

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6329136号
(P6329136)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl.	F 1		
B01J 31/22	(2006.01)	B01J 31/22	Z
B01J 31/40	(2006.01)	B01J 31/40	Z
C07C 45/50	(2006.01)	C07C 45/50	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2015-515046 (P2015-515046)
(86) (22) 出願日	平成25年5月22日 (2013.5.22)
(65) 公表番号	特表2015-523909 (P2015-523909A)
(43) 公表日	平成27年8月20日 (2015.8.20)
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/042134
(87) 國際公開番号	W02013/184350
(87) 國際公開日	平成25年12月12日 (2013.12.12)
審査請求日	平成28年5月9日 (2016.5.9)
(31) 優先権主張番号	61/655,183
(32) 優先日	平成24年6月4日 (2012.6.4)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	508168701 ダウ テクノロジー インベストメンツ リミテッド ライアビリティー カンパニー
	—
	アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ダウ センター 2020
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知

最終頁に続く

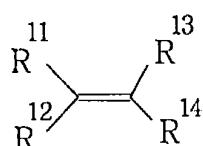
(54) 【発明の名称】ヒドロホルミル化プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) リン酸性化合物、(b) 有機リン(III)リガンドと錯体形成した8、9または10族の金属を含む金属-有機リンリガンド錯体触媒、および、任意選択で、(c) 遊離有機リンリガンドを含む反応流体を、水性緩衝液と接触させ、前記反応流体の少なくとも一部の量の前記リン酸性化合物を中和して中和リン酸性化合物を形成することを含み、前記緩衝液が、式：

【化1】



(式中：R^{1~4}は、水素、-COOM、または1~24個の炭素原子を含むアルキルもしくはシクロアルキル基であり、R^{1~2}およびR^{1~2}の内の少なくとも1個は-COO_M部分であり、R^{1~3}およびR^{1~4}の内の少なくとも1個は-COO_M部分であり、Mは、1族金属または2族金属である。)によって表される不飽和脂肪族カルボン酸の塩を含み、前記緩衝液中の前記塩の濃度が、0.001M~0.8Mであり、および前記緩

衝液のpHが、6～8であるプロセス。

【請求項2】

前記不飽和脂肪族カルボン酸が、少なくとも1種のジカルボン酸を含む請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記塩が、少なくとも1種のマレアート塩またはフマラート塩を含む請求項2に記載のプロセス。

【請求項4】

前記塩が、少なくとも1種のマレアート塩を含む請求項3に記載のプロセス。

【請求項5】

前記Mが、Na、KおよびCaからなる群から選択される請求項1～4のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項6】

前記緩衝液中の前記塩の濃度が、0.01M～0.04Mである請求項1～5のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項7】

前記接触させることが、向流方式で行われる請求項1～6のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項8】

前記反応流体が有機相を含み、前記緩衝液が水相を含む請求項1～7のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項9】

前記中和されたリン酸性化合物が、前記プロセスから分離される請求項1～8のいずれか1項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2012年6月4日出願の米国特許仮出願第61/655,183号の優先権を主張する。この特許は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

本発明は、ヒドロホルミル化プロセスに関する。一態様では、本発明は、触媒阻害およびリガンド分解を弱めるプロセスに関する。

【0003】

オレフィンのロジウム／ホスフィット触媒ヒドロホルミル化では、加水分解性リガンドが、徐々に、かつ確実に多数の副産物に分解する。この副産物のいくつかは酸性で、反応溶液を水性緩衝液（例えば、リン酸ナトリウム）と接触させることにより除去できる。生じた金属塩は、かなりの程度水可溶であるので、例えば、抽出により有機相から効率的に除去できる。この抽出プロセスは、米国特許第5,741,944号に記載されている。

【0004】

ロジウム-ホスフィットヒドロホルミル化プロセスに固有のさらなる問題には、ジオルガノホスフィット副産物群の形成に起因する触媒活性の低下が含まれる。これらの化合物は、活性ロジウム-ホスフィット触媒に配位し、より活性の低い新規錯体を形成できる。幸いにも、米国特許第5,741,944号に記載のように、これらのジオルガノホスフィット副産物は、緩衝液と接触させることにより優先的に加水分解できる。

【0005】

リン酸塩は、当技術分野で好ましい緩衝剤として認められている。しかし、一部の地域の環境局は、工場排水中のリン（III）含量を厳しく制限している。

【0006】

10

20

30

40

50

米国特許第5,741,944号で採用される水性緩衝液の好ましいpH領域は、6～8である。この範囲で緩衝作用のある一組のリン(III)不含緩衝塩は、マレアートおよびフマラートである。しかし、一部の-, -不飽和カルボニルは、触媒阻害剤であることが報告されている(米国特許第4,861,918号、同4,221,743号、および欧州特許第0306094B1号を参照)。これらの化学種は、それらのオレフィンおよびカルボニル部分を介して二座配位形式でロジウムに配位できるので、通常、それらは、不活性錯体を形成することにより、それらがゆっくり反応を終えて触媒から離れ、その後、活性部位が反応に利用できるようになる時間まで、反応を阻害すると考えられている。例えば、アセチレンのヒドロホルミル化により、アクロレイン、すなわち、-, -不飽和アルデヒド生成物が形成され、その後に水素添加されるか、または、ビスアルデヒドにヒドロホルミル化されるまで、触媒を阻害する(米国特許第5,675,041号、および国際公開第2010/030339号参照)。別の例では、米国特許出願公開第2011/0028746号は、Rh触媒脱炭酸ヒドロホルミル化におけるこのタイプの相互作用について記載しており、極端に高濃度のRh(4600ppm)が必要であった。英国特許第1,497,627号では、一連の予測されるロジウムヒドロホルミル化毒が試験された。

【0007】

米国特許第5,466,644号および同第4,283,304号は、マイケル付加反応を介してリン(III)系リガンドを破壊するマレイン酸の添加について教示している。特に、米国特許第4,283,304号は、特に商業操作では、すべての残留マレイン酸を洗い流すことが望ましいことを教示している。これら2つの特許に基づくと、反応系に入り込む微量のマレアートがあると予測される連続的抽出器プロセスは、マイケル付加反応を介してリガンド分解に顕著に影響することが予測される。高価なリガンドを使った系では、リガンド分解の増加は、商業的に許容できない。

【0008】

pH 6～8の範囲で緩衝作用があり、ヒドロホルミル化プロセスに有害でない有効な非リン(III)系緩衝液を得ることが望ましい。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、(a)リン酸性化合物、(b)有機リン(III)リガンドと錯体形成する8、9または10族の金属を含む金属-有機リンリガンド錯体触媒、および、任意選択で、(c)遊離有機リンリガンド、を含む反応流体を、前記反応流体の少なくとも一部の量のリン酸性化合物を中和するために水性緩衝液と接触させ、中和リン酸性化合物を形成することを含み、緩衝液が、不飽和脂肪族カルボン酸の塩を含むプロセスを含む。

【0010】

意外にも、本発明の緩衝液は、ヒドロホルミル化プロセスに実質的に悪い影響を与えることなく、ホスフィットリガンド分解の酸性副産物を効率的に除去し、ジオルガノホスフィット副産物の加水分解を優先的に促進する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

開示プロセスは、ヒドロホルミル化反応の反応流体を水性緩衝液で処理して、前記反応流体中の1つまたは複数のリン酸性化合物の少なくとも一部の量を中和することを含む。ヒドロホルミル化プロセスは、遷移金属および有機リン(III)リガンドを含む触媒の存在下で、CO、H₂、および少なくとも1種のオレフィンを接触させて、少なくとも1種のアルデヒド生成物を形成することを含む。任意選択で、アミンおよび/または水をヒドロホルミル化プロセスに採用してもよい。

【0012】

元素の周期表およびその中の種々の族へのすべての言及は、CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Ed. (1991-

10

20

30

40

50

1992) C R C P r e s s , ページ: I - 10 に所載のバージョンに対するものである。

【0013】

そうでないとの記述、または文脈からの暗示がない限り、すべての部およびパーセンテージは、重量ベースであり、また、すべての試験方法は、本出願の出願日現在最新のものである。米国特許実務のために、参照されるどのような特許、特許出願または刊行物の内容も、その全体が参照により組み込まれるものとする（または、その相当する米国版が、同じように参照により組み込まれる）。特に、定義の開示（本開示において具体的に示されるどのような定義とも矛盾しない程度に）、および当分野における一般知識に関して参照により組み込まれる。

10

【0014】

本明細書で使われる「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つ」、および「1つまたは複数の」は、同義に使われる。用語の「含む（comprise）」、「含む（include）」、およびそれらの変形は、これらの用語が記述および請求項中に出現する場合、限定的意味を持たない。従って、例えば、「a」疎水性のポリマーの粒子を含む水性組成物は、組成物が、「1つまたは複数の」疎水性のポリマー粒子を含むことを意味すると解釈できる。

【0015】

端点による数値範囲の列挙には、その範囲内に包含されるすべての数（例えば1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5、等）が包含される。本発明の目的のために、数値範囲は、当業者の理解と同様に、その範囲内に含まれるすべての可能な部分範囲を含み、対応することが意図されていることは理解されよう。例えば、1～100の範囲は、1.01～100、1～99.99、1.01～99.99、40～60、1～55、などを意味することが意図されている。また、本明細書中の数の範囲、および/または数値の列挙は、請求項中のこのような列挙を含めて、用語の「約（about）」を含むように読み取ることができる。この場合には、用語の「約」は、本明細書で記述されたものと実質的に同じ数の範囲、および/または数値を意味する。

20

【0016】

本明細書で使われる用語の「ppmw」は、重量による百万分の1部を意味する。

【0017】

30

本明細書で使われる用語の「重質物（heavies）」は、高沸点アルデヒド液体縮合副産物を意味する。

【0018】

本発明の目的のために、用語の「炭化水素」は、少なくとも1個の水素および1個の炭素原子を有するすべての許容しうる化合物を含むことが意図されている。また、このような許容しうる化合物は、1個または複数個のヘテロ原子を有することができる。広い態様では、許容しうる炭化水素には、非環式（ヘテロ原子を有するまたは有しない場合の）および環式、分岐および非分岐、炭素環式およびヘテロ環式、芳香族ならびに非芳香族有機化合物が含まれ、置換されても、未置換であってよい。

【0019】

40

本明細書で使われる用語の「置換」は、特に指示がない限り、すべての許容しうる有機化合物の置換基を含むことが意図されている。広い態様では、許容しうる置換基には、有機化合物の非環式および環式、分岐および非分岐、炭素環式およびヘテロ環式、芳香族ならびに非芳香族置換基が含まれる。置換基の例には、例えば、アルキル、アルキルオキシ、アリール、アリールオキシ、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アミノ、アミノアルキル、ハロゲン、などが含まれ、これらの炭素の数は、1～20以上、または、より好ましくは、1～12の範囲であってよい。許容しうる置換基は、1個または複数個であってよく、また、同じでも、または、適切な有機化合物の場合には異なっていてよい。本発明は、有機化合物の許容しうる置換基によるいかなる方法によっても制限されることを意図しない。

50

【0020】

本明細書で使われる用語の「ヒドロホルミル化」は、限定されないが、1個または複数個の置換もしくは未置換オレフィン化合物または1個または複数個の置換もしくは未置換オレフィン化合物を含む反応混合物を、1個または複数個の置換もしくは未置換アルデヒドまたは1個または複数個の置換もしくは未置換アルデヒドを含む反応混合物に変換することを含むすべての許容しうる不斉および非不斉ヒドロホルミル化プロセスを含むことが意図されている。

【0021】

用語の「反応流体」、「反応媒体」および「触媒溶液」は、本明細書では同義に使われ、限定されないが、(a)金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒、(b)遊離有機リン(III)リガンド、(c)反応中に形成されたアルデヒド生成物、(d)未反応反応物、(e)前記金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒および前記遊離有機リン(III)リガンド用の溶媒、ならびに、任意選択で、(f)反応で形成された1種または複数種のリン酸性化合物(均質でも、不均質でもよく、また、プロセス設備表面に付着したものも含む)を含む混合物を含む。反応流体は、限定されないが、(a)反応ゾーン中の液体、(b)分離ゾーンへの途中の液体流、(c)分離ゾーン中の液体、(d)再循環流、(e)反応ゾーンまたは分離ゾーンから回収された液体、(f)水性緩衝液で処理中の回収された液体、(g)反応ゾーンまたは分離ゾーンに戻された処理液体、(h)外部冷却器中の液体、および(i)リガンド分解生成物とその塩、を含んでもよい。

【0022】

有機リン(III)リガンドは、加水分解性リン(III)リガンド(下記で定義される)を含み、それらの混合物を含んでもよく、また、ホスフィンなどの非加水分解性リガンドを含んでもよい。

【0023】

「加水分解性リン(III)リガンド」は、少なくとも1個のP-Z結合を含む三価のリンリガンドであり、Zは、酸素、窒素、クロリド、フルオリド、またはブロミドである。限定されないが、例には、ホスフィット、ホスフィノ-ホスフィット、ビスホスフィット、ホスホニット、ビスホスホニット、ホスフィニット、ホスホルアミジット、ホスフィノ-ホスホルアミジット、ビスホスホルアミジット、フルオロホスフィット、などが含まれる。リガンドは、キレート構造を含んでもよく、および/または、ポリホスフィット、ポリホスホルアミジット、などの複数のP-Z部分、およびホスフィット-ホスホルアミジット、フルオロホスフィット-ホスフィット、などの混合P-Z部分を含んでもよい。

【0024】

一実施形態では、本発明は、触媒溶液から酸性不純物を除去するための抽出プロセスである。好都合なことに、溶液は、ヒドロホルミル化プロセスの反応ゾーンに戻すことができる。好都合なことに、抽出プロセスは、オレフィン二重結合を含むカルボン酸の金属塩を含む水性緩衝液を採用する。好都合なことに、この水溶液のpHは、6~8の範囲にあり、溶液はこの範囲内で実質的な緩衝能力を有する。好都合なことに、触媒溶液は、有機リン(III)リガンドおよび金属-有機リン(III)リガンド錯体を含み、抽出プロセスは、ヒドロホルミル化プロセスの抽出ゾーン内で触媒溶液を水性緩衝液と接触させるステップを含む。抽出ゾーンは、反応ゾーンの後ろに配置される。本発明の一実施形態では、気化器が反応ゾーンの後ろに配置され、反応ゾーンの液体排出流の揮発性成分を蒸発させる。すべての非揮発性液体は、抽出ゾーンに送られる。好都合なことに、(1)加水分解に対し有機リン(III)リガンドを、および(2)分解または非活性化に対し金属-有機リン(III)リガンド錯体を安定化させるために、ならびに、(3)触媒溶液から分解生成物を除去または減らすために水性緩衝液が使用される。

【0025】

加水分解による劣化を受ける場合がある金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒ヒドロホルミル化プロセスの例には、例えば、米国特許第4,148,830号、同第4,593,127号、同第4,769,498号、同第4,717,775号、同第4,7

10

20

30

40

50

74, 361号、同第4, 885, 401号、同第5, 264, 616号、同第5, 288, 918号、同第5, 360, 938号、同第5, 364, 950号、同第5, 491, 266および同第7, 196, 230号、に記載のプロセスが含まれる。加水分解を受けると思われるP-Z含有化学種には、例えば、国際公開第2008/071508号、同第2005/042458号、および米国特許第5,710,344号、同第6,265,620号、同第6,440,891号、同第7,009,068号、同第7,145,042号、同第7,586,010号、同第7,674,937号、および同第7,872,156号、に記載の有機ホスホニット、ホスホルアミジット、フルオロホスホニット、などが含まれる。これらの化学種は、米国特許第5,744,649号および同第5,741,944号で教示の抽出器技術の使用により抽出できる種々の酸性、および/または極性分解生成物を生成するであろう。従って、好都合にも、本明細書に開示の本発明で採用されるヒドロホルミル化処理技術は、すべての処理技術に対応できる。好ましいヒドロホルミル化プロセスは、触媒液体再循環を伴うプロセスである。
10

【0026】

本発明のヒドロホルミル化プロセスで採用できる置換もしくは未置換オレフィン不飽和出発材料反応物には、2~40個の、好ましくは、3~20個の炭素原子を含む光学活性(プロキラルおよびキラル)および非光学活性(アキラル)オレフィン不飽和化合物の両方が含まれる。このようなオレフィン不飽和化合物は、末端、または内部で不飽和であってよく、さらに、直鎖、分岐鎖または環式構造、ならびに、プロパン、ブテン、イソブテンのオリゴマー化から得たものなどのオレフィン混合物であってもよい(例えば、米国特許第4,518,809号および同第4,528,403号に開示の、例えば、いわゆる、二量体、三量体、または四量体プロピレン、など)。さらに、このようなオレフィン化合物には、1つまたは複数の追加のエチレン不飽和基がさらに含まれてもよく、さらに、もちろん、必要に応じ、2種以上の異なるオレフィン不飽和化合物の混合物を、ヒドロホルミル化出発材料として採用してもよい。例えば、4個以上の炭素原子を含む市販アルファオレフィンは、少量の対応する内部オレフィン、および/またはそれらの対応する飽和炭化水素を含んでもよく、また、このような市販のオレフィンは、ヒドロホルミル化される前に、必ずしも精製する必要はない。ヒドロホルミル化反応に採用できるオレフィン混合物出発材料の例には、例えば、混合ブテン、例えば、ラフィネートIおよびIIが含まれる。また、追加のこのようオレフィン不飽和化合物およびそれら由来の対応するアルデヒド生成物は、例えば、米国特許第3,527,809号、および同第4,769,498号に記載のような、本発明のプロセスのヒドロホルミル化プロセスに過度に悪影響を与えない1種または複数種の基または置換基を含んでもよい。
20

【0027】

最も好ましいことは、本発明が、2~30個の、好ましくは、3~20個の炭素原子を含むアキラルアルファオレフィン、および4~20個の炭素原子を含むアキラル内部オレフィン、ならびに、このようなアルファオレフィンおよび内部オレフィンの出発材料混合物のヒドロホルミル化による非光学活性アルデヒドの生産に特に有用であることである。
30

【0028】

アルファおよび内部オレフィンの例には、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントадесен、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、2-ブテン、2-メチルプロパン(イソブチレン)、2-メチルブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキサン、2-ヘプテン、2-オクテン、シクロヘキセン、プロピレン二量体、プロピレン三量体、プロピレン四量体、ブタジエン、ピペリレン、イソブレン、2-エチル-1-ヘキセン、スチレン、4-メチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、アルファ-メチルスチレン、4-tert-ブチルアルファメチルスチレン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、3-フェニル-1-プロペン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、3-シクロヘキシリル-1-ブテン、な
40

ど、ならびに、1、3-ジエン、ブタジエン、アルキルアルケノアート、例えば、メチルペンテノアート、アルケニルアルカノアート、アルケニルアルキルエーテル、アルケノール、例えば、ペンテノール、アルケナール、例えば、ペンテナール、など、例えば、アリルアルコール、アリルブチラート、ヘキサ-1-エン-4-オール、オクタ-1-エン-4-オール、ビニルアセタート、アリルアセタート、3-ブテニルアセタート、ビニルブロピオナート、アリルプロピオナート、メチルメタクリラート、ビニルエチルエーテル、ビニルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、n-プロピル-7-オクテノアート、3-ブテンニトリル、5-ヘキセンアミド、オイグノール、イソオイグノール、サフロール、イソサフロール、アネトール、4-アリルアニソール、インデン、リモネン、ベータピネン、ジシクロペントジエン、シクロオクタジエン、カンフェン、リナロール、などが含まれる。

【0029】

好都合にも、ヒドロホルミル化プロセスでは、溶媒が採用される。過度にヒドロホルミル化プロセスと干渉しないいずれの溶媒も使用可能である。例えば、ロジウム触媒ヒドロホルミル化プロセスに適切な溶剤には、例えば、米国特許第3,527,809号、同第4,148,830号、同第5,312,996号、および同第5,929,289号に開示のものが含まれる。適切な溶剤の非制限的例には、飽和炭化水素（アルカン）、芳香族炭化水素、水、エーテル、アルデヒド、ケトン、ニトリル、アルコール、エステル、およびアルデヒド縮合物、が含まれる。溶剤の具体的な例には、テトラグリム、ペンタン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、キシレン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ブチルアルデヒド、およびベンゾニトリル、が含まれる。また、有機溶媒は、飽和限界まで溶存水を含むことができる。一般的に、アキラル（非光学活性）アルデヒドの製造に関しては、当技術分野でよく行われるように、製造目的のアルデヒド生成物に対応するアルデヒド化合物、および／またはより高沸点アルデヒド液体縮合副産物を主有機溶剤として採用するのが好ましい。また、このようなアルデヒド縮合副産物は、必要に応じ、前もって形成しておいて、適宜使用できる。アルデヒドの生産に採用可能な好ましい溶媒の例には、ケトン（例えば、アセトンおよびメチルエチルケトン）、エステル（例えば、酢酸エチル）、ジ-2-エチルヘキシルフタラート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチラート）、炭化水素（例えば、トルエン）、ニトロ炭化水素（例えば、ニトロベンゼン）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン（THF））およびスルホラン、が含まれる。ロジウム触媒ヒドロホルミル化プロセスでは、一次溶媒として、製造目的のアルデヒド生成物に対応したアルデヒド化合物、および／またはより高沸点アルデヒド液体縮合副産物（例えば、例えは、米国特許第4,148,380号、および同第4,247,486号に記載のように、ヒドロホルミル化プロセス中にインサイツで生成される可能性があるような）を採用するのが好ましい場合がある。実際、必要に応じ、連続プロセスの開始時にいずれかの適切な溶媒を採用できるが、一次溶媒は、通常、連続プロセスの性質により、アルデヒド生成物および重質物の両方を実質的に含むであろう。溶媒の量は、特に重大ではなく、必要なことは、反応媒体に必要な遷移金属濃度を与えることだけである。2種以上の溶剤の混合物を採用してもよい。

【0030】

本発明に含まれる前記ヒドロホルミル化反応に採用できる金属-有機リン（III）リガンド錯体の例には、当技術分野でよく知られた金属-有機リン（III）リガンド錯体触媒が含まれ、さらに、上述の特許に記載のものが含まれる。一般的に、このような触媒は、前述のような文献中に記載のように予備形成またはインサイツで形成でき、有機リン（III）リガンドと錯体結合している金属から実質的に構成される。

【0031】

金属-有機リン（III）リガンド錯体を構成する許容しうる金属には、ロジウム（Rh）、コバルト（Co）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、オスミウム（Os）およびこれらの混合物から選択される8、9および10族金属が含まれるが、好ましい金属は、ロジウム

10

20

30

30

40

50

、コバルト、イリジウムおよびルテニウムであり、より好ましくは、ロジウム、コバルトおよびルテニウムで、特にロジウムが好ましい。

【0032】

本明細書および請求項中で使われる用語の「錯体」は、1種または複数種の独立に存在可能な電子に富んだ分子または原子と、同様に独立に存在可能な1種または複数種の電子不足の分子または原子の合体により形成される配位化合物を意味する。例えば、本明細書に採用可能な有機リン(III)リガンドは、1個または複数個のリンドナー原子を持つことができ、それは、独立に、または可能な場合は金属と共同して(例えば、キレート化により)それぞれ配位共有結合を形成できる1個の利用可能な、または非共有対の電子を有する。同様に、リガンドとして分類されるのが正しい一酸化炭素も、金属と一緒に存在でき、錯体形成できる。また、錯体触媒の最終的組成物は、追加のリガンド、例えば、金属の配位部位または核電荷を満たす水素または陰イオンを含んでもよい。

10

【0033】

金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒、および/または遊離リガンドのリガンドとして機能する有機リン(III)リガンドは、アキラル(光学不活性)でも、またはキラル(光学活性)タイプでもよく、当技術分野でよく知られている。アキラル有機リン(III)リガンドが好ましい。

【0034】

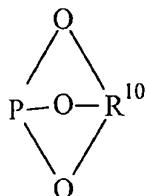
金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒のリガンドとして機能できる有機リン(III)リガンドには、モノオルガノホスフィット、ジオルガノホスフィット、トリオルガノホスフィットおよびオルガノポリホスフィット化合物がある。本発明に採用可能なこのような有機リン(III)リガンド、および/または、それらの調製方法は、当技術分野でよく知られている。

20

【0035】

代表的モノオルガノホスフィットは、式：

【化1】



30

<< I >>

を有するものを含んでもよく、

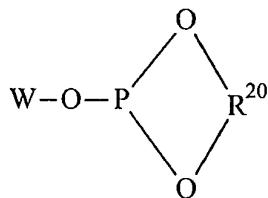
式中、R¹⁰は、4~40個またはそれ以上の炭素原子を含む置換もしくは未置換の三価の炭化水素基であり、これには、例えば、三価の非環式および三価の環式基、三価のアルキレン基、例えば、1,2,2-トリメチロールプロパン由来のもの、または三価のシクロアルキレン基、例えば、1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどに由来のものが含まれる。このようなモノオルガノホスフィットは、例えば、米国特許第4,567,306号でさらに詳細な記載を見つけることができる。

40

【0036】

代表的ジオルガノホスフィットは、式：

【化2】



<< I I >>

10

を有するものを含んでもよく、

式中、R²⁰は、4～40個またはそれ以上の炭素原子を含む置換もしくは未置換二価炭化水素基であり、Wは、1～18個またはそれ以上の炭素原子を含む置換もしくは未置換一価炭化水素基である。

【0037】

上記式(I I)のWで表される代表的置換および未置換一価炭化水素基には、アルキルおよびアリール基が含まれ、一方、R²⁰で表される代表的置換および未置換二価炭化水素基には、二価非環式基および二価芳香族基が含まれる。二価非環式基の例には、例えば、アルキレン、アルキレン-オキシ-アルキレン、アルキレン-S-アルキレン、シクロアルキレン基、および、アルキレン-NR²⁴-アルキレンが含まれ、式中、R²⁴は、水素または置換もしくは未置換一価炭化水素基、例えば、1～4個の炭素原子を有するアルキル基である。より好ましい二価非環式基は、例えば、米国特許第3,415,906号、および同第4,567,302号にさらに詳細に開示されているような二価アルキレン基である。より好ましくは、R²⁰は、例えば、米国特許第4,599,206号、同第4,717,775号、および同第4,835,299号でさらに詳細に開示されているような二価芳香族基である。

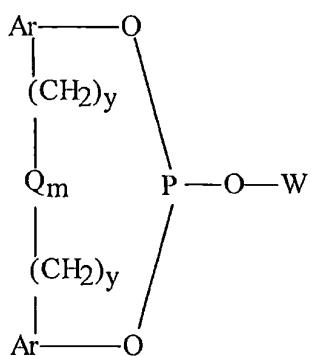
20

【0038】

代表的なより好ましい種類のジオルガノホスフィットは、式：

【化3】

30



<< I I I >>

40

のものであり、

式中、Wは、上記で定義されており、それぞれのArは、同じか、または異なる置換もしくは未置換アリール基であり、それぞれのyは、同じか、または異なる0または1の値であり、Qは、-C(R³³)₂-、-O-、-S-、-NR²⁴-、Si(R³⁵)₂-および-CO-から選択される二価架橋結合基であり、それぞれのR³³は、同じか、または異なる、水素、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル、トリル、およびアニシリルであり、R²⁴は、上記で定義されており、それぞれのR³⁵は、同じ、または異なる、水素またはメチル基であり、さらに、mは、0または1の値である。このよう

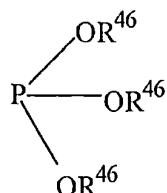
50

なジオルガノホスフィットは、例えば、米国特許第4,599,206号、同第4,717,775号、および同第4,835,299号により詳細に記載されている。

【0039】

代表的トリオルガノホスフィットは、式：

【化4】



10

<<IV>>

を有するものであってもよく、

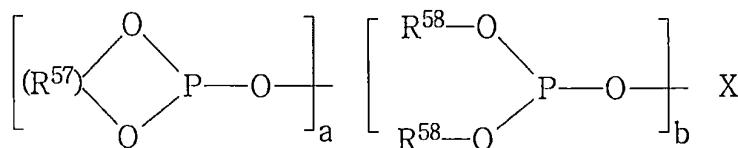
式中、それぞれのR⁴⁶は、同じか、または異なる置換もしくは未置換一価炭化水素基、例えば、1~24個の炭素原子を含んでもよいアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリルおよびアラルキル基である。このようなトリオルガノホスフィットは、例えば、米国特許第3,527,809号、および同第5,277,532号により詳細に記載されている。

20

【0040】

代表的オルガノポリホスフィットは、2個以上の3級(三価)リン原子を含み、式：

【化5】



<<V>>

30

を有するものを含んでもよく、

式中、Xは、2~40個の炭素原子を含む置換もしくは未置換n-価有機架橋結合基であり、それぞれのR⁵⁷は、同じか、または異なる4~40個の炭素原子を含む二価有機基であり、それぞれのR⁵⁸は、同じか、または異なり、1~24個の炭素原子を含む置換もしくは未置換一価炭化水素基であり、さらに、a+bの合計は、2~6で、n=a+bという条件下で、aとbは、同じでも、異なってもよく、それぞれ、0~6の値である。もちろん、aが2以上の値の場合、それぞれのR⁵⁷基は、同じでも、異なってもよいことは理解されよう。また、それぞれのR⁵⁸基は、同じでも、異なってもよい。

【0041】

40

上記Xで表される代表的n価(好ましくは、二価)有機架橋結合基、およびR⁵⁷で表される代表的二価有機基には、アルキレン、アルキレン-Q_m-アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、ビスアリーレン、アリーレン-アルキレン、およびアリーレン-(CH₂)_y-Q_m-(CH₂)_y-アリーレン基、などの非環式基および芳香族基の両方が含まれる。式中、それぞれのQ、yおよびmは、上記の式(III)で定義されている。上記XおよびR⁵⁷で表されるより好ましい非環式基は、二価アルキレン基であり、上記XおよびR⁵⁷で表されるより好ましい芳香族基は、例えば、米国特許第4,769,498号、同第4,774,361号、同第4,885,401号、同第5,113,022号、同第5,179,055号、同第5,202,297号、同第5,235,113号、同第5,264,616号、同第5,364,950号、および同第5,527,

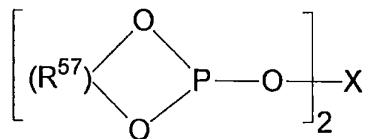
50

950号、でさらに詳細に開示されているような、二価アリーレンおよびビスアリーレン基である。上記のそれぞれ、R⁵⁷基で表される代表的な好ましい一価炭化水素基には、アルキルおよび芳香族基が含まれる。

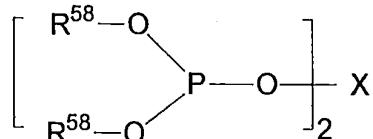
【0042】

好ましいオルガノポリホスフィットの例には、下記式(VI)～(VIII)：

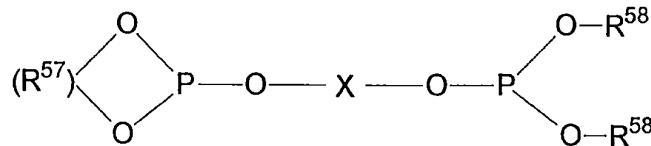
【化6】



<<VI>>



<<VII>>



<<VIII>>

10

20

のようなビスホスフィットを含んでもよく、

式(VI)～(VIII)のR⁵⁷、R⁵⁸およびXは、それぞれ、上記式(V)での定義と同じである。このような式(V)～(VIII)のオルガノホスフィットリガンドは、例えば、米国特許第4,668,651号、同第4,748,261号、同第4,769,498号、同第4,774,361号、同第4,885,401号、同第5,113,022号、同第5,179,055号、同第5,202,297号、同第5,235,113号、同第5,254,741号、同第5,264,616号、同第5,312,996号、同第5,364,950号、および同第5,391,801号の開示中で見つけることができる。

30

【0043】

上記式(I)～(VIII)のオルガノホスフィットのR¹¹、R²⁰、R⁴⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、W、X、QおよびAr基のいずれも、必要に応じ、本発明のプロセスの目的とする結果に過度に悪影響を与えない1～30個の炭素原子を含む任意の適切な置換基で置換してもよい。特定の所与のオルガノホスフィットを構成する置換もしくは未置換炭化水素基のいずれも、同じでも、または異なってもよい。

【0044】

上記のように、本発明で採用できる金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒は、当技術分野で既知の方法で形成できる。金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒は、均質形態であっても、または不均質形態であってもよい。いずれのイベントにおいても、一酸化炭素、水素および有機リン(III)リガンド化合物がすべて金属と錯体形成可能なリガンドであり、ヒドロホルミル化反応で使われる条件下で反応混合物中に活性金属-有機リン(III)リガンド触媒が存在することで、本発明の目的のためには充分である。

40

【0045】

前述のように、本発明のヒドロホルミル化プロセスは、本明細書記載の金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒の使用を含む。必要に応じ、このような触媒の混合物も採用できる。本発明に含まれる所与のヒドロホルミル化プロセスの反応流体中に存在する金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒の量は、例えば、上記特許の開示に含まれる特定のヒドロホルミル化プロセスを触媒するための最小必要金属触媒量のみで充分である。-

50

一般的に、大抵のプロセスにおいて、反応媒体中の遊離金属として計算して、10 ppmw ~ 1000 ppmwの範囲の触媒金属、例えば、ロジウムの濃度で充分なはずであるが、通常、好ましくは、10 ~ 500 ppmwの金属、より好ましくは、25 ~ 350 ppmwの金属が採用される。

【0046】

金属 - 有機リン(III)リガンド錯体触媒に加えて、反応媒体中に遊離有機リン(II)リガンド(すなわち、金属と錯体形成していないリガンド)が存在してもよい。遊離有機リン(II)リガンドは、本明細書で採用可能であるとして上記で考察した、いずれの上記で定義の有機リン(II)リガンドであってもよい。遊離有機リン(II)リガンドは、採用された金属 - 有機リン(III)リガンド錯体触媒の有機リン(II)リガンドと同じであるのが好ましい。しかし、このようなリガンドは、いずれの所与のプロセスにおいても同じである必要はない。本発明のヒドロホルミル化プロセスは、反応媒体中の金属1モル当たり、0.1モル以下~100モル以上の遊離有機リン(II)リガンドを含んでよい。本発明のヒドロホルミル化プロセスは、好ましくは、1~50モルの有機リン(II)リガンドの存在下で行われ、より好ましくは、オルガノポリホスフィットに対しては、反応媒体中の金属1モル当たり、1.1~4モルのオルガノポリホスフィットリガンドの存在下で行われる。前記有機リン(II)リガンドの量は、金属に結合した(錯形成した)存在する有機リン(II)リガンドの量および存在する遊離(錯形成していない)有機リン(II)リガンドの量の両方の合計である。アキラルオレフィンのヒドロホルミル化により非光学活性アルデヒドを製造することがより好ましいので、より好ましい有機リン(II)リガンドは、アキラルタイプ有機リン(II)リガンド、特に、上記式(V)により包含されるものであり、また、より好ましくは、上記式(VI)、(VII)および(VIII)のものである。もちろん、必要に応じ、例えば、反応媒体中の所定のレベルの遊離リガンドを維持するために、ヒドロホルミル化プロセスの反応媒体に、隨時、任意の適切な方法で補充または追加用の有機リン(II)リガンドを供給できる。

【0047】

上記で示したように、反応中、および/または、生成物分離中、ヒドロホルミル化触媒は、不均質形態であってもよい。例えば、ロジウム触媒は、支持体に付着させ、それにより、触媒が、反応中、および/または、生成物分離中、その固体形態を保持してもよく、または、高温で液体反応媒体中に可溶で、その後、冷却により沈殿する。ロジウム触媒は、例えば、J. Mol. Cat., 1990, 63, 213-221、で記載のように、セルロースアセタートもしくはポリフェニレンスルホンなどの薄膜または膜支持体に付着させてもよい。

【0048】

金属触媒、例えば、ロジウム触媒は、ポリマー中に組み込まれたホスフィットなどの有機リン含有リガンドを介して不溶性の高分子支持体に付着させてもよい。支持触媒は、ポリマーの選択、またはその中に組み込まれたリン含有化学種により制限されない。ポリマー支持触媒の記載は、例えば、J. Mol. Cat., 1993, 83, 17-35; Chemtech 1983, 46; J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 7122-7127、中で見つけることができる。

【0049】

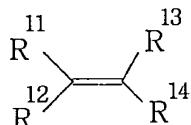
抽出プロセス:

ヒドロホルミル化プロセスから得た反応流体の少なくとも一部は、好都合にも、水性緩衝液と接触させられる。液体がヒドロホルミル化プロセス中に形成されたリン酸性化合物を含む場合、加水分解およびロジウム触媒非活性化は、処理反応流体の少なくとも一部を緩衝液で処理することにより防止、または低減できる。本発明の一実施形態では、液体および緩衝液は、反応流体由来の少なくとも一部の量のリン酸性化合物を中和および除去するのに充分な条件下、抽出ゾーン中で接触させられる。水性緩衝液と接触後、有機相を反応器系に戻すことができる。

【0050】

水に溶解した場合、オレフィン二重結合を含む脂肪族カルボン酸の金属塩由来の緩衝液が効果的緩衝液であることが明らかになった。前記カルボン酸の例は、式：

【化7】



10

により表され、

式中、R¹¹ ~ R¹⁴は、水素、-COOM、1 ~ 24個の炭素原子を含んでもよい（およびそれ自体の間で環を形成してもよい）アルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリルおよびアラルキル基であり、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴の内の少なくとも1個が-COOM部分であり、Mは、1または2族金属（Na、K、Ca、など）、またはこれらの混合物である。好ましくは、少なくともR¹¹およびR¹²の内の1個は、-COOM部分で、R¹³およびR¹⁴の内の少なくとも1個は、-COOM部分である。本発明の一実施形態では、酸は、ジカルボン酸である。

【0051】

採用される水性緩衝液の量、および反応流体との接触時間は、目的の有機リン（III）リガンドを加水分解させる少なくとも一部の量のリン酸性化合物を中和するのに充分な量と時間だけでよい。水性緩衝液の量は、前記酸性化合物の濃度を、加水分解性有機リン（III）リガンドを実質的に分解させる閾値レベル未満に少なくとも維持するのに充分な量が好ましい。例えば、好ましい水性緩衝液の量は、Mata-Perez et al., Journal of Chemical Education, Vol. 64, No. 11, November 1987, 925 ~ 927ページ、の「自己触媒反応の速度論的速度則（The Kinetic Rate Law for Autocatalytic Reactions）」に記載の「触媒機構」によるものではなく、有機リン（III）リガンドのすべての分解が、同論文記載の「非触媒機構」により進行するのを確実にする量である。緩衝液の量は、抽出液体pHの大きな変化なしに除去できる緩衝能または酸化学種の量と相関する。不飽和の有機酸塩緩衝液の濃度は、狭い範囲に限定されない。好都合にも、緩衝液中の緩衝塩の濃度は、0.001M ~ 0.8M、より好ましくは、0.01 ~ 0.04Mである。本発明の一実施形態では、最大水性緩衝液濃度は、実施上の配慮により決定される。緩衝液の調製は、当技術分野でよく知られている。好都合なことに、脱ガス（O₂不含）脱イオン水を採用して緩衝液の調製が行われる。緩衝液の混合物を採用してもよい。

20

30

【0052】

金属-有機リン（III）リガンド錯体触媒含有反応流体および水性緩衝液が接触させられる方式、ならびに、水性緩衝液の量、温度、圧力および接触時間は、狭い範囲に限定されず、目的とする結果を得るのに充分であればよい。例えば、前記処理は、いずれの適切な容器（vessel）または入れ物（container）、例えば、反応流体と水性緩衝液との間の完全な接触のための適切な手段を提供する液体/液体抽出器として適する任意の容器で行ってよい。一般的に、反応流体を、シーブトレイ抽出器塔の水性緩衝液中を向流方式で通過させるが好ましい。

40

【0053】

接触条件は、大きく変わってもよく、前記条件の任意の適切な組み合わせを本明細書で採用できる。例えば、前記条件の1種の減少は、1種または複数種の他の条件の増加で補償することができ、逆の場合も同様である。一般的に、大抵の場合、10 ~ 120、好ましくは、20 ~ 80、および、より好ましくは、25 ~ 60の範囲の液体温度が適切なはずであるが、必要に応じ、より低い、またはより高い温度も採用できる。処

50

理は、大気圧～反応圧力の範囲の圧力下で行われ、接触時間は、わずか数秒または数分～数時間以上まで変動してもよいのは好都合である。

【0054】

本発明により反応流体からのリン酸性化合物の除去の成功は、ヒドロホルミル化反応媒体中に存在する有機リン(III)リガンドの分解(消費)速度を測定することにより判断できる。消費速度は、広い範囲、例えば、0.6未満から5グラム/リットル/日、で変動してよく、自己触媒レベル未満の加水分解を保持するために、リガンドのコストと処理頻度との間の最善の妥協点により支配されるであろう。好ましくは、水性緩衝液処理は、ヒドロホルミル化反応媒体中に存在する目的の有機リン(III)リガンドの消費が、許容可能な速度、例えば、0.5グラムのリガンド/リットル/日未満、より好ましくは、0.1グラムのリガンド/リットル/日未満、および、最も好ましくは、0.06グラムのリガンド/リットル/日未満で維持されるように行われるリン酸性化合物の水性緩衝液中への中和と抽出が進行するに伴い、緩衝液のpHは、ゆっくり低下するであろう。

10

【0055】

ヒドロホルミル化系由来の少なくとも一部の量のリン酸性化合物、例えば、H₃PO₃、H₃PO₄、アルデヒド酸、例えば、ヒドロキシリルブチルホスホン酸、ヒドロキシリルペニチルホスホン酸、などのヒドロキシアルキルホスホン酸の除去は、ヒドロホルミル化反応媒体の酸性度の制御を可能とし、それにより、加水分解を防止するか、または減らすことにより、有用な有機リン(III)リガンドを安定化する。有用な有機リン(III)促進金属触媒ヒドロホルミル化における酸性度制御の必要性は、本明細書で説明される。このように、緩衝液の目的は、有用な有機リン(III)リガンドの消費が加水分解により許容できない速度で劣化しないように反応流体中で適切な酸性度レベルを維持するために、生産レベルで触媒活性を保持しながら、過剰な酸性度を触媒系から除くまたは減らすことである。このような酸性度を調節する最良の手段は、水性緩衝液を使って前記リン酸材料を反応流体から抽出する(取り出す)ことである。このようにして、単に除去され、および/または中和されて、反応培地中にそのまま残される場合とは対照的に、本明細書で開示のように酸性材料は、中和され、水溶液中に抽出され、それにより、前記の除去された、および/または中和された副産物の蓄積を避け、反応器ゾーン、および/または分離器ゾーン中での、さらなる起こり得る必然的二次化学反応、または塩堆積物の蓄積を防止する。水性緩衝液による金属-有用な有機リン(III)リガンド錯体触媒含有反応流体の前記処理は、前記反応流体を生成する基本的ヒドロホルミル化プロセスに過度に悪影響を与えない任意の適切な方法または所望の方式で行うことができ。例えば、水性緩衝液処理は、少なくとも1つの緩衝液処理ゾーンで処理される前の、および、少なくとも1つの反応ゾーンまたは少なくとも1つの分離ゾーンで除去された後の対象反応流体のすべて、または任意部分に対し行ってよい。処理反応流体は、その後、少なくとも1つの反応ゾーンまたは少なくとも1つの分離ゾーンに戻してもよい。あるいは、緩衝液は、少なくとも1つの反応ゾーンまたは少なくとも1つの分離ゾーンに噴霧して添加しても、または他の方法で添加して、酸性度制御を実現してもよい。その後、形成された水性緩衝液層は、反応流体から分離、例えば、デカントしてもよい。上述のように、金属-有用な有機リン(III)リガンド錯体触媒を含むヒドロホルミル化反応流体中に同伴されて、反応ゾーンに移される水性緩衝液は、より高分子量のアルデヒド、例えば、二量体、三量体、などの形成の、かなりの、または大きな増加は生じないことが知られている。

20

【0056】

水性緩衝液の使用は、米国特許第5,288,918号の発明を利用する連続液体触媒再循環ヒドロホルミル化プロセスへの使用に特に適合できる。これは、触媒的活性強化添加剤の存在下でプロセスを実行することを含み、前記添加剤は、添加水、弱酸性化合物(例えば、ビフェノール)、または添加水および弱酸性化合物の両方、からなる種類から選択される。強化添加剤が採用されて、選択的加水分解を助け、さらに、本明細書で説明されるように、特定のプロセス中で形成されて金属触媒に毒作用を及ぼす望ましくないモノホスフィット副産物の堆積を防ぐ。それにもかかわらず、本発明の好ましいヒドロホルミ

30

40

50

ル化プロセスは、実質的に「非水性」プロセス、すなわち、ヒドロホルミル化反応媒体中に存在するいずれの水も、ヒドロホルミル化反応または前記媒体が、有機相に加えて、別の水性のまたは水相もしくは水層を包むと考えることができるほど充分な量で存在しないと考えられている。但し、この制限は、プロセスの分離ゾーンには適用されない。

【0057】

本発明の一実施形態では、水性緩衝液は、少なくとも一部の量のリン酸性化合物を前記反応流体から除去するのに充分な量で反応ゾーン、および/または分離ゾーンに導入される。従って、例えば、連続液体触媒再循環ヒドロホルミル化プロセスの、反応ゾーンから除去された反応流体の全体または一部に対し、それ由来のアルデヒド生成物の分離の前、または後の任意の時間に、水性緩衝液を使って処理できる。好ましい操作方法は、アルデヒド除去の前、または後で、反応流体の全部または一部を、水性緩衝液を通過させることである。あるいは、反応ゾーンまたは分離ゾーンに緩衝液を噴霧して加えるか、または他の方法で添加して、酸性度制御を実現してもよい。形成された水性緩衝液層は、その後、反応流体から分離、例えば、デカントしてもよい。スキームの利点は、反応流体中で酸性度が達成されると、中和能力が直ちに利用可能であることである。

【0058】

任意選択で、例えば、米国特許第4,567,306号で教示のように、有機リン(II)リガンドの加水分解時に形成された酸性加水分解副産物を除去するために、有機窒素化合物を、反応流体、例えば、反応器中のヒドロホルミル化反応流体に添加できる。このような有機窒素化合物を使って、変換生成物塩を形成することにより、酸性化合物と反応でき、また、これを中和でき、それにより、金属、例えば、ロジウムが酸性加水分解副産物と錯体を形成することを防止し、従って、反応下、例えば、ヒドロホルミル化条件下で反応ゾーン中に存在する間に、金属触媒、例えば、ロジウム触媒の活性を保護することを助ける。この機能用の有機窒素化合物の選択は、一部は、反応媒体に可溶の塩基性材料を使用することの望ましさの程度により決定され、アルドールおよび他の縮合物の高速形成を触媒する傾向、または過度に生成物、例えば、アルデヒドと反応する傾向はない。

【0059】

前記有機窒素化合物は、2~30個の炭素原子、および好ましくは、2~24個の炭素原子を含んでもよい。1級アミンは、前記有機窒素化合物としての使用から除外すべきである。好ましい有機窒素化合物は、有機相側に溶解度の片寄った分布係数を有すべきである。一般的に、本発明の反応流体中に存在するリン酸性化合物を除去するのに有用なより好ましい有機窒素化合物には、採用される水性緩衝液のpH±3の範囲内のpKa値を有するものが含まれる。有機窒素化合物のpKa値は、最も好ましくは、採用される水性緩衝液のpHと実質的にほぼ同じであろう。どの所与のプロセスでも、一度に1種のみの前記有機窒素化合物を採用するのが好ましいと思われるが、必要に応じ、2種以上の異なる有機窒素化合物の混合物も、同様に採用可能である。

【0060】

有機窒素化合物に例には、例えば、トリアルキルアミン、例えば、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ヘキシリルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジメチルイソ-プロピルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、メチル-ジ-n-オクチルアミン、など、ならびに、1個または複数個の非干渉性置換基、例えば、ヒドロキシ基、例えば、トリエタノールアミン、N-メチル-ジ-エタノールアミン、トリス-(3-ヒドロキシプロピル)-アミン、などを含むそれらの置換誘導体が含まれる。また、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、N-2'-ヒドロキシエチルモルホリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、アクリジエン、キヌクリジン、ならびに、ジアゾール、トリアゾール、ジアジンおよびトリアジン化合物、などのヘテロ環状アミンも使用可能である。また、使用に適する可能性のあるものとして、芳香族3級アミン、例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N,N-ジメチルベ

10

20

30

40

50

ンジルアミン、N,N-ジメチル-1-ナフチルアミン、などがある。N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンおよびトリエチレンジアミン(すなわち、1,4-ジアザビシクロ-[2,2,2]-オクタン)などの2個以上のアミノ基を有する化合物も挙げることができる。

【0061】

反応流体中に存在する本発明のリン酸性化合物の除去に有用な好ましい有機窒素化合物は、米国特許第5,731,472号で開示され、採用されているものなどの、ジアゾール、トリアゾール、ジアジンおよびトリアジンからなる群より選択されるヘテロ環式化合物である。例えば、ベンズイミダゾールおよびベンゾトリアゾールがこのような使用のための好ましい候補である。

10

【0062】

本発明の反応流体中に存在するリン酸性化合物の除去のために反応流体中に存在してもよい有機窒素化合物の量は、通常、1リットルの反応流体当たり少なくとも0.0001モルの遊離有機窒素化合物の濃度を与えるのに充分な量である。一般的に、有機窒素化合物の、合計有機リン(III)リガンド(ロジウムと結合していても、または遊離有機リン(III)リガンドとして存在していても)に対する比率は、少なくとも0.1:1、さらにより好ましくは、少なくとも、0.5:1である。採用される有機窒素化合物の量の上限値は、主に経済的な配慮のみにより決定される。少なくとも、1:1~5:1の有機窒素化合物:有機リン(III)リガンドモル比で、大抵の目的に充分なはずである。

【0063】

20

前記リン酸性化合物の除去に採用される有機窒素化合物は、米国特許第5,731,472号で教示されているような生成物、例えば、アルデヒドの気化器-分離器中のような過酷な条件下で金属触媒を保護するために採用されるヘテロ環式窒素化合物と同じである必要はないことは理解されたい。しかし、前記有機窒素化合物および前記ヘテロ環式窒素化合物が、所与のプロセス中で同じ化合物であることが望まれ、両方の前記機能が実行される場合、両方の所望機能を実現可能とするプロセス、例えば、ヒドロホルミル化の気化器-分離器のプロセス中で、反応媒体中に当該量の遊離ヘテロ環式窒素化合物を同様に供給するための充分な量のヘテロ環式窒素化合物が存在することを確認するよう注意すべきである。

【0064】

30

従って、水性緩衝液処理は、遊離リン酸性化合物を金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒含有反応流体から除去するのみでなく、意外にも、水性緩衝液は、有機窒素化合物除去剤(採用された場合)の使用により形成された変換生成物塩のリン酸材料も除去する。すなわち、前記変換生成物塩のリン酸は、水性緩衝液中に残す一方で、処理された反応流体は、再活性化された(遊離)有機窒素化合物と共に反応ゾーンに戻される。

【0065】

従って、2~5個の炭素原子および2~3個の窒素原子、少なくとも1個の前記二重結合を含有する窒素原子を含む5または6員ヘテロ環を有する遊離ヘテロ環式窒素化合物の添加により、非活性化は、最小限になるか、または防止される。このような遊離ヘテロ環式窒素化合物は、ジアゾール、トリアゾール、ジアジンおよびトリアジン化合物、例えば、ベンズイミダゾールまたはベンゾトリアゾールなどを含む種類から選択できる。前記ヘテロ環式窒素化合物に適用される用語の「遊離」は、前記ヘテロ環式窒素化合物の任意の酸塩、すなわち、本明細書の上記で考察のように、反応流体中に存在する任意のリン酸性化合物と、前記遊離ヘテロ環式窒素化合物との反応により形成された塩化合物を除外するために用いられる。

40

【0066】

いずれの所与のプロセスにおいても、一度に1種のみの遊離ヘテロ環式窒素化合物を採用することが好ましいが、必要な場合には、いずれかの所与のプロセスで、2種以上の異なる遊離ヘテロ環式窒素化合物の混合物を採用することも同様に可能であることは理解されたい。さらに、過酷な条件、例えば、気化手続中の条件下で存在する遊離ヘテロ環式窒

50

素化合物の量は、実質的に同じ条件下のすべての遊離ヘテロ環式窒素化合物が存在しない場合に、アルデヒド生成物の気化工程の間に、同じ金属触媒液体再循環ヒドロホルミル化プロセスを行った結果として発生することが分かるような触媒非活性化の少なくとも一部を最小限化するための基礎原料を備えるのに必要な最小量だけでよい。ほとんどの目的に対し、蒸留される反応流体の合計重量をベースに、0.01~10重量パーセントの範囲、または必要な場合はそれ以上の前記遊離ヘテロ環式窒素化合物の量で充分なはずである。

【0067】

水性緩衝液で処理される反応流体は、金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒およびその有機溶媒の他に、前記反応流体を生じるヒドロホルミル化プロセスの反応媒体中の成分に対応するアルデヒド生成物、遊離有機リン(III)リガンド、未反応オレフィン、および任意の他の成分または添加剤を含んでもよい。

【0068】

さらに、目的のアルデヒド生成物の除去は、反応流体中の他の成分の濃度をそれに対応して増加させることになる。従って、例えば、本発明のプロセスにより水性緩衝液により処理される反応流体中の有機リン(III)リガンド濃度は、反応流体の合計重量の0.005~15重量パーセントの範囲であってよい。好ましくは、リガンド濃度は、反応流体の合計重量の0.01~10重量パーセント、より好ましくは、0.05~5重量パーセントである。同様に、本発明のプロセスによる水性緩衝液で処理される金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒含有反応流体中の金属の濃度は、反応流体の重量の5000ppmwである。好ましくは、金属濃度は、反応流体の重量の50~2500ppmw、より好ましくは、70~2000ppmwである。

【0069】

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、不斉でも、非不斉であってもよく、好ましいプロセスは非不斉であり、また、任意の連続または半連続方式で行われてもよく、任意の所望の触媒液体、および/またはガス再循環操作を含めてもよい。従って、オレフィン不飽和化合物から前記アルデヒドを製造する特定のヒドロホルミル化プロセス、ならびにヒドロホルミル化プロセスの反応条件および成分は、本発明の不可欠な特徴ではないことは明らかであろう。

【0070】

再循環法は、通常、ヒドロホルミル化反応器、すなわち、反応ゾーンからの触媒およびアルデヒド生成物を含む一部の液体反応媒体を、連続的に、または断続的に抜き出すことを含み、米国特許第5,430,194号および同第5,681,473号で開示のような複合膜を使って、または、必要に応じ、常圧、減圧、または高圧下、別々の1段または複数段の蒸留ゾーン中で、より常套的な、好ましい方法である蒸留、すなわち、気化分離を使って、抜き出した反応媒体からアルデヒド生成物を回収することを含み、残渣含有非揮発金属触媒は、例えば、米国特許第5,288,918号で開示のように、反応ゾーンへ再循環される。揮発材料の縮合、および分離、ならびに、例えば、さらなる蒸留による、追加の回収を任意の従来の方式で行うことができ、必要であれば、粗製アルデヒド生成物をさらなる精製および異性体分離のために送出でき、さらに、オレフィン出発材料および合成ガスなどのいずれの回収反応物も、所望の方法でヒドロホルミル化ゾーン(反応器)へ再循環できる。回収された前記膜分離のラフィネート含有金属触媒または回収された前記気化分離の残渣含有非揮発金属触媒は、所望の任意の従来法を使って、ヒドロホルミル化ゾーン(反応器)へ再循環できる。

【0071】

好ましい実施形態では、本明細書で採用可能なヒドロホルミル化反応流体は、ヒドロホルミル化反応混合物出発材料が生成するヒドロホルミル化プロセスにより採用、および/または製造されるものに相当する前記触媒および前記遊離リガンド、前記成分としての4種の異なる主成分または構成要素、すなわち、アルデヒド生成物、金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒、遊離有機リン(III)リガンドおよび有機可溶化剤の内の少な

10

20

30

40

50

くとも一部の量を含む任意の対応するヒドロホルミル化プロセス由来の任意の液体を含む。本明細書で採用可能なヒドロホルミル化反応混合物組成物は、ヒドロホルミル化プロセス中に意図的に採用されたか、または、前記プロセス中でインサイツ形成されたものなどの少量の追加の成分を含むことができ、また、通常、含むであろうことは理解されたい。同様に存在してもよい前記成分の例には、未反応オレフィン出発材料、一酸化炭素および水素ガス、およびインサイツ形成タイプの生成物、例えば、飽和炭化水素、および／または、オレフィン出発材料に対応する未反応異性化オレフィン、リガンド分解化合物、および高沸点液体アルデヒド縮合副産物、ならびに、採用されている場合は、他の不活性共溶媒タイプ材料または炭化水素添加物が含まれる。

【0072】

10

本発明に含まれるヒドロホルミル化プロセスの反応条件は、光学活性および／または非光学活性アルデヒドの製造に今まで採用されてきた任意の適切なタイプのヒドロホルミル化条件を含めてよい。例えば、ヒドロホルミル化プロセスの出発化合物の水素、一酸化炭素およびオレフィンの合計ガス圧力は、1～69,000 kPaの範囲であってよい。しかし、一般的には、プロセスは、14,000 kPa未満、より好ましくは、3,400 kPa未満の水素、一酸化炭素およびオレフィン出発化合物の合計ガス圧力で操作されるのが好ましい。最小合計圧力は、目的の反応速度を得るのに必要な反応物の量により、主に制限される。さらに具体的には、本発明ヒドロホルミル化プロセスにおける一酸化炭素の分圧は、好ましくは、1～6,900 kPa、より好ましくは、21～5,500 kPaであり、一方、水素分圧は、好ましくは、34～3,400 kPa、より好ましくは、69～2,100 kPaである。一般的に、水素ガスの一酸化炭素に対するモル比率(H₂ : CO)は、1:10～100:1またはそれ以上、また、より好ましい一酸化炭素に対する水素のモル比率は、1:10～10:1の範囲であってよい。

【0073】

20

一般的に、ヒドロホルミル化プロセスは、いずれの操作可能な反応温度で行ってもよい。好都合にも、ヒドロホルミル化プロセスは、-25～200の反応温度で実行される。一般的に、すべてのタイプのオレフィン出発材料に対して、50～120のヒドロホルミル化反応温度が好ましい。非光学活性アルデヒド生成物が目的の場合は、アキラルタイプオレフィン出発材料および有機リン(III)リガンドが採用され、光学活性アルデヒド生成物が目的の場合は、プロキラルまたはキラルタイプオレフィン出発材料および有機リン(III)リガンドが採用される。当業者には知られているように、採用されるヒドロホルミル化反応条件は目的のアルデヒド生成物のタイプにより決まるであろう。

【0074】

30

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、例えば、固定床反応器、流動床反応器、連続攪拌タンク型反応器(CSTR)またはスラリー反応器などの1台または複数台の適切な反応器を使って行うことができる。触媒の最適サイズおよび形状は、使用する反応器のタイプに依存するであろう。一般的に、流動床反応器に対しては、容易に流動化させるために小さい球状触媒粒子が好ましい。固定床反応器では、より大きな触媒粒子とし、それにより反応器内の背圧が適度に低く保持されるのが好ましい。本発明で採用される反応ゾーンは、単一の容器であっても、または、2個以上の個別の容器を含んでもよい。本発明で採用される分離ゾーンは、単一の容器であっても、または、2個以上の個別の容器を含んでもよい。本発明で採用される緩衝液処理ゾーンは、単一の容器であっても、または、2個以上の個別の容器を含んでもよい。本発明で採用される反応ゾーンおよび分離ゾーンは、同じ容器中に存在しても、異なる容器中に存在してもよいことは理解されたい。例えば、反応蒸留、反応膜分離などの反応分離技術が、反応ゾーンで実行されてもよい。

【0075】

40

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、必要に応じ、非消費出発材料の再循環が可能なバッチまたは連続方式で実行できる。反応は、単一反応ゾーン中で、もしくは、複数の反応ゾーン中で、順番に、もしくは並行して行うことができ、または、長い管状ゾーンまたは一連の前記ゾーン中でバッチまたは連続方式で行うことができる。採用される構成材料

50

は、反応中、出発材料に対し実質的に不活性であるべきであり、また、設備は、反応温度および圧力に耐えることができなければならない。反応の過程で、バッチ方式、または連続方式で反応ゾーンへ導入される出発材料または成分の量を投入、および／または調節する手段を都合よくプロセスで利用して、特に、目的の出発材料モル比率を維持することができる。反応ステップは、1種の出発材料から残りの種類へと漸増的添加により行うことができる。また、反応ステップを合体して、出発材料を一緒に添加してもよい。完全な変換が必要ないか、または、得られない場合は、出発材料を生成物から、例えば、蒸留により分離して、その後、出発材料を反応ゾーンに戻して再循環してもよい。

【0076】

ヒドロホルミル化プロセスは、ガラスライニング、ステンレス鋼または類似のタイプの反応設備中で行うことができる。反応ゾーンは、1つまたは複数の内部、および／または、外部熱交換器を備えて、過度の温度変動を制御するか、または起こり得る何らかの「暴走」反応温度を防いでもよい。

【0077】

本発明のヒドロホルミル化プロセスは、1種または複数種のステップまたは段階で行ってもよい。正確な反応ステップ数または段階数は、投資コストと、実現される高触媒選択性、活性、寿命、および操作の容易さ、ならびに当該出発材料の固有の反応性および出発材料および目的の反応生成物の反応条件に対する安定性、との間の最善の妥協点により決まるであろう。

【0078】

ある実施形態では、本発明に有用なヒドロホルミル化プロセスは、例えば、米国特許第5,728,893号で記載のような多段反応器で行うことができる。このような多段反応器は、容器当たり2つ以上の理論的反応段を生成する内部の物理的障壁を備えることができる。事実上、単一連続攪拌タンク型反応器容器の内部に多数の反応器を有するのと同様である。単一容器中の複数の反応段は、反応器の容器容量を利用するための対費用効果の高い方法である。他の方法で同じ結果を達成するのに必要になると思われる容器の数を、その方法を使って、大きく減らすことができる。より少ない容器を使うことにより、必要な全体投資およびメンテナンスを減らす。

【0079】

上記で示したように、本発明のヒドロホルミル化プロセスは、連続方式で実行するのが好ましい。一般的に、連続ヒドロホルミル化プロセスは、当技術分野でよく知られており、(a)溶媒、金属-有機リン(III)リガンド錯体触媒、および遊離有機リン(II)リガンドを含む液体均質反応混合物中で、一酸化炭素および水素を使って、オレフィン出発材料のヒドロホルミル化を行うこと；(b)オレフィン出発材料のヒドロホルミル化に適切な反応温度および圧力条件を維持すること；(c)出発材料が消費し尽くされたとき、補充量のオレフィン出発材料、一酸化炭素および水素を反応媒体に供給すること；および(d)目的のアルデヒドヒドロホルミル化生成物を所望の任意の方法で回収すること、を含んでもよい。連続プロセスは、単一通過モードで行うことができ、すなわち、未反応オレフィン出発材料および蒸発アルデヒド生成物を含む蒸気質混合物が、液体反応混合物から除去され、その蒸気質混合物からアルデヒド生成物が回収され、また、未反応オレフィン出発材料の再利用なしに、次の単一通過のために補充オレフィン出発材料、一酸化炭素および水素が液体反応媒体に供給される。このタイプの再循環方法は、当技術分野でよく知られており、必要に応じ、例えば、米国特許第4,148,830号で開示のような、目的のアルデヒド反応生成物から分離された金属-有機リン(III)錯体触媒の液体再循環、または例えば、米国特許第4,247,486号で開示のようなガス再循環方法、ならびに、液体およびガス再循環方法の両方の組み合わせを含んでもよい。最も好ましい本発明のヒドロホルミル化プロセスは、連続液体触媒再循環プロセスを含む。適切な液体触媒再循環方法は、例えば、米国特許第4,668,651号、同第4,774,361号、同第5,102,505号、および同第5,110,990号で開示されている。

10

20

30

40

50

【0080】

本発明の一実施形態では、アルデヒド生成物混合物は、任意の適切な方法で製造されたアルデヒド混合物を含む粗製反応混合物中の他の成分から分離できる。適切な分離法には、例えば、溶媒抽出、結晶化、蒸留、気化、ワイプトフィルム蒸発、流下液膜蒸発、相分離、濾過、などが含まれる。国際公開第88/08835号で記載のように、アルデヒド生成物が捕捉剤の使用により形成されるので、アルデヒド生成物を粗製反応混合物から取り出すのが望ましい場合がある。アルデヒド混合物を他の粗製反応混合物の成分から分離する1つの方法は、膜分離によるものである。この膜分離は、米国特許第5,430,194号および同第5,681,473号に記載のように実現することができる。

【0081】

上記で示したように、本発明のプロセスの終わりに（またはその間に）、目的のアルデヒドは、本発明のプロセスで使用される反応混合物から回収できる。例えば、連続液体触媒再循環プロセスでは、反応ゾーンから取り出された一部の液体反応混合物（アルデヒド生成物、触媒、などを含む）、すなわち、反応流体を得て、分離ゾーン、例えば、気化器／分離器に送ることができ、そこで、目的のアルデヒド生成物が、常圧、減圧、または高圧下、1段または複数段蒸留により、液体反応流体から分離され、生成物受槽中で凝縮および収集され、また、必要があれば、さらに精製される。残りの液体反応混合物含有非蒸発触媒は、その後、反応器に戻して再循環してもよく、また、所望であれば、いずれか他の揮発性材料、例えば、未反応オレフィンと、それに加えて、例えば、任意の従来の方法での蒸留による凝縮アルデヒド生成物からの分離後の、液体反応で溶解した水素および酸化炭素を同様に再循環してもよい。一般的に、目的のアルデヒドを減圧下および低温で触媒含有反応混合物から分離して、有機リン（III）リガンドおよび反応生成物の起り得る分解を避けるのが望ましい。アルファモノオレフィン反応物が同様に採用される場合、そのアルデヒド誘導体も同様に上記方法で分離できる。

【0082】

さらに具体的には、反応流体含有金属-有機リン（III）錯体触媒からの目的のアルデヒド生成物の蒸留および分離は、任意の適切な所望の温度で行うことができる。一般的に、前記蒸留は、比較的低い温度、例えば、150未満、より好ましくは、50～140の範囲の温度で行われるのが望ましい。また、通常、前記アルデヒド蒸留は、低沸点アルデヒド（例えば、C₄～C₆）が含まれる場合は、減圧下、例えば、ヒドロホルミル化中で採用される合計ガス圧力より実質的に低い合計ガス圧力下で、または高沸点アルデヒド（例えば、C₇以上）が含まれる場合は、真空中で行われるのが望ましい。例えば、一般的な方法は、ヒドロホルミル化反応器から取り出された液体反応生成物媒体を、減圧下にさらし、その時点では、蒸留ゾーン、例えば、目的のアルデヒド生成物が蒸留される気化器／分離器中で反応媒体中に存在するよりもはるかに少ない合成ガス濃度になっている液体媒体中に溶解した未反応ガスの実質的な部分を蒸発させることである。一般的に、真空中から340kPaの合計ガス圧力までの範囲の蒸留圧力は、大抵の目的に対して充分なはずである。

【0083】

非光学活性アルデヒド生成物の例には、例えば、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-バレルアルデヒド、2-メチル1-ブチルアルデヒド、ヘキサナール、ヒドロキシヘキサナール、2-メチルバレルアルデヒド、ヘプタナール、2-メチル1-ヘキサナール、オクタナール、2-メチル1-ヘプタナール、ノナナール、2-メチル-1-オクタナール、2-エチル1-ヘプタナール、3-プロピル1-ヘキサナール、デカナール、アジプアルデヒド、2-メチルグルタルアルデヒド、2-メチルアジプアルデヒド、3-メチルアジプアルデヒド、3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド、6-ヒドロキシヘキサナール、アルケナール、例えば、2-、3-および4-ペンテナール、アルキル5-ホルミルバレラート、2-メチル-1-ノナナール、ウンデカナール、2-メチル1-デカナール、ドデカナール、2-メチル1-ウンデカナール、トリデカナール、2-メチル1-トリデカナール、2-エチル、1-ドデカナール、3-ブ

10

20

30

40

50

ロピル - 1 - ウンデカナール、ペンタデカナール、2 - メチル - 1 - テトラデカナール、ヘキサデカナール、2 - メチル - 1 - ペンタデカナール、ヘプタデカナール、2 - メチル - 1 - ヘキサデカナール、オクタデカナール、2 - メチル - 1 - ヘプタデカナール、ナノデカナール、2 - メチル - 1 - オクタデカナール、2 - エチル 1 - ヘプタデカナール、3 - プロピル - 1 - ヘキサデカナール、エイコサナール、2 - メチル - 1 - ノナデカナール、ヘンエイコサナール、2 - メチル - 1 - エイコサナール、トリコサナール、2 - メチル - 1 - ドコサナール、テトラコサナール、2 - メチル - 1 - トリコサナール、ペンタコサナール、2 - メチル - 1 - テトラコサナール、2 - エチル 1 - トリコサナール、3 - プロピル - 1 - ドコサナール、ヘプタコサナール、2 - メチル - 1 - オクタコサナール、ノナコサナール、2 - メチル - 1 - オクタコサナール、ヘントリアコンタナール、2 - メチル - 1 - トリアコンタナール、などが含まれる。 10

【0084】

光学活性アルデヒド生成物の例には、本発明の不斉ヒドロホルミル化プロセスにより調製された(エナンチオマー)アルデヒド化合物、例えば、S - 2 - (p - イソブチルフェニル) - プロピオンアルデヒド、S - 2 - (6 - メトキシ - 2 - ナフチル)プロピオンアルデヒド、S - 2 - (3 - ベンゾイルフェニル) - プロピオンアルデヒド、S - 2 - (p - チエノイルフェニル)プロピオンアルデヒド、S - 2 - (3 - フルオロ - 4 - フェニル)フェニルプロピオンアルデヒド、S - 2 - [4 - (1, 3 - ジヒドロ - 1 - オキソ - 2 H - イソインドール - 2 - イル)フェニル]プロピオンアルデヒド、S - 2 - (2 - メチルアセトアルデヒド) - 5 - ベンゾイルチオフェン、などが含まれる。 20

【0085】

本発明の具体的実施形態

特に指示がない限り、次の実施例中のすべての部およびパーセンテージは、重量ベースである。特に指示がない限り、圧力は絶対圧力として与えられる。

【0086】

一般的方法

直列に連結した3台の1リットルステンレス鋼攪拌タンク型反応器から構成される液体再循環反応器系が採用される。それぞれの反応器は、垂直に取り付けた攪拌器および反応器の底部近傍に配置された円管状スパージャーを備える。それぞれのスパージャーは、目的のガス流を反応器の液体中に供給するのに充分な大きさの複数の孔を含む。スパージャーは、オレフィンおよび/または合成ガスを反応器に供給するために使われ、また、未反応ガスを各反応器に導入するためにも使われる。それぞれの反応器は、反応器温度を制御する手段としてシリコーンオイルシェルを有する。反応器1から2および反応器2から3へは、配管を介してさらに連結され、反応器1から反応器2へおよび反応器2から反応器3へのいずれかの未反応ガスの移送、および触媒を含む一部の液体溶液のポンプ圧送を可能とする。従って、反応器1の未反応オレフィンは、反応器2中で、およびその後、反応器3中で、さらにヒドロホルミル化される。また、それぞれの反応器は、所望の液体レベルを維持するための含気性液体レベル制御器を含む。反応器3は、未反応ガスの除去用ブローオフベントを備える。 30

【0087】

一部の液体反応溶液は、反応器3から、減圧加熱容器から構成される気化器へ連続的にポンプ圧送される。気化器からの排出流は、気化器の底部に配置された気液分離器に送られ、蒸発したアルデヒドが液体反応溶液の非揮発成分から分離される。蒸発したアルデヒド生成物は、生成物受槽中で凝縮、収集される。含気性液体レベル制御器は、分離器の底部の再循環触媒を含む非揮発成分の望ましいレベルを制御する。分離器は、再循環配管により緩衝液処理容器に連結される。 40

【0088】

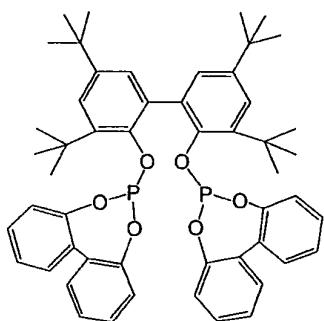
分離器からの再循環触媒を含む非揮発成分は、水性緩衝液処理充填塔の底部に送られる。この処理充填塔は、接触領域および相分離ゾーンとから構成される。緩衝液処理後、再循環触媒を含む有機非揮発層は、相分離ゾーンから再循環配管を通って反応器1にポンプ 50

圧送される。

【0089】

比較実験1 . リン酸ナトリウム緩衝液の使用 (本発明の実施形態ではない)。

【化8】



10

リガンドA

ヒドロホルミル化反応は、上述の一般方法を使って行われる。ロジウムジカルボニルアセチルアセトナート (75 ppmロジウム)、リガンドA (0.15 wt% ; 2.5モル当量 / 1モルロジウム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (15重量%) および混合C₄アルデヒド (85重量% : n-ブチルアルデヒド / イソ-ブチルアルデヒド比率 = 30 : 1) を含む3リットルの触媒溶液を反応器系に供給する。その後、一酸化炭素および水素を流しながら反応器を70℃に加熱する。反応器1、2および3の圧力を、それぞれ、130、110、および90 psigに維持する。1.8グラムモル / 1リットルの反応器容量 / 時間の速度で反応器1にプロピレンを供給する。気化器系を3~8 psigおよび96~100℃で動作させる。

20

【0090】

緩衝液処理充填塔に0.4Mリン酸ナトリウム水溶液を満たす。それぞれの新しい緩衝液投入により、初期pH7が示される。pHを注意深くモニターし、pHが6.5未満になると、緩衝液を置換する。

30

【0091】

実施例2 . ナトリウムマレート緩衝液の使用。
緩衝液処理を、最初の65日間は0.4Mのナトリウムマレートで、最後の78日間は0.2MのナトリウムマレートでpH7とすること以外は、比較実験1に記載と同様にヒドロホルミル化反応を行う。比較実験1および実施例2の結果を表1に示す。

【表1】

リン酸ナトリウムとナトリウムマレートの比較

	比較実験1	実施例2
運転時間(日)	112	143
pH=6.5の交換時の平均HBPA収容能力(ppm)	340	790
新しい緩衝液充填の必要回数	10	6
累積リガンドA使用率(g/L/日)	0.026	0.036
再循環触媒溶液中で検出されたナトリウム(原子吸光によるppm)	<10	<25
水性緩衝液中で検出されたロジウム(原子吸光によるppm)	<0.10	<0.10

40

【0092】

50

ヒドロキシルブチルホスホン酸(H B P A)は、リガンド A の分解の最終的酸性副産物である。データは、ナトリウムマレート緩衝液による H B P A の収容能力の増加を示し、従って、目的の pH 領域で緩衝している間、より少ない頻度の緩衝液置換でよい。実験的変動の範囲内で、同等のリガンド使用率が観察される。実証運転は、リガンド A の性能の正常な範囲内で、事実上同等の重質物形成速度を示す。運転の過程中に行われる追加の分析は、マレート緩衝液の結果として、触媒溶液中に存在する新規の ^{31}P NMR 共鳴を示さない。操作上、水性処理ゾーン中でアルデヒド / 水相分離の変化はない。有機触媒液体中に検出可能なマレートイオンは存在しない(イオンクロマトグラフィーによる; 検出限界: 0.1 ppm)。従って、マレート緩衝液は、触媒溶液に対し、実質的に有害な影響を与えないで、目的の範囲にわたりより大きな緩衝能力を示す。

10

【0093】

予想外にも、リガンドの損失の増加が観察されなかった。これは、マレイン酸が、通常の先行技術緩衝液では考えられないマイケル付加型反応が可能な高度に活性化した、- 不飽和カルボン酸であり、従って、この分野の専門家が、この明らかに反応する試薬を彼らの系に連続的に添加するのを避けようとする事実があるという観点から判断して驚くべきことである。ロジウムおよびホスフィットから構成されるヒドロホルミル化触媒がマレートとの接触により悪影響を受けないのは予想外のことである。また、マイケル型反応に起因する触媒活性の低下またはリガンドの分解もなく、マレート型有機緩衝剤により優れた酸性度制御が行えることも予想外のことである。

20

(態様)

(態様 1)

(a) リン酸性化合物、(b) 有機リン(III)リガンドと錯体形成した 8、9 または 10 族の金属を含む金属-有機リンリガンド錯体触媒、および、任意選択で、(c) 遊離有機リンリガンドを含む反応流体を、水性緩衝液と接触させ、前記反応流体の少なくとも一部の量の前記リン酸性化合物を中和して中和リン酸性化合物を形成することを含み、前記緩衝液が、不飽和脂肪族カルボン酸の塩を含むプロセス。

(態様 2)

前記不飽和脂肪族カルボン酸が、少なくとも 1 種のジカルボン酸を含む態様 1 に記載のプロセス。

30

(態様 3)

前記塩が、少なくとも 1 種のマレート塩またはフマラート塩を含む態様 2 に記載のプロセス。

(態様 4)

前記塩が、少なくとも 1 種のマレート塩を含む態様 3 に記載のプロセス。

(態様 5)

前記緩衝液中の前記塩の濃度が、0.001 M ~ 0.8 M である態様 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

40

(態様 6)

前記緩衝液中の前記塩の濃度が、0.01 M ~ 0.04 M である態様 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(態様 7)

前記緩衝液の pH が、6 ~ 8 である態様 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(態様 8)

前記接触させることが、向流方式で行われる態様 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(態様 9)

前記反応流体が有機相を含み、前記緩衝液が水相を含む態様 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

(態様 10)

前記中和されたリン酸性化合物が、前記プロセスから分離される態様 1 ~ 9 のいずれか

50

1 項に記載のプロセス。

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(72)発明者 マイケル・エイ・ブラマー

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン サウザンウッド・コート 53

(72)発明者 リック・ビー・ワトソン

アメリカ合衆国 テキサス州 77459 ミズーリ・シティ トール・ツリー・コート 960
7

(72)発明者 エイヴェリー・エル・ワトキンス

アメリカ合衆国 テキサス州 77584 パーランド ガーナー・コート 2702

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 國際公開第2011/046781 (WO, A1)

特開平05-301046 (JP, A)

特開昭55-154985 (JP, A)

特表2002-504076 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74

C07B31/00-63/04

C07C1/00-409/44

C A p l u s (S T N)