이점을 갖는다: 분리 장치가 작고 경제적 비용이 상응하여 낮다. 잔류 시간이 짧을 때는 실제로 분리 용기에서 어떠한 2차 반응도 일어나지 않는다. 상 분리가 빨리 일어나기 위해, 두 상 사이의 밀도차가 충분히 커야 하며 이들의 점도는 낮아야 한다. 모든 세 변수들은 온도의 함수이며 초기 실험에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

또한, 촉매 용액의 점도와 밀도는 용매와 촉매 농도의 선택에 의해 변할 수 있다. 다른 가능성은 용매를 첨가하여 생성물상의 밀도와 점도를 변화시키는 것이다.

상 분리는 넓은 온도 범위에서 수행될 수 있다. 여기서, 분리 온도는 또한 반응기 출구에서의 반응 생성물의 온도보다 높을 수 있다. 그러나, 에너지 때문에, 가스 분리기에서의 액체 온도보다 높은 온도를 사용하는 것은 유리하지 않다. 최저 가능 온도는 두 액상 중 하나의 유입 온도로 간주될 수 있다. 그러나, 짧은 분리 시간을 이루기 위해, 과도하게 낮은 온도는 이미 언급한 것처럼 선택되지 않는다.

생성물 스트림은 공지된 방법(예를 들면, 증류)에 의해 분별될 수 있다.

분리된 촉매 용액은, 원한다면, 소량을 추가하여 이를 신선한 촉매 용액으로 대체한 후에 반응기로 되돌려진다.

이하의 실시예는 청구범위에 정의된 본 발명의 범위를 제한하지 않고 본 발명을 설명한다.

프로펜의 하이드로포밀화:

실시예 1(비교 실시예, बै치 반응)

나트륨염 형태인 TPPTS 리간드(트리페닐포스핀트리설포네이트) 290.3g, 프로펜 31.8g 및 에틸렌 글리콜 20중량%와 물 80중량%로 이루어진 용매 291g의 일부분을 120°C에서 교반하는 오토클레이브에 넣고 합성가스 50bar를 주입하였다. 용매의 잔여 부분에 용해된 로듐 아세테이트 0.531g을 첨가하여 하이드로포밀화 반응을 일으켰다. 전환이 완전히 끝난 후에(이는 합성가스 흡수 곡선으로 검출할 수 있었다), 액체 샘플을 반응 혼합물로부터 취하였다.

[표 2]

실시예	1
물질	중량% 비율
프로펜	0.64
i-부티르알데히드	5.90
n-부티르알데히드	75.76
n-부탄올	1.69
i-프로필-1,3-디옥솔란	0.74
n-프로필-1,3-디옥솔란	7.33
고비등물	7.94

모든 연속된 하이드로포밀화 실험(프로펜 외에 다른 출발 물질을 사용하는 경우도 포함)을 도 1에 개략적으로 나타낸 것과 같은 실험 장치에서 수행하였다. 다른 반응기가 실시예의 기재에서 구체화되지 않는 한, 길이 3m이고 직경 17.3mm(용적: 705ml)이며 유압 직경이 2mm인 솔져(Sulzer) 제품의 정적 혼합 요소를 함유하는 반응기를 사용하였다. 수성 촉매는 펌프(1)에 의해 순환된다. 올레핀(프로펜)(3)과 합성가스(4)는 촉매 용액으로 혼합된다. 이런 식으로 수득한 다상 혼합물(5)은 혼합 노즐(11)을 거쳐 정적 혼합 요소가 제공된 튜브 반응기(6)로 펌프된다. 이 지점에서, 주어진 혼합 요소에 대한 레이놀드수의 함수인 상들의 밀접한 혼합이 특히 중요하다. 생성물, 미반응 출발 물질 및 촉매를 포함하는 생성된 혼합물(7)은 용기(8)에서 탈가스된다. 올레

핀(프로펜), 합성가스 및 축적된 비활성 물질을 포함하는 가스(9)의 대부분은 혼합 노즐(11)의 도움으로 가스 순환 라인(10)을 통해 반응기(6)로 다시 공급된다. 가스 스트림(9)의 소부분이 라인(12)을 거쳐 추기된다. 적절한 냉각제(13)와 초임계 프로펜의 재순환에 의해, 추기 스트림(14)은 축적된 비활성 물질과 소량의 미반응 합성가스로 환원된다.

이러한 배치의 결과로, 올레핀(프로펜)의 전환은 실제로 비활성 물질의 배출에 의한 영향을 받지 않는다.

용기(8)에서 탈가스 후 수득한 액체 스트림(15)은 상분리 용기(16)로 수송된다. 여기서, 수성 촉매상(2)이 분리되고 회로로 재순환된다. 반응열은 외부 열교환기(17)에 의해 정밀하게 제거될 수 있다.

실시에 2 내지 5(비교 실시예, 용매 혼합물 없는 연속 방법)

이들 실시예들은 순수 수성 용매와 비교하여 공간-시간 수율 면에서 본 발명의 이점을 증명하기 위한 기술된 연속 장치에서의 비교 실시예를 나타낸다. 이들 실시예에 있어, 가스의 재순환을 위한 라인(10)은 밀폐되었다. 물이 촉매용 용매로서 사용되었다. 촉매 400kg/h가 120°C의 온도에서 705ml 반응기를 통해 유통하였다. 반응 압은 50bar였다. 로동 농도는 용매상을 기준으로 800ppm이었다. 리간드로서, TSTPP를 이의 나트륨염(NaTSTPP)의 형태로 사용하였다. P/Rh 비는 60이었다. 실시예 3을 반응 온도가 130°C인 것을 제외하고는 실시예 2의 반응 조건하에서 수행하였다. 실험 4를 반응 압력이 70bar인 것을 제외하고 실시예 2의 반응 조건하에서 수행하였다. 실시예 5를 300kg/h의 촉매가 반응기를 통해 흐르는 것을 제외하고는 실시예 2의 반응 조건하에서 수행하였다. 공급된 출발 물질과 생성물의 몰 유동이 표에서 mol/h로 제시된다.

[표 3]

실시예	2	3	4	5
STY[te/(m ³ h)]	0.98	1.39	1.23	0.71
출발 물질				
CO	22.79	16.99	28.24	12.73
H ₂	21.28	15.87	26.38	11.89
N ₂	0.12	0.09	0.15	0.07
프로펜	51.49	35.57	31.13	33.45
프로판	0.17	0.12	0.10	0.11
생성물				
CO	2.15	2.09	2.08	2.11
H ₂	0.89	0.93	0.98	0.97
프로펜	3.35	6.73	3.04	4.00
i-부타날	0.24	0.51	0.53	0.20
n-부타날	5.46	11.03	9.82	4.66
i-부탄올	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
n-부탄올	0.07	0.07	0.07	0.07
2-에틸헥사날	0.09	0.03	0.08	0.02
2-에틸헥세날	0.26	0.19	0.18	0.09
분리된 가스				
CO	9.50	3.06	13.23	6.81
H ₂	8.45	1.46	9.97	3.59
N ₂	0.29	0.10	0.09	0.16
프로펜	37.37	13.56	17.72	36.93
프로판	0.17	0.10	0.17	0.09
i-부타날	0.08	0.08	0.03	0.01
n-부타날	4.59	3.13	2.72	2.56

실시에 6 내지 11(본 발명에 따름)

이들 실시예들은 한 예로 물/에틸렌 글리콜의 용매 혼합물을 사용하여, 기술된 연속 장치에서 용매 혼합물의 본 발명에 따른 사용을 기술한다. 축적된 데이터는 공간-시간 수율이 증가되었음을 분명히 하고 있다. 여기서, 교반된 시스템과 대조하여, 디옥솔란의 인식할 만한 형성은 없었다. 실시예 6을 용매로서 물과 에틸렌 글리콜(20중량%)의 혼합물을 사용하는 점을 제외하고는 실시예 5의 반응 조건하에서 수행하였다. 실시예 7에서, 에틸렌 글리콜의 농도는 40중량%까지 증가되었다. 실시예 8을 400kg/h의 촉매가 반응기를 통해 흐르고 반응 온도가 130°C인 점을 제외하고는 실시예 7의 반응 조건하에서 수행하였다. 실시예 9를 반응 온도가 120°C이고 반응 압력이 70bar인 것을 제외하고 실시예 8의 반응 조건하에서 수행하였다. 실시예 10을 반응 온도가 90°C인 것을 제외하고 실시예 9의 반응 조건하에서 수행하였다. 이 실험은 낮은 온도에서도 높은 공간-시간 수율로 다상 시스템에서 프로펜의 하이드로포밀화를 수행하는 것이 가능함을 증명한다. 실시예 11을 반응 압력이 50bar이고 로동 농도가 용매를 기준으로 200ppm인 것을 제외하고 실시예 10의 반응 조건하에서 수행하였다. 이 실험은 낮은 로동 농도를 사용하였을 때에도 높은 공간-시간 수율로 다상 시스템에서 프로펜의 하이드로포밀화를 수행하는 것이 가능함을 증명한다. 공급된 출발 물질과 생성물의 몰 유동이 다음 표에서 mol/h로 제시

된다.

[표 4]

실시예	6	7	8	9	10	11
STY[te/(m ³ h)]	1.3	1.7	3.8	2.3	0.3	0.5
출발 물질						
C0	23.31	23.28	53.28	45.72	22.96	23.23
H ₂	21.40	21.57	49.16	42.38	21.70	21.33
N ₂	0.12	0.11	0.25	0.20	0.12	0.09
프로펜	49.88	35.20	59.35	42.89	38.04	35.59
프로판	0.12	0.08	0.12	0.09	0.08	0.07
생성물						
C0	2.25	8.55	2.05	2.50	0.61	0.29
H ₂	0.83	1.51	0.41	1.02	0.16	0.10
프로펜	4.37	5.38	6.33	4.14	0.51	0.18
i-부타날	0.55	1.20	3.47	2.13	0.06	0.03
n-부타날	9.34	17.25	36.99	21.60	0.96	0.52
i-부탄올	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00
n-부탄올	0.06	0.15	0.48	0.23	0.01	0.00
i-프로필-디옥솔란	<0.01	0.02	0.04	0.03	<0.01	<0.01
n-프로필-디옥솔란	0.05	0.21	0.46	0.37	0.13	0.12
2-에틸-헥사날	0.20	0.21	0.46	0.39	0.08	0.05
2-에틸-헥세날	0.41	0.50	0.60	0.58	0.10	0.17
분리된 가스						
C0	9.09	3.15	5.79	16.42	18.42	18.37
H ₂	5.05	1.20	1.85	11.61	14.90	14.29
N ₂	0.22	0.09	0.33	0.25	0.13	0.12
프로펜	30.09	6.31	9.21	13.04	35.28	34.04
프로판	0.18	0.06	0.17	0.20	0.10	0.10
i-부타날	0.09	0.04	0.01	0.26	0.13	0.20
n-부타날	3.43	0.36	1.35	1.87	1.61	2.95

1-부텐의 선택적 하이드로포밀화

본 발명의 방법의 다른 이용은 라피네이트 I 혼합물로부터 1-부텐의 선택적 하이드로포밀화이다. 이 혼합물은 C₄-올레핀과 C₄-파라핀을 포함하고 1-부텐을 26 내지 29중량% 함유한다. 선택된 촉매 용매는 물과 에틸렌 글리콜의 혼합물이었다 (50/50중량%).

실시예 12(비교 실시예, 뱃치 방법)

이 실시예는 종래의 교반된 반응기와 비교해 생성물 품질의 관점에서 본 발명의 이점을 증명하기 위한, 교반하는 오토클레이브에서의 비교 실험을 나타낸다. NaSTPP 29.81g, 1-부텐 86.2g, 이소부탄 13.5g 및 에틸렌 글리콜 30중량%와 물 70중량%로 이루어진 용매 67.7g을 105°C에서 교반하는 오토클레이브에 넣고 합성가스 30bar를 주입하였다. (에틸렌 글리콜 30중량%와 물 70중량% 중의) Rh 3.7%를 함유하는 로듐 아세테이트 용액 2.09g을 첨가하여 하이드로포밀화 반응을 일으켰다. 전환이 완전히 끝난 후에(이는 합성가스 흡수 곡선으로 검출할 수 있었다), 액체 샘플을 반응 혼합물로부터 취하였다. 다음 표에서, 내부 표준으로 작용한 이소부탄은 계산에서 무시하였다.

[표 5]

실시예	12
물질	중량 % 비율
i-부텐	6.1
2-에틸부타날	1.19
펜타날	77.4
i-프로필-1,3-디옥솔란	0.13
n-프로필-1,3-디옥솔란	11.9
나머지	3.28

실시에 13 내지 26에서의 1-부텐의 연속적 하이드로포밀화를 가스 순환 라인(10)이 밀폐되는 것을 제외하고는 프로펜의 하이드로포밀화와 동일한 방법으로 수행하였다.

실시에 13

이 실시예는 기술된 연속 장치에서 물 50중량%와 에틸렌 글리콜 50중량%인 용매 혼합물의 본 발명에 따르는 이용을 기술한다. 측정된 데이터는 교반된 시스템과 비교해 현저히 감소된 디옥솔란의 형성을 분명히 하고 있다. 촉매 400kg/h가 115°C의 온도에서 3m 길이 반응기를 통해 흘렀다. 또한, 600 표준 NI/h의 합성가스와 3kg/h의 라피네이트 I을 공급하였다. 반응 압력은 50bar였다. 다음 데이터가 측정되었다.

[표 6]

실시에	13
1-부텐(공급시 중량%)	27.00
C(1-부텐)	64.68%
STY[te/m ³ /h]	0.74
생성물	
i-부탄	1.39
n-부탄	5.77
시클로부탄	0.04
트랜스-부텐	5.93
1-부텐	5.07
이소부텐	21.77
시스-부텐	4.14
네오펜탄	0.04
1,3-부타디엔	0.00
2-메틸부타날	1.88
3-메틸부타날	5.28
n-펜타날	42.58
2-메틸부탄올	0.12
메틸프로필디옥솔란	0.09
1-펜타놀	0.41
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.25
에틸렌 글리콜	0.03

실시에 14

이 실시예를 200kg/h의 촉매가 반응기를 통해 흐르는 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 7]

실시에	14
1-부텐(공급시 중량%)	27.30
C(1-부텐)	59.46%
STY[te/m ³ /h]	0.69
생성물	
i-부탄	3.10
n-부탄	9.71
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	8.55
1-부텐	9.50
이소부텐	35.98
시스-부텐	5.60
네오펜탄	0.06
1,3-부타디엔	0.00
2-메틸부타날	1.03
3-메틸부타날	2.25
n-펜타날	22.07
2-메틸부탄올	<0.01

메틸프로필디옥솔란	<0.01
1-펜타놀	0.22
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.23
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 15

이 실시예를 100kg/h의 촉매가 반응기를 통해 흐르고 반응 온도가 85℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 8]

실시예	15
1-부텐(공급시 중량%)	28.90
C(1-부텐)	17.09%
STY[te/m ³ /h]	0.21
생성물	
i-부탄	1.98
n-부탄	10.50
시클로부탄	0.07
트랜스-부텐	9.89
1-부텐	22.17
이소부텐	37.42
시스-부텐	6.19
네오펜탄	0.09
1,3-부타디엔	0.11
2-메틸부타날	0.29
3-메틸부타날	0.48
n-펜타날	9.61
2-메틸부탄올	0.03
메틸프로필디옥솔란	0.03
1-펜타놀	0.23
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.19
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 16

이 실시예를 250kg/h의 촉매가 반응기를 통해 흐르고 반응 온도가 85℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 9]

실시예	16
1-부텐(공급시 중량%)	28.90
C(1-부텐)	20.98%
STY[te/(m ³ h)]	0.26
생성물	
i-부탄	1.88
n-부탄	8.53
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	8.88
1-부텐	17.07
이소부텐	28.61
시스-부텐	5.48
네오펜탄	0.09
1,3-부타디엔	0.00
2-메틸부타날	0.77
3-메틸부타날	0.68

n-펜타날	27.55
2-메틸부탄올	0.05
메틸프로필디옥솔란	0.01
1-펜타놀	0.11
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.04
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 17

이 실시예를 반응 온도가 90℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 10]

실시예	17
1-부텐(공급시 중량%)	28.90
C(1-부텐)	27.11%
STY[te/(m ³ h)]	0.33
생성물	
i-부탄	2.19
n-부탄	8.97
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	8.94
1-부텐	17.11
이소부텐	32.67
시스-부텐	5.53
네오펜탄	0.07
1,3-부타디엔	0.00
2-메틸부타날	0.76
3-메틸부타날	0.57
n-펜타날	22.99
2-메틸부탄올	0.05
메틸프로필디옥솔란	0.00
1-펜타놀	0.07
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.03
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 18

이 실시예를 반응 온도가 70℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 11]

실시예	18
1-부텐(공급시 중량%)	27.00
C(1-부텐)	9.39%
STY[te/(m ³ h)]	0.11
생성물	
i-부탄	2.51
n-부탄	10.96
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	9.80
1-부텐	23.13
이소부텐	39.01
시스-부텐	6.38
네오펜탄	0.06
1,3-부타디엔	0.17
2-메틸부타날	0.24
3-메틸부타날	0.63

n-펜타날	4.79
2-메틸부탄올	0.02
메틸프로필디옥솔란	0.08
1-펜타놀	0.3
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.31
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 19

이 실시예를 반응 온도가 80℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 12]

실시예	19
1-부텐(공급시 중량%)	27.00
C(1-부텐)	19.71%
STY[te/(m ³ h)]	0.23
생성물	
i-부탄	2.01
n-부탄	10.91
시클로부탄	0.08
트랜스-부텐	11.71
1-부텐	18.23
이소부텐	28.57
시스-부텐	8.01
네오펜탄	0.12
1,3-부타디엔	0.15
2-메틸부타날	0.67
3-메틸부타날	0.41
n-펜타날	17.79
2-메틸부탄올	0.04
메틸프로필디옥솔란	0.04
1-펜타놀	0.25
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.02
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 20

이 실시예를 반응 온도가 85℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 13]

실시예	20
1-부텐(공급시 중량%)	27.00
C(1-부텐)	24.23%
STY[te/(m ³ h)]	0.28
생성물	
i-부탄	1.68
n-부탄	9.18
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	9.01
1-부텐	16.27
이소부텐	31.89
시스-부텐	6.34
네오펜탄	0.07
1,3-부타디엔	0.09
2-메틸부타날	0.78
3-메틸부타날	0.47

n-펜타날	19.07
2-메틸부탄올	0.06
메틸프로필디옥솔란	0
1-펜타놀	0.15
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.03
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 21

이 실시예를 반응 온도가 95℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 14]

실시예	21
1-부텐(공급시 중량%)	27.00
C(1-부텐)	32.66%
STY[te/(m ³ h)]	0.38
생성물	
i-부탄	1.90
n-부탄	9.81
시클로부탄	0.07
트랜스-부텐	10.01
1-부텐	14.99
이소부텐	31.62
시스-부텐	7.04
네오펜탄	0.08
1,3-부타디엔	0.07
2-메틸부타날	0.82
3-메틸부타날	0.75
n-펜타날	22.39
2-메틸부탄올	0.05
메틸프로필디옥솔란	0.01
1-펜타놀	0.09
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.02
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 22

이 실시예를 반응 온도가 105℃인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 15]

실시예	22
1-부텐(공급시 중량%)	27.00
C(1-부텐)	44.34%
STY[te/(m ³ h)]	0.51
생성물	
i-부탄	2.09
n-부탄	9.47
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	8.97
1-부텐	12.56
이소부텐	34.63
시스-부텐	6.24
네오펜탄	0.06
1,3-부타디엔	0.05
2-메틸부타날	0.85
3-메틸부타날	1.08

n-펜타날	21.35
2-메틸부탄올	0.05
메틸프로필디옥솔란	0.00
1-펜타놀	0.12
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.04
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 23

이 실시예를 반응 온도가 115°C인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 16]

실시예	23
1-부텐(공급시 중량%)	28.10
C(1-부텐)	66.66%
STY[te/(m ³ h)]	0.80
생성물	
i-부탄	1.71
n-부탄	7.77
시클로부탄	0.05
트랜스-부텐	7.37
1-부텐	6.19
이소부텐	26.46
시스-부텐	4.87
네오펜탄	0.03
1,3-부타디엔	0.00
2-메틸부타날	1.8
3-메틸부타날	4.65
n-펜타날	36.17
2-메틸부탄올	0.09
메틸프로필디옥솔란	0.1
1-펜타놀	0.41
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.47
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 24

이 실시예를 반응 압력이 33bar인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 17]

실시예	24
1-부텐(공급시 중량%)	28.30
C(1-부텐)	52.86%
STY[te/(m ³ h)]	0.64
생성물	
i-부탄	2.63
n-부탄	10.63
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	10.22
1-부텐	12.20
이소부텐	35.78
시스-부텐	7.45
네오펜탄	0.03
1,3-부타디엔	0.01
2-메틸부타날	0.48
3-메틸부타날	1.3

n-펜타날	17.64
2-메틸부탄올	0.04
메틸프로필디옥솔란	<0.01
1-펜타놀	0.14
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.15
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 25

이 실시예를 반응 압력이 43bar인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 18]

실시예	25
1-부텐(공급시 중량%)	28.30
C(1-부텐)	58.59%
STY[te/(m ³ h)]	0.71
생성물	
i-부탄	1.67
n-부탄	8.02
시클로부탄	0.05
트랜스-부텐	8.37
1-부텐	7.90
이소부텐	24.87
시스-부텐	6.20
네오펜탄	0.04
1,3-부타디엔	0.01
2-메틸부타날	1.29
3-메틸부타날	5.18
n-펜타날	30.29
2-메틸부탄올	0.04
메틸프로필디옥솔란	0.47
1-펜타놀	0.79
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	1.48
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 26

이 실시예를 반응기 길이가 1m인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 19]

실시예	26
1-부텐(공급시 중량%)	27.60
C(1-부텐)	62.22%
STY[te/(m ³ h)]	0.73
생성물	
i-부탄	2.11
n-부탄	8.16
시클로부탄	0.06
트랜스-부텐	8.50
1-부텐	7.14
이소부텐	25.78
시스-부텐	5.50
네오펜탄	0.05
1,3-부타디엔	0.01
2-메틸부타날	1.64
3-메틸부타날	4.57

n-펜타날	33.65
2-메틸부탄올	0.07
메틸프로필디옥솔란	0.09
1-펜타놀	0.41
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.34
에틸렌 글리콜	<0.01

실시예 27

이 실시예를 반응기 길이가 2m(동일한 내부 시설물과 직경)인 것을 제외하고는 실시예 13의 반응 조건하에서 수행하였다.

[표 20]

실시예	27
1-부텐(공급시 중량%)	27.60
C(1-부텐)	62.53%
STY[te/(m ³ h)]	0.73
생성물	
i-부탄	1.38
n-부탄	6.41
시클로부탄	0.04
트랜스-부텐	7.16
1-부텐	6.02
이소부텐	22.28
시스-부텐	5.35
네오펀탄	0.05
1,3-부타디엔	0.01
2-메틸부타날	1.34
3-메틸부타날	3.36
n-펜타날	36.93
2-메틸부탄올	0.04
메틸프로필디옥솔란	<0.03
1-펜타놀	0.61
2-n-부틸-1,3-디옥솔란	0.43
에틸렌 글리콜	<0.01

1-데센의 하이드로포밀화

실시예 28과 29에서, 400kg/h의 촉매 용액이 실험 장치의 반응기를 통해 흘렀다. 반응 온도는 125℃이고 반응 압력은 70bar였다. 로동의 농도는 촉매상을 기준으로 하여 800ppm이었다. 리간드로서, 나트륨염 형태의 TSTPP를 사용하였다.

실시예 28(비교 실시예, 용매 혼합물 없는 연속 방법)

물을 촉매용 용매로 사용하였다. pH는 4.5였다. 촉매 중의 P/Rh 비는 50이었다. 공급된 출발 물질과 생성물의 몰 유동이 표에서 mol/h로 제시된다.

[표 21]

실시예	28
STY[te/(m ³ h)]	0.05
B	13.96
출발 물질	
CO	11.38
H ₂	10.52
N ₂	0.05
1-데센	7.12
생성물	
1-데센	6.67

운데카날	0.34
2-메틸데카날	0.11
분리된 가스	
CO	10.36
H ₂	9.89
N ₂	0.05

실시에 29(본 발명에 따름)

본 실시예는 용매 물에 대한 공간-시간 수율의 관점에서 본 발명의 우월성을 증명하기 위해, 1-데센의 하이드로포밀화를 위한 물 50중량%와 에틸렌 글리콜 50중량%로 된 용매 혼합물의 본 발명에 따르는 이용을 기술한다.

촉매용으로 사용된 용매는 물과 에틸렌 글리콜(1:1)의 혼합물이었다. pH는 7.3이었다. 촉매 중의 P/Rh 비는 60이었다. 공급된 출발 물질과 생성물의 몰 유동이 표에서 mol/h로 제시된다.

[표 22]

실시에	29
STY[te/(m ³ h)]	0.08
B	12.94
출발물질	
CO	13.86
H ₂	12.86
N ₂	0.06
1-데센	7.33
생성물	
1-데센	6.65
운데카날	0.61
2-메틸데카날	0.04
분리된 가스	
CO	12.92
H ₂	12.27
N ₂	0.07

발명의 효과

본 발명에 따르는 용매 혼합물을 함유하는 연속 촉매상에 의해, 높은 공간-시간 수율과 선택성을 보이는 올레핀의 하이드로포밀화 방법이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

튜브 반응기에서의 다상 반응에 의해 탄소수가 2 내지 25인 하나 이상의 각올레핀을 하이드로포밀화하는 방법에 있어서,

- 촉매는 연속상으로 존재하고,
- 연속상은 용매 혼합물을 함유하며,
- 하나 이상의 올레핀은 분산상으로 존재하고,
- 튜브 반응기의 로딩 계수(loading factor)는 0.80이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 용매 혼합물의 유전 상수가 50 내지 78인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 용매 혼합물이 물 및 2이상의 산소원자를 함유하는 수산화성 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 촉매가 원소 주기율표의 제VIII족 전이금속을 함유하는 것을 특

징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 촉매가 로듐을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 수용성 로듐 화합물이 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 로딩 계수 B가 0.90이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 로딩 계수 B가 1.00이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 분산상(들)에 대한 연속상의 질량비가 2를 초과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 연속상이 튜브 반응기의 상류의 제트 노즐을 작동시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 출발 물질이 연속상에 의해 튜브 반응기로 도입된 에너지에 의해 분산되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

알코올 제조를 위한, 제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따라 제조된 알데히드의 용도.

청구항 13

알돌 촉합에서, 제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따라 제조된 알데히드의 용도.

청구항 14

카복실산 제조를 위한, 제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 따라 제조된 알데히드의 용도.

도면

도면1



