

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C07C 45/50
C07C 47/02

(11) 공개번호 10-2004-0065236
(43) 공개일자 2004년07월21일

(21) 출원번호	10-2004-7008815		
(22) 출원일자	2004년06월08일		
번역문 제출일자	2004년06월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2002/013340	(87) 국제공개번호	WO 2003/050068
(86) 국제출원출원일자	2002년11월27일	(87) 국제공개일자	2003년06월19일

(30) 우선권주장 10160368.1 2001년12월08일 독일(DE)

(71) 출원인 셀라네제 웨미칼스 오이로페 게엠베하
독일 데-61476 크론베르크 프랑크푸르터 슈트라쎄 111

(72) 발명자 크롬레이토마스
독일 40882 라팅엔 가이벨슈트라쎄 2

살라프스키쿠르트
독일 46147 오버하우젠 벤슈트라쎄 50아

래피어로버트
미국 오클라호마주 74601 폰카 시티 파크 뷰 레인 128

스타인바하존
미국 텍사스주 77414 베이 시티 잔티나 9

샤백
미국 텍사스주 77414 베이 시티 발할라 56

휴렛마크
미국 텍사스주 77414 베이 시티 잔티나 11

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 알데히드의 제조방법

요약

본 발명은 액상 균질 반응기 방출물을 먼저 기체/액체 분리기로 공급한 후 합성 가스의 역류하에 추출 컬럼을 통해 통과시키고 최종적으로 증발기로 공급함을 포함하는, 하이드로포밀화 방법에 관한 것이다. 본 발명은 액상 균질 질량 유동물을 90℃ 이상의 온도에서 추출 컬럼의 상부로 공급함을 특징으로 한다.

대표도

도 1

색인어

액상 균질 반응기, 기체/액체 분리기, 합성 가스, 역류, 추출 컬럼, 하이드로포밀화

명세서

본 발명은, 하이드로포밀화 반응기에서 방출되는 촉매와 알데히드를 함유하는 액상 균질 혼합물을 하류 추출 컬럼 속에서 승온에서 역류하에 합성 가스로 처리하는, 올레핀계 불포화 화합물의 하이드로포밀화 방법에 관한 것이다.

올레핀계 이중결합을 함유하는 화합물은 일산화탄소와 수소를 반응시켜 알데히드를 생성하는 것으로 공지되어 있다(옥소 공정). 당해 공정은 올레핀계 탄화수소의 사용으로 제한되지 않고, 또한 이중결합 뿐만 아니라 추가의 작용성 그룹, 바람직하게는 반응 조건하에서 변함없이 존재하는 그룹을 함유하는 출발 물질에도 적용될 수 있다.

전통적인 옥소 공정은 촉매로서 코발트를 사용한다. 이의 효과는 약 120°C 이상의 온도에서 20MPa 이상의 압력하에 금속 코발트 또는 코발트 화합물에 대한 수소 및 일산화탄소의 작용에 의해 코발트 카보닐 화합물을 생성하는 것을 기초로 한다.

옥소 공정의 추가의 발달 과정에서, 촉매 금속으로서 코발트는 점점 로듐으로 대체되어 왔다. 로듐은 일산화탄소 뿐만 아니라, 바람직하게는 리간드로서 유기 포스핀을 포함하는 착체로서 사용된다. 금속 로듐은 저압하에 반응을 수행하게 한다. 또한, 고수율이 달성되고 추가의 가공 동안에 보다 유용한 촉매 생성물은 직쇄 말단 올레핀이 출발 물질로서 사용되는 경우에 우선적으로 생성된다.

이러한 공정은 '저압 로듐 공정'이라는 명칭으로 미국 특허 제3,527,809호에 공지되어 있다. 이러한 공정을 개선시킨 공정은 미국 특허 제4,148,830호에 기재되어 있다. 당해 문헌에 따르면, 촉매 수명과 직쇄 알데히드의 수율은 생성된 알데히드의 고비점 촉합 생성물이 촉매에 대해 용매로서 사용되고 유기 포스핀이 과량으로 존재하는 경우에 증가될 수 있다. 이러한 공정에서, 불용성 로듐 화합물의 침전이 억제되고 용해된 촉매는 활성 감소가 관찰되지 않아서 다수의 촉매 사이클에 재사용될 수 있다. 미국 특허 제4,148,830호에 공지된 공정에서, 하이드로포밀화 반응기로부터 방출된 액체 생성물은 먼저 냉각되고, 감압된 후 기체/액체 분리를 통과시키고 조악한 알데히드속에 용해된 수소를 발생시키며 일산화탄소를 용해시키고 미반응 올레핀계 화합물을 증발시킨다. 조악한 촉매 함유 알데히드는 후속적으로 증발기를 통과하여 조악한 알데히드가 상부 분획물로서 수득되고 유리 포스핀 리간드, 잔류하는 알데히드 및 비교적 고비점 알데히드 촉합 생성물을 포함하는 로듐 함유 잔사가 수득된다. 로듐 함유 잔사는 하이드로포밀화 공정에서 재순환될 수 있다. 촉매 분리시에 수득한 알데히드 함유 상부 생성물은 하류 증류물 속에서 추가로 정제되고 n-화합물과 이소 화합물로 분리된다. 미국 특허 제4,148,830호에 공지된 공정은 또한 '액체 재순환성 하이드로포밀화 공정'이라고도 한다.

로듐 및 유기 포스핀의 존재하에 수행되는 추가의 하이드로포밀화 공정은 미국 특허 제4,247,486호에 공지되어 있다. 당해 변형 공정에서, 올레핀계 불포화 화합물, 수소, 증발된 조악한 알데히드 및 이의 촉합 생성물을 포함하는 기상 생성물 스트림을 반응기로부터 제거한다. 이러한 기상 생성물 스트림을 축합시키고 조악한 알데히드가 휘발성 성분으로부터 분리되는 분리 용기로 통과시킨다. 휘발성 성분, 본질적으로 수소, 일산화탄소, 올레핀계 불포화 화합물 및 이의 수소화 생성물은 수소화 생성물(예: 알칸)을 분리시켜 제거한 후 하이드로포밀화 반응기로 재순환시킨다. 단위 시간당 재순환되는 기체의 양은 액체 용적이 하이드로포밀화 반응기 속에서 일정하게 잔류하도록 하는 양이다. 게다가, 반응기로부터 방출된 기체 생성물로 제거된 알데히드 촉합 생성물의 양은 하이드로포밀화 반응에서 생성된 양에 상당하다. 미국 특허 제4,247,486호에 공지된 공정은 또한 '기체 재순환성 하이드로포밀화 공정'이라고도 한다.

제1 하이드로포밀화 단계로부터의 방출가스(offgas)가 제2 하이드로포밀화 단계에서 추가로 반응하는 하이드로포밀화 공정도 마찬가지로 공지되어 있다. 이러한 공정은 유럽 공개특허공보 제0 188 246호에 기재되어 있다. 제1 단계는 미국 특허 제4,148,830호에 공지되어 있는 바와 같이 액체의 재순환에 의해 수행되며 수득한 방출가스는 제2 분리 단계, 즉 제1 단계로부터 별도로 작용하는 제2 단계로 공급하며, 제1 하이드로포밀화 단계로부터의 방출가스는 첨가된 일산화탄소 및 수소와 함께 반응하여 액체 또는 기체를 재순환시킨다.

유럽 공개특허공보 제0 188 246호에서는 액체의 재순환에 의해 수행되는 제1 하이드로포밀화 단계에서 올레핀계 불포화 화합물과 합성 가스가 하류 기체/액체 분리기에서 수득한 용액 속에서 용해된 형태로 존재한다는 사실을 지적한다. 이들 및 추가의 휘발성 성분들은 증발기 속에서 촉매 용액으로부터 조악한 알데히드와 함께 증류시켜 제거될 수 있고 조악한 알데히드 속에서 부분적으로 축합될 수 있다. 조악한 알데히드를 후속적으로 정제하여 n-이성체와 이소이성체로 분리시키는 경우, 이들 휘발성 화합물이 회수되어 하이드로포밀화 공정으로 회송된다.

촉매 용액으로부터 조악한 알데히드의 분리 동안에 조악한 알데히드 속에서 축합되지 않는 휘발성 성분들은 분리시

켜 제거하고, 압축시킨 다음, 하이드로포밀화 공정으로 직접 회송한다.

미국 특허 제5,105,018호는 마찬가지로 2단계 하이드로포밀화 공정에 관한 것으로, 여기서 제1 반응 단계의 반응기로부터 기상 또는 액상/기상 생성물을 먼저 냉각시키고, 후속적으로 기체/액체 분리기로 공급한 다음, 방출가스를 제1 하이드로포밀화 단계로 재순환시키면서 용해된 출발 올레핀을 함유하는 냉각된 용액을 추출 컬럼 속에서 역류하여 합성 가스로 처리하여 용해된 올레핀이 제거된다. 이러한 올레핀은 합성 가스와 함께 제1 하이드로포밀화 단계로 재순환된다. 제1 하이드로포밀화 단계로부터의 방출가스는 제2 하이드로포밀화 단계로 통과하고, 이러한 기체/액체 반응기 생성물은 마찬가지로 먼저 냉각시키고 기체/액체 분리기로 통과시킨다. 제2 하이드로포밀화 단계의 기체/액체 분리기에서 수득한 촉매 용액 및 조악한 알데히드를 포함하는 액체는 제1 단계에서 합성 가스의 추출 후에 수득한 용액과 결합시키고 조악한 알데히드와 촉매 용액이 분리되는 증발기로 통과시킨다. 촉매 용액은 제1 하이드로포밀화 단계와 제2 하이드로포밀화 단계로 회송된다.

반응 온도, 즉 60°C 또는 80°C로 가열하는 액체 반응기 생성물을 냉각시키고 이를 기체/액체 분리기로 통과시키는 것은 선행 기술에 공지되어 있다. 이러한 방식으로 수득한 액체 스트림은, 선행 기술에 따르면, 합성 기체를 사용하여 작용하는 추출 컬럼에 의해 액체로부터 제거되고 하이드로포밀화 반응기로 재순환되는 미반응된 올레핀계 출발 화합물을 상당량 포함한다.

그러나, 기체/액체의 분리 후에 수득한 반응 생성물 속에서 잔류하는 상당량의 올레핀계 불포화 화합물은 후속적인 후처리와 별도의 단계에서 악영향을 미친다. 올레핀계 불포화 화합물의 잔류 함량이 높으면 상당량의 합성 가스가 고압하에 추출 컬럼 속으로 공급되어 용해된 올레핀계 불포화 화합물을 본질적으로 완전히 제거해야만 한다. 휘발성 올레핀계 화합물을 이렇게 본질적으로 완전히 제거하면 증류에 의해 촉매 용액으로부터 조악한 알데히드의 하류 분리 작용에 유리하며 증류에 의한 n-알데히드와 이소 알데히드의 정제에 유리한데, 이는 휘발성 올레핀계 화합물의 잔류 함량이 높으면 이러한 하류 증류시에 온도 및 압력 조건에 악영향을 미치기 때문이다. 먼저 당해 공정의 이들 지점에서 회수된 올레핀계 화합물은 고 에너지 소모량으로 압축되어 하이드로포밀화 반응기로 회송될 수 있어야 한다. 일반적으로, 기체/액체 분리기에서 수득한 액상 균질 용액은, 전체 용액을 기준으로 하여, 올레핀계 불포화 화합물을 10중량% 이하, 흔히 8중량% 이하 포함한다. 가능한 한 단순하게 이러한 올레핀계 불포화 화합물의 잔량을 유용한 알데히드 생성물로 전환시켜 휘발성 올레핀계 화합물의 잔류 함량을 액상 스트림 속에서 유지시키고, 이를 공급하여 가능한 한 소량 증류시켜 후처리함으로써 위에서 언급한 결점들을 피하는 것이 바람직하다.

따라서, 본 발명의 목적은 액상 균질 반응기 생성물 속에 존재하는 올레핀계 불포화 화합물의 잔량을 가능한 한 단순하게 알데히드로 전환시키고, 통과시켜 증류에 의해 후처리되는 액상 스트림 속에서 올레핀계 불포화 화합물의 잔류 함량을 감소시킴을 포함하는, 올레핀계 불포화 화합물의 하이드로포밀화 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 하이드로포밀화 반응기 속에서 로듐과 유기 인(III) 화합물을 포함하는 촉매 용액의 존재하에 올레핀계 불포화 화합물을 합성 가스와 반응시키는 공정에 의해 달성되며, 당해 반응기 속에서, 조악한 알데히드와 촉매를 포함하는 액상 균질 반응기 생성물을 기체/액체 분리기로 통과시키고, 수득한 액상 균질 스트림을 합성 가스로 역류하여 작동되는 추출 컬럼 속에서 처리한 다음, 추출 컬럼으로부터의 액상 생성물을 증발기로 공급하고, 조악한 알데히드와 촉매 용액을 서로 분리시킨다. 본 발명의 공정에 있어서, 기체/액체 분리기로부터 수득한 액상 균질 스트림은, 경우에 따라, 합성 가스를 첨가한 후에, 90°C 이상, 바람직하게는 110 내지 150°C의 온도에서 추출 컬럼의 상부로 도입시킨다.

본 발명의 하이드로포밀화 공정은 액체의 재순환에 의해 수행된다. 액체 반응기 생성물은 기체/액체 분리기를 통해 냉각되지 않고 먼저 통과되고, 기상 성분은 액체 스트림으로부터 증발되고, 반응 시스템으로부터 방출가스로서 제거된다. 기체/액체 분리기 속에서, 액상 균질 반응기 생성물의 온도를 설정하는데, 이 온도는 일반적으로 90°C 이상, 통상 110 내지 150°C의 범위이다. 압력 조건은 하이드로포밀화 반응기 속에서의 조건과 상응한다.

기체/액체 분리기로부터 방출되는 조악한 알데히드 및 촉매 용액 함유 액상 스트림은 용해된 합성 가스와 올레핀계 불포화 화합물을 추가로 포함한다. 일반적으로, 올레핀계 불포화 화합물의 함량은, 균질 반응 혼합물을 기준으로 하여, 10중량% 이하, 대부분의 경우 4 내지 8중량%이다.

선행 기술의 방법과는 달리, 액상 반응기 생성물은 냉각되지 않고 기체/액체 분리기로 통과한다. 액상 분리 후에 수득한 균질 용액은 90°C 이상, 바람직하게는 110 내지 150°C, 특히 115 내지 145°C의 온도에서 추출 컬럼의 상부로 도입된다.

추출 컬럼 상부로의 도입은 바람직하게는 당해 컬럼의 상부로부터 계수하여 제1 트레이 위에서 수행된다. 합성 가스는 저부로부터 조악한 알데히드와 촉매 용액과의 액상 혼합물로 유동하며 추출 컬럼의 상부에서 제거하고 하이드로포밀화 반응기로 재순환된다. 추출 컬럼은 일반적으로 반응기 온도보다 다소 낮은 온도에서 작동한다. 바람직하게는, 80 내지 120°C, 바람직하게는 90 내지 110°C이다.

합성 가스는 가압하에 추출 컬럼을 통해 하이드로포밀화 반응기로 통과해야 하므로, 추출 컬럼에서 합성 가스 압력은 하이드로포밀화 반응기의 압력보다 높게 설정되어야 한다. 이러한 압력은 일반적으로 하이드로포밀화 반응기 속의 압력을 0.1 내지 1.0MPa까지 초과한다.

본 발명에 따라 가스/액체 분리 후에 수득한 균질 용액이 승온에서 추출으로 도입한 결과, 역류하에 통과시킨 합성 가스와 용해된 올레핀계 불포화 화합물의 추가의 반응은 촉매 용액의 존재하에 발생하여 알데히드를 생성한다. 본 발명의 공정에 있어서, 추출 컬럼은 당해 추출 컬럼의 상부를 통과한 올레핀계 불포화 화합 물을 분리시켜 제거하기 위한 증류 컬럼으로서 및 반응 컬럼으로서 둘 다 작용하며, 올레핀계 불포화 화합물을 반응시켜 덜 휘발성인 알데히드를 생성하며, 이는 추출 컬럼의 저부에서 방출된 액체를 제거하고, 조악한 알데히드 증발기로 통과시킨다.

올레핀계 불포화 화합물을 추출 컬럼 속에서 증류시켜 제거할 뿐만 아니라 이를 알데히드로 전환시킬 것이 요구되기 때문에, 추출 컬럼 속의 온도는 하이드로포밀화 반응이 유지되는 충분히 높은 수준에서 유지될 것이 보증되어야 한다. 이는 일반적으로 추출 컬럼 속에서 반응에 의해 유리되는 반응열에 의해 충분히 잘 달성된다. 균질 용액을 90°C 이상, 바람직하게는 110 내지 150°C의 온도에서 추출 컬럼의 상부로 도입시킨 결과, 하이드로포밀화 반응에 필요한 반응 온도는, 추출 컬럼의 상부로부터 측정하여, 추출 컬럼의 길이를 기준으로 하여, 약 20%의 구역 위의 추출 컬럼 속에서 유지될 수 있다.

추출 컬럼 속에서 올레핀계 불포화 화합물의 증발이 냉각 작용을 갖기 때문에, 이는 공급 라인에서 합성 가스 상류로 추출 컬럼 속으로 도입되는 액체 균질 용액을 혼합한 후, 이를 추출 컬럼 속으로 도입시키는 것이 유리한 것으로 입증될 수 있다. 액체 균질 반응기 생성물이 냉각되지 않고 실제 하이드로포밀화 온도보다 단지 약간 낮은 온도에서 유지되므로, 용해된 올레핀계 불포화 화합물과 첨가된 합성 가스 사이의 추가의 반응은 촉매가 용해됨으로 인해 공급 라인에서 추출 컬럼으로 반응열이 유리될 수 있다.

공급 라인에서 추출 컬럼으로의 체류 시간이 단지 짧고 유리되는 반응열에 의해 추가로 가열되는 용액이 실제로 즉시 추출 컬럼 속으로 도입되기 때문에, 당해 공정의 시점에서 촉매 손실은 우려되지 않는다. 추출 컬럼 속으로 반응열에 의해 추가로 가열되는 균질 액체 용액의 도입은 단순한 방식으로 추가로 증가되는 추출 컬럼 속에서 온도 프로필을 허용한다. 결과적으로, 액체 균질 스트림은 또한 고온에서 추출 컬럼으로 방출되어 소량의 에너지 투입량은 조악한 알데히드와 촉매의 분리용으로 하류 증발기 속에서 요구된다.

물리적 증류 공정에 의하지 않고 합성 가스와 반응시켜 올레핀계 불포화 화합물을 알데히드로 추가로 전환시킴을 통해 추출 컬럼을 사용하여 올레핀계 불포화 화합물의 제거함에 의해, 본 발명은 다양한 이점을 제공한다. 추출 컬럼으로 도입되는 액체 스트림이 냉각되지 않고 승온에서 도입되며 유리되는 반응열이 추가의 가열 에너지를 제공하기 때문에 추출 컬럼은 추가의 외부 에너지 공급원이 요구되지 않고 승온에서 작동될 수 있다. 따라서, 올레핀계 불포화 화합물은 승온에서 조작되는 추출 컬럼 속에서 실질적인 정도로 제거될 수 있어서 추출 컬럼에서 방출되는 액체 스트림 속에서 올레핀계 불포화 화합물의 잔류 함량이 감소되어, 올레핀계 불포화 화합물이 후속적인 조악한 알데히드 증발기로 향하지 않고 여기서 하류 공정 단계로 향하는 이점이 있다. 일반적으로, 조악한 알데히드 증발기로 도입되는 균질 용액 속에서 올레핀계 불포화 화합물의 잔류 함량은, 각각의 경우, 균질 용액을 기준으로 하여, 0.7중량% 이하, 바람직하게는 0.5중량% 이하이다. 올레핀계 불포화 화합물을 추가로 반응시켜 알데히드를 생성하는 것이 추출 컬럼에서 발생하므로, 본 발명에 따르는 측정은 효과적인 반응기 용적 속에서 증가되어 매우 단순한 방식으로 용량이 증가한다. 최종적으로, 반응열이 추출 컬럼으로부터 액체 균질 생성물로 도입되어 승온에서 조악한 알데히드 증발기로 통과할 수 있다. 이러한 방식으로, 조악한 알데히드 증발기 속에서 외부 에너지 필요량은 감소될 수 있다.

환 또는 새들(saddle)과 같은 패킹 소자 또는 강 헬릭스로 패킹되는 추출 컬럼은 본 발명의 공정을 수행하기에 특히 적합하다. 일반적으로, 추출 컬럼의 이론상 플레이트는 10 내지 40개, 바람직하게는 15 내지 25개이다.

저부에서 추출 컬럼에서 방출되는 조악한 알데히드 및 촉매를 포함하는 액체 스트림은 증발기로 통과하고 촉매 용액이 저부에서 수득되는 동안 조악한 알데히드가 상부에서 제거되며 하이드로포밀화 반응기로 회송된다. 반응기로 도입되는 액체 균질 스트림이 본 발명에 따르는 위에서 언급한 측정으로 인해 올레핀계 불포화 화합물을 단지 소량의 잔량만 포함하므로, 증발기에서 압력 및 온도 조건은 유리하게는 115 내지 160°C 및 보조 대기압 내지 대기압으로 설정될 수 있다. 이러한 조건은 유리하게는 매우 소량의 유기 인(III) 화합물 및 로듐이 상부에서 수행되고 증발기에서 로듐 착체의 열분해가 대부분 억제되도록 선택된다.

분리에 의해 제거되는 조악한 알데히드는 그 자체로 공지된 방식으로 증류시켜 후처리되며 n-알데히드와 이소 알데히드로 분리된다.

하이드로포밀화는 균질 반응 시스템 속에서 수행된다. 균질 반응 시스템이란 용매, 촉매, 올레핀계 불포화 화합물 및 반응 생성물로 필수적으로 구성되는 균질 용액이라고 한다. 특히 유효한 용매는 제조되는 알데히드의 비교적 고비점 축합 생성물이며, 특히 제조되는 알데히드의 삼량체 및 사량체이고, 하이드로포밀화에서 부산물로서 수득되며 또한

이들과 알데히드와의 혼합물이 제조되어, 용매의 추가의 첨가가 반드시 필요하지는 않은 것으로 밝혀졌다. 그러나, 몇몇 경우, 용매의 첨가가 유리한 것으로 입증될 수 있다. 용매로서, 출발 물질, 반응 생성물 및 촉매 시스템이 용해되는 유기 화합물이 사용된다. 이러한 화합물의 예는 벤젠 및 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소이다. 사용될 수 있는 기타 용매는 파라핀 오일, 사이클로헥산, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 테트라하이드로푸란과 같은 에테르, 케톤, 이스트만(Eastman)이 제조한 텍사놀(Texanol)[®], 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올 또는 평균 몰 질량이 200 내지 1,000g/mol인 알킬렌 글리콜이다. 반응 매질에서 용매의 비는 넓은 범위에서 변할 수 있으며, 반응 혼합물을 기준으로 하여, 통상 20 내지 90중량%, 바람직하게는 50 내지 80중량%이다.

사용되는 촉매는 리간드로서 유기 인(III) 화합물을 함유하는 로듐 착체이다. 이러한 착체 및 이의 제조는 공지되어 있다[참조: 미국 특허 제3,527,809호, 미국 특허 제4,148,830호, 미국 특허 제4,247,486호 및 미국 특허 제4,283,562호]. 이들은 화학적으로 균질한 착체로서 사용되거나 상이한 착체들의 혼합물로서 사용될 수 있다. 반응 매질에서 로듐 농도는 약 1 내지 약 1,000중량ppm에 이르며 바람직하게는 10 내지 800중량ppm이다. 특히, 로듐은, 각각의 경우, 균질 반응 용액을 기준으로 하여, 100 내지 700중량ppm의 농도로 사용된다. 화학량론적 로듐 착체는 촉매로서 사용될 수 있다. 그러나, 로듐-인 착체 및 유리되는, 즉 로듐과 더이상 착체를 형성하지 않는 과량의 인 리간드를 포함하는 촉매 시스템의 존재하에 하이드로포밀화를 수행하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 유리 인 리간드는 로듐 착체에서와 동일한 리간드일 수 있으나, 또한 이와는 상이한 리간드를 사용할 수 있다. 유리 리간드는 화학적으로 균질한 화합물일 수 있거나 각종 유기 인(III) 화합물의 혼합물로 구성될 수 있다. 촉매로서 사용될 수 있는 로듐-인 착체의 예는 미국 특허 제3,527,809호에 기재되어 있다. 촉매 로듐 착체에서 바람직한 리간드는, 예를 들면, 트리아릴포스핀(예: 트리페닐포스핀), 트리알킬포스핀(예: 트리(n-옥틸)포스핀), 트리라우릴포스핀, 트리(사이클로헥실)포스핀, 알킬페닐포스핀, 사이클로알킬페닐포스핀 및 디포스핀, 특히, 예를 들면, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-비페닐, 2,2'-비스(디페닐포스피노)비나프틸, 2,2'-비스(디페닐포스피노메틸)비페닐 또는 2,2'-비스(디페닐포스피노메틸)비나프틸과 같은 방향족 라디칼을 함유하는 디포스핀을 포함한다.

이의 즉시 이용능으로 인해, 트리페닐포스핀은 특히 빈번하게 사용된다. 유기 포스핀과는 별도로, 이는 또한 유기 인(III) 화합물로서 유기 포스파이트 및 디포스파이트를 사용할 수 있다.

유기 인(III) 화합물의 농도는 일반적으로, 균질 반응 용액을 기준으로 하여, 15 내지 60중량%이다. 유기 인(III) 화합물의 농도는, 각각의 경우, 균질 반응 용액을 기준으로 하여, 25 내지 50중량%, 특히 30 내지 40중량%의 농도를 사용하는 것이 바람직하다. 놀랍게도, n-알데히드의 방향에서 n/i-알데히드 비율의 이 동은 유기 인(III) 화합물의 농도가 증가하는 것으로 관찰된다.

하이드로포밀화 조건은 넓은 범위내에서 변할 수 있으며 각각의 상황에 맞출 수 있다. 이 조건은 특히 출발 물질 또는 선택된 촉매 시스템에 의존한다. 출발 물질의 하이드로포밀화는 일반적으로 90 내지 150°C의 온도에서 사용된다. 110 내지 150°C, 특히 120 내지 140°C의 온도가 바람직하게 사용된다. 전체 압력은 0.1 내지 10MPa에 이르며, 바람직하게는 1 내지 5MPa, 특히 2 내지 2.5MPa이다.

일반적으로, 촉매는 예비성형 단계에서 합성 가스의 존재하에 로듐 성분 또는 로듐 화합물과 유기 인(III)으로부터 생성된다. 예비성형을 수행하는 특히 유용한 용매는 알데히드의 고비점 축합 생성물인 것으로 밝혀졌다. 추가로 적합한 용매는 에틸렌 글리콜 또는 1,2-프로판디올과 같은 알킬렌 글리콜이다. 예비성형 단계의 조건은 일반적으로 하이드로포밀화 단계에서의 조건과 상응한다. 예비성형 조건은, 올레핀계 불포화 화합물, 활성 로듐 촉매가 생성되는 경우에만 첨가되도록 하이드로포밀화 공정을 개시할 때 설정될 수 있다. 로듐이 공정 수행 중에 첨가되는 경우, 활성 로듐-인(III) 착체의 용액은 먼저 별도의 예비성형 단계에서 제조되어야 하며 후속적으로 당해 공정으로 도입된다. 이 경우, 예비성형 단계는 바람직하게는 하이드로포밀화 단계에서 이미 사용되는 용매를 사용하여 수행된다.

하이드로포밀화 반응은 공지된 반응기 양태, 예를 들면, 교반된 반응기, 튜브 반응기, 다중 챔버 반응기 또는 루프 반응기 속에서 수행될 수 있다.

공급되는 합성 가스의 조성은 넓은 범위에서 변할 수 있다. 수소 대 일산화탄소의 몰 비는 통상 1:10 내지 10:1이며, 수소와 일산화탄소를 포함하는 혼합물은 3:1 내지 1:3, 특히 약 1:1의 몰 비가 특히 적합하다. 그러나, 이는 또한 수소 풍부 합성 가스를 사용하는 것이 유리한 것으로 입증될 수 있다. 수소 비율이 높으면 촉매 시스템에서 안정한 효과를 갖는다.

합성 가스가 하이드로포밀화 반응기로 도입되는 지점은 변할 수 있으며, 합성 가스는 하나 이상의 공급 지점에서 하이드로포밀화 반응기로 공급된다. 반응기의 보다 낮은 부분, 바람직하게는 반응기의 저부를 통한 합성 가스의 통상의 도입과는 별도로, 합성 가스는 추가의 공정 양태에서 하이드로포밀화 반응기의 중앙부로 도입될 수 있다. 이는 합성 가스를 모두 하이드로 포밀화 반응기의 저부를 통해 또는 중앙부를 통해 또는 합성 가스의 부분을 통해 도입시키거나 합성 가스의 부분을 보다 낮은 부분을 통해 공급하고 기타 합성 가스 보조 스트림은 하이드로포밀화 반응기의 중앙

부분을 통해 공급한다. 합성 가스 속에서 공급하기 위해, 당해 공정으로 도입되는 새로운 합성 가스를 모두 먼저 추출 컬럼 속으로 공급할 수 있고, 추출 컬럼의 상부로부터 제거되며 올레핀계 불포화 화합물이 적재된 합성 가스는 하이드로포밀화 반응기로 공급될 수 있다. 그러나, 새로운 합성 가스의 스트림이 먼저 분리되고 추출 컬럼을 통해 먼저 이송되는 보조 스트림이 반응기로 공급되면서 새로운 합성 가스의 다른 보조 스트림이 하이드로포밀화 반응기로 직접 공급되는 것이 가능하다. 보조 스트림의 비율은 넓은 범위에 걸쳐서 변할 수 있다. 일반적으로, 새로 도입된 합성 가스는 등량의 합성 가스가 2개의 보조 스트림을 통해 공급되도록 분리된다.

단위 시간당 공급되는 합성 가스의 총량과 위에서 언급한 보조 스트림을 통해 공급되는 합성 가스의 양은 각각의 반응기 치수에 의존하며 단순한 실험에 의해 측정될 수 있다.

본 발명의 공정의 특별한 양태에 있어서, 추출 컬럼으로부터 재순환되는 합성 가스는 새로운 합성 가스가 하이드로포밀화 반응기의 중앙 부분으로 도입되는 동안 반응기의 저부를 통해 공급된다. 합성 가스가 도입되는 하이드로포밀화 반응기의 중앙 구역은 하이드로포밀화 반응기의 중심점의 위 및 아래의 영역에 이르며 반응기의 총 길이의 30% 이하, 바람직하게는 20% 이하를 차지한다.

합성 가스의 하이드로포밀화 반응기의 중앙부로의 도입은 놀랍게도 올레핀계 불포화 화합물을 알데히드로 전환시키는 경우에 상당히 증가하며 또한 직쇄 알데히드에 대한 선택도가 증가한다.

본 발명의 공정의 추가의 양태에 있어서, 합성 가스는 당해 스트림이 추출 컬럼으로 도입되기 전에 기체/액체 분리기로부터 수득한 액상 균질 스트림에 첨가된다. 합성 가스의 첨가는 올레핀계 불포화 화합물의 추가의 반응을 유도하여 공급 라인에서 추출 컬럼으로 반응열이 유리되면서 알데히드를 생성하며, 그 결과 액상 스트림의 온도가 외부 에너지 공급 없이 추출 컬럼으로 도입되기 전에 다시 증가할 수 있다. 추출 컬럼으로 공급된 합성 가스의 양은 일반적으로 하이드로포밀화 반응기로 공급된 합성 가스의 양의 5 내지 40%, 바람직하게는 10 내지 20%이다.

본 발명의 공정은 임의의 구조의 올레핀계 불포화 화합물에 적용될 수 있다. 따라서, 내부 또는 말단 이중결합을 갖는 올레핀 및 마찬가지로 출발 물질로서의 직쇄 또는 측쇄 올레핀을 사용할 수 있다. 게다가, 올레핀은 또한 작용성 그룹, 특히 반응 도중에 변하지 않는 그룹을 함유할 수 있다. 올레핀계 불포화 다중 화합물, 예를 들면, 1,3-부타디엔 또는 1,3-펜타디엔은 또한 출발 물질로서 가능하다. 본 발명의 공정은 분자 속에서, 바람직하게는 프로필렌, 및 라피네이트 II, 즉 1-부텐과 2-부텐의 혼합물로서, 또는 라피네이트 III, 즉 1-부텐 속에서 소모되는 라피네이트 II로서 산업적으로 시판되는 이성체성 부탄 속에서 탄소수 3 내지 12의 올레핀계 불포화 탄화수소의 하이드로포밀화에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 2-옥텐 및/또는 3-옥텐을 포함하는 C₈-올레핀 혼합물은 또한 본 발명의 공정에서 출발 물질로서 사용될 수 있다. 산업적으로 시판되는 올레핀 혼합물[예: 다이머졸(Dimersol)[®] 또는 옥톨(Octol)[®]] 또는 프로필렌 삼량체는 또한 본 발명의 공정에서 반응할 수 있다.

로듐은 금속 또는 화합물로서 사용된다. 금속 형태에서, 로듐은 미분된 입자로서 또는 활성탄, 칼슘 카보네이트, 알루미늄 실리케이트, 알루미늄과 같은 지지체 위에 부착된 박층으로서 사용된다. 적합한 로듐 화합물은 지방족 모노카복실산 및 폴리카복실산의 염, 예를 들면, 로듐 2-에틸헥사노에이트, 로듐 아세테이트, 로듐 옥살레이트, 로듐 프로피오네이트 또는 로듐 말로네이트이다. 이는 또한 무기 수소 또는 산소산의 로듐염, 예를 들면, 로듐 나이트레이트 또는 로듐 설페이트, 각종 로듐 옥사이드 또는 기타 로듐 카보닐 화합물[예: Rh₃(CO)₁₂ 또는 Rh₆(CO)₁₆] 또는 로듐 착체(예: 사이클로옥타디엔로듐 화합물 또는 로듐 아세틸아세토네이트)를 사용하는 것이 가능하다. 로듐 할로겐 화합물은 할라이드 이온의 마모 트경 때문에 덜 만족스럽다. 로듐 옥사이드, 특히 로듐 나이트레이트, 로듐 아세테이트 및 로듐 2-에틸헥사노에이트를 사용하는 것이 바람직하다.

수반되는 도면은 개략적으로 예로써 본 발명의 공정의 가능한 양태를 도시한다.

도 1에서 개략된 공정 양태에서, 올레핀은 액체로 완전히 채워진 하이드로포밀화 반응기(1)의 저부에서 라인(2)을 통해 공급된다. 라인(3)을 통해 공급된 새로운 합성 가스 스트림은 라인(5)을 통해 하이드로포밀화 반응기(1)의 저부로 이송된 보조 스트림과 라인(6)을 통해 추출 컬럼(12)의 저부로 이송된 보조 스트림 속으로 분할기(4) 속에서 분리된다. 하이드로포밀화 반응기(1)의 상부에서, 측매 함유 액상 생성물 스트림은 라인(7)을 통해 제거하고 기체/액체 분리기(8)로 통과시킨다. 여기서 수득한 방출가스는 라인(9)을 통해 방출시키고, 이는 주로 일산화탄소, 수소 및 소량의 미반응된 올레핀계 불포화 화합물과 반응 생성물을 포함한다. 액상 생성물 스트림은 라인(10)을 통해 펌프(11)의 보조 하에 추출 컬럼(12)으로 이송된다. 합성 가스는 라인(6)을 통해 추출 컬럼(12)의 저부에서 도입시키고 액상 생성물 스트림으로 유동시켜, 액상 생성물 스트림 속에서 용해된 올레핀계 불포화 화합물의 잔량이 추가로 반응하여 알데히드를 생성한다. 추출 컬럼(12)에서, 열은 마찬가지로 고온 액상 생성물 스트림으로부터 추출 컬럼(12)의 상부에서 방출되는 합성 가스로 옮기고 라인(13)을 통해 재순환시키고 올레핀계 불포화 화합물의 잔량을 다시 하이드로포밀화 반응기(1)로 옮긴다. 올레핀계 불포화 화합물을 유리시키고 조악한 알데히드, 용매 및 측매를 포함하는 생성물 스트림은 라인(14)을 통해 증발기(15)로 통과시키고 증발기 속에서 조악한 알데히드를 증발시키고 라인(16)을 통해 제거하며 통과시켜 추가로 후처리하며, 이는 그 자체로 공지된 방식으로 수행된다. 증발기 속에서 수득하고 에테르의 존재 또는

부재하에 고비점 알데히드 축합 생성물을 포함하며 고비점 용매 및 용해된 로듐 촉매를 첨가한 고비점 용액은 라인(17)을 통해 펌프(18)의 보조하에 하이드로포밀화 반응기(1)로 다시 재순환시킨다.

도 2에 도시한 공정 양태는 하이드로포밀화 반응기(1)가 루프 반응기로서 조작되는 도 1에서 도시한 양태와 상이하다. 이러한 목적을 위해, 액체 보조 스트림은 라인(19)을 통해 방출시키고 열 교환기(20) 속에서 냉각시키고 액체의 순환을 유지하기 위하여 펌프(21)에 의해 반응기로 다시 이송한다. 도 2에 도시한 공정 양태에서, 새로운 합성 가스는 라인(3)을 통해 공급하고 분할기(4) 속에서 수득한 합성 가스의 보조 스트림 중 하나는 라인(5)을 통해 하이드로포밀화 반응기(1)의 중앙 부분으로 이송된다. 본 발명의 공정의 추가의 양태에서, 추가의 합성 가스는, 경우에 따라, 도 2에서 파선으로 도시한 라인(22)을 통해 추출 컬럼(12)으로 도입되는 지점의 상부 스트림의 라인(10)으로 공급한다. 참조 번호 2, 6 내지 9, 11, 13 내지 18로 표시한 플랜트 성분은 도 1의 성분과 상응한다.

본 발명을 다음 실시예에 의해 설명하지만, 기재한 양태로 제한하려는 것은 아니다.

실시예 1

프로필렌의 하이드로포밀화는 다음 반응 조건하에 도 2에 도시한 플랜트 양태로 수행한다.

반응기 용적: 14리터

압력: 2.1MPa

온도: 120°C

합성 가스 공급물(총량) 4standard m³/h *

프로필렌 공급물: 5.0kg/h

액체 반응기 합량의 체류 시간: 0.7시간

로듐 농도: 600ppm

전체 반응 용액을 기준으로 한,

트리페닐포스핀 농도: 30%

(*) 단위 standard m³/h는 시간당 표준 m³, 즉 시간당 273K의 온도 및 1,013mbar의 압력에서 m³를 의미한다.

프로필렌은 라인(2)을 통해 아래쪽으로부터 촉매 용액으로 충전되는 하이드로포밀화 반응기(1) 속으로 도입시켰다. 새로운 합성 가스는 라인(3)을 통해 분할기(4)로 옮기고 이는 합성 가스 전체가 라인(3)을 통해 옮겨서 라인(6)을 통해 공급하도록 설정하였다. 합성 가스의 총량은 먼저 추출 컬럼(12)을 통해 유동시켜 공급한 후 라인(13)을 통해 하이드로포밀화 반응기(1)의 저부로 공급하였다. 액체 회로(19)에 의해, 하이드로포밀화 반응기(1)는 루프 반응기 원리에 따라 작동되었으며, 반응열은 열교환기(20)를 통해 제거하였다. 하이드로포밀화 반응기 속에서 프로필렌 전환율은 85%였다. 반응기로부터의 액체 생성물을 라인(7)을 통해 기체/액체 분리기(8) 속으로 이송하고 방출 가스를 라인(9)을 통해 방출시켰다. 프로필렌 약 5중량%를 함유하는 수득한 액체 스트림의 온도는, 액상 균질 용액을 기준으로 하여, 약 115°C였다. 당해 용액은 라인(10)을 통해 펌프(11)의 보조하에 컬럼의 상부로부터 계수된 추출 컬럼의 제1 트레이로 유동시켰다. 합성 가스는 라인(6)을 통해 공급하고 역류하에 액체 스트림으로 이송하였다. 반응 온도는 추출 컬럼의 길이의 20%에 이르며 컬럼의 상부로부터 연장되는 구역 속에서 유지될 수 있다. 주로 합성 가스와 프로필렌을 포함하는 추출 컬럼의 상부로부터의 생성물은 라인(13)을 통해 하이드로포밀화 반응기(1)의 저부로 재순환시켰다. 추출 컬럼(12)으로부터의 액체 생성물 온도는 85°C였으며, 여전히, 액체의 총량을 기준으로 하여, 잔류 프로필렌 0.3중량%로 구성되었다. 액체 스트림은 라인(14)을 통해 증발기(15)로 통과하며, 온도 145°C 및 대기압에서 작동하였다. 조악한 알데히드는 증발기(15)의 상부에서 수득하였고 라인(16)을 통해 방출시키면서 촉매 용액을 라인(17)을 통해 펌프(18)의 보조하에 하이드로포밀화 반응기(1)로 재순환시켰다. 라인(16)을 통해 방출된 조악한 알데히드는 먼저 공지된 방식으로 축합시키고, 잔량의 프로필렌, 불활성물, 예를 들면, 프로판 및 기타 휘발성 성분을 포함하는 방출가스를 방출시키고 조악한 액체 알데히드는 추가로 후처리하였다(도 2에 도시하지 않음).

실시예 2

추가 합성 가스는 라인(22)을 통해 라인(10)으로 공급하는 것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복하였다. 라인(22)을 통해 도입되는 합성 가스의 양은, 하이드로포밀화 반응기로 공급되는 합성 가스를 기준으로 하여, 10 내지 20%였다. 합성 가스의 첨가는 라인(10)에서 프로필렌의 추가 반응을 야기하였고, 온도를 142°C로 증가시켰고, 전체 용액을 기준으로 하여, 프로필렌 잔류 함량을 4중량%로 감소시켰다. 실시예 1의 양태와 비교하여, 액체 균질 스트림을 라인(10)을 통해 추출 컬럼(12) 속으로 도입하여 온도가 상승하고 프로필렌 잔류 함량이 낮아졌다. 마찬가지로, 실시예 1과 비교하여, 라인(14)을 통해 추출 컬럼(12)에서 방출되는 액체 스트림의 온도는 115°C로 증가하였다. 프로필렌은 당해 스트림에서 더이상 검출되지 않았다.

실시예 3

합성 가스를 분할기(4)에서 2개의 동일한 보조 스트림으로 분리시키고, 하나의 합성 가스 보조 스트림을 라인(5)을 통해 이송하여 하이드로포밀화 반응기(1)의 중앙 부분으로 도입시키는 것을 제외하고는, 실시예 2의 과정을 사용하여 실시예 3을 수행하였다. 실시예 1과 비교하여, 프로필렌 전환율은 6.5%에서 90.5%로 증가하였고, 다른 결과는 실시예 2로부터의 결과와 상응하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

조약한 알데히드와 촉매를 포함하는 액상 균질 반응기 생성물을 기체/액체 분리기로 통과시키고, 수득한 액상 균질 스트림을 역류하에 작동되는 추출 컬럼 속에서 합성 가스로 처리한 다음, 추출 컬럼으로부터의 액상 생성물을 조약한 알데히드와 촉매 용액을 서로 분리시키는 증발기 속으로 공급하고, 기체/액체 분리기로부터 수득한 액상 균질 스트림을, 경우에 따라, 합성 가스를 첨가한 후에, 90°C 이상, 바람직하게는 110 내지 150°C의 온도에서 추출 컬럼의 상부로 도입시킴을 포함하여, 올레핀계 불포화 화합물을 로듐과 유기 인(III) 화합물을 포함하는 촉매 용액의 존재하에 하이드로포밀화 반응기 속에서 합성 가스와 반응시키는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 합성 가스가 하나 이상의 공급 지점에서 하이드로포밀화 반응기 속으로 공급되는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 하이드로포밀화 반응기로 공급되는 합성 가스가 새로운 합성 가스와 추출 컬럼을 통해 재순환된 합성 가스로 구성되는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 새로운 합성 가스가 하이드로포밀화 반응기의 중앙 부분으로 도입되고 추출 컬럼을 통해 재순환된 합성 가스가 하이드로포밀화 반응기의 저부를 통해 공급되는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 기체/액체 분리기로부터 수득한 액상 균질 스트림이, 추출 컬럼의 상부로부터 계수된, 추출 컬럼의 제1 트레이 위에 도입되는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 합성 가스가, 스트림이 추출 컬럼으로 도입되기 전에 기체/액체 분리기로부터 수득한 액상 균질 스트림에 첨가되는 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 추출 컬럼이 트레이 컬럼, 규칙 패킹 부재 함유 컬럼 또는 불규칙 패킹 부재 함유 컬럼인 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 추출 컬럼의 이론상 플레이트가 10 내지 40개, 바람직하게는 15 내지 25개인 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 균질 반응 용액에서 유기 인(III) 화합물의 농도가, 균질 반응 용액을 기준으로 하여, 15 내지 60중량%인 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 균질 반응 용액에서 유기 인(III) 화합물의 농도가, 균질 반응 용액을 기준으로 하여, 25 내지 50중량 %인 방법.

청구항 11.

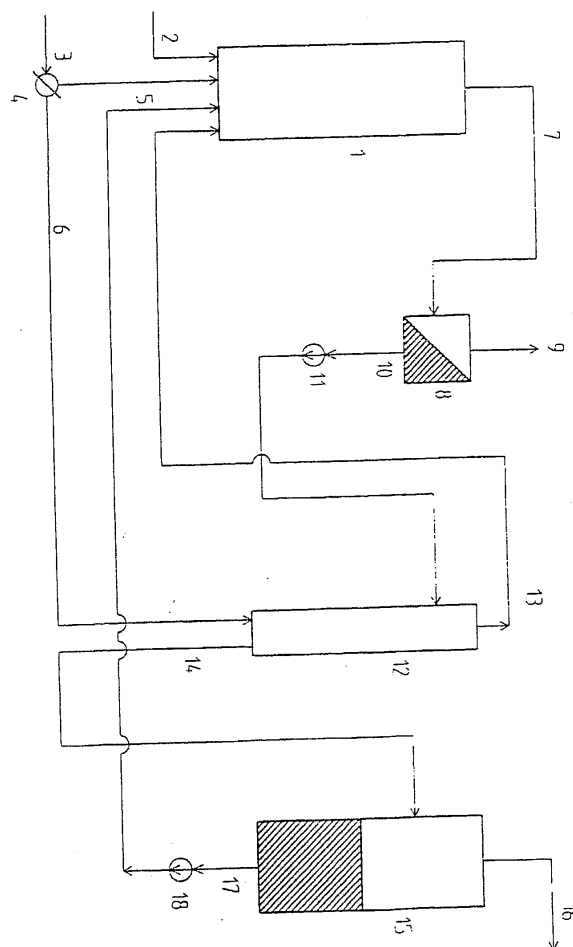
제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 균질 반응 용액의 로툼 농도가, 균질 반응 용액을 기준으로 하여, 1 내지 1,000ppm인 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 균질 반응 용액의 로툼 농도가, 균질 반응 용액을 기준으로 하여, 10 내지 800ppm인 방법.

도면

도면1



도면2

