



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월09일
(11) 등록번호 10-1629043
(24) 등록일자 2016년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/50 (2006.01) B01D 1/22 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01) C07C 45/78 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7002619
(22) 출원일자(국제) 2009년07월02일
심사청구일자 2014년07월01일
(85) 번역문제출일자 2011년02월01일
(65) 공개번호 10-2011-0047189
(43) 공개일자 2011년05월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/049540
(87) 국제공개번호 WO 2010/003073
국제공개일자 2010년01월07일
(30) 우선권주장
61/078,046 2008년07월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06727391 B2*
US06100432 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 테크놀로지 인베스트먼트 엘엘씨.
미국 48674 미시건주 미드랜드 다우 센터 2020
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
(72) 발명자
콕스 얼빈 비
미국 웨스트 버지니아주 25177 에스티 알반스 펜
실베니아 애비뉴 904 비
아이젠슈미드 토마스 씨
미국 웨스트 버지니아주 25313 크로스 레인스 티
파니 드라이브 5407
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

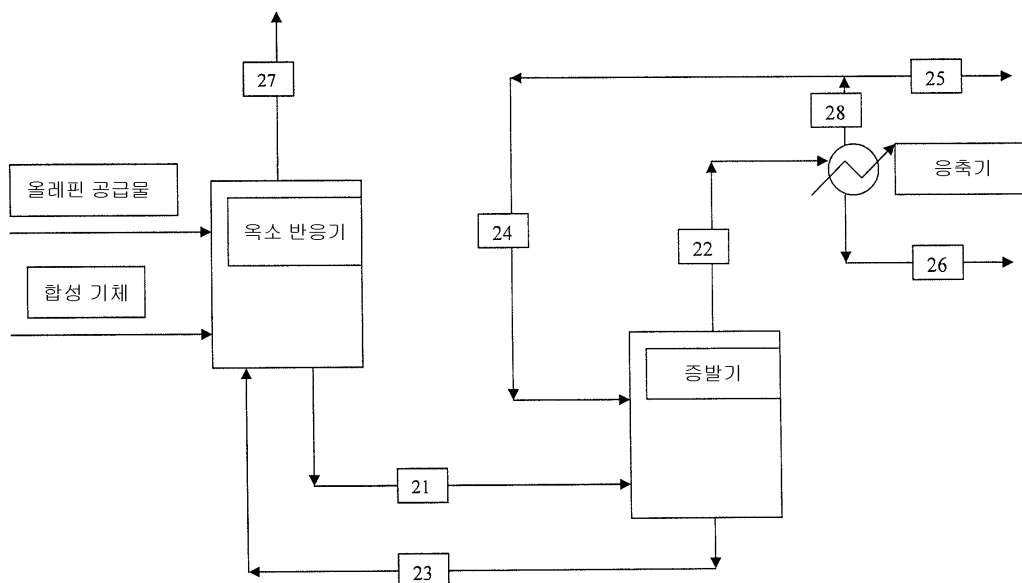
심사관 : 김범직

(54) 발명의 명칭 재순환 촉매 스트림 중의 중질물 제어 방법

(57) 요약

본 발명은 특히, 하이드로포밀화 촉매의 존재 하에 합성 기체를 사용하여 올레핀을 전환시켜 알데하이드 생성물 스트림을 형성하고, 후속적으로 하이드로포밀화 단계로의 재순환을 위해 촉매를 분리하는 연속적인 하이드로포밀화 방법에 사용하기 위한, 재순환 촉매 스트림 중의 중질물을 제어하는 방법에 관한 것이다. 응축기로부터 탑정 스트림의 일부로서 수득된 재순환 기체 스트림을 증발기(여기서, 알데하이드 생성물 스트림이 분리된다)로 다시 공급함으로써, 중질물이 제어되고 바람직하게는 감소된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

피터슨 로날드 알

미국 웨스트 버지니아주 25177 에스티 알반스 디어
트레일 2209

파프 라이너

독일 67346 스페이어 슈버스트라쎄 39

헤크 루드비히

독일 68535 에딘겐-네카라우젠 레르헨베크 13

아바트조글로우 안토니 지

미국 웨스트 버지니아주 25314 찰스톤 센터 코트
로드 109

명세서

청구범위

청구항 1

하이드로포밀화 반응에서 촉매 재순환 스트림 중의 중질물(heavies)을 제어하는 방법으로서,

(a) 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매, 하나 이상의 비전환된 반응물 및 하나 이상의 비활성 경질물(lights)을 포함하는 조질(crude) 액체 생성물 스트림을 스트리퍼로 공급하는 단계,

(b) 상기 스트리퍼로부터, 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 비전환된 반응물, 하나 이상의 비활성 경질물, 및 중질물 부산물의 일부를 포함하는 탑정(overhead) 기체 스트림을 제거하여, 응축기로 공급하는 단계,

(c) 상기 응축기로부터, 하나 이상의 비전환된 반응물 및 하나 이상의 비활성 경질물을 포함하는 탑정 기체 스트림을 제거하는 단계,

(d) 상기 응축기의 탑정 기체 스트림의 일부를 상기 스트리퍼로 재순환시키는 단계, 및

(e) 상기 스트리퍼로부터, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및 잔량의 중질물 부산물을 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 테일(tail) 스트림으로서 제거하는 단계

를 포함하되, 상기 전이금속은 로듐(Rh), 코발트(Co), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 2

촉매 재순환 스트림 중의 중질물을 제어하기 위한, 통합된 하이드로포밀화 및 촉매-생성물 분리 방법으로서,

(a) 하나 이상의 알데하이드 생성물; 하나 이상의 중질물 부산물; 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매; 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드; 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물; 및 일산화탄소, 하나 이상의 비활성 경질물 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 조질 액체 생성물 스트림을 생성하기에 충분한 하이드로포밀화 조건 하에, 하나 이상의 올레핀계 반응물 및 하나 이상의 비활성 경질물을 포함하는 공급물 스트림을, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드의 존재 하에, 일산화탄소 및 수소와 접촉시키는 단계;

(b) 상기 단계 (a)로부터 생성된 조질 액체 생성물 스트림을 스트리퍼로 공급하는 단계;

(c) 상기 스트리퍼로부터, 하나 이상의 알데하이드 생성물; 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물; 하나 이상의 중질물 부산물의 일부; 및 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 탑정 기체 스트림을 제거하여, 응축기로 공급하는 단계;

(d) 상기 응축기로부터, 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물의 일부; 및 상기 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소의 일부를 포함하는 경질물을 포함하는 탑정 기체 스트림을 제거하는 단계;

(e) 상기 응축기의 탑정 기체 스트림의 일부를 상기 스트리퍼로 재순환시키는 단계; 및

(f) 상기 스트리퍼로부터, 잔량의 중질물 부산물; 전이금속-리간드 착체 촉매; 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드를 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 테일 스트림으로서 제거하여, 상기 단계 (a)로 재순환시키는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 3

리간드로서 하나 이상의 유기인(organophosphoric) 화합물을 갖는 로듐 착체를 포함하는 하이드로포밀화 촉매의 존재 하에, 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드, 촉매액 및 고-비점 부산물을 함유하는 올레핀 공급원료의 연속적인 하이드로포밀화로부터의 조질 액체 생성물 스트림을 후처리(work-up)하는 방법으로서,

생성물 상 스트리퍼에서 조질 액체 생성물 스트림을 스트리핑 기체 스트림으로 스트리핑하여, 촉매 잔사 및 고-비점 부산물로부터, 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드를 포함하는 증기 상을 분리하는 단계;

상기 잔사의 적어도 일부를 하이드로포밀화 대역으로 재순환시키는 단계;

생성물 응축기 내에서 상기 증기 상을 냉각시켜, 상기 스트리핑 기체 스트림으로부터 배출된 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드를 적어도 부분적으로 응축시키는 단계; 및

상기 스트리핑 기체 스트림을 상기 생성물 상 스트리퍼로 재순환시키는 단계

를 포함하되, 상기 생성물 상 스트리퍼 및 상기 생성물 응축기가 본질적으로 등압적으로 조작되는, 방법.

청구항 4

하이드로포밀화 대역에서, 리간드로서 하나 이상의 유기인 화합물을 갖는 로듐 착체를 포함하는 하이드로포밀화 촉매의 존재 하에, 올레핀 공급원료를 일산화탄소 및 수소와 접촉시켜, 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드, 촉매액 및 고-비점 부산물을 함유하는 액체 생성물 상을 형성함으로써 알데하이드를 제조하는 방법으로서,

제 3 항에서 정의된 바와 같은 후처리로 상기 액체 생성물 상을 처리하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스트리퍼를 80℃ 초과 130℃ 미만의 온도 및 14 psia(96.5 kPa) 초과 100 psia(689 kPa) 미만의 압력에서 조작하는, 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 스트리퍼를, 2/1 내지 5/1 범위의 조질 액체 생성물 스트림 대 테일 스트림의 중량비로 조작하는, 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스트리퍼를, 0.1/1 초과 내지 2/1 미만의 조질 액체 생성물 스트림 대 재순환 단계의 스트림의 중량비로 조작하는, 방법.

청구항 8

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 스트리핑 기체가, 미반응된 올레핀 및 알칸을 포함하는, 방법.

청구항 9

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 생성물 상 스트리퍼가 강하 격막(falling film) 증발기인, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 스트리핑 기체를, 상기 액체 생성물 상과 향류로(concurrently) 상기 강하 격막 증발기로 공급하는, 방법.

청구항 11

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 재순환된 스트리핑 기체를, 상기 생성물 상 스트리퍼에서 배출되는 증기 상으로 간접 열 교환시킴으로써 가열하는, 방법.

청구항 12

제 2 항에 있어서,

상기 스트리퍼로부터 상기 탑정 기체 스트림 중의 중질물 부산물을 제거하는 속도가, 상기 하이드로포밀화에서 중질물 부산물을 생성하는 속도와 본질적으로 동일한, 방법.

청구항 13

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 올레핀이, 부텐-1, 부텐-2, 아이소부틸렌, 부탄 및 임의적으로 부타다이엔을 포함하는 C₄ 라피네이트 I 또는 C₄ 라피네이트 II 이성질체 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 14

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 수소 및 일산화탄소를, 1:10 내지 100:1의 H₂:CO 몰 비로 사용하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호참조

[0002] 본 출원은, 2008년 7월 3일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/078,046 호를 우선권으로 주장하며, 상기 출원을 본원에 참고로 인용한다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은, 촉매 재순환 스트림 중의 중질물을 제어하는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은, 하이드로포밀화 단계로 공급되는 촉매 재순환 스트림 중의 중질물을 제어하기 위한, 하이드로포밀화 및 생성물-촉매 분리의 2단 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 금속-유기인 리간드 착체 촉매의 존재 하에 올레핀형 불포화된 화합물을 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 알데하이드를 제조할 수 있으며, 이의 바람직한 방법은, 금속-유기인 리간드 착체 촉매(이때, 금속은 8족, 9족 또는 10족으로부터 선택됨)를 함유하는 촉매 용액의 하이드로포밀화 및 재순환을 포함한다는 것은 널리 알려져 있다. 로듐이 바람직한 9족 금속이다. 이러한 기술은 미국 특허 제 4,148,830 호, 제 4,717,775 호 및 제 4,769,498 호에 예시되어 있다. 이러한 공정에 의해 제조된 알데하이드는, 예를 들면 지방족 알코올로의 수소화, 지방족 아민으로의 아미노화, 지방족 산으로의 산화, 및 가소제 성분을 제조하기 위한 알돌 축합을 위한 중간체로서의 광범위한 유용성을 갖는다.

[0006] 국제특허공개 제 97/07086 호는, 하이드로포밀화로부터의 실질적으로 액체 배출물을 재순환시키는 공정을 개시하고 있다. 상기 공정에 따르면, 액체 및 기체 성분-함유 하이드로포밀화 배출물은 플래쉬 용기 내에서 팽창된다. 이러한 팽창 용기로부터의 액체 상은 칼럼의 상부로 공급되고 기체 상은 칼럼의 하부로 도입되어, 상기 액체 상이 상기 기체 상과 역류(countercurrent)로 처리된다. 상기 공정은, 충분한 양의 부텐/부탄을 함유하는 하이드로포밀화 배출물을 요구한다. 하이드로포밀화에서 높은 전환율을 야기하는 1-부텐-풍부 공급물이 사용되는 경우, 문제가 발생한다.

[0007] 국제특허공개 제 WO 01/58844 호는, 연속적인 하이드로포밀화로부터의 액체 배출물을 후처리하는 방법을 기술하고 있으며, 상기 하이드로포밀화 액체 배출물은 제 1 감압 단계에서 반응기 압력의 2 내지 20 bar 미만으로 감압되어, 액체 상 및 기체 상으로 분리되고, 상기 제 1 감압 단계에서 수득된 액체 상은 이후 제 2 감압 단계에

서 감압되어, 본질적으로 고-비점 부산물, 균질하게 용해된 하이드로포밀화 촉매 및 소량의 하이드로포밀화 생성물 및 미반응된 올레핀을 포함하는 액체 상; 및 상기 하이드로포밀화 생성물의 본질적으로 주요 부분, 미반응된 올레핀 및 저-비점 부산물을 포함하는 기체 상으로 분리된다. 상기 방법에서, 하이드로포밀화 반응기, 제 1 플래쉬 및 제 2 플래쉬 간의 압력 차는, 대기압으로의 제 1 플래쉬 및 대기압 이하에서의 추가의 후처리를 사용하는 방법보다 더 낮다. 그럼에도 불구하고, 상기 방법은 또한 에너지 소비면에서 추가로 개선될 수 있다.

[0008]

로듐 트라이오가노포스핀 리간드 착체 촉매(예컨대, 로듐-트라이페닐포스핀 리간드 착체 촉매)의 존재 하의 C_4 올레핀의 상업적인 하이드로포밀화는 전형적으로, 도 1에 도시된 것과 유사한 통합된 반응-분리 시스템에서 수행된다. C_4 올레핀은, 본질적으로 순수한 1-부텐 또는 2-부텐 스트림뿐만 아니라, 1-부텐, 2-부텐, 아이소부틸렌 및 부탄을 포함하는 혼합된 C_4 라피네이트 I 및 라피네이트 II 스트림을 포함한다. 도 1을 참조하면, 혼합된 부텐을 함유하는 라피네이트 스트림(1)은, 일산화탄소 및 수소(합성 기체)를 포함하는 스트림(2)과 함께 제 1 반응기(반응기 1)로 공급된다. 액체 생성물 스트림(3)은 상기 제 1 반응기의 하부로부터 제거되어, 제 2 반응기(반응기 2)로 공급되고, 상기 제 1 반응기의 상단으로부터 수득된 기체 스트림(2)도 제 2 반응기(반응기 2)로 공급될 수 있다. 각각의 반응기는, 다량의 로듐-트라이페닐포스핀 리간드 착체 촉매, 및 임의적으로, 자유 트라이페닐포스핀 리간드를 함유한다. 상기 착체 촉매 및 임의적인 자유 리간드는 유리하게는, C_4 공급물의 하이드로포밀화로부터 유도된 알데하이드 축합 이량체, 삼량체 및 그 이상의 올리고머를 포함하는 액체 중질물 부산물에 용해된다. 최종 반응기에서 배출되는 기체 생성물 스트림(5)은 상기 제 1 반응기로 재순환되거나, 방출되거나(flared), 하류 공정에 연료로서 공급된다. 최종 반응기에서 배출되는 액체 생성물 스트림(6)은 증발기(스트리퍼로도 공지됨)로 보내지며, 여기서 하나 이상의 C_5 알데하이드 생성물, 하나 이상의 비전환된 C_4 올레핀, 비전환된 합성 기체, 휘발성 비활성 물질(예컨대, 부탄) 및 일부 중질물 부산물을 포함하는 탑정 스트림(7)이 제거된다. 상기 증발기로부터의 탑정 스트림(7)은 약 40°C 및 10 psig(69 kPa)에서 응축되며, 생성 액체 스트림(8)은, C_5 분리 및 정제를 위한 정제 대역(유닛 미도시)으로 보내진다. 배출 스트림(9)은 응축기로부터 휘발성 물질을 제거한다. 이러한 휘발성 물질은 대부분 질소, 일산화탄소, 수소 및 1% 미만의 알데하이드 생성물을 포함한다. 배출 기체는 방출되어, 배출물 회수 스트림으로 보내지거나, 하류 플랜트 연료 스트림으로 보내진다. 액체 중질물 부산물에 용해된 로듐-트라이페닐포스핀 리간드 착체 촉매 및 임의적인 자유 트라이페닐포스핀 리간드를 함유하는 촉매 재순환 스트림(10)이 액체 테일 스트림으로서 증발기로부터 수득되고, 일반적으로 제 1 하이드로포밀화 반응기(반응기 1)로 재순환된다. 증발기 조작 조건은, 반응 시스템에서 중질물의 생성 속도가 증발기에서 이의 제거 속도와 본질적으로 동일하도록 조절된다. 증발기는 약 135°C 및 대기압 초과의 압력에서 조작된다. 이러한 증발기 조건 하에, 로듐-트라이페닐포스핀 리간드 착체 촉매는 열에 안정하다. 또한, 상기 제 1 반응기로의 촉매 재순환 스트림 중의 중질물 농도는 일반적으로 일정하게 유지되어, 하이드로포밀화 반응기로의 재순환 스트림 중에 중질물 부산물의 축적을 방지한다.

[0009]

오늘날, 하이드로포밀화 공정은 트라이오가노포스핀 리간드를 오가노포스파이트 리간드로 대체하는 것을 선호하는데, 그 이유는, 후자가 더 높은 활성을 가지며 분지형 이성질체성 알데하이드 생성물에 대한 노말 이성질체성 알데하이드 생성물의 더 높은 비를 제공하기 때문이다. 선행 기술은, 현대의 하이드로포밀화 공정에 사용하기 위한 다양한 노노-, 비스- 및 폴리-오가노포스파이트 리간드를 기술하고 있다. 불리하게도, 오가노포스파이트 리간드는 트라이오가노포스핀 리간드에 비해 덜 안정한 경향이 있으며, 즉 열 분해에 더 민감하다. 예를 들어, 로듐-오가노포스파이트 촉매는, 로듐-트라이페닐포스핀 리간드에 적합한 조작 조건에서 증발기 내에서 열적으로 분해되는 경향이 있다. 결과적으로, 오가노포스파이트 리간드의 열 분해를 최소화하기 위해서는, 증발기를 135°C 미만에서 조작하는 것이 바람직하다.

[0010]

증발기를 135°C 미만에서 조작하는 것은, 목적하는 정도의 탑정 중질물을 제거하기 위해, 대기압 이하의 압력을 사용하는 것을 요구한다. 증발기로부터의 테일 스트림 중의 중질물의 양은, 하이드로포밀화 반응기로 다시 재순환되는 액체 스트림 중의 촉매 및 임의적인 자유 라디칼을 용해시키기에 충분해야 한다. 그러나, 재순환 스트림 중의 중질물의 축적이 방지되는 것이 바람직하다. 따라서, 하이드로포밀화 반응기로 되돌아가는 중질물의 양이 증가되는 것(이때, 중질물은 더욱 큰 반응기 부피를 차지하고 생산성을 감소시킬 것임)을 방지하기 위해, 중질물은, 하이드로포밀화 단계에서 상기 중질물이 형성되는 속도와 동일한 속도로 증발기로부터 탑정에서 제거되는 것이 바람직하다. 따라서, 오가노포스파이트 촉매가 안정해야 하고 중질물이 바람직한 정도로 제거되어야 하는 경우, 증발기는 135°C 미만의 온도 및 대기압 이하의 압력에서 조작되는 것이 필요하다. 불리하게도, 증발기로부터 수득된 탑정 스트림의 응축은 대기압 이하의 압력에서 문제가 될 수 있다. 0°C 이하의 응축 온도는 비싼 냉장 유닛을 필요로 하며, 전체 시스템에 복잡성을 더한다. 증발기로부터의 탑정 스트림을 응축시키기 위

해 단순한 수냉 응축 유닛을 사용함으로써 이러한 비용 및 복잡성을 피하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 선행기술에서는, 바람직한 오가노포스파이트 리간드가 하이드로포밀화 단계에서 사용될 때 통상적인 수냉각을 어떻게 사용하는지가 분명하지 않다.

[0011] 또한, 대기압 이하의 압력을 사용하는 것은 비싼 장비, 예컨대 고에너지 소비를 갖는 압축기 또는 터빈을 필요로 한다. 따라서, 고에너지 소비를 갖고/갖거나 장비에 고비용을 부가하는 공정 단계를 피하는 것이 바람직할 것이다.

[0012] 대기압 이하의 압력에서 작업하는 것은, 장치 내로 공기가 유입된다는 특성의 위험성을 가지며, 이는 촉매 활성의 열화 및/또는 촉매 분해의 증가를 야기할 것이다. 따라서, 장비 내로의 공기 유입을 방지하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0013] 하나의 실시양태에서, 본 발명은, 촉매 재순환 스트림 중의 중질물의 양을 제어하는 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0014] (a) 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매, 하나 이상의 비전환된 반응물 및 하나 이상의 비활성 경질물을 포함하는 조질 생성물 스트림을 증발기(스트리퍼로도 공지됨)로 공급하는 단계,

[0015] (b) 상기 증발기로부터, 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 비전환된 반응물, 하나 이상의 비활성 경질물, 및 중질물 부산물의 일부를 포함하는 탑정 기체 스트림을 제거하여, 응축기로 공급하는 단계,

[0016] (c) 상기 응축기로부터, 하나 이상의 비전환된 반응물 및 하나 이상의 비활성 경질물을 포함하는 탑정 기체 스트림을 제거하는 단계,

[0017] (d) 상기 응축기의 탑정 기체 스트림의 일부를 상기 증발기로 재순환시키는 단계, 및

[0018] (e) 상기 증발기로부터, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및 잔량의 중질물 부산물을 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 테일(tail) 스트림으로서 제거하는 단계

[0019] 를 포함한다.

[0020] 본 발명의 방법은 유리하게는 임의의 공정 단계에 맞출 수 있으며, 이때 먼저, 하나 이상의 반응물로부터 하나 이상의 생성물을 생성하기 위한 반응에서 전이금속-리간드 착체 촉매 중의 리간드로서 오가노포스파이트를 사용하고, 둘째로, 조질 생성물을 수득하고, 이를 증발기로 공급하여, 제 1 반응 단계로 촉매를 재순환시키기 위해, 상기 촉매로부터 생성된 생성물을 분리한다. 유리하게는, 본 발명의 방법은, 단계 (d)가 사용되지 않는 것을 제외하고는 상기 방법과 유사한 조건 하에 작업되는 경우에 중질물의 양이 증가되는 것에 비해, 제어된 양의 중질물을 제공한다(이러한 비교는, 더 높은 수준의 중질물을 유지하기 위해(예컨대, 촉매의 용해를 위해) 본 발명의 방법에 중질물을 고의적으로 첨가하지 않는 것을 가정한다). 따라서, 반응기 부피는, 비생산적인 중질물의 부피가 증가하면서 목적하는 생성물이 소모되기보다는 생산되도록 최적으로 이용가능하게 유지된다. 본 발명의 방법은 가장 유리하게는, 2단계 공정에 적합하며, 여기서 올레핀은, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매의 존재 하에 일산화탄소 및 수소를 사용하여 하이드로포밀화되고, 생성 조질 생성물 혼합물은 증발기에서 분리되어, 하이드로포밀화 단계로 재순환시키기 위한 촉매가 회수된다.

[0021] 하나의 실시양태에서, 본 발명은, 촉매 재순환 스트림 중의 중질물을 제어하기 위한, 통합된 하이드로포밀화 및 촉매-생성물 분리 방법을 제공하며, 상기 방법은,

[0022] (a) 하나 이상의 알데하이드 생성물; 하나 이상의 중질물 부산물; 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매; 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드; 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물; 및 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 조질 액체 하이드로포밀화 생성물 스트림을 생성하기에 충분한 하이드로포밀화 조건 하에, 하나 이상의 올레핀계 반응물 및 하나 이상의 비활성 경질물을 포함하는 공급물 스트림을, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드의 존재 하에, 일산화탄소 및 수소와 접촉시키는 단계,

[0023] (b) 상기 단계 (a)로부터 생성된 조질 액체 하이드로포밀화 생성물 스트림을 증발기로 공급하는 단계;

- [0024] (c) 상기 증발기로부터, 하나 이상의 알데하이드 생성물; 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물; 하나 이상의 중질물 부산물의 일부; 및 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 탭정 기체 스트림을 제거하여, 응축기로 공급하는 단계;
- [0025] (d) 상기 응축기로부터, 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물; 및 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 탭정 기체 스트림을 제거하는 단계;
- [0026] (e) 상기 응축기의 탭정 기체 스트림의 일부를 상기 증발기로 재순환시키는 단계; 및
- [0027] (f) 상기 증발기로부터, 잔량의 중질물 부산물; 전이금속-리간드 착체 촉매; 및 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드를 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 테일 스트림으로서 제거하여, 상기 단계 (a)로 재순환시키는 단계
- [0028] 를 포함한다.
- [0029] 하나의 실시양태에서, 증발기로부터의 탭정 기체 스트림 중의 중질물 부산물의 제거 속도는 하이드로포밀화 단계에서 중질물 부산물의 생성 속도와 본질적으로 동일하다.
- [0030] 하나의 실시양태에서, 본 발명은, 생성물 상 스트리퍼(즉, 증발기) 내에서 생성물 상을 스트리핑 기체로 스트리핑하여 증기 상을 분리하는 단계; 생성물 응축기 내에서 증기 상을 냉각시켜, 올레핀, 알칸, 알데하이드를 상기 스트리핑 기체로부터 적어도 부분적으로 응축시키는 단계; 및 상기 스트리핑 기체를 상기 생성물 상 스트리퍼로 재순환시키는 단계를 포함하는 방법이며, 이때 상기 생성물 상 스트리퍼 및 상기 생성물 응축기는 본질적으로 등압적으로 조작된다.
- [0031] 하나의 실시양태에서, 본 발명은, 리간드로서 하나 이상의 유기인 화합물을 갖는 로듐 착체를 포함하는 하이드로포밀화 촉매의 존재 하에, 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드, 촉매액(catalyst liquor) 및 고-비점 부산물을 함유하는 올레핀 공급원료의 연속적인 하이드로포밀화로부터의 액체 배출물을 후처리하는 방법이며, 상기 방법은, 생성물 상 스트리퍼에서 액체 생성물 상을 스트리핑 기체로 스트리핑하여, 촉매 잔사 및 고-비점 부산물로부터, 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드를 함유하는 증기 상을 분리하는 단계; 상기 잔사의 적어도 일부를 하이드로포밀화 대역으로 재순환시키는 단계; 생성물 응축기 내에서 상기 증기 상을 냉각시켜, 상기 스트리핑 기체로부터 배출된 미반응된 올레핀, 알칸 및 알데하이드를 적어도 부분적으로 응축시키는 단계; 및 상기 스트리핑 기체를 상기 생성물 상 스트리퍼로 재순환시키는 단계를 포함하고, 이때 상기 생성물 상 스트리퍼 및 상기 생성물 응축기는 본질적으로 등압적으로 조작된다.
- [0032] 하나의 실시양태에서, 본 발명은, 하이드로포밀화 대역에서, 리간드로서 하나 이상의 유기인 화합물을 갖는 로듐 착체를 포함하는 하이드로포밀화 촉매의 존재 하에, 올레핀 공급원료를 일산화탄소 및 수소와 접촉시켜, 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드, 촉매액 및 고-비점 부산물을 함유하는 액체 생성물 상을 형성함으로써, 알데하이드를 제조하는 방법이며, 상기 방법은, 전술된 바와 같은 후처리로 상기 액체 생성물 상을 처리하는 것을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은, 액체 촉매 스트림의 하이드로포밀화 대역으로의 재순환과 함께, 하이드로포밀화 및 증발기 내에서의 액체 하이드로포밀화 생성물의 분리를 위한 통상적인 통합된 방법을 예시한 것이다.
- 도 2는, 액체 촉매 스트림의 하이드로포밀화 대역으로의 재순환과 함께, 하이드로포밀화 및 증발기 내에서의 액체 하이드로포밀화 생성물의 후속적인 분리를 위한 본 발명의 통합된 방법을 예시한 것이다.
- 도 3은, 실시예 1에 예시된 본 발명의 방법에서 응축기 온도의 함수로서 증발기 탭정 기체 스트림 중의 일산화탄소 몰 분획의 그래프이다.
- 도 4는, 실시예 1에서 예시된 본 발명의 방법에서 응축기 온도의 함수로서 증발기 탭정 기체 스트림 중의 수소 몰 분획의 그래프이다.
- 도 5는, 스트림에 대한 작업 일수의 함수로서 하이드로포밀화 방법에서의 중질물의 그래프이다. 이 그래프는 본 발명의 실시예 2의 중질물과 비교 실시예 A의 중질물을 비교한 것이다.
- 도 6은, 스트림에 대한 작업 일수의 함수로서 하이드로포밀화 방법에서의 리간드 양의 그래프이다. 이 그래프

는 본 발명의 실시예 2의 리간드 양과 비교 실시예 A의 리간드 양을 비교한 것이다.

도 7은, 스트림에 대한 작업 일수의 함수로서 하이드로포밀화 방법에서의 로덤 양의 그래프이다. 이 그래프는 본 발명의 실시예 2의 로덤 양과 비교 실시예 A의 로덤 양을 비교한 것이다.

도 8은, 실시예 3에서 보고된 방법의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본원에서 원소 주기율표에 대한 언급은, 문헌[Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005, Royal Society of Chemistry, 2005, ed. N. G. Connelly and T. Damhus]에 공개된 원소 주기율표를 지칭할 것이다. 또한, "족"에 대한 임의의 언급은, 족의 번호를 매기는 데 IUPAC 시스템을 이용하는 원소 주기율표에서 반영된 족일 것이다.
- [0035] 미국 특허의 관습상, 임의의 언급된 특허, 특허 출원 또는 공개의 내용 전체를 본원에 참고로 인용한다(또는, 이들의 해당 미국 버전도 본원에 참고로 인용한다).
- [0036] 모든 백분율, 바람직한 양 또는 측정치, 범위 및 종결점은 끝값을 포함하며, 즉, "약 10 이하"는 약 10을 포함한다. "이상"은 "초과이거나 동일한"과 동등하며, 따라서 "이하"는 "미만이거나 동일한"과 동등하다. 숫자는, 언급된 것보다 정확하지 않다. 따라서, "115"는 적어도 114.5 내지 115.49를 포함한다. "이상" 또는 이와 유사하게 기술된 변수로부터 "이하", "미만" 또는 이와 유사하게 기술된 변수까지의 모든 범위는, 각각의 변수에 대해 지시된 바람직한 상대적인 정도에 관계 없이 바람직한 범위이다. 따라서, 가장 바람직한 상한과 조합된 유리한 하한을 갖는 범위가 본 발명의 실시예 바람직하다. "유리한"이라는 용어는, 요구되는 것을 초과하면서 "바람직하게"라는 용어가 의미하는 것 미만의 바람직한 정도를 나타내는 데 사용된다.
- [0037] 본원에서 "반응 공정" 또는 "반응"이란, 금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매, 하나 이상의 비활성 경질물, 및 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드의 존재 하에, 하나 이상의 반응물들을 접촉시켜, 하나 이상의 반응 생성물, 하나 이상의 비전환된 반응물, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매, 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드, 하나 이상의 중질물 부산물, 및 하나 이상의 비활성 경질물을 포함하는 조질 액체 생성물 스트림을 생성하는 것을 지칭한다.
- [0038] 본원에서 "중질물"이라는 용어는, 반응 공정의 목적하는 생성물의 정상(normal) 비점보다 25℃ 이상 높은 정상 비점을 갖는 화합물을 특징으로 하는 상기 공정의 액체 부산물을 지칭한다. 예를 들어, 하이드로포밀화 반응에서는, 반응물은 하나 이상의 올레핀(올레핀형 불포화 화합물)을 포함하고, 목적하는 생성물은 하나 이상의 이성질체 알데하이드를 포함하고, 중질물 부산물은, 상기 알데하이드 생성물의 정상 비점보다 25℃ 이상 높은 정상 비점을 갖는 화합물을 포함한다.
- [0039] 본원에서 "경질물"이라는 용어는, 반응 공정의 목적하는 생성물의 정상 비점보다 25℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상 낮은 정상 비점을 갖는 것을 특징으로 하는 반응물, 비활성 화합물, 공정의 부산물, 또는 이들의 조합을 지칭할 것이다. 본원에서 "비활성 경질물"이라는 용어는, 공정에서 비반응성인 경질물을 지칭할 것이다. "반응성 경질물"은 공정에서 반응성인 경질물을 지칭할 것이다. 예로서, 하이드로포밀화 공정에서, 반응성 경질물은 일산화탄소 및 수소를 포함하고, 비활성 경질물은, 반응으로의 올레핀성 공급물 중에 존재하는 알칸을 포함한다.
- [0040] "본질적으로 등압적으로" 및 이와 유사한 용어는, 본질적으로 일정한 압력 또는 1 bar(100 kPa) 이하, 바람직하게는 0.5 bar(50 kPa) 이하의 압력차 이내를 의미한다. 달리 말하면, 본 발명의 하나의 실시양태에서, 생성물 상 스트리퍼와 생성물 응축기에 걸친 최대 압력차는 1 bar(100 kPa) 이하, 바람직하게는 0.5 bar(50 kPa) 이하이다.
- [0041] 생성물 상 스트리퍼 및 생성물 응축기는 본질적으로 일정한 압력에서 조작될 수 있기 때문에, 본 발명의 이러한 실시양태에서 기체 스트림의 대규모(extensive) 압축은 필요하지 않다. 생성물 상 스트리퍼로부터 생성물 응축기로의 증기 상의 순환 및 생성물 응축기로부터 생성물 상 스트리퍼로의 스트리핑 기체의 순환 각각을 위해 블로워(blower) 또는 팬이 적합하게 사용된다. 블로워 또는 팬은, 압축 유닛에 비해 상당히 더 적은 자본 비용 및 유지 비용을 포함한다. 일반적으로, 생성물 상 스트리퍼 및 생성물 응축기는 1.5 bar(150 kPa) 내지 4 bar(400 kPa), 바람직하게는 2 내지 3 bar(200 내지 300 kPa) 범위의 압력에서 조작된다.
- [0042] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 오가노포스파이트 리간드는 오가노비스포스파이트 리간드를 포함한다.

[0043] 하이드로포밀화 공정 및 후속적인 생성물-촉매 분리에 관한 본 발명을 구체화하는 도 2를 참고하면, 하나 이상의 올레핀형 불포화된 화합물 및 하나 이상의 비활성 경질물(예컨대, 알칸)을 포함하는 올레핀 공급물이, 하나 이상의 하이드로포밀화 반응기(옥소 반응기)를 포함하는 반응기 시스템으로 공급된다. 동시에, 일산화탄소, 수소 및 임의적으로 하나 이상의 기체 비활성 물질을 포함하는 합성 기체의 공급물도 상기 하이드로포밀화 반응기로 공급된다. 후속되는 액체 중질물 부산물 상에 용해된 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매, 바람직하게는 로듐-오가노바이포스파이트 리간드 착체 촉매 및 임의적으로 자유 또는 비착화된 오가노포스파이트 리간드를 포함하는 재순환 촉매 스트림(23)이 상기 하이드로포밀화 반응기 시스템으로 공급되고, 이때 올레핀의 하이드로포밀화가 일어나서, 하이드로포밀화 공정의 하나 이상의 알데하이드 생성물; 하나 이상의 중질물 부산물; 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물; 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매; 임의적으로, 자유 오가노포스파이트 리간드; 및 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 조질 액체 하이드로포밀화 생성물 스트림(21)이 생성된다. 하이드로포밀화 반응기는 단일 유닛으로서 도 2에 도시되지만, 사실, 상기 반응기는 실제로는 직렬의 순차적으로 연결된 하이드로포밀화 반응기들이다. 옥소 반응기 시스템으로부터 그 내부의 하나 이상의 임의의 반응기로부터, 비활성 경질물, 수소 및 일산화탄소를 비롯한 주로 경질물 성분을 포함하는 배출 스트림(27)이 기체 스트림으로서 탭정에서 수득될 수 있다. 액체 하이드로포밀화 생성물 스트림(21)은 증발기 유닛으로 공급되고, 여기서 하나 이상의 알데하이드 생성물; 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물; 상기 중질물 부산물의 일부; 및 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 탭정 기체 스트림(22)이 수득된다. 증발기로부터의 탭정 기체 스트림(22)은 응축기로 공급되고, 여기서 상기 하나 이상의 올레핀계 반응물의 일부; 및 상기 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소의 일부를 포함하는 탭정 기체 스트림(28)이 수득된다. 응축기로부터, 하나 이상의 알데하이드 생성물; 증발기로부터의 탭정 기체 스트림으로부터의 중질물 부산물의 일부; 및 비전환된 올레핀계 반응물의 잔량을 포함하는 액체 생성물 스트림(26)이 수득된다. 응축기의 탭정 기체 스트림(28)은, 증발기로의 재순환 스트림(24); 및 하이드로포밀화 반응기로 재순환되거나 방출되거나 다른 하류 공정에서 연료로서 사용될 수 있는 스트림(25)으로 분리된다. 재순환 스트림(25)은 하나 이상의 비전환된 올레핀 반응물; 및 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함한다. 스트림(25)은, 하나 이상의 비전환된 올레핀 반응물; 및 하나 이상의 비활성 경질물, 일산화탄소 및 임의적으로 수소를 포함하는 경질물을 포함한다. 증발기로부터, 잔량의 중질물 부산물, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및 임의적으로 자유 오가노포스파이트 리간드를 포함하는 테일 스트림(23)이 수득되며, 테일 스트림(23)은 액체 촉매 스트림으로서 옥소 반응기로 재순환된다.

[0044] 본 발명의 방법에 적합하게 사용되는 올레핀형 불포화된 화합물은, 하이드로포밀화 공정에 참여하여 대응 알데하이드 생성물을 생성할 수 있고, 증발을 통해 조질 액체 하이드로포밀화 생성물 스트림으로부터 분리될 수 있는 화합물이다. 본 발명의 목적을 위해, "올레핀"은, 적어도 탄소 및 수소 원자를 함유하고 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합(C=C)을 갖는 지방족 유기 화합물로서 정의된다. 바람직하게는, 올레핀은 1개 또는 2개의 탄소-탄소 이중 결합, 더욱 바람직하게는 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 함유한다. 상기 이중 결합은, 탄소쇄를 따라 말단 위치에 존재하거나(알파 올레핀)쇄를 따라 임의의 내부 위치에 존재할 수 있다(내부 올레핀). 임의적으로, 올레핀은, 탄소 및 수소 이외의 원소, 예컨대 질소, 산소 및 할로젠, 바람직하게는 염소 및 브롬을 포함할 수 있다. 올레핀은 또한, 작용성 치환기, 예컨대 하이드록시, 알콕시 및 알킬 치환기로 치환될 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 방법에 사용되는 올레핀은, 총 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 올레핀을 포함한다. 본 발명의 방법에 적합한 예시적인 올레핀은 비제한적으로, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨 및 데센의 모노올레핀의 이성질체를 포함하며, 특히 비제한적인 예는 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 2-펜텐 및 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센 및 이와 유사하게, 헵텐, 옥텐, 노넨 및 데센이다. 적합한 올레핀의 다른 비제한적인 예는 2-메틸 프로펜(아이소부틸렌), 2-메틸부텐, 사이클로헥센, 부타다이엔, 아이소프렌, 2-에틸-1-헥센, 스타이렌, 4-메틸 스타이렌, 4-아이소프로필 스타이렌, 4-3급-부틸 스타이렌, 알파-메틸 스타이렌, 3-페닐-1-프로펜, 1,4-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔뿐만 아니라; 알켄올, 예컨대 펜텐올; 알켄알, 예컨대 펜텐알; 알릴 알코올, 알릴 부티레이트, 헥스-1-엔-4-올, 옥트-1-엔-4-올, 비닐 아세테이트, 알릴 아세테이트, 3-부텐일 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 알릴 프로피오네이트, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 에틸 에터, 비닐 메틸 에터, 알릴 에틸 에터, 3-부텐나이트릴, 5-헥센아마이드 및 다이사이클로펜타다이엔을 포함하는 화합물을 포함한다.

[0045] 바람직하게, 본 발명의 방법에 사용되는 올레핀 스트림은, 부텐-1, 부텐-2, 아이소부틸렌, 부탄 및 임의적으로 부타다이엔을 포함하는 C₄ 라피네이트 I 또는 C₄ 라피네이트 II 이성질체 혼합물을 포함한다. C₄ 라피네이트 I 스트림은 15 내지 50 중량%의 아이소부틸렌 및 40 내지 85 중량%의 n-부텐, 및 100 중량%에 대한 임의의 잔량의

로서 주로 n-부탄 및 아이소부탄을 포함한다. n-부탄은 일반적으로 부텐-1 및 부텐-2(시스- 및 트랜스- 형태)의 혼합물이다. 스트림 성분들의 상대적인 비율은, 석유 공급물의 조성, 스팀 분해(cracking) 또는 접촉(catalytic) 분해 조작에 사용되는 조건, 및 C₄ 스트림이 유도되는 후속적인 반응 단계에 의존한다. C₄ 라피네이트 II 스트림은 약 15 내지 55 부피%의 1-부텐, 약 5 내지 약 15 부피%의 2-부텐(5 내지 35 부피%의 트랜스-2-부텐), 약 0.5 내지 약 5 부피%의 아이소부틸렌 및 약 1 내지 약 40 부피%의 부탄을 포함한다.

[0046] 본 발명의 하이드로포밀화 단계를 위해서는 수소 및 일산화탄소도 필요하다. 상기 기체들은 임의의 입수가능한 공급원, 예컨대 석유 분해 및 정제 작업으로부터 수득될 수 있다. 바람직하게는 합성 기체 혼합물이 사용된다. 수소 기체 대 일산화탄소의 H₂:CO 몰 비는 바람직하게는 약 1:10 내지 약 100:1, 더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 10:1, 더더욱 바람직하게는 약 1:10 내지 약 1:2 범위일 수 있다.

[0047] 본 발명의 하이드로포밀화 공정에 사용되는 전이금속-리간드 착체 촉매 및 이의 제조 방법은 당분야에 널리 공지되어 있다. 일반적으로, 상기 촉매는 동일 반응계에서 예비형성되거나 형성되며, 본질적으로, 유기인 리간드, 바람직하게는 오가노포스파이트 리간드와 착체 결합된 전이금속으로 이루어진다. 상기 금속-리간드 착체를 형성하기에 적합한 전이금속은, 로듐(Rh), 코발트(Co), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 8족, 9족 및 10족 금속을 포함하며, 바람직한 금속은 로듐, 코발트, 이리듐 및 루테튬이고, 더욱 바람직하게는 로듐, 코발트 및 루테튬이고, 가장 바람직하게는 로듐이다. 다른 적합한 금속은, 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 6족 금속을 포함한다. 6족, 8족, 9족 및 10족으로부터의 금속의 혼합물도 본 발명에 사용될 수 있다.

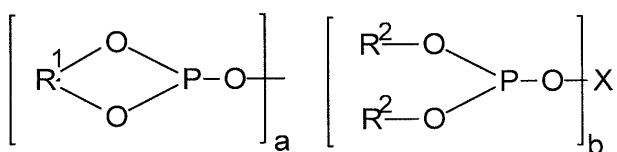
[0048] 상기 금속-오가노포스파이트 리간드 착체 및 자유 오가노포스파이트 리간드를 형성하기에 바람직한 오가노포스파이트 리간드는 모노-, 다이-, 트라이- 및 그 이상의 오가노포스파이트를 포함한다. 필요한 경우, 상기 금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및/또는 자유 리간드에 상기 리간드의 혼합물이 사용될 수 있으며, 상기 혼합물은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0049] 본원 명세서 및 특허청구범위에서 "착체"라는 용어는, 하나 이상의 전자-풍부 분자 또는 원자와 하나 이상의 전자-부족 분자 또는 원자의 조합에 의해 형성된 배위 화합물을 의미한다. 예를 들어, 본원에 사용가능한 오가노포스파이트 리간드는 하나 이상의 인 공여체 원자[이들 각각은, 하나의 이용가능하거나 비공유된 전자 쌍을 가지며, 이들 각각의 전자 쌍은 금속과 독립적으로 또는 금속과 협력하여(예컨대, 킬레이트화를 통해) 배위 공유 결합을 형성할 수 있음]를 갖는다. 일산화탄소도 존재할 수 있으며, 금속과 착체를 형성할 수 있다. 이러한 착체 촉매는 또한 추가적인 리간드, 예컨대 금속의 배위 부위 또는 핵 전하를 만족시키는 음이온 또는 수소를 함유할 수 있다. 예시적인 추가적인 리간드는, 예를 들어 할로젠(Cl, Br, I), 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실, CF₃, C₂F₅, CN, (R)₂PO 및 RP(O)(OH)O[여기서, R은 각각 동일하거나 상이하며, 탄화수소 라디칼(예컨대, 알킬 또는 아릴)로 치환되거나 비치환됨], 아세테이트, 아세틸아세토네이트, SO₄, PF₄, PF₆, NO₂, NO₃, CH₃O, CH₂=CHCH₂, CH₃CH=CHCH₂, C₂H₅CN, CH₃CN, NH₃, 피리딘, (C₂H₅)₃N, 모노-올레핀, 다이올레핀 및 트라이올레핀, 테트라하이드로퓨란 등을 포함한다.

[0050] 전술된 전이금속 상의 이용가능한 배위 위치의 수는 당분야에 널리 공지되어 있다. 따라서, 촉매 화학종은, 바람직하게는 전이금속(예컨대, 로듐) 한 분자 당 착체화된 유기인-함유 분자 하나 이상을 특징으로 하는 단량체, 이량체 및/또는 그 이상의 핵 형태의 착체 촉매 혼합물을 포함할 수 있다. 하이드로포밀화 반응에 사용되는 바람직한 촉매의 촉매 화학종은, 하이드로포밀화 반응에 사용되는 일산화탄소 및 수소 기체의 관점에서, 오가노포스파이트 리간드 외에 일산화탄소 및 수소와 착체화될 수 있다.

[0051] 금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매의 리간드 및/또는 자유 오가노포스파이트 리간드로서 역할을 할 수 있는 바람직한 오가노폴리포스파이트는 비키랄(광학적으로 비활성) 또는 키랄(광학적으로 활성)이고, 당분야에 널리 공지되어 있다. 비키랄 오가노폴리포스파이트가 바람직하다. 대표적인 오가노폴리포스파이트는 2개 이상의 3급(3가) 인 원자를 함유하며, 하기 화학식 I의 화합물을 포함할 수 있다:

[0052] [화학식 I]



[0053]

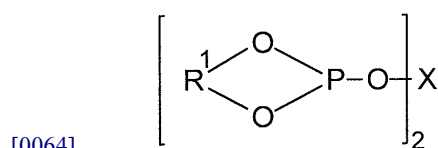
- [0054] 상기 식에서,
- [0055] X는, 2 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 치환되거나 비치환된 n가 유기 가교 라디칼을 나타내고,
- [0056] R^1 은 각각 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 4 내지 40개를 함유하는 2가 유기 라디칼을 나타내고,
- [0057] R^2 는 각각 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 1 내지 24개를 함유하는 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소 라디칼을 나타내고,
- [0058] a 및 b는 동일하거나 상이하며, 각각 0 내지 6의 값을 갖되, 단, a+b의 합은 2 내지 6이고,
- [0059] n은 a+b이다.

[0060] a가 2 이상의 값을 갖는 경우, R^1 라디칼은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, b가 1 이상의 값을 가질 때, R^2 라디칼은 각각 동일하거나 상이할 수 있음을 이해해야 한다.

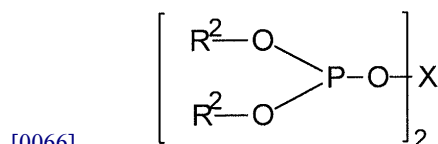
[0061] X로 제시되는 대표적인 n가(바람직하게는, 다가) 탄화수소 가교 라디칼, 및 R^1 로 제시되는 대표적인 2가 유기 라디칼은 비환형 라디칼 및 방향족 라디칼을 모두 포함하며, 예를 들어 알킬렌, 알킬렌- Q_m -알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 비스아릴렌, 아릴렌-알킬렌 및 아릴렌- $(CH_2)_y-Q_m-(CH_2)_y$ -아릴렌 라디칼이고, 이때 y는 각각 동일하거나 상이하며, 0 또는 1의 값을 갖는다. Q는, $-C(R^3)_2-$, $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-Si(R^5)_2-$ 및 $-CO-$ 로부터 선택되는 2가 잔부를 나타내며, 이때 R^3 은 각각 동일하거나 상이하며, 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬 라디칼, 페닐, 톨릴 또는 아니실이고; R^4 는 수소 또는 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소 라디칼, 예컨대 탄소수 1 내지 4의 알킬 라디칼을 나타내고; R^5 는 각각 동일하거나 상이하며, 수소 또는 알킬 라디칼을 나타내고; m은 0 또는 1의 값을 갖는다. 상기 X 및 R^1 로 제시되는 더욱 바람직한 비환형 라디칼은 2가 알킬렌 라디칼이며, 상기 X 및 R^1 로 제시되는 더욱 바람직한 방향족 라디칼은, 예를 들어 미국 특허 제 4,769,498 호, 제 4,774,361 호, 제 4,885,401 호, 제 5,179,055 호, 제 5,113,022 호, 제 5,202,297 호, 제 5,235,113 호, 제 5,264,616 호, 제 5,364,950 호, 제 5,874,640 호, 제 5,892,119 호, 제 6,090,987 호 및 제 6,294,700 호에 개시된 바와 같은 2가 아릴렌 및 비스아릴렌 라디칼이다. 상기 R^2 로 각각 제시되는 바람직한 1가 탄화수소 라디칼은 알킬 및 방향족 라디칼을 포함한다.

[0062] 바람직한 오가노폴리포스파이트는 하기 화학식 II 내지 IV의 비스포스파이트를 포함할 수 있다:

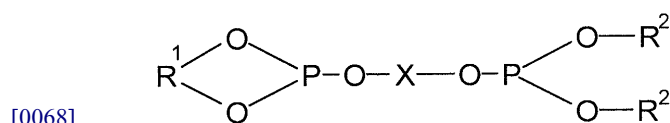
[0063] [화학식 II]



[0065] [화학식 III]



[0067] [화학식 IV]

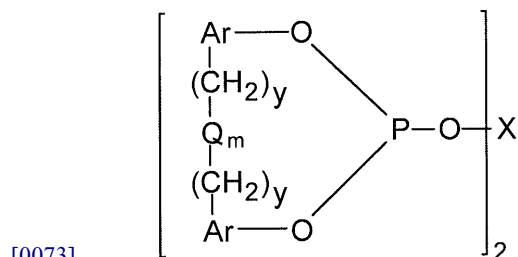


[0069] 상기 식에서, R^1 , R^2 및 X는 각각 상기 화학식 I에서 정의된 바와 같다.

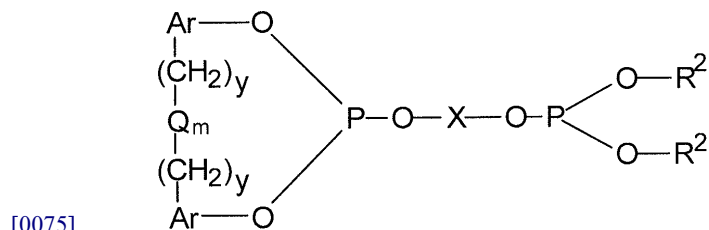
[0070] 바람직하게는 R^1 및 X 가 각각, 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-알킬렌-아릴렌 및 비스아릴렌으로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼을 나타내고, R^2 라디칼은 각각, 알킬 및 아릴 라디칼로부터 선택되는 1가 탄화수소 라디칼을 나타낸다. 상기 화학식 II 내지 IV의 오가노폴리포스파이트 리간드는, 예를 들어 미국 특허 제 4,668,651 호, 제 4,748,261 호, 제 4,769,498 호, 제 4,774,361 호, 제 4,885,401 호, 제 5,113,022 호, 제 5,179,055 호, 제 5,202,297 호, 제 5,235,113 호, 제 5,254,741 호, 제 5,264,616 호, 제 5,312,996 호, 제 5,364,950 호, 및 제 5,391,801 호에 개시된 것에서 발견할 수 있다.

[0071] 대표적인 오가노비스포스파이트의 더욱 바람직한 부류는 하기 화학식 V 내지 VII의 화합물이다:

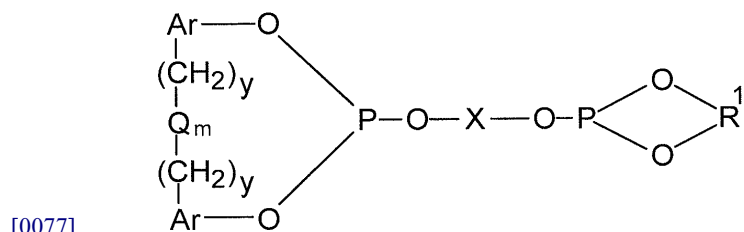
[0072] [화학식 V]



[0074] [화학식 VI]



[0076] [화학식 VII]



[0078] 상기 식에서, Q , R^1 , R^2 , X , m 및 y 는 상기 정의된 바와 같고, Ar 은 각각 동일하거나 상이하며, 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼을 나타낸다. 가장 바람직하게는, X 가 2가 아릴- $(\text{CH}_2)_y$ -(Q) $_m$ -(CH_2) $_y$ -아릴 라디칼이고, 이때 y 는 각각 개별적으로 0 또는 1의 값을 갖고, m 은 0 또는 1의 값을 갖고, Q 는 -O-, -S- 또는 -C(R^3) $_2$ 이고, R^3 은 각각 동일하거나 상이하며, 수소 또는 메틸 라디칼을 나타낸다. 더욱 바람직하게는, 상기 정의된 R^2 잔부의 알킬 라디칼이 각각 1 내지 24개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 상기 화학식 V 내지 VII의 상기 정의된 Ar , X , R^1 및 R^2 잔부의 아릴 라디칼이 각각 6 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 상기 라디칼이 동일하거나 상이할 수 있으며, X 의 바람직한 알킬렌 라디칼은 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, R^1 의 바람직한 알킬렌 라디칼은 5 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 또한, 바람직하게, 상기 화학식에서 X 의 2가 Ar 라디칼 및 2가 아릴 라디칼은 페닐렌 라디칼이며, 여기서 $-(\text{CH}_2)_y$ -(Q) $_m$ -(CH_2) $_y$ -로 제시되는 가교 잔부는, 상기 페닐렌 라디칼을 상기 화학식의 인 원자에 연결하는, 상기 화학식의 산소 원자에 대해 오르쏘 위치로 상기 페닐렌 라디칼에 결합된다. 또한, 상기 페닐렌 라디칼 상에 임의의 치환기 라디칼이 존재하는 경우, 이는, 주어진 치환된 페닐렌 라디칼을 인 원자에 결합시키는 산소 원자에 대해, 상기 페닐렌 라디칼의 파라 및/또는 오르쏘 위치에 결합되는 것이 바람직하다.

[0079]

임의적으로, 상기 화학식 I 내지 VII에서, 임의의 제시된 오가노폴리포스파이트는, 예를 들어 미국 특허 제 5,059,710 호, 제 5,113,022 호, 제 5,114,473 호 및 제 5,449,653 호에 개시된 바와 같은, $-SO_3M$ (이때, M은 무기 또는 유기 양이온을 나타냄), $-PO_3M$ (이때, M은 무기 또는 유기 양이온을 나타냄), $N(R^6)_3X^1$ (이때, R^6 은 각각 동일하거나 상이하며, 탄소 원자 1 내지 30개를 함유하는 탄화수소 라디칼(예컨대, 알킬, 아릴, 알크아릴, 아르알킬 및 사이클로알킬 라디칼)을 나타내고, X^1 은 무기 또는 유기 양이온을 나타냄), $-CO_2M$ (이때, M은 무기 또는 유기 양이온을 나타냄)으로 이루어진 잔부로부터 선택되는 이온성 잔부 하나 이상을 함유할 수 있는 이온성 포스파이트일 수 있다. 따라서, 필요한 경우, 상기 오가노폴리포스파이트 리간드는 상기 이온성 잔부를 1 내지 3개 함유할 수 있으며, 상기 리간드가 하나보다 많은 상기 이온성 잔부를 함유할 경우에는, 바람직하게는 상기 이온성 잔부 중 단지 하나가, 상기 오가노폴리포스파이트 리간드의 임의의 제시된 아릴 잔부 상에서 치환된다. 상기 이온성 오가노폴리포스파이트의 음이온성 잔부의 경우, M 및 X^1 의 적합한 대응이온으로서, 수소(즉, 양성자), 알칼리 금속 및 알칼리 토금속(예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 루비듐, 칼슘, 마그네슘 및 스트론튬)의 양이온, 암모늄 양이온 및 4급 암모늄 양이온, 포스포늄 양이온, 아르소늄 양이온 및 이미늄 양이온을 언급할 수 있다. 라디칼의 적합한 음이온성 원자는, 예를 들어 설페이트, 카보네이트, 포스페이트, 클로라이드, 아세테이트, 옥살레이트 등을 포함한다.

[0080]

물론, 상기 화학식 I 내지 VII의 비이온성 및 이온성 오가노폴리포스파이트의 임의의 R^1 , R^2 , X, Q 및 Ar 라디칼은, 필요한 경우, 본 발명의 방법의 목적하는 결과에 부정적인 영향을 미치지 않는 1개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 임의의 적합한 치환기로 치환될 수 있다. 적합한 치환기의 비제한적인 예는 비제한적으로, 탄화수소 라디칼, 예컨대 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 사이클로헥실 치환기; 실릴 라디칼, 예컨대 $-Si(R^7)_3$; 아미노 라디칼, 예컨대 $-N(R^7)_2$; 포스핀 라디칼, 예컨대 $-아릴-P(R^7)_2$; 아실 라디칼, 예컨대 $-C(O)R^7$; 아실옥시 라디칼, 예컨대 $-OC(O)R^7$; 아미도 라디칼, 예컨대 $-CON(R^7)_2$ 및 $-N(R^7)COR^7$; 설포닐 라디칼, 예컨대 $-SO_2R^7$; 알콕시 라디칼, 예컨대 $-OR^7$; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-SOR^7$; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-SR^7$; 포스포닐 라디칼, 예컨대 $-P(O)(R^7)_2$; 및 할로젠, 나이트로, 시아노, 트라이플루오로메틸 및 하이드록시 라디칼을 포함하며, 여기서 R^7 은 각각 개별적으로, 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 동일하거나 상이한 1가 탄화수소 라디칼(예를 들면, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 사이클로헥실 라디칼)을 나타내며, 단, 아미노 치환기[예컨대, $-N(R^7)_2$]에서, R^7 은 각각, 질소 원자와 함께 헤테로환형 라디칼을 형성하는 2가 가교 잔부를 나타낼 수 있으며, 아미도 치환기[예컨대, $-C(O)N(R^7)_2$ 및 $-N(R^7)COR^7$]에서, N에 결합된 R^7 은 각각 수소일 수 있다. 물론, 특정 제시된 오가노폴리포스파이트를 구성하는 임의의 치환되거나 비치환된 탄화수소 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있음을 이해할 것이다.

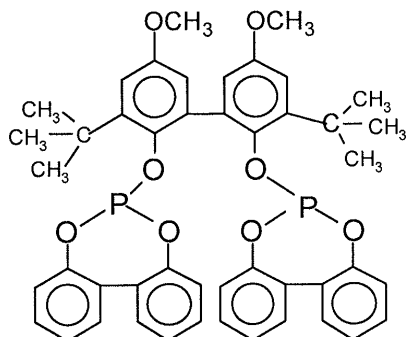
[0081]

더욱 구체적으로, 예시적인 치환기는 1급, 2급 및 3급 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, 부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 네오-펜틸, n-헥실, 아밀, 2급-아밀, 3급-아밀, 아이소-옥틸, 데실, 및 옥타데실; 아릴 라디칼, 예컨대 페닐 및 나프틸; 아르알킬 라디칼, 예컨대 벤질, 페닐에틸, 및 트라이페닐메틸; 알크아릴 라디칼, 예컨대 톨릴 및 자일릴; 지환형 라디칼, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 사이클로옥틸, 및 사이클로헥실에틸; 알콕시 라디칼, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3급-부톡시, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$, 및 $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$; 아릴옥시 라디칼, 예컨대 페녹시; 및 실릴 라디칼, 예컨대 $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$, 및 $Si(C_3H_7)_3$; 아미노 라디칼, 예컨대 $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, 및 $-NH(C_2H_5)$; 아릴포스핀 라디칼, 예컨대 $-P(C_6H_5)_2$; 아실 라디칼, 예컨대 $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2H_5$, 및 $-C(O)C_6H_5$; 카보닐옥시 라디칼, 예컨대 $-C(O)OCH_3$; 옥시카보닐 라디칼, 예컨대 $-O(CO)C_6H_5$; 아미도 라디칼, 예컨대 $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$, 및 $-NHC(O)CH_3$; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-S(O)_2$ 및 C_2H_5 ; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-S(O)CH_3$; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, $-SC_6H_5$; 및 포스포닐 라디칼, 예컨대 $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)(C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$, 및 $-P(O)(H)(C_6H_5)$ 를 포함한다.

[0082] 상기 오가노비스포스파이트의 특정 예는 다음을 포함한다:

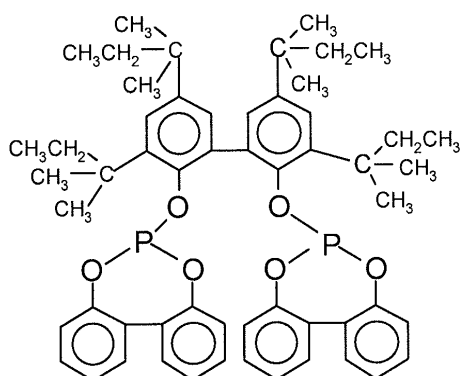
[0083] 6,6'-[[4,4'-비스(1,1-다이메틸에틸)-[1,1'-바이나프틸]-2,2'-다이일]비스(옥시)]비스-다이벤조[d,f][1,3,2]-다이옥사포스페핀(리간드 A),

[0084] 하기 구조식의 6,6'-[[3,3'-비스(1,1-다이메틸에틸)-5,5'-다이메톡시-1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일]비스(옥시)[비스-다이벤조][d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀:



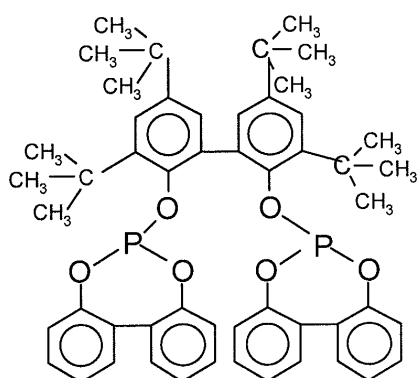
리간드 B

[0085] 하기 구조식의 6,6'-[[3,3',5,5'-테트라키스(1,1-다이메틸프로필)-[1,1'-바이페닐]-2,2'다이일]비스(옥시)]비스-다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀:



리간드 C

[0086] 하기 구조식의 6,6'-[[3,3',5,5'-테트라키스(1,1-다이메틸에틸)-1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일]비스(옥시)]비스-다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀:



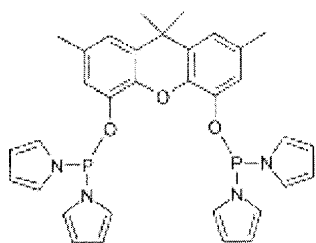
리간드 D

[0087] (2R,4R)-다이[2,2'-(3,3',5,5'-테트라키스-3급-아밀-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸다이포스파이트(리간드 E),

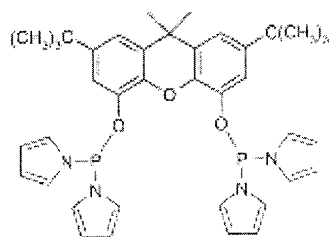
[0088] (2R,4R)-다이[2,2'-(3,3',5,5'-테트라키스-3급-부틸-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸다이포스파이트(리간드 F),

[0089] (2R,4R)-다이[2,2'-(3,3'-다이-아밀-5,5'-다이메톡시-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸다이포스파이트(리간드 G),

- [0093] (2R,4R)-다이[2,2'-(3,3'-다이-3급-부틸-5,5'-다이에틸-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸다이포스파이트(리간드 H),
- [0094] (2R,4R)-다이[2,2'-(3,3'-다이-3급-부틸-5,5'-다이에톡시-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸다이포스파이트(리간드 I),
- [0095] (2R,4R)-다이[2,2'-(3,3'-다이-3급-부틸-5,5'-다이에틸-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸다이포스파이트(리간드 J),
- [0096] (2R,4R)-다이[2,2'-(3,3'-다이-3급-부틸-5,5'-다이에톡시-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸다이포스파이트(리간드 K),
- [0097] 6-[[2'-[(4,6-비스(1,1-다이에틸에틸)-1,3,2-벤조다이옥사포스폴-2-일)옥시]-3,3'-비스(1,1-다이에틸에틸)-5,5'-다이에톡시[1,1'-바이페닐]-2-일]옥시]-4,8-비스(1,1-다이에틸에틸)-2,10-다이에톡시다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사-포스페핀(리간드 L),
- [0098] 6-[[2'-[1,3,2-벤조다이옥사포스폴-2-일)옥시]-3,3'-비스(1,1-다이에틸에틸)-5,5'-다이에톡시[1,1'-바이페닐]-2-일]옥시]-4,8-비스(1,1-다이에틸에틸)-2,10-다이에톡시다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀(리간드 M),
- [0099] 6-[[2'-[(5,5-다이에틸-1,3,2-다이옥사포스포리난-2-일)옥시]-3,3'-비스(1,1-다이에틸에틸)-5,5'-다이에톡시[1,1'-바이페닐]-2-일]옥시]-4,8-비스(1,1-다이에틸에틸)-2,10-다이에톡시다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀(리간드 N),
- [0100] 아인산의 2'-[[4,8-비스(1,1-다이에틸에틸)-2,10-다이에톡시다이벤조[d,f][1,3,2]-다이옥사포스페핀-6-일]옥시]-3,3'-비스(1,1-다이에틸에틸)-5,5'-다이에톡시[1,1'-바이페닐]-2-일-비스(4-헥실페닐)에스터(리간드 O),
- [0101] 아인산의 2-[[2-[[4,8-비스(1,1-다이에틸에틸)-2,10-다이에톡시다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥소포스페핀-6-일]옥시]-3-(1,1-다이에틸에틸)-5-메톡시페닐]메틸]-4-메톡시-6-(1,1-다이에틸에틸)페닐 다이페닐 에스터(리간드 P),
- [0102] 아인산의 3-메톡시-1,3-사이클로헥사메틸렌-테트라키스[3,6-비스(1,1-다이에틸에틸)-2-나프탈렌일]에스터(리간드 Q),
- [0103] 아인산의 2,5-비스(1,1-다이에틸에틸)-1,4-페닐렌-테트라키스[2,4-비스(1,1-다이에틸에틸)페닐]에스터(리간드 R),
- [0104] 아인산의 메틸렌다이-2,1-페닐렌-테트라키스[2,4-비스(1,1-다이에틸에틸)페닐]에스터(리간드 S), 및
- [0105] 아인산의 [1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일-테트라키스[2-(1,1-다이에틸에틸)-4-메톡시페닐]에스터(리간드 T)
- [0106] 를 포함한다.
- [0107] 하나의 실시양태에서, 이좌배위자 또는 킬레이트화 리간드는, 특히 국제특허공개 제 WO 0056451 A1 호에 개시된 바와 같은 이좌배위자 포스포아미다이트 리간드이다. 이러한 대표적인 리간드는 하기 화합물이다:

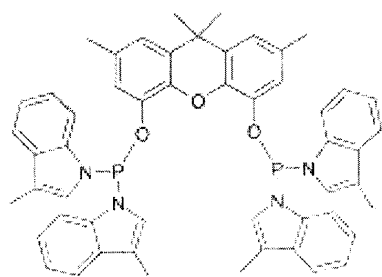


리간드 U

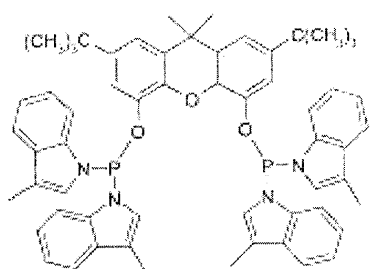


리간드 V

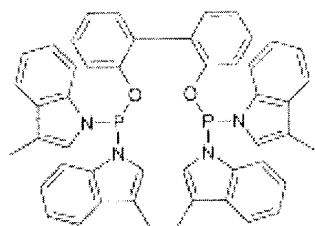
[0108]



리간드 W

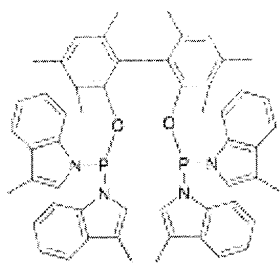


리간드 X

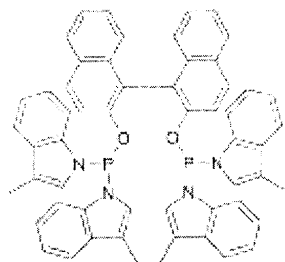


리간드 Y

[0109]



리간드 Z



리간드 AA

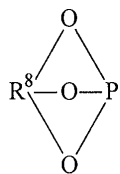
[0110]

[0111]

본 발명의 방법에 사용가능한 오가노모노포스파이트 리간드는, 하나의 포스파이트 잔부를 갖는 임의의 유기 화합물을 포함한다. 대표적인 오가노모노포스파이트는 하기 화학식 VIII의 화합물을 포함한다:

[0112]

[화학식 VIII]



[0113]

[0114]

상기 식에서,

[0115]

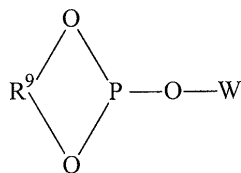
R^8 은, 약 4 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 치환되거나 비치환된 3가 탄화수소 라디칼, 예를 들어 3가 비환형 또는 환형 라디칼, 예를 들면 3가 알킬렌 라디칼, 예컨대 1,2,2-트라이메틸올프로판으로부터 유도된 라디칼; 또는 3가 사이클로알킬렌 라디칼, 예컨대 1,3,5-트라이하이드록시사이클로헥산으로부터 유도된 라디칼을 나타낸다. 상기 오가노모노포스파이트는 예를 들어 미국 특허 제 4,567,306 호에 기술되어 있다.

[0116]

대표적인 다이오가노모노포스파이트는 하기 화학식 IX의 화합물을 포함할 수 있다:

[0117]

[화학식 IX]



[0118]

[0119]

상기 식에서, R^9 는, 약 4 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 치환되거나 비치환된 2가 탄화수소 라디칼을 나타내고, W는 1 내지 약 18개의 탄소 원자를 함유하는 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소 라디칼을 나타낸다.

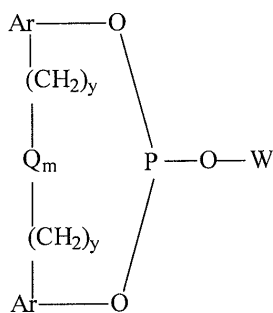
[0120]

상기 화학식에서 W로 제시되는, 대표적인 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소 라디칼은 알킬 및 아릴 라디칼을 포함하고, R^9 로 제시되는 대표적인 치환되거나 비치환된 2가 탄화수소 라디칼은 2가 비환형 라디칼 및 2가 방향족 라디칼을 포함한다. 예시적인 2가 비환형 라디칼은 예를 들어 알킬렌, 알킬렌-옥시-알킬렌, 알킬렌- NX^2 -알

킬렌(여기서, X^2 는 수소 또는 치환되거나 비치환된 탄화수소 라디칼임), 알킬렌-S-알킬렌 및 사이클로알킬렌 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 2가 비환형 라디칼은 2가 알킬렌 라디칼, 예컨대 미국 특허 제 3,415,906 호 및 제 4,567,302 호에 개시된 것들이다. 예시적인 2가 방향족 라디칼은 예를 들어 아릴렌 비스아릴렌, 아릴렌-알킬렌, 아릴렌-알킬렌-아릴렌, 아릴렌-옥시-아릴렌, 아릴렌- NX^2 -아릴렌(여기서, X^2 는 상기 정의된 바와 같음), 아릴렌-S-아릴렌 및 아릴렌-S-알킬렌을 포함한다. 더욱 바람직하게는, R^9 가 2가 방향족 라디칼, 예를 들어 미국 특허 제 4,599,206 호 및 제 4,717,775 호에 개시된 것들이다.

[0121] 더욱 바람직한 부류의 대표적인 다이오가노모노포스파이트는 하기 화학식 X의 화합물이다:

[0122] [화학식 X]



[0123]

[0124] 상기 식에서,

[0125] W는 상기 정의된 바와 같고,

[0126] Ar은 각각 동일하거나 상이하며, 치환되거나 비치환된 2가 아릴 라디칼을 나타내고,

[0127] y는 각각 동일하거나 상이하며, 0 또는 1의 값을 갖고,

[0128] Q는, $-\text{C}(\text{R}^{10})_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^{11}-$, $-\text{Si}(\text{R}^{12})_2-$ 및 $-\text{CO}$ 로부터 선택되는 2가 가교 잔부를 나타내고,

[0129] R^{10} 은 각각 동일하거나 상이하며, 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬 라디칼, 페닐, 톨릴, 및 아니실을 나타내고,

[0130] R^{11} 은 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸을 나타내고,

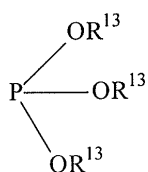
[0131] R^{12} 는 각각 동일하거나 상이하며, 수소 또는 탄소수 1 내지 약 10의 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸을 나타내고,

[0132] m은 0 또는 1의 값을 갖는다.

[0133] 이러한 다이오가노모노포스파이트는 예를 들어 미국 특허 제 4,599,206 호, 제 4,717,775 호, 제 4,789,753 호 및 제 4,835,299 호에 자세히 기술되어 있다.

[0134] 대표적인 트라이오가노모노포스파이트는 하기 화학식 XI의 화합물을 포함할 수 있다:

[0135] [화학식 XI]



[0136]

[0137] 상기 식에서,

[0138] R^{13} 은 각각 동일하거나 상이하며, 1 내지 24개의 탄소 원자를 함유할 수 있는 치환되거나 비치환된 1가 탄화수소 라디칼, 예컨대 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알크아릴, 또는 아르알킬 라디칼이다.

[0139] 예시적인 트라이오가노모노포스파이트는 예를 들어 트라이알킬포스파이트, 다이알킬아릴포스파이트, 알킬다이아

릴포스파이트, 및 트리아릴포스파이트, 예컨대 트라이페닐포스파이트, 트리스(2,6-트라이아이소프로필)포스파이트, 트리스(2,6-다이-3급-부틸-4-메톡시페닐)포스파이트를 포함하고, 더욱 바람직하게는 트리스(2,4-다이-3급-부틸페닐) 포스파이트이다. 상기 1가 탄화수소 라디칼 잔부 자체는 치환될 수 있지만, 단, 상기 치환기는 상기 전이금속과 그다지 상호작용하지 않거나 다르게는 하이드로포밀화를 방해하지 않아야 한다. 대표적인 치환기는, 예를 들어 알킬 및 아릴 라디칼, 에터, 나이트릴, 아마이드, 에스터, $-N(R^{11})_2-$, $-Si(R^{12})_3$, 및 포스페이트를 포함하며, 여기서 R^{11} 및 R^{12} 는 상기 정의된 바와 같다. 상기 트라이오가노모노포스파이트는 미국 특허 제 3,527,809 호 및 제 5,277,532 호에 자세히 기술되어 있다.

[0140] 임의의 R^8 내지 R^{13} 잔부는 하나 이상의 비활성 치환기로 치환될 수 있다. 더욱 구체적으로, 예시적인 치환기는 예를 들어 1급, 2급 및 3급 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, 부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 네오펜틸, n-헥실, 아밀, 2급-아밀, 3급-아밀, 아이소-옥틸, 데실, 및 옥타데실; 아릴 라디칼, 예컨대 페닐 및 나프틸; 아르알킬 라디칼, 예컨대 벤질, 페닐에틸, 및 트라이페닐메틸; 알크아릴 라디칼, 예컨대 톨릴 및 자일릴; 지환형 라디칼, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 사이클로옥틸, 및 사이클로헥실에틸; 알콕시 라디칼, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3급-부톡시, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$, 및 $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$; 아릴옥시 라디칼, 예컨대 페녹시; 및 실릴 라디칼, 예컨대 $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$, 및 $-Si(C_2H_5)_3$; 아미노 라디칼, 예컨대 $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, 및 $-NH(C_2H_5)$; 아릴포스핀 라디칼, 예컨대 $-P(C_6H_5)_2$; 아실 라디칼, 예컨대 $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2H_5$, 및 $-C(O)C_6H_5$; 카보닐옥시 라디칼, 예컨대 $-C(O)OCH_3$; 옥시카보닐 라디칼, 예컨대 $-O(CO)C_6H_5$; 아미도 라디칼, 예컨대 $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$, 및 $-NHC(O)CH_3$; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-S(O)_2C_2H_5$; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-S(O)CH_3$; 설펜일 라디칼, 예컨대 $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, 및 $-SC_6H_5$; 포스포닐 라디칼, 예컨대 $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)(C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$, 및 $-P(O)(H)(C_6H_5)$ 를 포함한다. 가장 바람직한 이가 유기인(diorganophosphorous) 리간드는 메틸[3,3'-다이-3급-부틸-5,5'-다이메톡시-1,1'-바이페닐-2,2'-다이일]포스페이트(리간드 BB)를 포함한다.

[0141] 가장 바람직한 트라이오가노모노포스파이트 리간드는 트리스-(2,4-다이-3급-부틸페닐)포스파이트(리간드 CC)를 포함한다.

[0142] 하이드로포밀화 단계에서 존재하는 전이금속-리간드 착체 촉매의 양은, 선택된 하이드로포밀화 공정을 촉진하는 데 필요한 금속 농도를 제공하는 데 필요한 최소량이다. 일반적으로, 하이드로포밀화 반응 유체 중의 자유 금속으로서 계산할 경우, 약 10 ppm 내지 약 1000 ppm 범위의 금속 농도, 예컨대 로듐 농도가 대부분의 공정에 충분하지만, 일반적으로 약 10 내지 500 ppm의 금속, 더욱 바람직하게는 25 내지 350 ppm의 금속을 사용하는 것이 바람직하다.

[0143] 임의적으로, 자유 리간드(즉, 리간드가 금속에 착체화되지 않음)도 하이드로포밀화 반응 유체 중에 존재할 수 있다. 상기 자유 리간드는, 임의의 전술된 오가노포스파이트 리간드에 대응할 수 있다. 본 발명의 하이드로포밀화 공정은 유리하게는, 상기 하이드로포밀화 반응 유체 중의 금속의 몰 당 약 0.1 내지 약 100 몰의 자유 리간드를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 하이드로포밀화는, 상기 반응 유체 중에 존재하는 금속의 몰 당 약 0.1 내지 약 50 몰의 리간드, 더욱 바람직하게는 약 1.1 내지 약 4 몰의 리간드의 존재 하에 수행된다. 리간드의 이러한 양은, 존재하는 금속에 착체화된 결합된 리간드의 양 및 존재하는 자유(비-착체화된) 리간드 모두의 합이다. 필요한 경우, 구성 리간드 또는 추가적인 리간드가 임의의 시점에 임의의 적합한 방식으로, 예를 들어 반응 유체 중에서 자유 리간드의 미리결정된 수준을 유지하도록 하이드로포밀화 공정으로 공급될 수 있다.

[0144] 하이드로포밀화 공정의 반응 조건은 폭넓게 다를 수 있다. 예를 들면, 기체 수소 대 일산화탄소의 $H_2:CO$ 몰 비는 유리하게는 약 1:10 내지 100:1 이상의 범위일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 수소 대 일산화탄소의 몰 비가 약 1:10 내지 약 10:1이다. 유리하게는, 하이드로포밀화 공정이 약 $-25^\circ C$ 초과, 더욱 바람직하게는 약 $50^\circ C$ 초과, 반응 온도에서 수행될 수 있다. 하이드로포밀화 공정은 유리하게는 약 $200^\circ C$ 미만, 바람직하게는 약 $120^\circ C$ 미만의 반응 온도에서 수행될 수 있다. 유리하게는, 올레핀계 반응물, 일산화탄소, 수소 및 임의의 비활성 경질물을 포함하는 총 기체 압력이 약 1 psia(6.8 kPa) 내지 약 10,000 psia(68.9 MPa) 범위일 수 있다. 바람직하게는, 상기 공정이, 올레핀계 반응물, 일산화탄소 및 수소를 포함하는 총 기체 압력 약 2,000 psia(13,790 kPa) 미만, 더욱 바람직하게는 약 500 psia(3450 kPa) 미만에서 조작된다. 유리하게는, 일산화탄소 분압이 약 1 psia(6.8 kPa) 내지 약 1000 psia(6,800 kPa), 바람직하게는 약 3 psia(20.7 kPa) 내지 약 800 psia(5,516

kPa), 더욱 바람직하게는 약 15 psia(103.4 kPa) 내지 약 100 psia(689 kPa)로 변할 수 있고; 수소 분압은 바람직하게는 약 5 psia(34.5 kPa) 내지 약 500 psia(3,450 kPa), 더욱 바람직하게는 약 10 psia(68.0 kPa) 내지 약 300 psia(2,070 kPa)로 변할 수 있다.

[0145] 합성 기체($\text{CO} + \text{H}_2$)의 공급물 유속은, 목적하는 하이드로포밀화 공정을 수득하기에 충분한 임의의 조작가능한 유속에 대해 폭넓게 변할 수 있다. 합성 기체 공급물 유속은 촉매의 특정 형태, 올레핀 공급물 유속 및 기타 조작 조건에 의존한다. 유사하게, 옥소 반응기로부터의 배출 유속은, 목적하는 하이드로포밀화 공정을 수득하기에 충분한 임의의 조작가능한 유속일 수 있다. 배출 유속은 반응기의 크기 및 반응물 및 합성 기체 공급물의 순도에 의존한다. 적합한 합성 기체 공급물 유속 및 배출 유속은 문헌["Process Economics Program Report 21D: Oxo Alcohols 21d," SRI Consulting, Menlo Park, California, Published December 1999]에 기술되어 있다. 당업자가 결정할 수 있는 바와 같이, 공정의 디자인에 따라, 다른 합성 기체 및 배출 유속이 적합할 수 있다.

[0146] 하이드로포밀화 반응기 시스템으로부터의 조절 액체 배출물은 직접 증발기로 공급될 수 있다. 필요한 경우, 상기 하이드로포밀화 반응기 시스템으로부터의 조절 액체 배출물을 먼저 플래쉬 칼럼으로 공급하여 압력을 떨어뜨리고, 저분자량의 휘발성 물질(경질물), 예를 들면 일산화탄소, 수소 및 비활성 경질물의 소량의 배출 스트림을 제거한다. 이후, 나머지 벌크 액체 생성물을 상기 플래쉬 칼럼의 하부로부터 제거하여, 증발기로 공급한다. 상기 하이드로포밀화 반응기로부터의 조절 액체 배출물의 조성은, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및 임의의 자유 리간드를 제외하고는, 유리하게는 약 38 내지 약 58 중량%의 하나 이상의 알데하이드 생성물, 약 16 내지 약 36 중량%의 중질물 부산물, 약 2 내지 약 22 중량%의 비전환된 올레핀계 반응물, 약 1 내지 약 22 중량%의 비활성 경질물, 약 0.02 내지 약 0.5 중량%의 일산화탄소 및 약 100 ppm(중량) 미만의 수소를 포함한다.

[0147] 증발기 또는 스트리퍼에 사용되는 스트리핑 기체는 일반적으로, 공정 조건 하에 비-응축성인 기체, 예를 들면 질소 또는 다른 비활성 기체, 합성 기체, 메탄; 또는 공정 조건 하에 응축성인 기체, 예를 들면 미반응된 올레핀 또는 메탄 이외의 알칸일 수 있다. 스트리핑 기체가 질소인 경우, 합성 기체, 또는 증기 상에 함유된 다른 비-응축성 기체, 미반응된 올레핀, 알칸, 알데하이드는 완전히 또는 거의 완전히 응축된다. 상기 스트리핑 기체가, 미반응된 올레핀 및/또는 알칸을 포함하는 경우, 생성물 응축기의 조작 조건은 바람직하게는, 생성물 상 스트리퍼 및 생성물 응축기 내에서 목적하는 압력이 유지되도록 제어된다. 달리 말하면, 일부 올레핀 또는 알칸은 바람직하게는 상기 생성물 응축기 내에서 응축되지 않은 상태로 남고, 스트리핑 기체로서 생성물 상 스트리퍼로 재순환된다. 적합한 실시양태에서, 공정 조건 하에 비-응축성인 기체, 예컨대 질소 또는 다른 비활성 기체는 공정의 개시를 위한 스트리핑 기체로서 사용된다. 이어서, 개시 상 이후, 전술된 바와 같은 다른 스트리핑 기체, 예컨대 올레핀 및/또는 알칸(예를 들면, 미반응된 부텐 및 부탄)이 사용된다.

[0148] 생성물 상 스트리퍼/생성물 응축기 재순환에서, 원치 않는 기체(예컨대, 알칸 및/또는 비활성 기체)의 축적을 막기 위해, 재순환된 스트리핑 기체의 서브스트림을 퍼지 스트림으로서 배출하는 것이 바람직할 수 있다. 퍼지 스트림에 혼입된 알데하이드, 미반응된 올레핀 및 알칸은, 예를 들어 냉각제로서 냉각수를 사용하는 응축, 또는 냉각제로서 예컨대 염수 또는 다른 염 용액을 사용하는 극저온 응축에 의해 회수될 수 있다.

[0149] 증발기는 당업자에게 공지된 바와 같은 통상적인 디자인이다. 증발기는 유리하게는, 가열 수단을 갖는 수직 관형 열 교환기로서 디자인된다. 증발기 치수(관의 수, 직경 및 길이)는 플랜트 용량에 의해 결정되며, 단지 판매자의 제조 샵(shop) 용량에 의해 제한된다. 일반적으로, 공급물의 우수한 분배를 보증하기 위해서는, 열 교환기의 주입구 헤드 내로 제조되는 액체 및 기체 분배기 외에 다른 내부 구조물은 존재하지 않는다. 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매, 하나 이상의 비전환된 반응물, 하나 이상의 반응성 경질물 및 임의적으로 하나 이상의 비활성 경질물을 포함하는 조절 액체 생성물 스트림은 유리하게는, 상기 중질물 부산물의 일부를 포함하는 목적하는 탭정 기체 스트림, 및 잔량의 중질물 부산물 및 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매를 포함하는 액체 재순환 테일 스트림을 수득하기에 적합한 온도 및 압력에서, 증발기의 상단 1/3, 바람직하게는 상단 헤드로 공급된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 투입물은, 하나 이상의 알데하이드 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 하나 이상의 비전환된 올레핀계 반응물, 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매, 임의적으로 자유 오가노포스파이트 리간드, 일산화탄소, 수소 및 비활성 경질물을 포함하는 액체 하이드로포밀화 생성물 스트림이고, 증발기는, 상기 기체 탭정 스트림 중의 중질물의 적어도 일부를 제거하기에 충분히 높고 증발기 내의 촉매 및 오가노포스파이트 리간드의 안정성을 보장하기에 충분히 낮은 온도에서 조작된다. 바람직하게는, 증발기 온도가 약 80°C 초과, 바람직

하계는 약 90℃ 초과이다. 바람직하게는, 증발기 온도가 약 130℃ 미만, 더욱 바람직하게는 약 120℃ 미만이다. 증발기 압력은 유리하계는 약 14 psia(96.5 kPa) 초과, 바람직하게는 약 20 psia(138 kPa) 초과이다. 증발기 압력은 유리하계는 약 100 psia(689 kPa) 미만, 바람직하게는 60 psia(414 kPa) 미만이다. 증발기는 유리하계는, 약 2/1 내지 약 5/1, 바람직하게는 약 2.0/1 내지 약 3.0/1 범위의 조질 액체 생성물 공급물 대 액체 테일의 중량 비로 조작된다. 조질 액체 생성물 공급물 대 증발기로의 재순환 기체 공급물의 중량 비는 바람직하게는 약 0.1/1 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.5/1 초과, 바람직하게는 2/1 미만, 더욱 바람직하게는 약 1/1 미만이다.

[0150] 증발기로부터의 탐정 기체 스트림은 유리하계는 약 15 내지 약 35 중량%의 알데하이드 생성물, 약 25 내지 약 35 중량%의 비전환된 올레핀계 반응물, 약 25 내지 35 중량%의 비활성 경질물, 약 1 내지 5 중량%의 일산화탄소, 약 0.05 내지 약 0.2 중량%의 중질물 부산물, 및 임의적으로, 약 0.1 내지 약 1 중량%의 수소를 포함한다.

[0151] 증발기로부터의 탐정 기체 스트림은 응축기로 공급된다. 응축기는 유리하계는, 통상적인 수 냉각을 사용하며, 특별한 냉각 유닛은 필요하지 않다. 물은, 빙점 초과(즉, 32℃ 초과) 내지 약 50℃, 바람직하게는 약 34℃ 내지 약 45℃ 범위의 조작 온도에서 바람직한 냉각 액체이다. 응축기로부터의 탐정 스트림은 기체 배출물 스트림(도 2(라인 25)) 및 증발기로의 기체 재순환 스트림(도 2(라인 24))으로 분리된다. 이러한 분리는 유리하계는 약 25 내지 40%(바람직하게는, 약 33%)의 비활성 경질물, 약 25 내지 40%(바람직하게는, 약 33%)의 비전환된 올레핀계 반응물 및 약 85 내지 95%의, 배출물 스트림으로의 일산화탄소에서 일어나며, 스트림(4)에서 약 60 내지 75%(바람직하게는, 약 66%)의 비활성 경질물, 약 60 내지 75%(바람직하게는, 약 66%)의 비전환된 올레핀계 반응물, 및 약 5 내지 15%의 일산화탄소가 재순환된다. 유리하계는, 배출물 스트림(25)의 조성이 약 40 내지 50 중량%의 일산화탄소, 약 10 내지 약 25 중량%의 비전환된 올레핀계 반응물, 약 26 내지 약 46 중량%의 비활성 경질물, 및 임의적으로, 약 0.01 내지 3 중량%의 수소를 포함한다. 증발기로의 재순환 스트림(24)의 조성은 유리하계는, 약 35 내지 55 중량%의 비전환된 올레핀계 반응물, 약 33 내지 43 중량%의 비활성 경질물, 약 1 내지 20 중량%의 일산화탄소, 및 임의적으로, 약 0.01 내지 3 중량%의 수소를 포함한다. 응축기로부터 증발기로의 탐정 기체 재순환 스트림(24) 중의 알데하이드 생성물은 총 스트림의 약 5 중량% 미만을 차지한다.

[0152] 탐정 기체 재순환 스트림(24) 중의 일산화탄소의 분압은, 단지 좁게 변화는 응축기 조작 온도 함수로서 폭넓게 변한다. 도 3을 참고하면, 응축기로부터 증발기로의 기체 재순환 스트림(24) 중의 일산화탄소의 몰 분획은 응축기의 조작 온도의 함수로서 도시된다. 응축기가 약 36℃ 내지 44℃의 더욱 바람직한 온도에서 조작되는 경우, 기체 재순환 스트림(24) 중의 일산화탄소의 분획(이는, CO 분압의 척도임)은 약 6 내지 16 몰%로 변함을 알 수 있다. 일산화탄소는, 증발기 내에서 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매를 안정화시키는데 특히 유용한 것으로 여겨지지만, 이러한 이론이 본 발명을 어떤 방식으로든 제한해서는 안된다. 따라서, 응축기 조작 온도의 조작은, 하이드로포밀화 촉매의 안정화를 위해, 증발기로 재순환되는 일산화탄소의 바람직한 양에 대한 제어를 제공한다. 도 4를 참고하면, 이는, 응축기 조작 온도의 함수로서, 재순환 스트림(24) 중의 수소의 몰 분획의 플롯을 예시한 것이다. 기체 재순환 스트림(24) 중의 수소의 몰 분획은 단지, 약 36℃ 내지 44℃의 응축기의 더욱 바람직한 조작 온도에 대해서, 특히 0.5 내지 2.3 몰% 범위에서 응축기 온도에 적절히 영향을 받는다.

[0153] 응축기로부터의 액체 테일 스트림(도 2(26))은 주로, 하나 이상의 알데하이드 생성물, 상기 비전환된 올레핀계 반응물의 일부, 상기 비활성 경질물의 일부, 및 상기 중질물 부산물의 일부를 포함한다. 유리하계는, 응축기로부터의 액체 스트림(26)이 약 55 내지 약 75 중량%의 알데하이드 생성물, 약 8 내지 약 28 중량%의 비전환된 올레핀계 반응물, 약 6 내지 약 26 중량%의 비활성 경질물(주로, 비활성 알칸), 및 약 0.01 내지 약 0.2 중량%의 중질물 부산물을 포함한다. 임의의 단위 시간에 테일 스트림(25)으로부터 응축기에서 배출되는 중질물 부산물은 응축기로부터의 작은 분획의 액체 스트림을 포함하지만, 이러한 중질물 배출물은, 하이드로포밀화 단계에서 중질물 부산물의 축적을 감소시키는 역할을 한다. 바람직하게는, 단위 시간 당 배출물 스트림(26) 중의 중질물의 분획은, 하이드로포밀화 공정의 동일한 단위 시간 당 생성되는 중질물 부산물의 분획과 본질적으로 동등하다. 이러한 경우, 상기 중질물은, 이것이 생성되는 속도와 본질적으로 동일한 속도로 반응 시스템으로부터 제거된다. 따라서, 하이드로포밀화 단계로 재순환되는 중질물의 바람직하지 않은 증가는 존재하지 않으며, 하이드로포밀화 단계로 재순환되는 중질물은, 촉매를 용해시키는 데 필요한 목적하는 양으로 본질적으로 정상 상태로 유지될 수 있다.

[0154] 도 2를 참고하면, 증발기로부터 수득된 액체 테일 스트림(23)은 주로 중질물 및 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매를 포함하며, 추가로 하나 이상의 알데하이드 생성물 및/또는 자유 오가노포스파이트 리간드를

포함할 수 있다. 일반적으로, 액체 테일 스트림(23)(이는, 액체 촉매 재순환 스트림으로 지칭됨)은 약 68 내지 약 88 중량%의 중질물 부산물 및 약 7 내지 약 27 중량%의 알데하이드 생성물, 및 잔량의 전이금속-오가노포스파이트 리간드 착체 촉매 및 임의적인 자유 오가노포스파이트 리간드를 포함한다. 상기 스트림은 또한, 소량의 비전환된 올레핀계 반응물 및 비활성 알칸을 포함한다. 분명히, 상기 착체 촉매 및 리간드는 휘발성이 아니며, 따라서 본질적으로 모든 촉매 및 리간드는 액체 촉매 재순환 스트림(23)으로 하이드로포밀화 반응기로 재순환된다.

[0155] 본 발명의 방법이 전술된 바와 같이 수행되는 경우, 이어서, 응축기의 탐정 기체 스트림으로부터 증발기로 기체를 재순환시키지 않는 것을 제외하고는 본 발명의 방법과 동일한 기준 공정(비교 공정)에 비해 제어된 양, 바람직하게는 감소된 양의 중질물을 갖는 촉매 재순환 스트림이 수득된다. 기준 공정의 경우 도 1을 참고하며, 이는, 증발기로 재순환되는 임의의 부분 없이, 증발기로의 조질 생성물 공급물, 증발기로부터 응축기로의 탐정 기체 스트림, 및 응축기로부터의 기체 탐정 배출물을 도시한다. 기준 공정에서는 본질적으로, 더 낮은 안정성의 전이금속-오가노포스파이트 착체 촉매 및 자유 오가노포스파이트 리간드를 수용하기 위해 증발기의 온도를 낮추어야 하는 경우, 상기 중질물은 충분한 양으로 증발기에서 배출되지 못하고, 이로써 다량의 중질물 부산물이 하이드로포밀화 단계로 불리하게 재순환된다. 본 발명의 방법은 증발기 탐정 기체 스트림 중의 더 많은 중질물 부산물을 제거하여, 촉매 수명을 위한 더 낮은 온도에서 증발기가 유리하게 조작되게 하고, 비싼 냉각제 및 냉장 장치 없이 통상적인 수냉 응축기를 사용할 수 있게 한다.

[0156] 본 발명의 목적 및 이점은 추가로, 하기 실시예에 의해 예시되며, 이는 또한 본 발명을 더욱 명확하게 한다. 실시예에서 언급된 특정 물질 및 이의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 세부사항이 본 발명을 제한하는 것으로 사용되어서는 안된다. 오히려, 이는 전체 발명을 예시하는 것이다. 본 발명의 다른 실시양태는 본원에 개시된 명세서 또는 실시를 고려하여 당업자에게 용이하게 명백할 것이다. 본 발명의 실시에는 번호를 매겼지만, 비교 실시예(이는 본 발명의 실시예가 아님)는 알파벳으로 지정하였다.

[0157] [실시예]

[0158] 실시예 1(E-1)

[0159] 도 2를 참고하면, 하이드로포밀화 공정 및 후속적으로 하이드로포밀화 생성물 스트림으로부터의 촉매 및 알데하이드 생성물의 분리, 및 하이드로포밀화 공정으로 액체 촉매 스트림의 재순환에 대한 본 발명의 실시양태를 예시하는 흐름도가 제시된다. 도 2에 예시된 공정은, 미국 매사추세츠주 캠프리지 소재의 아스펜 테크놀로지 인코포레이티드(ASPEN Technology, Inc.)로부터 입수가 가능한 아스펜 플러스(ASPEN Plus) 소프트웨어를 사용하여 모델화하였다. 이러한 모델은, 리간드 D의 로듐-오가노비스포스파이트 리간드 착체 촉매의 존재 하에, 44 중량%의 1-부텐, 10 중량%의 시스-2-부텐, 24 중량%의 트랜스-2-부텐, 2 중량%의 아이소부틸렌 및 20 중량%의 부탄을 포함하는 C₄ 라피네이트 II 스트림과 일산화탄소 및 수소의 하이드로포밀화를 가정한다.

[0160] 도 2 및 표 1을 참고하면, 옥소 유닛은, 직렬로 연결된 2개의 반응기를 포함한다. 80 중량%의 반응성 부텐 및 20 중량%의 부탄을 포함하는 C₄ 라피네이트 II 스트림은 직렬의 제 1 옥소 반응기로 공급된다. 90.5 중량%의 일산화탄소, 6.6 중량%의 수소, 2.2 중량%의 물 및 0.7 중량%의 비활성 기체를 포함하는 합성 기체 스트림도 직렬의 제 1 옥소 반응기로 공급된다. 제 1 옥소 반응기는 75℃ 및 12 bar(1200 kPa) 총압에서 조작된다. 제 2 옥소 반응기는 75℃ 및 10 bar(1000 kPa) 총압에서 조작된다. 주로 부텐, 부탄, 일산화탄소, 수소 및 약간의 비활성 경질물을 포함하는 기체 배출 스트림(27)이 상기 옥소 유닛으로부터 수득된다. 액체 생성물 스트림(21)은, 상기 옥소 유닛의 마지막 반응기로부터 배출물로서 수득된다. 스트림(21)은, 73℃ 및 6 bar(600 kPa)에서 조작되는 예비-플래쉬 칼럼(미도시)으로 보내진다. 소량의 부탄 및 합성 기체를 포함하는 비-응축성 물질의 탐정 스트림이 상기 예비-플래쉬 칼럼으로부터 수득되지만, 나머지 액체는, 110.5℃ 및 2.7 bar(270 kPa)에서 조작되는 증발기로 보내진다. 증발기는, 36.2 중량%의 미반응된 부텐, 34.5 중량%의 부탄, 24.1 중량%의 C₅ 알데하이드, 3.8 중량%의 일산화탄소, 0.8 중량%의 다른 비활성 경질물 및 0.1 중량%의 중질물 부산물을 포함하는 증기 스트림(22)을 생성한다. 증발기로부터의 액체 촉매 재순환 스트림(23)은 78.6 중량%의 중질물, 17.5 중량%의 C₅ 알데하이드를 포함한다. 모든 로듐-오가노비스포스파이트 리간드 착체 촉매 및 임의의 자유 리간드는 액체 스트림(23)에 존재하며, 상기 스트림의 전술된 물질 밸런스로 계산되지 않는다. 스트림(23)은 상기 옥소 유닛으로 재순환된다. 조질 생성물 스트림(21) 중의 중질물의 총 중량은 액체 재순환 스트림(23) 중의 중질물의 중량보다 크며, 이는, 상기 반응 시스템으로부터 중질물이 제거됨을 나타낸다. 증발기로부터의 탐정 기체 스트

림(22)은, 냉각수를 사용하는 40℃의 응축기에서 응축된다. 상기 응축기로부터의, 부텐, 부탄, 일산화탄소, 다량의 C₅ 알데하이드 및 소량의 수소를 포함하는 기체 증기 조성물은 재순환 기체 스트림(24) 및 배출물 스트림(25)으로 분리된다. 재순환 기체 스트림(24)은 45.1 중량%의 부텐, 43.4 중량%의 부탄, 5.6 중량%의 일산화탄소 및 4.2 중량%의 C₅ 알데하이드 생성물을 포함한다. 기체 배출물 스트림(25)은 43.5 중량%의 일산화탄소, 18.2 중량%의 비활성 기체, 18.4 중량%의 부탄 및 17.9 중량%의 비전환된 부텐을 포함한다. 응축기의 하부로부터, 주로 C₅ 알데하이드 생성물, 0.1 중량%의 중질물 부산물, 16.5 중량%의 부탄 및 18.3 중량%의 비전환된 부텐을 포함하는 액체 촉매 재순환 스트림(26)이 수득된다. 액체 생성물 스트림(26) 중의 중질물 부산물의 중량이 낮은 것처럼 보이지만, 이러한 양은 상기 반응기에서 생성된 모든 중질물 부산물을 나타낸다(이 경우, 특히 19 kg/hr).

[표 1]

스트림 번호	올레핀 공급물	합성 기체 공급물	21	22	23	24	25	26	27
유량(kg/hr)	22,505	6,901	43,554	88,403	14,518	60,000	88	28,948	370
질량 분율:									
비활성 기체 (N ₂ , Ar, CH ₄)	0.00	0.007	0.001	0.008	0.000	0.012	0.182	0.000	0.071
수소	0.00	0.066	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.011
일산화탄소	0.00	0.905	0.002	0.038	0.000	0.056	0.435	0.001	0.147
반응성 올레핀 (부텐)	0.80	0.00	0.127	0.362	0.020	0.451	0.179	0.183	0.421
올레핀 (부탄)	0.20	0.00	0.116	0.345	0.019	0.434	0.184	0.165	0.290
C ₅ 알데하이드 생성물	0.00	0.00	0.487	0.241	0.175	0.042	0.000	0.645	0.054
중질물 부산물	0.0	0.00	0.263	0.001	0.786	0.000	0.000	0.001 *	0.000
물	0.00	0.022	0.004	0.005	0.000	0.005	0.007	0.005	0.006
질량 균형 합	1.00	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
하이드로포일화 (촉매 존재)	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음

투입 및 배출 스트림의 물질 밸런스

하기 표 2 및 도 3 및 4에서, 스트리핑 기체 재순환 스트림(24) 중의 일산화탄소 및 수소의 몰 분획은 각각, 응축기 온도의 함수로서 예시된다. 증발기 응축기 온도를 40±5℃ 이내로 조절함으로써 일산화탄소의 몰 분획이 비교적 넓은 범위에 걸쳐 증가하거나 감소함을 알 수 있다. 증발기 내의 일산화탄소는 리간드 안정성을 촉진시킬 수 있으며(즉, 촉매 분해를 감소시킴), 따라서 응축기 조작 온도의 단순한 조작으로 증발기 내의 CO 분압을 조절하는 것은 공정에 유리하게 이롭다. 반면에, 기체 재순환 스트림(24)의 수소 조성의 변화는 동일한 좁은 조작 온도 범위 이내에서 두드러지지 않는다.

[0164] [표 2]

응축기 온도의 함수로서
스트림(4)중의 재순환 CO 및 H₂

증발기 응축기(℃)	재순환 CO 몰%	재순환 H ₂ 몰%
36	16.1	2.3
38	13.3	1.7
40	10.5	1.2
42	7.8	0.8
44	5.4	0.5

[0165]

[0166] 실시예 2(E-2)

[0167] 1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐 및 부탄을 포함하는 C₄ 라피네이트 혼합물의 하이드로포밀화를, 도 2에 도시된 것과 동일한 반응기 시스템 내에서 수행하였다. 옥소 유닛은, 직렬로 연결된 2개의 반응기를 포함한다. 상기 반응 혼합물은 약 30 중량%의 부탄을 포함하며, 나머지는, 70/30 중량비의 트랜스-2-부텐 대 시스-2-부텐을 포함하는 부텐이다. 촉매는 리간드 U의 로듐-다이오가노포스파이트 리간드 착체 촉매를 포함한다. 하이드로포밀화 반응 조건 및 증발기 조건을 하기 표 3에 보고한다.

[0168] [표 3]

실시예 2의 공정 조건

하이드로포밀화 조건	반응기 1	반응기 2
리간드, 중량%	3.6	2.7
로듐, ppmw	108	80
온도, ℃	80	60
압력, psig (kPa)	205 (1413)	201 (1386)
CO 분압, psi (kPa)	65 (448)	58 (400)
H ₂ 분압, psi (kPa)	69 (476)	69 (476)
1-부텐, 분압, psi (kPa)	0.29 (2.00)	0.13 (0.90)
트랜스-2-부텐, 분압, psi	27.6 (190)	6.3 (43.4)
시스-2-부텐, 분압, psi (kPa)	8.3 (57.2)	4.3 (29.6)
부탄, 분압, psi (kPa)	32*	60*

증발기 조건	유닛 1	--
온도, ℃	115	--
압력, psia (kPa)	50 (345)	--
공급물/테일 비	2.7/1	--
기체 재순환 비	4/1	--

[0169]

[0170] * 부탄 분압은, 비활성 성분, 및 부탄 이외의 다른 모든 반응물의 분압을 총압으로부터 뺀 나머지로부터 유도된 추정치이며, 또한 알데하이드 생성물의 분압을 측정가능하게 제공한다.

[0171] 상기 공정을 44일 동안 연속적으로 운행하였다. 운행에 대한 평균 결과를 하기 표 4에 제시한다.

[0172] [표 4]

실시에 2의 하이드로포밀화 결과

전환율 (mol %)	반응기 1	반응기 2
1-부텐	80.5	64.0
트랜스-2-부텐	43.5	79.3
시스-2-부텐	67.8	56.9
총 전환율	51.7	78.1

생성물 조성 (중량 %)		
C ₈ 알데하이드 생성물	53.0	64.1
용해된 C ₄	19.4	15.9
중질물: 이량체	0.1	0.2
중질물: 삼량체	26.9	19.3
중질물: 삼량체 이상	0.6	0.5

[0173]

[0174] 하기 표 5는, 하이드로포밀화 반응기 중의 중질물 함량을 작업 일수의 함수로서 표로 만든 것이다. 이 데이터를 도 5에 도시한다. 중질물이 재순환 스트림으로부터 고갈되기 때문에, 촉매를 용해시키기 위해 필요한 중질물 함량을 유지하기 위해 액체 n-발레르알데하이드 삼량체 중질물을 하이드로포밀화 반응기에 가했다. 중요하게도, 각각의 중질물 첨가 후에 중질물 농도가 급속히 감소하였으며, 이는 본 발명의 방법을 통해 반응기 시스템으로부터 중질물이 제거된다는 증거이다.

[0175] [표 5]

작업 일수의 함수로서의 중질물 함량 (중량 %)

작업 일수	실시에 2	비교 실시에 A
1	21.0	24.0
2	34.0 n-Val 첨가	23.0
4	32.0	23.5
6	32.5	22.5
8	27.0	22.9
11	26.0	23.5
13	33.0 n-Val 첨가	27.0
15	31.8	26.5
17	31.0	29.0
21	38.0 n-Val 첨가	33.0
25	27.0	35.0

[0176]

[0177] 하기 표 6은, 작업 일수의 함수로서 리간드의 양을 예시하는 데이터를 제공한다. 이 데이터를 도 6에 도시한다.

[0178] [표 6]

작업 일수의 함수로서의 리간드 양*

작업 일수	실시에 2	비교 실시에 A
1	94.0	102.0
2	91.0	103.0
4	99.0	103.5
6	89.5	96.5
8	96.0	87.0
11	96.0	92.5
13	95.5	94.0
15	92.5	94.5
17	94.0	95.5
21	95.0	87.0
25	96.0	89.0

*반응기에 대한 초기 부하량의 백분율로 제시됨.

[0179]

[0180] 하기 도 7은, 작업 일수의 함수로서 로듐 금속의 양을 예시하는 데이터를 제공한다. 이 데이터를 도 7에 도시한다.

[0181] [표 7]

작업 일수의 함수로서의 로듐 양*

작업 일수	실시예 2	비교 실시예 A
1	93	108
2	88	114
4	90	102
6	86	103
8	83	109
11	90	105
13	88	100
15	86	94
17	90	92
21	85	94
25	88	87

[0182] * 반응기에 대한 초기 부하량의 백분율로 제시됨.

[0183] 비교 실시예 A

[0184] 본 비교 실시예에서는, 응축기로부터 증발기로의 기체 재순환 스트림을 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복하였다. 반응기 구성에 대해서는, 도 1을 참고한다. 더욱 특히, 증발기로부터의 기체 탭정 스트림은, 실시예 2에서 수행된 바와 같은, 증발기로의 임의의 분획의 재순환 없이, 배출물 스트림으로서 완전히 수득된다. 가능한 한 많은 중질물을 제거하기 위해 증발기 온도를 135℃로 유지한다. 그러나, 이 온도에서는 촉매가 더 짧은 수명을 가질 위험이 있다. 상기 표 5 및 도 5(CE-A)는 작업 일수의 함수로서 하이드로포밀화 반응기 내의 중질물 함량을 예시한다. 증발기를 통해 시스템에서 더 적은 중질물이 배출되고, 증발기로부터 하이드로포밀화 반응기로의 액체 테일 스트림 중의 촉매 및 리간드와 함께 더 많은 중질물이 재순환됨으로써, 1일에서 25일까지, 하이드로포밀화 반응기 내에서 중질물이 증가함을 알 수 있다. 따라서, 중질물이 차지하는 반응기 부피가 시간에 따라 증가하며, 이는, 더 낮은 알데하이드 생성 속도를 야기할 수 있다. 이러한 결과는, 시간에 따라 중질물 함량이 급속히 감소하고 하이드로포밀화 반응기로의 재순환에 축적되지 않음을 보이는 본 발명의 방법과 대조적이다. 사실, 본 발명의 이러한 예에서는, 촉매의 용해도를 유지하기 위해, 2일, 13일 및 21일에 재순환 스트림에 중질물을 첨가할 필요가 있다.

[0185] 상기 표 6 및 도 6은, 실시예 2와의 비교로서, 비교 실시예 A(CE-A)의 작업 일수의 함수로서 리간드의 양을 예시하는 것이다. 비교 실험의 더 높은 증발기 온도는, 증가된 리간드 안정성을 위해 더 낮은 증발기 온도에서 작업되는 본 발명의 실시예에 비해, 25일까지 리간드 분해의 증가를 야기한다.

[0186] 상기 표 7 및 도 7은, 비교 실시예 A(CE-A)의 작업 일수의 함수로서 로듐 금속의 양을 예시하는 것이다. 역시, 본 발명의 실시예에서는 증가된 촉매 안정성으로 인해 로듐 농도가 변함 없이 유지되지만, 비교 실시예에서는 촉매가 더 빨리 분해되기 때문에 로듐 농도가 감소함을 알 수 있다.

[0187] 실시예 3

[0188] 도 8을 참고하면, 반응 매질의 액체 스트림은 라인(82)을 통해 하이드로포밀화 반응기에서 배출되고, 압력 감소 밸브를 통과하여, 6 bar(600 kPa)에서 조작되는 플래쉬 용기(83)로 도입된다. 반응기 배출 기체는, 압력 감소 밸브도 포함하는 라인(81)을 통해 용기(83)로 도입된다. 퍼지 기체 스트림(84)은 플래쉬 용기(83)로부터 수득된다. 상기 기체(주로, 합성 기체, 부텐 및 부탄으로 이루어짐)는, 부텐 및 부탄을 회수하기 위해 냉각수로 조작되는 응축기로 보내지고, 이어서 방출 기체 헤더로 보내진다. 나머지 기체 상(약 70℃, 43.5 t/h)은 분리 용기(83)로부터 수득되고, 라인(85)을 통해, 온수로 가열되는 강하 격막 증발기(86)로 이송된다. 미반응된 부텐 및 부탄으로 본질적으로 이루어진 스트리핑 기체(50 t/h)가 라인(87)을 통해 강하 격막 증발기(86)로 도입된다. 강하 격막 증발기(86)는 약 2.5 bar(250 kPa) 및 약 110℃로 유지된다. 실질적으로 모든 발레르산 알데하이드가 증발된다. 라인(88)을 통해 강하 격막 증발기(86)에서 배출되는 액체 상 및 증기 상은 증기-액체 분리기(89)에서 분리된다. 촉매액(하이드로포밀화로부터의 고-비점 부산물에 용해된 촉매, 및 소량의 부텐, 부탄, 알데하이드)는 라인(90)을 통해 증기-액체 분리기(89)의 하부에서 인출되고, 열은 열-교환기(91)에서 인출된다. 대부분의 액체는, 가능한 한 신속히 액체 상을 냉각시키기 위해 증기-액체 분리기로 재순환된다. 나머지 부분(12.9 t/h)은 하이드로포밀 반응기로 재순환된다. 증기-액체 분리기(89)로부터의, 미반응된 부텐, 부탄, 발레

트산 알데하이드가 담지된 스트리핑 기체를 함유하는 기체 증기 상은, 라인을 통해 기체-대-기체 열 교환기(93)로 보내진다. 열 교환기(93)에서는, 상기 담지된 스트리핑 기체가, 증기-액체 분리기(97)의 상단에서 인출되어 라인(98) 및 블로우어(99)를 통해 열 교환기로 재순환된 비응축된 기체 성분과 열 교환되고, 라인(87)을 통해 강하 격막 증발기(86)로 재순환된다. 임의적으로, 상기 담지된 스트리핑 기체의 일부는 라인(101)을 통해 시스템으로부터 배출되거나, 달리 제거될 수 있다. 따라서, 상기 담지된 스트리핑 기체는, 재순환된 스트리핑 기체와 역류로 유동하는 간접 열 교환에 의해 냉각된다.

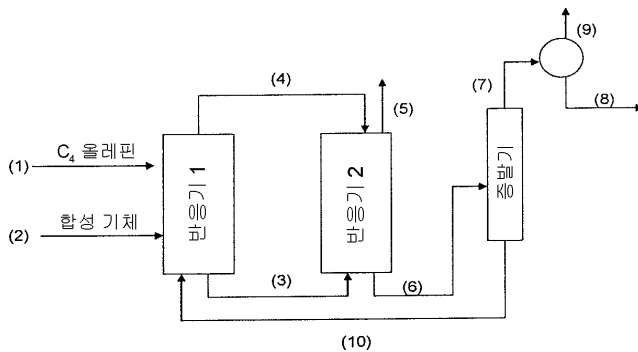
[0189] 냉각되고 담지된 스트리핑 기체는 라인(94)을 통해 생성물 응축기(95)로 보내진다. 생성물 응축기(95)에는 냉각수(미도시)가 공급되며, 이는 증기 상을 냉각시키고 부분적으로 응축시키는 역할을 한다. 액체 상 및 비응축된 기체 성분은 증기-액체 분리기(97)에서 분리된다.

[0190] 본 발명에 따르면, 증기-액체 분리기(97)의 상단에서 인출된 비응축된 기체 성분은, 강하 격막 증발기(86)로의 액체 라인(87)을 스트리핑하기 위한 스트리핑 기체로서 사용된다.

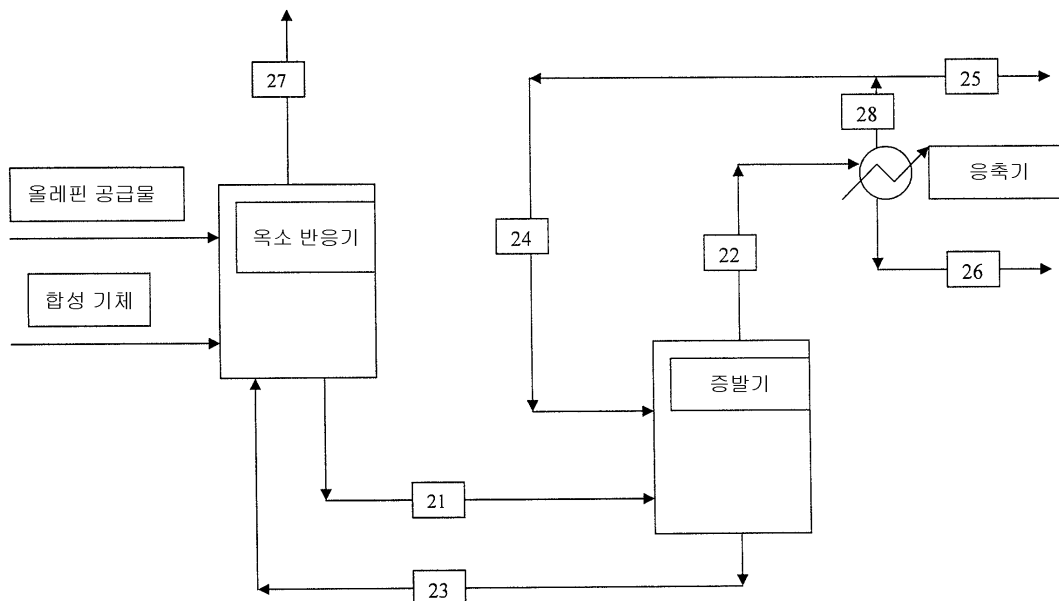
[0191] 부텐 및 부탄을 회수하기 위해 라인(100)을 통해 증기-액체 분리기 하부에서 생성물 발레르산 알데하이드, 미반응된 부텐, 및 부탄을 함유하는 액체 생성물 스트림(30.8 t/h)이 회수되고, 이어서 방출 기체 헤더로 보내진다.

도면

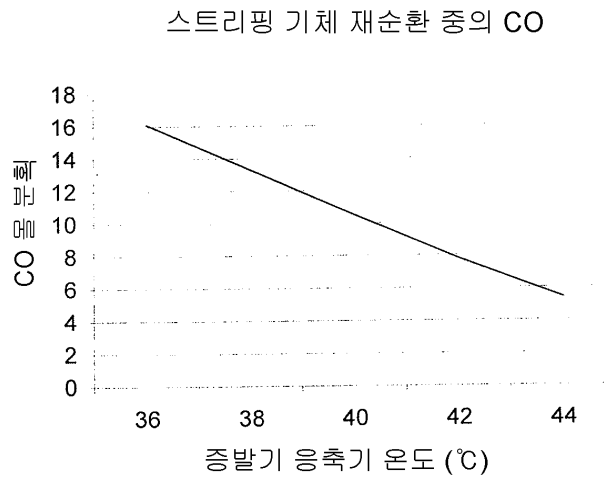
도면1



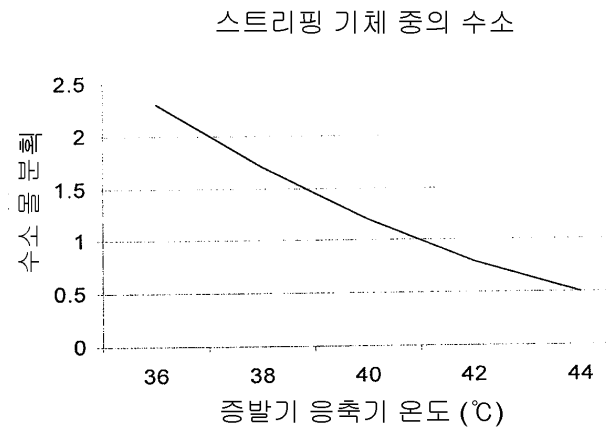
도면2



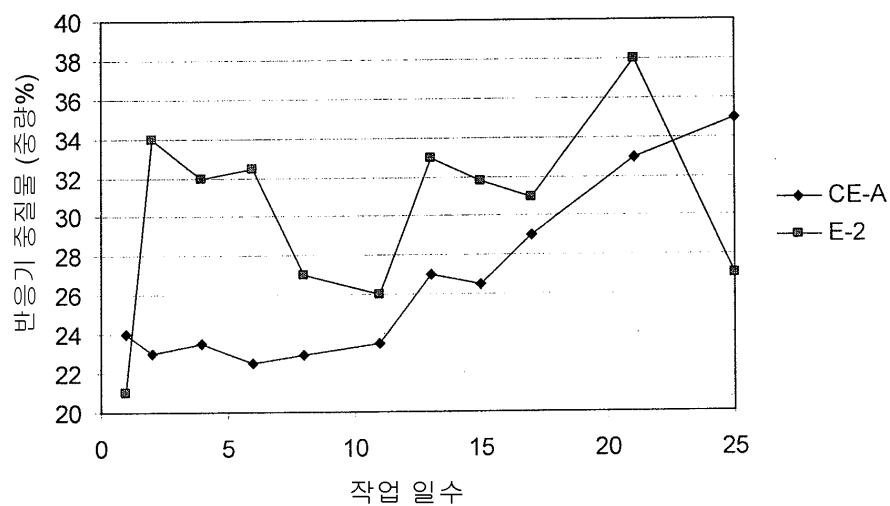
도면3



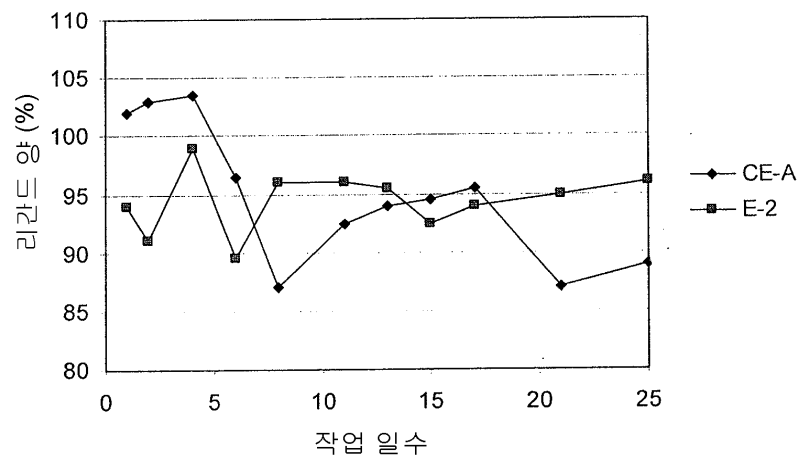
도면4



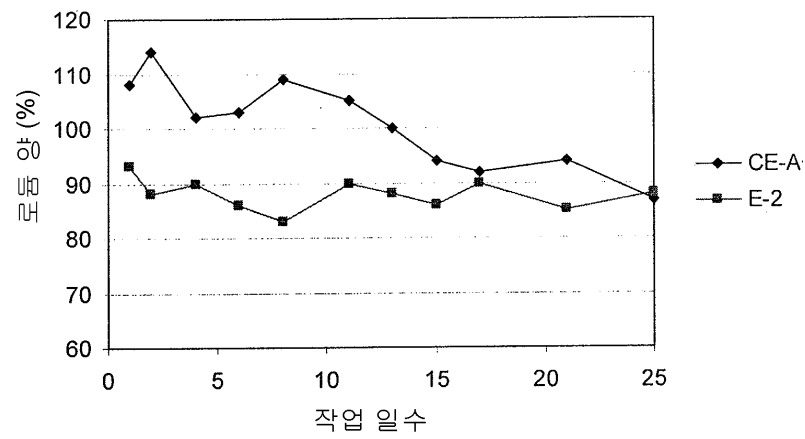
도면5



도면6



도면7



도면8

