(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07C 45/78

(11) 공개번호 특2002-0008020
(43) 공개일자 2002년01월29일

(21) 출원번호 10-2001-0042431
(22) 출원일자 2001년07월13일

(30) 우선권주장 10034360.0 2000년07월14일 독일(DE)

(71) 출원인 옥세노 올레핀케미 게엠베하
뮐러 리하르트, 슈베르트페거
독일 45764 마를

(72) 발명자 숄츠베른하르트
독일45768마를브뤼겐포트55
니를리히프란츠
독일45768마를비카리슈트라쎄16
카이치크알프레트
독일45772마를겐도르퍼슈트라쎄30
헤쓰디터
독일45770마를파울-슈나이더-슈트라쎄16
뷔쉬켄빌프리트
독일45721할테른로젠캄프10
비제클라우스-디터
독일45721할테른투흐마허벡8
륏트거디르크
독일45657렉클링하우젠베스터홀터벡67
프로츠만귀도
독일45772마를리퍼벡195

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 옥소 알데히드 및/또는 알콜의 다단계 제조방법

요약

본 발명은,

탄소수 6 내지 24의 올레핀을 20 내지 98%의 전환율로 하이드로포밀화시키는 공정(a),

생성된 액체 반응기 방출물로부터 촉매를 제거하는 공정(b),

생성된 액체 하이드로포밀화 혼합물을 올레핀과 파라핀을 포함하는 저비점 분획과 알데히드 및/또는 알콜을 포함하는 탑저 분획으로 분리하는 공정(c) 및

저비점 분획 중에 존재하는 올레핀을 공정 a), b) 및 c)를 포함하는 추가 단계에서 반응시키는 공정(d)을 포함하는 방법으로서, 모든 단계에서의 공정(c)의 탑저 분획을 합함을 특징으로 하여, 탄소수 6 내지 24의 올레핀을 코발트 또는 로듐을 촉매로 하여 다단계 하이드로포밀화하여 알콜 및/또는 알데히드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도
도 1

색인어
다단계 하이드로포밀화 공정, 탄소수 6 내지 24의 올레핀, 알콜, 알데히드, 코발트 또는 로듐 촉매.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따르는 공정 변형태 1의 순서도를 도시한 도면이고,

도 2는 본 발명에 따르는 공정 변형태 2의 순서도를 도시한 도면이며,

도 3은 본 발명에 따르는 공정 변형태 3의 순서도를 도시한 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 상응하는 올레핀을 코발트 또는 로듐 촉매를 이용하여 다단계 하이드로포밀화시킴으로써 탄소수 7 내지 25의 알데히드를 제조하는 방법에 관한 것입니다.

공지되어 있는 바와 같이, 고급 알데히드, 특히 탄소수 7 내지 25의 고급 알데히드는 탄소수가 하나 적은 올페핀을 촉매적 하이드로포밀화(당해 산업 분야에서는 통상 옥소 공정으로 지칭됨)시킴으로써 제조될 수 있다. 알데히드는, 예를 들면, 카복실산을 제조하기 위한 합성 전구체로서, 그리고 향료로서 사용된다. 당해 산업 분야에서, 이들은 종종 촉매적 수소화에 의해 상응하는 알콜로 전환되며, 이러한 알콜은 특히 가소화제 및 세제의 제조시 중간체로서 사용된다.

올레핀을 하이드로포밀화하기 위한 다수의 방법이 문헌에 기재되어 있다. 하이드로포밀화 공정을 수행하기 위한 촉매 시스템과 최적 반응 조건의 선정은 사용되는 올페핀의 반응성에 따라 좌우된다. 하이드로포밀화 공정에서 사용되는 올레핀의 구조가 이의 반응성에 미치는 영향은, 예를 들면, 문헌[참고: J. FALBE, " New Syntheses with Carbon Monoxide" , Springer Verlag, 1980, Berlin, Heidelberg, New York, pages 95 et seq.]에 기재되어 있다.

일반적으로, 일정한 통상의 조건하에서 하이드로포밀화반응의 속도는 탄소수가 증가하고 올레핀의 분지도가 감소함에 따라 느려진다. 따라서, 선형 올레핀의 반응 속도는 분지된 이성체에 비해 10배 이상 빠를 수 있다. 또한, 올레핀에서 이중결합의 위치는 반응성에 결정적인 영향을 미친다. 말단 이중결합을 갖는 올레핀은 분자 내부에 이중결합을 갖는 이성체보다 훨씬 더 빨리 반응한다. 이성체성 옥텐의 반응성 변화는, 예를 들면, 문헌[참고:B.L. HAYMORE, A. van HASSELT, R. BECK, Annals of the New York Acad. Sci., 1983, 415, 159-175]에서 연구된 바 있다. 일반적인

개요 및 추가의 문헌이 제시된다[참고: B.CORNILS, W.A.HERRMANN, " Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" , Vol. 1& 2, VCH Weinheim, New York, 1996].

하이드로포밀화 합성용 출발물질로서 사용되는 산업적 올레핀 혼합물은 종종 분지도와 이중결합 위치가 상이하여 매우 상이한 구조를 갖는 올레핀 이성체를 함유하며, 이때 올레핀의 몰 질량도 상이하다. 이는 특히, 탄소수 2 내지 8의 올레핀 또는 기타 용이하게 입수할 수 있는 고급 올레핀을 2회 이상 올리고머화함으로써, 또는 이러한 올레핀을 공올리고머화함으로써 제조한 올레핀 혼합물이다. 하이드로포밀화와 산업적으로 연관된 전형적인 올레핀 혼합물의 가능한 예는 트리프로펜, 테트라프로펜, 디부텐, 트리부텐 및 테트라부텐이다.

산업적으로 수행되는 하이드로포밀화의 경우, 높은 전환율 이외에도, 원료의 최적 이용을 위해 선택도가 높으면 바람직하다. 전환율을 높이기 위해, 서서히 반응하는 올레핀의 경우, 비교적 오랜 반응 시간 및/또는 비교적 높은 반응 온도가 빈번하게 허용되어야만 한다. 반대로, 반응성이 더 높은 올레핀은 보다 단시간 내에 동일한 반응 조건하에서 알데히드로 전환된다. 반응성이 다양한 올레핀의 혼합물이 함께 하이드로포밀화되는 경우, 산화되기 더 어려운 올레핀도 충분하게 전환시키기 위해 비교적 긴 반응시간이 필요해진다. 그러나, 보다 용이하게 전환될 수 있는 올레핀으로부터 제조된 알데히드는 비교적 신속하게 형성되며, 그 후 하이드로포밀화되기가 보다 어려운 올레핀과 함께 반응기 속에 존재한다. 이 경우, 알데히드가 바람직하지 않게도 2차적인 후속 반응을 일으키는데, 예를 들면, 수소화되거나 축합반응을 일으키거나 아세탈 및 헤미아세탈을 형성한다. 주로 올레핀 이성체의 반응성 변화로 인해, 하이드로포밀화 동안 전환율과 선택도를 높이기가 어렵다.

선택도에 대한 불리한 영향 뿐만 아니라, 한 단계에서 올레핀 혼합물의 연합 하이드로포밀화가 높은 전환율을 수득하지 않도록 하는 두 가지 추가 양상이 있다. 첫째, 소정의 용량(또는 반응기 성능)에 대한 비교적 긴 반응시간은 비교적 큰 반응기 용적을 필요로 한다. 이는 하이드로포밀화 공정이 승압에서 수행되는 공정이기 때문에 특히 불리하며, 가압 반응기에 대한 투자 비용은 크기에 따라 기하급수적으로 증가한다. 둘째, 알데히드의 생성물 특성의 조절이, 예를 들면, n/i 비율에 의해 제한된다.

올레핀의 2단계 하이드로포밀화 공정이 공지되어 있다. 유럽 특허 제562 451호 및 제0 646 563호는 1- 및 2-부텐을 포함하는 혼합물의 하이드로포밀화에 대해 기재하고 있는데, 이때 제1 단계에서는 상 전이제 또는 용해 촉진제를 임의로 첨가하면서 1-부텐을 불균질상 반응으로, 즉 다상 시스템으로 반응시키고, 제2 단계에서는 균질하게 용해된 촉매를 사용한다. 유럽 특허 제0 562 451호에 따르면, 양 단계 모두에서 로듐 촉매가 사용되며, 유럽 특허 제0 646 563호에 따르면 로듐 촉매가 제1 단계에서 사용되고, 제2 단계에서 코발트 촉매가 사용된다. 유럽 특허 제0 562 451호에 따르면, 제1 단계에서 반응하지 않는 올레핀, 주로 2-부텐이 균질상으로 제2 단계에서 촉매로서 로듐의 존재하에 하이드로포밀화된다. 유럽 특허 제0 646 563호에 따르면, 이러한 과정은 제1 단계에서의 미반응 올레핀이 수소화에 의해 생성되는 일산화탄소, 수소 및 부탄과 함께 기체 상태로 반응기에 남아 있는 것으로 기술되어 있다. 이러한 기체는 임의로 압축시 제2 하이드로포밀화 단계를 거친다. 이러한 2개의 문헌에 따르는 과정은 고급 올레핀, 즉 탄소수 5 이상의 올레핀의 하이드로포밀화에 사용하기에 불리할 수 있는데, 그 이유는 미반응 올레핀이 비교적 높은 비점으로 인해 실행 가능한 경비로 제1 단계로부터 기체 상태로 방출될 수 없기 때문이다.

영국 특허 제1 387 657호는, 제1 단계로부터의 반응 생성물이 기체 상태로 방출되고, 알데히드 또는 알콜이 축합된 후, 미반응 올레핀을 포함하는 제1 단계로부터의 방출 기체의 일부가 제1 단계로 재순환되고, 나머지는 제2 반응기를 통과하는 2단계 하이드로포밀화 공정을 기재한다. 이러한 공정의 개념은 탄소수 5 이하의 휘발성 올레핀, 예를 들면, 에틸

렌 또는 프로필렌의 하이드로포밀화에 적합하다. 상술한 공정과 같이, 올레핀의 증기압(및 알데히드의 증기압)은 너무 낮아서, 공정을 불가피하게 액상으로 수행해야만 하므로 고급 올레핀을 반응시키는 것이 유리하지 않다.

WO 95/08525는 반응기 혼합물이 기체 상태로 제1 단계로부터 방출되는 2단계 하이드로포밀화 공정을 기재한다. 문헌에서 주장하는 바에 따르면, 탄소수 2 내지 20, 특히 2 내지 8의 올레핀이 공정에 의해 반응할 수 있다. 당해 하이드로포밀화는 로듐으로 촉매되며, 이 촉매는 양 단계 모두 동일하다. 실시예에서는 프로필렌의 하이드로포밀화를 기술한다. 상술한 공정에 따르면, 탄소수 5 이상의 고급 올레핀은 출발 물질과 생성물의 비점이 비교적 높다는 점으로 인해 대규모로 전환시키는 것이 불리할 수 있다. 따라서, 기체 상태의 전환은 에너지의 측면에서 바람직하지 않다.

2단계 하이드로포밀화 공정의 추가 변형태는 독일 특허 제3 232 557호에 기재되어 있다. 제1 단계에서, 올레핀은 50 내지 90%의 전환율로 코발트 촉매를 사용하여 하이드로포밀화시키고, 코발트 촉매는 반응 혼합물로부터 분리시키며, 형성된 알데히드는 미반응 올레핀과 함께 제2 하이드로포밀화 단계로 도입한다. 여기서 사용되는 리간드 개질된 코발트 촉매는 올레핀의 추가 하이드로포밀화에 영향을 미칠 뿐만 아니라 알데히드를 수소화시켜 알콜을 제공하는 데에 영향을 미친다. 또한, 제1 단계에서 제조되는 알데히드는 제2 단계의 에너지면에서 왕성한 반응 조건에 노출된다. 이는 후속 반응, 특히 고비점 성분이 형성되는 축합반응을 일으킨다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은, 올레핀 또는 올레핀 혼합물로부터 높은 전환율과 높은 선택도로 부산물 및/또는 2차 생성물을 보다 적게 생성시키면서 추가로 공간-시간 비율이 높음을 특징으로 하며 생성물 특성을 조절할 여지를 더 많이 남겨 놓으면서 고급 옥소 알데히드 또는 상응하는 알콜을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은,

탄소수 6 내지 24의 올레핀을 20 내지 98%의 전환율로 하이드로포밀화시키는 공정(a),

생성된 액체 반응기 방출물로부터 촉매를 제거하는 공정(b),

생성된 액체 하이드로포밀화 혼합물을, 올레핀과 파라핀을 포함하는 저비점 분획과 알데히드 및/또는 알콜을 포함하는 탑저 분획으로 분리하는 공정(c) 및

저비점 분획 중에 존재하는 올레핀을 공정 a), b) 및 c)를 포함하는 추가 단계에서 반응시키는 공정(d)을 포함하는 방법으로서, 모든 단계에서의 공정(c)의 탑저 분획을 합함을 특징으로 하여, 탄소수 6 내지 24의 올레핀을 코발트 또는 로듐을 촉매로 하여 다단계 하이드로포밀화하여 알콜 및/또는 알데히드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 방법은, 하이드로포밀화 공정(a)의 액체 반응기 방출물이 균질 액상을 이루도록 수행되는 것이 바람직하다. 코발트 또는 로듐 촉매는, 하이드로포밀화 공정(a)의 액체 반응기 방출물에서 균질 상으로 용해되도록 사용되는 것이 바람직하다.

미반응 올레핀을 형성된 알데히드로부터 분리한 다음, 하나 이상의 분리 공정 또는 증류 공정에서 과량의 합성 기체 또는 촉매를 제거한다. 따라서, 제1 단계로부터의 하이드로포밀화 생성물은 하나 이상의 추가 단계에서 후속 반응을 선호하는 하이드로포밀화반응의 조건하에 다시 적용되지 않는다.

발명의 변형태에 대한 설명

본 발명에 따르는 방법은 각각의 경우 불연속적으로 또는 연속적으로, 바람직하게는 2단계로 수행될 수 있다. 연속식의 경우, 도 1 내지 도 3에 도시된 2단계 방법과 같은 다양한 공정 변형태가 가능하다. 이러한 양태는 공정 변형태 1, 2 및 3으로서 후술될 것이다. 본원에서 기재되는 과정은 2단계 이상의 방법에도 적용될 수 있음을 분명히 해야 한다.

본 발명에 따르는 방법에 의해 수득된 미정제 알데히드는 공정 생성물인 알데히드와 알콜 이외에도 포르메이트, 축합 생성물 및 기타 고비점 성분을 포함하며, 증류에 의해 후처리되어 알데히드가 분리되거나 먼저 수소화된 후 증류되어 알콜이 분리된다.

공정 변형태 1

공정 변형태 1에 따르는 방법은 도 1의 순서도에 도시되어 있다. 올레핀 혼합물(3), 합성 기체(2)(일산화탄소 및 수소), 및 촉매 용액 또는 촉매 전구체(4)를 제1 하이드로포밀화 반응기(1)에 공급한다. 생성된 하이드로포밀화 혼합물(5)을 감압시키고, 감압 기체(7)(소비되지 않은 합성 기체)를 제거하고, 제1 촉매 제거기(6)에서 감압된 하이드로포밀화 혼합물로부터 촉매(4)를 제거하며, 임의로 소량의 부분 스트림을 제거하고 새로운 촉매를 탑상으로부터 공급한 후, 촉매(4)를 제1 하이드로포밀화 반응기(1)에 재순환시킨다. 본원에서 촉매라는 용어는 촉매의 전구체, 예를 들면, 코발트(II) 염 용액도 포함한다. 촉매가 제거된 하이드로포밀화 혼합물(8)은 증류탑(9)으로부터 저비점 성분(10)으로 분리되며, 이때 저비점 성분(10)은 주로 미반응 올레핀과, 미정제 알데히드(11)로 이루어진다. 저비점 성분(10), 합성 기체(13) 및 촉매 용액(16)이 제2 하이드로포밀화 반응기(12)에 도입된다. 제2 단계의 하이드로포밀화 공정은 동일한 촉매 시스템(금속 및 리간드 둘 다 또는 이들 각각의 농도)을 사용하거나 제1 단계와는 다른 촉매 시스템을 사용하여 수행할 수 있다. 제2 하이드로포밀화 반응기(12)로부터 하이드로포밀화 혼합물(14)을 다시 감압시키고, 감압 기체(17)를 제거한다. 감압된 하이드로포밀화 혼합물(14)을 제2 촉매 제거기(15)에서의 촉매(16)으로부터 제거한 다음, 임의로 소량의 부분 스트림을 제거한 후 새로운 촉매를 탑상으로 공급한 후, 촉매(16)를 제2 하이드로포밀화 반응기(12)에 재순환시킨다. 촉매 비함유 하이드로포밀화 혼합물(18)은 탑(19)에서 저비점 성분(20)으로 분리될 수 있으며, 이때 저비점 성분(20)은 주로 포화 탄화수소와, 미정제 알데히드(21)로 이루어진다. 어떤 경우에는, 저비점 성분(20)의 일부가 반응기(12)로 재순환할 수 있다(도 1에서는 라인이 도시되어 있지 않다).

공정 변형태 1의 추가의 배열은 촉매가 제거된 하이드로포밀화 혼합물(18)이 탑(19)에서의 증류 없이 수소화 반응기(22)로 미정제 알데히드(11)와 함께 유동하는 것(라인 24)이다. 미정제 알데히드(11 및 21, 또는 11 및 24)는 수소화 반응기(22)에서 수소에 의해 수소화되어 미정제 알콜(23)을 제공하며, 이는 증류탑(도시되지 않음)에서 임의로 후처리되어 순수한 알콜을 제공할 수 있다. 알데히드가 사실상의 목적 생성물인 경우, 미정제 알데히드(11 및 21, 또는 11 및 24)가 수소화 반응기(22)를 거치지 않은 채, 필요에 따라, 증류탑(도시되지 않음)에서 임의로 후처리되어 순수한 알데히드를 제공할 수 있다.

본 발명의 공정 변형태 1에서, 각각의 단계는 하이드로포밀화 공정(a), 촉매 제거 공정(b) 및 증류 공정(c)을 포함하며, 단 공정(b)에서 분리된 촉매가 각각의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)로 직접 또는 후처리를 거친 후 재순환한다.

임의로, 공정 변형태 1은 또한 최종 공정 단계가 증류 공정(c)를 포함하지 않도록 수행될 수 있다.

공정 변형태 2

본 발명의 추가의 공정 변형태의 순서도가 도 2에 도시되어 있다. 올레핀 혼합물(3), 합성 기체(2)(일산화탄소 및 수소), 및 촉매 또는 이의 전구체(4)를 제1 하이드로포밀화 반응기(1)에 공급한다. 생성된 하이드로포밀화 혼합물(5)을

감압시키고, 감압 기체(7)(소비되지 않은 합성 기체)를 제거하고, 제1 촉매 제거기(6)에서 감압된 하이드로포밀화 혼합물로부터 촉매(4)를 제거하며, 임의로 소량의 부분 스트림을 제거하고 새로운 촉매를 탑상으로부터 공급한 후, 촉매(4)를 제1 하이드로포밀화 반응기(1)에 재순환시킨다. 촉매가 제거된 하이드로포밀화 혼합물(8)은 증류탑(9)을 통과한다. 여기서, 제2 하이드로포밀화 반응기(12)로부터 촉매 비함유 하이드로포밀화 혼합물(18)과 함께, 미반응 올레핀 및 불활성 파라핀과 미정제 알데히드(19)를 포함하는 저비점 분획(10)으로 분리된다. 포화 탄화수소(파라핀) 및 기타 비올레핀 화합물을 제거하기 위한 부분 스트림(11)을 제거한 후, 저비점 분획(10)이 합성 기체(13) 및 촉매(16)와 함께 제2 하이드로포밀화 반응기(12)를 통과한다. 생성된 하이드로포밀화 혼합물(14)을 감압시키고, 감압 기체(17)를 제거하고, 제2 촉매 제거기(15)에서 감압된 하이드로포밀화 혼합물로부터 촉매(16)를 제거한 다음, 임의로 소량의 부분 스트림을 제거한 후 새로운 촉매를 탑상으로 공급한 후, 촉매(16)를 제2 하이드로포밀화 반응기(12)에 재순환시킨다. 촉매 비함유 제2 하이드로포밀화 혼합물(18)은 상술한 바와 같이 제1 단계로부터의 하이드로포밀화 혼합물(8)과 함께 증류탑(9)에 공급된다. 미정제 알데히드(19)는 수소화 반응기(20)에서 수소에 의해 수소화되어 미정제 알콜(23)을 제공한다. 이후, 이러한 알콜은 증류탑(도시되지 않음)에서 임의로 후처리되어 순수한 알콜을 제공할 수 있다. 알데히드가 목적 생성물인 경우, 미정제 알데히드(19)가 수소화 반응기를 거치지 않은 채 증류탑(도시되지 않음)에서 임의로 후처리되어 순수한 알데히드를 제공할 수 있다.

본원에서 촉매라는 용어는 촉매의 전구체, 예를 들면, 코발트(II) 염 용액을 포함할 수 있다. 제2 단계 및 추가의 단계는 동일한 촉매 시스템(금속 및 리간드 둘 다 또는 이들 각각의 농도)을 사용하거나 제1 단계와는 다른 촉매 시스템을 사용하여 수행할 수 있다.

부분 스트림(11)을 통해 제거되는 대신, 포화 탄화수소는 촉매가 제거된 하이드로포밀화 생성물(18)의 부분 스트림을 후처리함으로써 제거될 수도 있다(도시되지 않음). 산업적 규모로, 이러한 공정이 수행될 수 있으며, 예를 들면, 이러한 부분 스트림을 증류에 의해 저비점 성분과 알데히드로 분리할 수 있는데, 이 때 저비점 성분은 제거되고 알데히드는 촉매 비함유 하이드로포밀화 혼합물(18) 또는 미정제 알데히드(19)로 재순환한다.

본 발명의 공정 변형태 2에서, 각각의 단계는 하이드로포밀화 공정(a) 및 촉매 제거 공정(b)을 포함하며, 합해진 액체 하이드로포밀화 혼합물이 공동 증류 공정(c)에서 저비점 분획과 저부 분획으로 분리되며, 단 공정(b)에서 분리된 촉매가 각각의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)로 직접 또는 후처리를 거친 후 재순환한다.

공정 변형태 3

본 발명에 따르는 추가의 공정 변형태가 도 3에 도시되어 있다. 올레핀 혼합물(3), 합성 기체(2)(일산화탄소 및 수소), 및 촉매 용액 또는 이의 전구체(4)를 제1 하이드로포밀화 반응기(1)에 공급한다. 생성된 하이드로포밀화 혼합물(5)을, 합해진 하이드로포밀화 방출물(15)로서 제2 하이드로포밀화 반응기(12)로부터의 하이드로포밀화 혼합물(14)과 함께 감압시키고, 감압 기체(7)(소비되지 않은 합성 기체)를 제거한다. 촉매 제거기(6)에서 합해진 하이드로포밀화 방출물로부터 촉매를 제거하여, 형성된 알데히드, 알콜 및 미반응 올레핀을 포함하는 혼합물(8)을 수득한다. 임의로 소량의 부분 스트림을 제거하고 새로운 촉매를 탑상으로부터 공급한 후, 촉매(16)를 2개의 부분 스트림(4 및 17)으로 세분한다. 부분 스트림(4)은 제1 하이드로포밀화 반응기(1)로 재순환되고, 부분 스트림(17)은 제2 하이드로포밀화 반응기(12)로 재순환된다. 촉매 비함유 하이드로포밀화 방출물(8)은 증류탑(9)에서 저비점 성분(10)과 미정제 알데히드(18)로 분리된다. 미반응 올레핀을 포함하는 저비점 분획(10)은, 임의로 소량의 부분 스트림(11)을 제거(포화 탄화수소 또는 기타 비올레핀성 화합물을 제거하기 위함)한 후, 합성 기체(13) 및 촉매(17)과 함께 제2 하이드로포밀화 반응기(12)에 공급한다. 미정제 알데히드(18)은 수소화 반응기(19)에서 수소에 의해 수소화되어 미정제 알콜(23)을 제공한다. 이후, 이러한 알콜은 증류탑(도시되지 않음)에서 후처리되어 순수한 알콜을 제공할 수 있다. 알데히드가 목적 생성물인 경우, 미정제 알데히드(18)가 수소화 반응기(19)를 거치지 않은 채 증류에 의해 후처리되어 순수한 알데히드를 제공할 수 있다(도시되지 않음).

공정 변형태 3에서도, 하이드로포밀화 혼합물(14)의 부분 스트림을 개별적으로 후처리함으로써, 예를 들면, 저비점 성분을 증류에 의해 제거함으로써 포화 탄화수소를 제거할 수 있다.

본 발명에 따르는 공정 변형태는, 모든 하이드로포밀화 공정(a)의 합해진 반응기 방출물이 단 하나의 촉매 제거 공정(b)와 하나의 증류 공정(c)을 거치며, 이때 공정(b)에서 분리된 촉매가 각각의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)로 직접 또는 후처리를 거친 후 재순환된다는 점에서 주목된다.

공정 변형태 3에서도, 사용되는 촉매는 촉매의 전구체, 예를 들면, 코발트(II) 염 용액을 포함할 수 있다.

공정 변형태 3에서는, 동일한 촉매, 즉 활성 촉매 금속으로서의 코발트 또는 로듐이 모든 하이드로포밀화 공정 또는 단계에서 사용되어야만 한다. 그러나, 상이한 단계 또는 이의 하이드로포밀화 공정에서는 상이한 촉매 농도가 사용될 수 있다.

본 발명에 따르는 방법에서, 분리 제거되는 과량의 합성 기체의 일부 또는 전부가 공정에 재순환될 수 있다. 특히 흥미로운 것은 하이드로포밀화 반응기가 상이한 압력에서 작동되는 경우 발생할 수 있는 가능성이다. 다른 반응기에서보다 고압에서 작동하는 반응기로부터의 방출 기체는 다른 반응기의 작동 압력보다 더 높은 압력에서 분리 제거될 수 있는데, 이는 이러한 방출 기체가 압축될 필요 없이 다른 반응기에서 사용될 수 있음을 의미한다.

본 발명, 또는 공정 변형태 1 내지 3의 공통적인 양태는, 올레핀 또는 올레핀 혼합물이 다단계, 바람직하게는 2단계로 하이드로포밀화되어 제1 단계에서 주로 보다 다량의 반응성 올레핀이 전환되고 추가의 단계에서 주로 보다 소량의 반응성 올레핀이 전환된다는 점이다. 본 발명의 기타 필수 양태는, 촉매를 제거한 후, 바람직하게는 증류에 의해 촉매를 제거한 후, 액체로서 방출되는 제1 단계의 하이드로포밀화 생성물로부터 저비점 성분에 존재하는 미반응 올레핀을 제거한다는 것이다. 각각의 공정 변형태 사이의 필수적인 차이는 반응 방출물을 후처리하는 복잡성에 있다. 개별적으로 작동하는 촉매 사이클로 인해, 공정 변형태 1은 반응기에서 상이한 촉매, 상이한 촉매 농도 또는 상이한 리간드 시스템의 사용을 허용한다. 공정 변형태 1에서, 이러한 개별적인 증류는 당해 방법에서 생성되는 파라핀을 가장 잘 제거할 수 있도록 해 준다. 그러나, 하나 이상의 증류 공정을 줄이고 단 하나의 증류 공정에서 각종 하이드로포밀화 반응기로부터 방출물을 분리할 수 있다(공정 변형태 2). 요구되는 장치의 수를 추가로 줄이는 것은 촉매 사이클을 합침으로써 달성할 수 있다(공정 변형태 3). 상이한 촉매가 공정 단계에서 더 이상 사용될 수 없음에도 불구하고 반응기에서 촉매의 농도는 재순환 촉매의 분리비(도 3에 따르는 2단계 방법의 경우 부분 스트림 4 및 17)로 조절할 수 있다. 또한, 압력 및 온도 등과 같은 반응 조건은 각각의 하이드로포밀화 공정에서 서로 독립적으로 자유롭게 선택될 수 있다.

하이드로포밀화가 수행되는 반응기는 모든 공정 단계에 있어서 동일하거나 상이할 수 있다. 사용될 수 있는 반응기의 유형은, 예를 들면, 기포탑, 루프형 반응기, 제트-노즐형 반응기, 교반 반응기 및 관형 반응기가 있으며, 이들 중 일부는 캐스캐이딩되고/되거나 내장물이 장착되어 있다.

출발 물질, 공정 조건 및 생성물에 대한 설명

본 발명의 방법에서 사용되는 출발 물질은, 탄소수가 6 내지 24, 유리하게는 6 내지 20, 특히 8 내지 20이고 말단 또는 내부 C-C 이중결합을 갖는 올레핀 또는 올레핀 혼합물이다. 당해 혼합물은 탄소수가 동일하거나 유사하거나(± 2) 현저히 상이한(> ± 2) 올레핀으로 이루어진다. 출발 물질로서 사용될 수 있는 올레핀은 순수한 형태로 사용되거나 이성체 혼합물로서 사용되거나 탄소수가 상이한 추가의 올레핀과의 혼합물로서 사용될 수 있으며, 이의 예를 들면 다음과 같다: 1-, 2- 또는 3-헥센, 1-헵텐, 내부 이중결합을 갖는 선형 헵텐(2-헵텐, 3-헵텐 등), 선형 헵텐의 혼합물, 2- 또는 3-메틸-1-헥센, 1-옥텐, 내부 이중결합을 갖는 선형 옥텐, 선형 옥텐의 혼합물, 2- 또는 3-메틸헵텐, 1-노넨, 내부 이중결합을 갖는 선형 노넨, 선형 노넨의 혼합물, 2-, 3- 또는 4-메틸옥텐, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-데센, 2-에틸-1-옥텐, 1-도데센, 내부 이중결합을 갖는 선형 도데센, 선형 도데센의 혼합물, 1-테트라데센, 내부 이중결합을 갖는 선형 테트라데센, 선형 테트라데센의 혼합물, 1-헥사데센, 내부 이중결합을 갖는 선형 헥사데센, 선형 헥사데센의 혼합물. 특히, 적합한 출발 물질은 또한 프로펜의 이량체화 동안 생성되는 이성체성 헥센(디프로펜)의 혼합물, 부텐의 이량체화 동안 생성되는 이성체성 옥텐(디부텐)의 혼합물, 프로펜의 삼량체화 동안 생성되는 이성체성 노넨(트리프로펜)의 혼합물, 프로펜의 사량체화 또는 부텐의 삼량체화 동안 생성되는 이성체성 도데센(테트라프로펜 또는 트리부텐)의 혼합물, 부텐의 사량체화 동안 생성되는 헥사데센 혼합물(테트라부텐), 및 탄소수가 동일하거나 유사한(± 2) 분획으로 증류에 의해 임의로 분리된 후 탄소수가 상이한(바람직하게는 2 내지 4) 올레핀을 공올리고머화함으로써 제조된 올레핀 혼합물이다. 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성법에 의해 제조된 올레핀 또는 올레핀 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 올레핀 상호교환 또는 기타 산업적 방법에 의해 제조되는 올레핀을 사용할 수 있다. 바람직한 출발 물질은 이성체성 옥텐, 노넨, 도데센 또는 헥사데센의 혼합물, 즉 저급 올레핀의 올리고머(예: n-부텐, 이소부텐 또는 프로펜)의 혼합물이다. 역시 매우 적합한 기타 출발 물질은 C_5-올레핀의 올리고머이다.

필수적으로 C_8-올레핀을 포함하는 혼합물에 부텐을 올리고머화하기 위해, 원칙상 세 가지 공정 변형태가 존재한다. 산 촉매 상의 올리고머화는 오래 전부터, 예를 들면, 산업적으로 사용되는 지지체에 대한 인산 또는 제올라이트가 공지되어 있다. 이러한 방법은 필수적으로 디메틸헥센을 포함하는 측쇄 올레핀의 이성체 혼합물을 생성시킨다(WO 92/13818). 역시 전세계적으로 사용되는 방법은 가용성 Ni 착물을 사용하는 올리고머화이며, 이는 다이머졸(DIMERSOL) 공정으로 공지되어 있다[참고: B. CORNILS, W.A. HERRMANN, " Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" ; Vol. 1& 2, VCH, Weinheim, New York 1996]. 공정 변형태 3은 니켈 고정상 촉매상의 올리고머화이고, 당해 방법은 옥톨(OCTOL) 공정으로서 문헌에 기재되어 있다[참고: Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986), 65 (2. Sect. 1) page 31-33].

가소화제의 제조에 특히 적합한 C_9-알콜 혼합물을 본 발명에 따라 제조하기 위해, 옥톨 공정에 의해 선형 부텐으로부터 수득한 C_8-올레핀 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

하이드로포밀화에 사용되는 합성 기체에서, 일산화탄소와 수소는 통상 1:4 내지 4:1의 몰 비로 존재하며, 바람직하게는 대략 화학양론적 비로 존재한다.

본 발명의 방법은 코발트 또는 로듐 촉매를 사용하여, 유기 포스핀 또는 포스파이트와 같은 착화합물 안정화 첨가제의 존재 또는 부재하에 수행된다. 당해 방법의 모든 하이드로포밀화 공정에서, 로듐 촉매 또는 코발트 촉매가 사용될 수 있다. 또한, 제1 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)에서 코발트 촉매(또는 로듐 촉매)가 사용되고 추가의 단계에서의 하이드로포밀화 공정에서 로듐 촉매(또는 코발트 촉매)가 사용될 수 있다. 본 발명에 따르는 방법의 이점은, 상이한 촉매가 각각의 단계에서 사용될 수 있다는 점이며, 이는 2개 이상의 단계에서 상이한 촉매, 예를 들면, 코발트/로듐/코발트가 사용될 수도 있음을 의미한다.

촉매와 반응 조건(촉매의 농도, 온도, 압력, 체류 시간)의 선정은, 특히, 출발 올레핀의 탄소수 및 조성에 달려 있다. 고비율의 말단 하이드로포밀화 올레핀이, 예를 들면, 디-n-부텐으로서 공지된 n-부텐의 이량체화 혼합물의 경우 고품질 생성물의 기준이 된다면, 2단계 방법의 경우 개질되지 않은 코발트 촉매가 양 단계에서 사용되는 경우, 매우 우수한 생성물 품질과 함께 만족스러운 수율이 성취될 수 있다. 개질되지 않은 코발트 촉매가 제1 단계에서 사용되고 개질되지 않은 로듐 촉매가 후속 단계에서 사용되는 경우, 수율을 개선되는 반면, 생성물 품질은 다소 뒤진다. 개질되지 않은 로듐 촉매가 모든 단계에서 사용된다면, 수율의 추가 개선과 생성물 품질의 저하가 발생한다. 낮은 비율의 말단 하이드로

포밀화 올레핀이, 예를 들면, 디-n-부텐으로서 공지된 n-부텐의 이량체화 혼합물의 경우 고품질 생성물의 기준이 된다면, 2단계 방법의 경우 개질되지 않은 로듐 촉매가 양 단계에서 사용되는 경우, 우수한 생성물 품질과 함께 매우 높은 수율이 성취될 수 있다. 리간드 개질된 촉매가 사용되는 경우, 특히 로듐 및 인 리간드가 사용된다면, 리간드의 선정을 통해 말단 또는 말단 이외의 위치가 하이드로포밀화된 올레핀의 비율에 영향을 미칠 수 있는 추가의 범주가 있을 수 있다. 소정의 출발 올레핀의 경우, 공정 단계의 최적 개수와 개별 하이드로포밀화 공정에서의 최적 촉매는 실험에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 개별 단계에서의 촉매 농도는 동일하거나 상이할 수 있다.

각종 단계의 하이드로포밀화 공정의 온도 및 압력은 촉매 및 올레핀 혼합물에 따라 광범위하게 가변적일 수 있다. 제1 단계에서 보다 반응성이 큰 올레핀이 우선적으로 반응하고, 추가의 단계에서의 하이드로포밀화 공정에서 온도, 촉매량, 체류 시간 면에서 보다 활발한 반응 조건이 유리하게 사용된다.

최적 조건은 대상물에 따라 각 경우마다 가변적일 수 있다. 따라서, 예를 들면, 전체적으로 성취되는 공간-시간 수율, 선택도의 증가 또는 바람직한 생성물 특성이 최적화 기준이 될 수 있다. 원칙적으로, 출발 올레핀의 조성과 촉매 시스템 및/또는 반응 조건의 선정은, 본 발명에 따르는 방법의 가능한 양태가 경제적으로 최적인지의 여부에 따라 결정된다.

본 발명에 따르는 방법에서, 각각의 공정 단계의 하이드로포밀화 공정에서의 올레핀 전환율은 20 내지 98%, 특히 40 내지 80%, 특히 바람직하게는 50 내지 75%이다(각각의 경우 1회 통과).

제1 단계에 후속하는 추가의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 올레핀은 각각의 경우 50% 이상, 바람직하게는 55 내지 98%의 전환율로 반응할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법의 이점은, 상이한 반응 조건이 하이드로포밀화 반응기에서 설정될 수 있다는 점이다. 이는 도입되는 올레핀 혼합물의 반응성과 하이드로포밀화반응 조건이 조화를 이루게 한다. 2차 생성물과 부산물을 최소화하기 위해, 예를 들면, 가능한 한 온화한 조건하에서 반응성 올레핀을 반응시키도록 주의를 기울여서, 사실상 2차 생성물과 부산물이 생성되지 않도록 한다. 이어서, 후속 반응기에서, 미반응 올레핀으로 주로 구성된 잔류 올레핀 혼합물이, 경우에 따라, 보다 엄격한 조건하에서 하이드로포밀화된다. 그러므로, 반응기에서 가변적인 반응 조건을 통해 형성되는 알데히드의 이성체 분포에 영향을 미칠 수 있다.

로듐 및 코발트로 촉매된 하이드로포밀화 공정은 대부분 이의 작동 파라미터에 따라 상이하다. 그러나, 주요한 차이는 기본적으로 상이한 촉매의 제거 공정 및 재순환 공정에 있다. 이러한 2가지 공정은 이하에서 별도로 기술할 것이다.

코발트 촉매된 하이드로포밀화 공정

올레핀의 코발트 촉매된 하이드로포밀화에서, 각각의 단계에서 동일하거나 상이할 수 있는 개질된 촉매 및/또는 개질되지 않은 촉매를 사용할 수 있다. 코발트 촉매된 단계들 각각에서의 하이드로포밀화 공정은 독일 특허 제196 54 340호에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다. 당해 방법에 따라, 출발 물질, 코발트 염 용액, 유기 상 및 합성 기체가, 바람직하게는 혼합 노즐을 사용하여 아래에서부터 병류로 반응기 내에 동시에 도입된다.

사용되는 코발트 화합물은 바람직하게는 수용성인 포르메이트, 아세테이트 또는 카복실산염과 같은 코발트 염이다. 코발트 아세테이트가 특히 바람직한 것으로 밝혀졌으며, 이는 금속으로 환산하여, 0.5 내지 3중량%, 바람직하게는 1.0 내지 2.0중량%의 코발트 함량으로 수용액으로서 사용된다.

당해 유기 상은 하이드로포밀화될 올레핀과 임의로 추가의 알데히드 및/또는 알콜을 포함하며, 알데히드 또는 알콜은 바람직하게는 하이드로포밀화반응 동안 형성되는 반응 생성물이다.

코발트 촉매된 방법에서, 반응기 내로 출발 물질을 계량 공급하는 것이 특히 중요하다. 계량 장치는 상의 혼합과 가능한

한 최대의 상 교환 영역의 형성을 확실하게 보장해야 한다. 코발트 촉매된 하이드로포밀화의 경우, 반응물과 생성물 스트림의 유동 방향에 수직인 방향으로 배열된 소수의 천공된 시트(최소수 = 1)를 혼입시킴으로써 하이드로포밀화 반응기의 반응기 공간을 나누는 것이 유리하다. 반응기를 캐스캐이딩한 결과, 후면 혼합은 단순한 기포탑에 비해 크게 감소되며, 유동 거동도 관형 반응기에 근사해진다. 이러한 공정 엔지니어링 조치는 하이드로포밀화 공정의 수율 및 선택도를 둘 다 개선시키는 결과를 가져온다.

본 발명에 따라, 코발트 촉매로 하이드로포밀화 공정을 수행하는 경우, 당해 공정은 100 내지 250℃의 온도에서 100 내지 400bar의 압력하에 작동된다. 140 내지 210℃의 온도와 200 내지 300bar의 합성 기체 압력이 특히 바람직한 것으로 밝혀졌다. 합성 기체에서 일산화탄소 대 수소의 용적 비는 통상 2:1 내지 1:2, 특히 1:1이다. 합성 기체는 과량으로, 예를 들면, 화학양론적 양의 3배 이상으로 사용되는 것이 유리하다.

올레핀의 하이드로포밀화는 제1 단계에서 코발트 촉매하에 수행되며, 이때 반응성이 보다 높은 올레핀이 140 내지 195℃, 바람직하게는 160 내지 185℃의 온도에서 전환된다. 당해 단계에서 올레핀 전환율은 20 내지 90%, 바람직하게는 50 내지 80%이다.

제1 단계 또는 제1 하이드로포밀화 공정의 반응기를 떠난 후, 생성물 방출물은 10 내지 15bar로 감압되며, 코발트 제거 공정을 거친다(촉매 제거, 도 1에서 기호 6). 코발트 제거 공정에서는, 130 내지 190℃의 온도에서 공기 또는 산소를 사용하여 " 공정 수" 의 존재하에 생성물 방출물(유기 상)으로부터 코발트 카보닐 착물이 제거된다. 코발트 제거 공정은 널리 공지되어 있으며, 문헌에 상세하게 기술되어 있다[참고: by J. FALBE, in " New Syntheses with Carbon Monoxide" , Springer Verlag(1980), Berlin, Heidelberg, New York, page 158 et seq].

코발트 제거 공정은 바람직하게는, 가장 가능한 상 전환 영역이 생성되는 라쉬그(Raschig) 환과 같은 방출된 충전물로 충전된 가압 컨테이너에서 수행된다. 코발트 비함유 유기 생성물 상은 다운스트림 분리 컨테이너에서 수성 상으로부터 분리된다. 수성 상, 코발트 아세테이트/포르메이트 형태로 유기 상으로부터 회수되는 후추출 코발트를 함유하는 " 공정수" 가 전체적으로 또는 소량 분획을 후속적으로 제거하면서 각각의 공정 단계의 옥소 반응기로 재순환되며, 바람직하게는 코발트 촉매 착물의 동일계 제조를 위한 출발 물질로서 사용된다.

예비카보닐화, 촉매 추출 및 실제 하이드로포밀화는 바람직하게는 독일 특허 제196 54 340호에 따라 하나의 반응기에서 수행된다. 또한, 장치 면에서 공정 단계를 서로 분리시킬 수 있다.

미반응 올레핀, 알데히드, 알콜, 포름산 에스테르 및 고비점 성분을 함유하는 유기 반응기 방출물은, 하이드로포밀화 공정 및 촉매 제거 공정 후 증류 단계를 거친다. 여기서, 코발트 촉매와 과량의 합성 기체가 제거된 반응기 방출물은 증류에 의해 미정제 알데히드/알콜(탑저 분획) 및 저비점 분획으로 분리되며, 이는 공정 변형태 및 하이드로포밀화 공정의 조건에 따라, 반응성이 낮은 미반응 올레핀 및/또는 올레핀의 수소화에 의해 생성되는 파라핀으로 주로 구성된다.

이어서, 증류 공정에서 유용한 생성물로부터 제거된 미반응 올레핀은 후속 단계의 하이드로포밀화 공정에 도입한다.

본 발명의 방법에 따라, 코발트 촉매된 하이드로포밀화 공정은 제1 단계 또는 하이드로포밀화 공정에 후속하는 추가의 단계에 160 내지 220℃, 바람직하게는 175 내지 195℃의 온도에서 수행한다. 여기서, 올레핀 전환율은 50% 이상, 바람직하게는 50 내지 95%, 보다 바람직하게는 55 내지 98%를 목적으로 한다.

본 발명에 따르는 다단계 방법은 반응 조건을 채택함으로써, 예를 들면, 낮은 코발트 농도를 선택함으로써 제1 단계의 올레핀 전환율이 목적하는 수치가 되도록 할 기회를 제공한다. 후속 단계에서, 보다 느리게 반응하는 올레핀이 전환되는 경우, 반응 조건은, 예를 들면, 촉매 농도를 증가시킴으로써 강화될 수 있다.

코발트 촉매를 사용하는 본 발명에 따르는 공정 단계는 프로펜 및 부텐을 올리고머화시킴으로써 제조되는 이성체성 올레핀의 혼합물을 하이드로포밀화하기에 특히 적합하다. 당해 신규한 방법에 따라 하이드로포밀화하기 위한 원료 기재로서 바람직하게 사용되는 전형적인 올리고머화 생성물은 디-, 트리- 및 테트라프로펜, 및 디-, 트리-, 및 테트라부텐을 포함한다.

로듐 촉매된 하이드로포밀화 공정

로듐 촉매된 하이드로포밀화 공정에서, 각각의 로듐 촉매된 하이드로포밀화 공정에서 동일하거나 상이할 수 있는 개질된 촉매 및/또는 개질되지 않은 촉매를 사용할 수 있다.

이들 로듐 촉매는, 산업적으로 통상 안정하고 저장이 용이한 로듐 화합물로부터 동일계 내에서 활성 촉매를 생성하는 것이 보다 간편함에도 불구하고, 활성 착물 형태로 당해 공정에 도입될 수 있다. 이러한 목적에 맞는 적합한 로듐 화합물은, 예를 들면, 로듐(III) 클로라이드, 로듐(III) 니트레이트, 로듐(III) 설페이트, 칼륨 로듐 설페이트, 로듐(II) 및 로듐(III) 카복실레이트, 로듐(II) 및 로듐(III) 아세테이트, 로듐(II) 옥타노에이트, 로듐(II) 노나노에이트, 로듐(III) 옥사이드, 로듐(III) 산의 염, 트리암모늄 헥사클로로데이트(III)와 같은 로듐(II) 및 로듐(III) 염이다. 아세틸아세토네이토카보닐로듐, 아세틸아세토네이토비스에틸렌로듐(I)과 같은 로듐 착물도 적합하다. 로듐 아세테이트, 로듐 옥타노에이트 및 로듐 노나노에이트가 특히 적합하다.

일반적으로, 리간드 약 1 내지 500mol, 바람직하게는 3 내지 50mol이 로듐 1몰당 첨가된다. 새로운 리간드가 유리 리간드를 일정하게 유지시키기 위해 임의 시점에서 반응에 첨가될 수 있다.

하이드로포밀화 반응기에서 로듐의 농도는 1 내지 500ppm, 바람직하게는 5 내지 200ppm이다.

첨가되는 리간드의 선택은 본 발명에 따르는 방법에서 제한받지 않으나, 사용되는 올레핀과 목적하는 생성물에 따라 좌우된다. 바람직한 리간드는 질소, 인, 비소 또는 안티몬 원자를 함유하는 리간드이며, 인 리간드가 특히 바람직하다. 당해 리간드는 단좌 또는 다좌 배위일 수 있으며, 키랄성 리간드의 경우, 라세메이트, 에난티오머 또는 부분입체이성체가 사용될 수 있다. 언급될 수 있는 인 리간드는, 특히, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 포스파이트, 포스포나이트 및 포스피나이트이다. 포스핀의 예는 트리페닐포스핀, 트리스(p-톨릴)포스핀, 트리스(m-톨릴)포스핀, 트리스(o-톨릴)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀, 트리스(p-플루오로페닐)포스핀, 트리스(p-클로로페닐)포스핀, 트리스(p-디메틸아미노페닐)포스핀, 에틸디페닐포스핀, 프로필디페닐포스핀, t-부틸디페닐포스핀, n-부틸디페닐포스핀, n-헥실디페닐포스핀, c-헥실디페닐포스핀, 디사이클로헥실페닐포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리사이클로펜틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리(1-나프틸)포스핀, 트리-2-푸릴포스핀, 트리벤질포스핀, 벤질디페닐포스핀, 트리-n-부틸포스핀, 트리-i-부틸포스핀, 트리-t-부틸포스핀, 비스(2-메톡시페닐)포스핀, 네오멘틸디페닐포스핀, 설포네이트화 트리페닐포스핀[예: 트리스(m-설포닐페닐)포스핀, (m-설포닐페닐)디페닐포스핀]의 알칼리금속, 알칼리 토금속, 암모늄 또는 기타 염, 1,2-비스(디사이클로헥실포스피노)에탄, 비스(디사이클로헥실포스피노)메탄, 1,2-비스(디에틸포스피노)에탄, 1,2-비스(2,5-디에틸포스폴라노)벤젠[Et-DUPHOS], 1,2-비스(2,5-디에틸포스폴라노)에탄[Et-BPE], 1,2-비스(디메틸포스피노)에탄, 비스(디메틸포스피노)메탄, 1,2-비스(2,5-디메틸포스폴라노)벤젠[Me-DUPHOS], 1,2-비스(2,5-디메틸포스폴라노에탄[Me-BPE], 1,2-비스(디페닐포스피노)벤젠, 2,3-비스(디페닐포스피노)비사이클로[2.2.1]헵트-5-엔 [NORPHOS], 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸[BINAP], 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비페닐[BISBI], 2,3-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 비스(2-디페닐포스피노에틸)페닐포스핀, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 비스(디페닐포스피노)메탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)프로판, 2,2'-비스(디-p-톨릴포스피노)-1,1'-비나프틸, O-이소프로필리덴-2,3-디하이드록시-1,4-비스(디페닐포스피노)부탄[DIOP], 2-(디페닐포스피노)-2'-메톡시-1,1'-비나프틸, 1-(2-디페닐포스피노-1-나프틸)이소퀴놀린, 1,1,1-트리스(디페닐포스피노)에탄, 트리스(하이드록시프로필)포스핀이다.

사용되는 특히 바람직한 포스핀은 트리페닐포스핀이다.

포스파이트의 예는, 트리메틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 트리-n-프로필 포스파이트, 트리이소프로필 포스파이트, 트리-n-부틸 포스파이트, 트리-n-이소부틸 포스파이트, 트리-t-부틸 포스파이트, 트리스(2-에틸헥실)포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2-3급-부틸-4-메톡시페닐)포스파이트, 트리스(2-3급-부틸-4-메틸페닐)포스파이트, 트리스(p-크레실)포스파이트이다. 또한, 특히 유럽 특허 제155 508호, 미국 특허 제4,668,651호, 제4,748,261호, 제4,769,498호, 제4,774,361호, 제4,835,299호, 제4,885,401호, 제5,059,710호, 제5,113,022호, 제5,179,055호, 제5,260,491호, 제5,264,616호, 제5,288,918호, 제5,360,938호, 유럽 특허 제472 071호, 유럽 특허 제518 241호 및 WO 제97/20795호에 기재된 바와 같은 입체 장애된 포스파이트 리간드가 있다. 각각의 경우 페닐 환 상의 이소프로필 및/또는 3급-부틸 그룹 1개 또는 2개를, 바람직하게는 포스파이트 에스테르 그룹에 대해 오르토 위치에 갖는 치환된 트리페닐 포스파이트가 바람직하다.

포스포나이트의 예는 메틸디에톡시포스핀, 페닐디메톡시포스핀, 페닐디페녹시포스핀, 6-페녹시-6H-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린 및 이의 유도체[이의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알킬 또는 아릴 라디칼 또는 할로겐 원자로 치환된다], 및 WO 제98/43935호, 일본 특허 제(평)09-268152호, 독일 특허 제198 10 794호, 독일 특허 제199 54 721호 및 독일 특허 제199 54 510호에 기재되어 있는 리간드이다.

통상의 포스포나이트 리간드는, 특히 미국 특허 제5,710,344호, WO 제95/06627, 미국 특허 제5,360,938호 및 일본 특허 제(평)07-082281호에 기재되어 있다. 이의 예는 디페닐(페녹시)포스핀 및 이의 유도체[이의 수소 원자의 일부 또는 전부가 알킬 또는 아릴 라디칼 또는 할로겐 원자에 의해 치환된다], 디페닐(메톡시)포스핀, 디페닐(에톡시)포스핀 등이다.

로듐 촉매된 하이드로포밀화 공정은 통상 1 내지 300bar, 바람직하게는 15 내지 270bar의 압력에서 수행된다. 사용되는 압력은 공급 올레핀의 구조, 사용되는 로듐 촉매 및 목적하는 효과에 따라 좌우된다. 따라서, 예를 들면, α-올레핀이 64bar 미만의 압력에서 높은 공간-시간 수율로 상응하는 알데히드로 전환될 수 있다. 반대로, 내부 이중결합을 갖는 올레핀의 경우, 특히 분지된 올레핀의 경우 보다 높은 압력이 편리하다.

로듐 촉매된 하이드로포밀화반응을 위한 온도는 통상 40 내지 180℃, 바람직하게는 60 내지 135℃이다. 100℃ 이상의 온도는 반응으로부터 방출되는 열이 증기 생성에 사용될 수 있다는 기술적인 이점을 제공한다.

하이드로포밀화에 이어서, 대부분의 합성 기체는 압력 강하에 의해 제거된다. 촉매는 증류에 의해 액체 반응 방출물로부터 제거된다(촉매 제거 공정, 예를 들면, 도 1의 기호 6 및 15), 촉매와 임의로 첨가되는 리간드, 안정화제 등은 증류 잔사 속에/증류 잔사로서 잔류한다. 따라서, 촉매가 용해되는 고비점 불활성 용매(생성물 및 출발 물질 보다 비점이 높음)를 사용하는 것이 유리하다. 고비점 용매 속에 용해된 촉매는 반응에 직접 재순환될 수 있다. 고비점 용매로서 공정 중에 형성되는 고비점 부산물을 사용하는 것이 특히 유리하다. 기타 적합한 용매는 텍사놀(Texanol)로서 시판 중인 2,2,4-트리메틸펜탄디올 1,3-모노이소부티레이트와 같은 고비점 에스테르이다.

증류에 의한 촉매 제거 공정을 산업적으로 수행하기 위해, 다양한 과정이 사용될 수 있다. 강하 경막, 단로 또는 박막 증발기 또는 이들 장치들의 조합을 통해 촉매 용액을 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 조합의 이점은, 예를 들면, 여전히 용해되어 있는 합성 기체와 생성물의 일부 및 잔존하는 출발 올레핀이 제1 단계에서 제거되고, 이후 제2 단계에서 촉매를 최종적으로 제거할 수 있다는 사실일 수 있다.

올레핀의 하이드로포밀화가 발열 반응이므로, 생성되는 열을 반응기로부터 제거하여 반응기의 온도를 제한하여야 한다. 지나치게 높은 온도는 통상 부산물의 형성을 증가시키며 촉매를 탈활성화시킬 수 있다. 종종, 반응 온도가 생성물의 조성(예: n/i 비)에 직접적인 영향을 미칠 수 있기 때문에, 가능한 한 일정한 온도를 유지시키는 것이 또한 바람직하다.

열의 분산은 각종 기술적 배열을 통해, 예를 들면, 반응기 벽, 집적 콘덴서 등을 통해 이루어질 수 있다. 산업적으로, 열

의 분산에 소요되는 경비를 낮추는 것이 유리하다. 그러나, 올레핀 혼합물이 사용되는 경우, 반응 속도에 변화를 줌으로써, 특히 제1 단계에서의 발열의 결과로 상당한 열의 방출을 유발할 수 있는데, 이는 본원에서는 용이하게 옥소화 가능한 성분이 우선적으로 반응하기 때문이다. 본 발명에 따르는 방법은 주로 제1 단계에서, 반응 조건을 채택함으로써, 예를 들면, 촉매 농도를 낮추거나 불활성 용매를 첨가시킴으로써 산업적으로 용이하게 조절할 수 있는 범주 내로 발열을 유지하도록 할 수 있다.

촉매 비함유 하이드로포밀화 혼합물의 후처리

촉매와 과량의 합성 기체가 제거된 반응기 방출물은 도 1 내지 도 3에서 도시되어 있는 바와 같이 증류에 의해 미정제 알데히드 및 저비점 분획으로 개별적으로 또는 함께 분리된다. 공정 변형태 및 공정 단계에 따라, 저비점 성분은 주로 미반응 올레핀 또는 올레핀의 수소화에 의해 형성딘 파라핀으로 이루어진다. 알데히드 및 알콜 이외에, 탑저 생성물은 또한 포르메이트, 아세탈, 포화 및 불포화 에테르, 에스테르, 카복실산 및 축합 생성물과 같은 고비점 부산물을 포함할 수도 있다. 촉매가 제거된 하이드로포밀화 방출물은 하나 이상의 증류(공정 변형태 1) 또는 공동 증류(공정 변형태 2 및 3)에서 저비점 성분 및 미정제 알데히드로 개별적으로 분리될 수 있다. 증류 조건은 성분들의 비점에 따라 좌우되므로, 이에 따라 주로 올레핀과 알데히드의 몰당 질량에 따라서도 좌우된다. 이들 조건은 비교적 다량의 부산물이 증류 동안 형성되지 않도록 선택된다. 이러한 부산물은 승온에서 알데히드의 반응으로부터 주로 발생하므로, 증류 공정은 감압하에 수행되어 탑내의 온도가 낮게 유지될 수 있도록 한다. 그러나, 대기압하에서 증류 공정을 수행할 수도 있다.

하이드로포밀화 공정의 반응물 방출물이 별개의 증류 공정에서 처리되는 경우(공정 변형태 1), 제1 증류공정의 저비점 성분은 후속 단계를 거치며(일반적으로, 한 단계로부터의 저비점 성분이 다음 단계로 전달됨), 최종 증류 공정으로부터의 저비점 성분은 제거되고, 임의로 부분적으로 선행 하이드로포밀화 단계로 재순환한다. 상이한 공정 단계로부터의 반응 방출물이 함께 후처리되는 경우(공정 변형태 2 및 3), 저비점 성분의 일부를 최종 단계로 도입되기 전에 제거하거나 최종 단계로부터의 방출물의 부분 스트림을 후처리함으로써 당해 주기 중의 파라핀의 비율을 허용 가능한 수치로 유지시키는 것이 편리하다.

그러므로, 하나 이상의 저비점 분획으로부터 파라핀을 전체적으로 또는 부분적으로 제거할 수 있다.

저비점 성분, 및 특히 당해 공정으로부터의 파라핀을 제거하는 공정 변형태 1 내지 3에 기술된 바와 같은 이러한 가능성 이외에도, 다른 방법도 적합하게 사용될 수 있다. 촉매의 제거 공정과 임의의 증류 공정이 감압하에 수행되는 경우, 저비점 성분의 일부와 생성물의 일부가 진공 시스템을 통해 당해 방법으로부터 제거된다. 축합 후, 당해 분획이 폐기되거나, 그 양이 충분한 경우에는, 공정에 (부분적으로) 재순환하는 것이 유용할 수도 있다. 또한, 작동 조건에 따라, 저비점 분획과 생성물이, 분리 제거되는 과량의 합성 기체를 통해 폐기되며, 이러한 저비점 성분과 생성물은 분리 제거(예를 들면, 축합에 의해)되고 임의로 재순환되거나 후처리될 수 있다.

미정제 알데히드가 목적 생성물인 경우 이들은 공지된 방법에 따라 증류시킴으로써 단계별로 또는 함께 후처리되어 생성물을 제공할 수 있다.

이 경우, 증류 공정(c)으로부터의 합한 탑저 분획, 또는 최종 단계의 증류 공정(c)이 생략되는 경우, 당해 방법에서의 합한 탑저 분획과 최종 촉매 제거 공정(b)의 방출물이 증류에 의해 후처리되거나 분리제거될 수 있다.

한편, 알콜이 목적 생성물인 경우, 미정제 알데히드가 기상 또는 액상으로 통상적인 방법으로 수소화된다.

증류 공정(c)으로부터의 합한 탑저 분획, 또는 최종 단계의 증류 공정(c)이 생략되는 경우, 당해 방법에서의 합한 탑저 분획과 최종 촉매 제거 공정(b)의 방출물이 수소화될 수 있다.

수소화를 위해, 예를 들면, 구리/니켈, 구리/크롬, 구리/크롬/니켈, 아연/크롬, 니켈/몰리브덴 촉매가 사용될 수 있다. 당해 촉매는 지지체 없이 사용되거나, 수소화 활성 물질 또는 이의 전구체가, 예를 들면, 이산화규소 또는 이산화알루미늄과 같은 지지체에 적용될 수 있다.

하이드로포밀화 혼합물을 수소화시키는 데 사용되는 바람직한 촉매는, 각각의 경우, 활성화제로서의 구리 및 니켈 0.3 내지 15질량%, 크롬 0.05 내지 3.5질량% 및 유리하게는 지지체 물질, 바람직하게는 이산화알루미늄 및 이산화규소 상의 알칼리 금속 성분 0.01 내지 1.6질량%, 바람직하게는 0.02 내지 1.2질량%를 포함한다. 정량적인 데이타에 따르면 촉매가 감소되지 않는다. 알카리 금속 성분은 임의 성분이다.

당해 촉매는 유리하게는, 예를 들면, 과립, 펠렛 또는 성형물(예: 정제, 실린더, 압출물 또는 링)의 형태로 유동 저항이 낮은 형태로 사용되는 것이 유리하다. 이들은 사용하기 전에, 예를 들면, 수소 스트림 중에서의 가열에 의해 활성화되는 것이 편리하다.

수소화, 바람직하게는 액상 수소화는 일반적으로 5 내지 30bar, 특히 15 내지 25bar의 전체 압력하에 수행된다. 기상 수소화도 비교적 저압에서 상응하는 크기의 기체 용적을 사용하여 수행할 수 있다. 둘 이상의 수소화 반응기가 사용된다면, 공업적 반응기의 전체 압력은 상술한 압력 범위 내에서 동일하거나 상이할 수 있다.

액상 또는 기상 수소화 동안, 반응 온도는 통상 120 내지 220℃, 특히 140 내지 180℃이다. 이러한 수소화의 예는 독일 특허원 제198 42 369호 및 제198 42 370호에 기재되어 있다.

수소화 이후, 생성된 반응 혼합물을 증류에 의해 후처리한다. 경우에 따라, 분리 제거되는 올레핀은 하이드로포밀화 단계로 재순환될 수 있다.

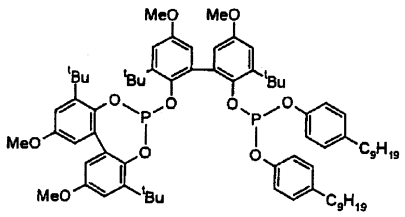
아래의 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제시되었으며, 특허청구범위에 기재된 본원의 범위가 이에 제한되지는 않는다.

실시예 1

상이한 촉매 리간드를 사용하는 2단계 옥텐의 전환공정

1-옥텐(> 98%, GC) 100g을 20bar의 합성 기체압하에 85℃에서 1ℓ 오토클레이브에서 전환시킨다. 로듐 촉매는 로듐 옥타노에트와 다음 화학식 1의 리간드 1로부터 생성된다.

화학식 1



텍사놀(2,2,4-트리메틸펜탄디올 1,3-모노이소부티레이트) 200ml를 불활성 고비점 용매로서 반응에 첨가한다. 로듐 농도는 40ppm(전체 질량 기준)으로 조절하고, 인 대 로듐 비(P/Rh)는 20/1이다. 올레핀의 전환은 흡착된 합성 기체의 양을 통해 모니터된다. 약 90%의 전환이 이루어진 후, 사실상 더 이상의 기체 흡착은 관찰되지 않으며, 실험이 중단된다. GC 분석에 따르면, 전환율은 91%이고, 형성된 알데히드는 95%의 노난알로 이루어진다. 잔여 올레핀을 분석하면 단지 미량의 1-옥텐만이 생성되며, 주성분은 2-옥텐, 3-옥텐 및 4-옥텐이고, 이들은 1-옥텐의 이성체화에 의해 형성된다.

실험을 6회 수행하고, 방출물을 합하여 증류시킨다. 이로써 옥텐 혼합물 43g이 수득된다. 이들을 텍사놀 100ml에 용해시키고 500ml 오토클레이브 속에서 50bar의 합성 기체압하에 120℃에서 다시 하이드로포밀화시킨다. 로듐 농도는 40ppm이고, 첨가된 리간드는 트리스(2,4-디-3급-페닐)포스파이트이다(P/Rh 20/1). 이러한 반응 동안, 올레핀의 정량적인 전환이 달성된다(GC).

당해 실시예는, 제1 단계에서 사용되는 촉매 시스템이 노르말/이소 선택도는 높지만, 사용되는 n-옥텐의 이성체화에 의해 제1 단계에서 형성되는, 내부 이중결합을 갖는 옥텐의 하이드로포밀화 활성은 낮음을 나타낸다[참조: P.W.N.M. van Leuwen et al., Organometallics 1996, 15, 835-847]. 그러나, 이들은 상이한 실험 조건하에서 제2 단계에서 반응할 수 있다. 따라서, 이들은 한편으로는 바람직한 직쇄 노난올에 대한 높은 선택도를 성취하면서, 다른 한편으로는 공급 물질을 기준으로 하여 총 수율을 증가시킨다.

실시예 2

상이한 촉매를 사용하는 디-n-부텐의 2단계 하이드로포밀화방법

3ℓ 교반식 오토클레이브에 코발트 아세테이트를 함유하는 물(금속으로서 환산된 코발트 함량은 약 1질량%) 약 1000g을 장전한다. 교반하면서(1000rpm), 혼합물을 합성 기체압이 280bar이고 온도가 170℃로 조절된 조건하에 둔다. 7시간 후, 혼합물을 60℃로 냉각시키고, 100bar로 감압시킨다. 이어서, 디-n-부텐(주성분 옥텐 14%, 3-메틸헵텐 60%, 3,4-디메틸헥센 26%)을 첨가한다. 10분 동안 교반한 후(1000rpm), 혼합물을 15분 동안 정치시킨다. 수성 상을 분리 제거한다. 디-n-부텐 상은 코발트 카보닐을 코발트로 환산하여 0.019질량%의 농도로 함유한다. 당해 용액은 170℃에서 280bar의 합성 기체압에서 반응한다. 전환율은 흡수된 합성 기체의 양을 통해 측정한다. 70% 전환율에서, 반응이 중지된다. 80℃로 냉각시키고 압축시킨 후, 코발트를 공기의 존재하에 5중량% 농도의 수성 아세트산을 첨가함으로써 반응 혼합물로부터 제거한다. 코발트가 제거된 유기 상은 증류에 의해 잔여 올레핀/소량의 파라핀 분획, 알데히드/알콜 분획 및 저비점 성분 분획으로 분리한다.

이어서, 잔여 올레핀(175g, 주성분 옥텐 약 4%, 3-메틸헵텐 52%, 3,4-디메틸헥센 44%)를 실시예 1과 유사한 로듐 촉매된 반응으로 반응시킨다. 첨가되는 불활성 용매는 텍산올(2,2,4-트리메틸펜탄디올 1,3-모노이소부티레이트) 200g이고, 로듐 농도는 Rh 200ppm으로 조절되며, 리간드 (트리스(2,4-디-3급-부틸페닐 포스파이트) 대 로듐의 몰비는 20/1이다. 압력은 50bar로 일정하고, 온도는 130℃이다.

6시간 후, 오토클레이브를 냉각시키고 감압시키며, 방출물을 잔여 올레핀/소량의 파라핀 분획, 알데히드/알콜 분획 및 고비점 성분 분획으로 분리한다. 2개의 반응으로부터 합한 알데히드/알콜 분획은 라니 니켈상에서 수소화시켜서 알콜을 수득한다. 2개의 하이드로포밀화 단계와 수소화를 통해 수득한 알콜의 수율은 87%이다.

이와 같이, 본 발명에 따르면, 단일 단계 공정(비교 실시예 6)에서보다 2단계 방법에서 더 높은 수율이 달성된다.

실시예 3

(전환율의 개선, 부산물의 감소)

당해 실험은, 도 1에서 기호 1 내지 8로 나타낸, 기포탑 반응기, 박막 증발기 및 증류 장치로 구성된 소규모 설비에서 수행된다. 이러한 소규모 설비를 사용하여, 실험실에서 2단계로 당해 방법을 수행하는 필수 양태를 연구할 수 있다. 하이드로포밀화될 올레핀을, 과량의 합성 기체와 촉매 함유 고비점 용매와 함께, 기포탑의 탑저에 도입한다. 미반응 합성 기체를 반응기 탑상에서 제거한다. 액체 분획(잔여 올레핀, 알데히드, 부산물, 고비점 용매, 촉매)이 박막 증발기를 거치며, 이때 박막 증발기는, 여기서 형성된 알데히드가, 촉매가 용해되어 있는 비점이 보다 높은 성분으로부터 미반응 올

레핀과 함께 분리되도록 감압하에 작동된다. 사용되는 고비점 용매는 디옥틸 프탈레이트이며, 이는 20중량%의 비율로 반응기 내에 존재한다. 반응기에서 로듐 농도는 로듐 100ppm이고, 첨가되는 리간드는 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트이며, P/Rh 비는 20/1이다. 기포탑은 이중 잭킷을 통해 120℃의 일정한 온도를 유지하도록 외부에서 가열되며, 작동 압력은 합성 기체 50bar이다.

상술한 반응 조건에서, 올레핀 공급물로서 디-n-부텐 2kg/h을 설정하고, 기포탑의 용적은 2.1ℓ이다. 일정한 전환율이 달성된 후에는, 물질 스트림이 100시간에 걸쳐서 수지를 맞춘다. 박막 증발기에 의해 분리되는 혼합물은 증류에 의해 미반응 올레핀과 형성된 알데히드로 분리된다. 디-n-부텐 200kg이 알데히드 156kg과 올레핀 77kg을 제공하며, 이는 61.5%의 평균 전환율에 상응한다. 동시에, 고비점 부산물 130g이 형성되며, 이는 촉매 사이클에서 농축된다.

제1 단계에서의 미반응 올레핀이 소규모 설비에서 제2 하이드로포밀화 단계에서 다시 반응한다. 반응 조건은 제1 단계의 조건에 상응하되, 단 올레핀의 공급량은 1kg/h로 감소된다. 선택된 정지 상태의 기간은 77시간이고, 이 기간 동안 제1 단계의 정지 상태로부터 수득한 정확하게 77kg의 올레핀이 반응한다. 알데히드 65kg이 수득된다. 동시에, 고비점 부산물 310g이 형성된다.

2회의 정지 상태 기간의 결과를 요약하자면, 알데히드 221kg이 총 177시간의 작동 시간 동안 디-n-부텐 200kg으로부터 수득된다. 고비점 부산물 440g을 당해 방법으로부터 수득한다.

실시예 4

(비교 실시예, 단일 단계 하이드로포밀화 공정)

실시예 3과 비교해 볼 때, 디-n-부텐 200kg이 177시간에 걸쳐서 동일한 실험 조건하에 소규모 설비에 도입된다[1.13kg(올레핀)/h]. 총 198kg의 알데히드가 당해 공정에서 형성된다. 동시에, 고비점 부산물 490g이 형성된다.

실시예 3 및 4를 비교해 볼 때, 동일한 양의 올레핀을 사용하여 동일한 기간에 걸쳐서 올레핀을 2단계로 하이드로포밀화하면 23kg 이상의 알데히드가 수득됨을 알 수 있다. 이러한 결과는, 하이드로포밀화반응을 2개의 단계로 나눔으로써 단일 단계 반응에 비해 보다 우수한 공간-시간 수율을 수득할 수 있다는 것이다. 또한, 2단계 과정에서는 양 단계에서 산정된 보다 높은 전환율에도 불구하고 고비점 부산물의 총 생성량이 감소됨을 알 수 있다. 이러한 점은, 잔류하는 로듐 촉매가 하이드로포밀화 혼합물의 후처리 동안 고비점 성분 속에 용해되어 있기 때문에 특히 중요시된다. 고비점 성분이 더 많이 제거될 수록, 로듐이 더 많이 보충되어야 한다.

실시예 5

디-n-부텐의 2단계 하이드로포밀화에 의한 노난올의 제조

제1 단계

교반기와 전기 가열기가 구비된 5ℓ 고압 오토클레이브 속에, 디-n-부텐(표 1, 두번째 란의 조성물) 2000g을 코발트 촉매의 존재하에 175℃ 및 280bar의 합성 기체압에서 2시간 동안 하이드로포밀화시킨다. 촉매는 코발트 1질량%를 함유하는 수성 코발트 아세테이트 용액 640g을 170℃ 및 280bar에서 7시간 동안 합성 기체로 처리함으로써 제조한다. 형성된 코발트 카보닐을 냉각시키고 감압시킨 다음, 이를 디-n-부텐 2000g으로 추출함으로써 유기 상에 전달하고, 유기 상을 수성 상으로부터 분리시킨다. 디-n-부텐에서 촉매의 농도는 디-n-부텐을 기준으로 하여 코발트 금속으로 환산하여 0.020질량%이다.

하이드로포밀화 혼합물을 80℃로 냉각시키고 감압시킨 후, 이를 공기의 존재하에 5중량% 농도의 수성 아세트산으로 처리함으로써 코발트를 제거한다. 코발트가 제거된 하이드로포밀화 혼합물은 수성 상으로부터 분리 제거된다.

당해 방법을 동일한 조건하에 4회 수행한다. 코발트가 제거된 하이드로포밀화 혼합물을 합한다. 하이드로포밀화 혼합물 9432g을 수득하며, GC 분석에 따르는 조성물은 표 2의 두번째 란에 제시되어 있다. 이에 따르면, 디-n-부텐의 전환율은 67.2%이고, 유용한 생성물의 선택도는 93.8%이며, 이는 63.1% 수율의 유용한 생성물에 상응하는 수치이다. 여기서, 그리고 이하에서 노난알, 노난올 및 이의 포르메이트가 유용한 생성물로 간주된다.

제2 단계

제1 단계로부터 수득한 코발트가 제거된 하이드로포밀화 혼합물 7500g을 탑에서 증류시켜 미반응 올레핀을 회수한다. 올레핀을 탑상 분획으로서 수득하고, 탑저 분획은 유용한 생성물과 고비점 성분을 함유한다. 회수된 옥텐 혼합물에서 이성체 분포는 표 1의 세번째 란에 제시하였다. 디메틸헥센 23질량%를 함유하는 새로운 디-n-부텐에 비해, 디메틸헥센 45질량%를 함유하는 회수된 올레핀은 이들 미반응 올레핀을 훨씬 더 많이 함유한다.

회수된 C_8-하이드로카본 혼합물(C_8-올레핀 91.75중량% 및 C_8-파라핀 8.25중량%) 2000g을 제1 단계에서의 5ℓ 오토클레이브 속에서 3시간 동안 185℃ 및 280bar의 합성 기체 압력에서 하이드로포밀화시킨다. 코발트 촉매는 제1 단계에서와 같이 제조하며, 올레핀 상으로 전달하며, 이의 농도는 올레핀을 기준으로 하고 코발트 금속으로 환산한 양이 0.050질량%이다.

당해 하이드로포밀화 혼합물을 제1 단계에서 기술한 바와 같이 80℃로 냉각시키고 감압시킨 다음 코발트를 제거한다. 이로써 코발트가 제거된 하이드로포밀화 혼합물 2448g이 수득되며, 이의 조성을 GC 분석한 결과가 표 2의 세번째 란에 제시되어 있다. 올레핀 전환율은 91%이고, 유용한 생성물 선택도가 83.7%이며, 이는 유용한 생성물 수율 76.2%에 상응하는 수치이다.

양 단계에 걸친 총 올레핀 전환율은 유용한 생성물 선택도 90.7%에서 97.2%이며, 이는 사용된 디-n-부텐을 기준으로 하여 유용한 생성물 총 수율 88.2%에 상응한다.

실시예 6

(비교 실시예, 디-n-부텐의 단일 단계 하이드로포밀화에 의한 노난올의 제조)

실시예 5에서 사용되는 5ℓ 고압 오토클레이브에서, 디-n-부텐(표 1, 두번째 란의 조성물) 2000g을 코발트 촉매의 존재하에 185℃ 및 280bar의 합성 기체압에서 3시간 동안 하이드로포밀화시킨다. 촉매는 실시예 5에서와 같이 제조된다. 디-n-부텐에서 촉매의 농도는 디-n-부텐을 기준으로 하고 코발트 금속으로 환산하여 0.040질량%이다.

하이드로포밀화 혼합물을 80℃로 냉각시킨 후, 이를 감압시키고 5중량% 농도의 수성 아세트산 및 공기로 처리함으로써 코발트를 제거한다. 수성 상을 제거하면, 코발트가 제거된 하이드로포밀화 혼합물 2485g이 수득되며, GC 분석으로 측정한 이의 조성은 표 2의 네번째 란에 제시되어 있다. 이에 따르면, 디-n-부텐의 전환율이 유용한 생성물 선택도 88.5%에서 92%이고, 이는 생성물 수율 81.4%에 상응한다.

단일 단계 방법(실시예 6)에 비해 본 발명에 따르는 다단계 방법(실시예 5)에서의 전환율, 선택도 및 수율이 훨씬 우수하다.

공급 올레핀의 이성체 분포

올레핀	디-n-부텐(실시예 5의 제1 단계 및 실시예 6에서의 출발 물질)질량%	옥텐 혼합물(실시예 5의 제2 단계에서의 출발 물질)질량%
디메틸헥센	23	45
3-메틸헵텐	62	50
n-옥텐	15	5

코발트가 제거된 하이드로포밀화 방출물의 조성(수분은 배제된 상태로 환산)

	실시예 5, 제1 단계질량%	실시예 5, 제2 단계질량%	실시예 6질량%
C_8-올레핀	27.8	6.7	6.4
C_8-파라핀	2.5	10.8	3.1
C_9-알데히드	48.8	45.2	52.7
노닐 포르메이트	2.2	5.7	4.2
C_9-알콜	17.4	22.9	26.9
고비점 성분	1.3	8.7	6.7

발명의 효과

본 발명에 따라 올레핀을 다단계 하이드로포밀화하여 알데히드 또는 알콜을 제조하는 방법은 단일 단계 방법에 비해 출발 물질의 전환율과 목적하는 생성물에 대한 선택도 및 수율면에서 훨씬 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄소수 6 내지 24의 올레핀을 20 내지 98%의 전환율로 하이드로포밀화시키는 공정(a),

생성된 액체 반응기 방출물로부터 촉매를 제거하는 공정(b),

생성된 액체 하이드로포밀화 혼합물을, 올레핀과 파라핀을 포함하는 저비점 분획과 알데히드 및/또는 알콜을 포함하는 탑저 분획으로 분리하는 공정(c) 및

저비점 분획 중에 존재하는 올레핀을 공정 a), b) 및 c)를 포함하는 추가 단계에서 반응시키는 공정(d)을 포함하는 방법으로서, 모든 단계에서의 공정(c)의 탑저 분획을 합함을 특징으로 하여, 탄소수 6 내지 24의 올레핀을 코발트 또는 로듐을 촉매로 하여 다단계 하이드로포밀화하여 알콜 및/또는 알데히드를 제조하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 각각의 단계가 하이드로포밀화 공정(a), 촉매 제거 공정(b) 및 증류 공정(c)을 포함하며, 단 공정(b)에서 분리된 촉매가 각각의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)로 직접 또는 후처리를 거친 후 재순환되는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 각각의 단계가 하이드로포밀화 공정(a), 촉매 제거 공정(b) 및 증류 공정(c)을 포함하며, 단 최종 단계는 증류 공정(c)을 포함하지 않으며, 공정(b)에서 분리된 촉매가 각각의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)로 직접 또는 후처리를 거친 후 재순환되는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 각각의 단계가 하이드로포밀화 공정(a) 및 촉매 제거 공정(b)을 포함하며, 합한 액체 하이드로포밀화 혼합물이 공동 증류 공정(c)에서 저비점 분획과 탑저 분획으로 분리되며, 단 공정(b)에서 분리된 촉매가 각각의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)으로 직접 또는 후처리를 거친 후 재순환되는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 모든 하이드로포밀화 공정(a)을 통해서 합한 반응기 방출물은 단 하나의 촉매 제거 공정(b)과 하나의 증류 공정(c)을 거치며, 단 공정(b)에서 분리된 촉매가 각각의 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)으로 직접 또는 후처리를 거친 후 재순환되는 방법.

청구항 6.

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 파라핀이 하나 이상의 저비점 분획으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거되는 방법.

청구항 7.

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 증류 공정(c)로부터 합한 탑저 분획이 수소화되는 방법.

청구항 8.

제1항, 제3항 및 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 증류 공정(c)으로부터 합한 저부 분획과 최종 단계의 촉매 제거 공정(b)의 방출물이 수소화되는 방법.

청구항 9.

제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 증류 공정(c)으로부터 합한 탑저 분획에 존재하는 알데히드가 증류에 의해 제거되는 방법.

청구항 10.

제1항, 제3항 및 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 증류 공정(c)으로부터 합한 탑저 분획과 최종 단계의 촉매 제거 공정(b)의 방출물에 존재하는 알데히드가 증류에 의해 제거되는 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 각각의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 코발트 촉매가 사용되는 방법.

청구항 12.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 각각의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 로듐 촉매가 사용되는 방법.

청구항 13.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 제1 단계의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 코발트 촉매가 사용되고, 추가 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 로듐 촉매가 사용되는 방법.

청구항 14.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 제1 단계의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 로듐 촉매가 사용되고, 추가 단계에서의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 코발트 촉매가 사용되는 방법.

청구항 15.

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 하이드로포밀화 공정(a)의 액체 반응기 방출물이 균질 액상인 방법.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 코발트 또는 로듐 촉매가 하이드로포밀화 공정(a)의 액체 반응기 방출물에서 균질 상으로 용해되는 방법.

청구항 17.

제1항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 제1 단계의 후속 추가 단계 중의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 올레핀이 각각의 경우 50% 이상의 전환율로 하이드로포밀화되는 방법.

청구항 18.

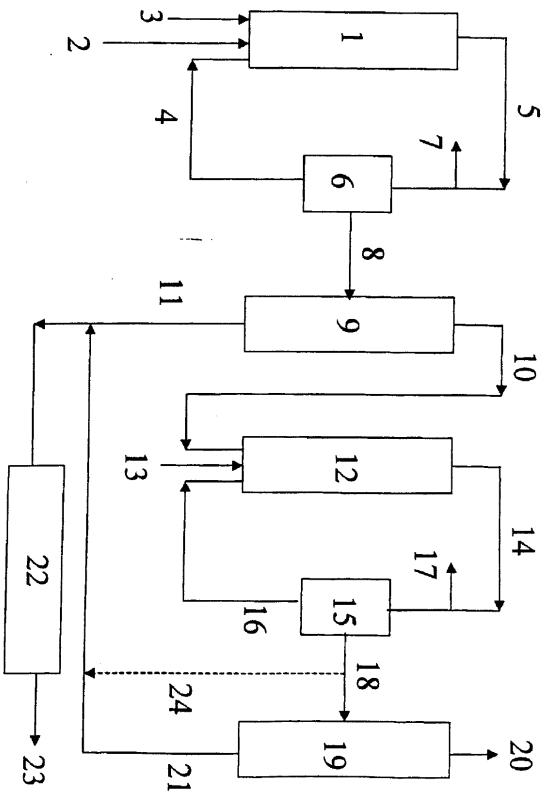
제17항에 있어서, 제1 단계의 후속 추가 단계 중의 하이드로포밀화 공정(a)에서, 올레핀이 각각의 경우 55 내지 98%의 전환율로 하이드로포밀화되는 방법.

청구항 19.

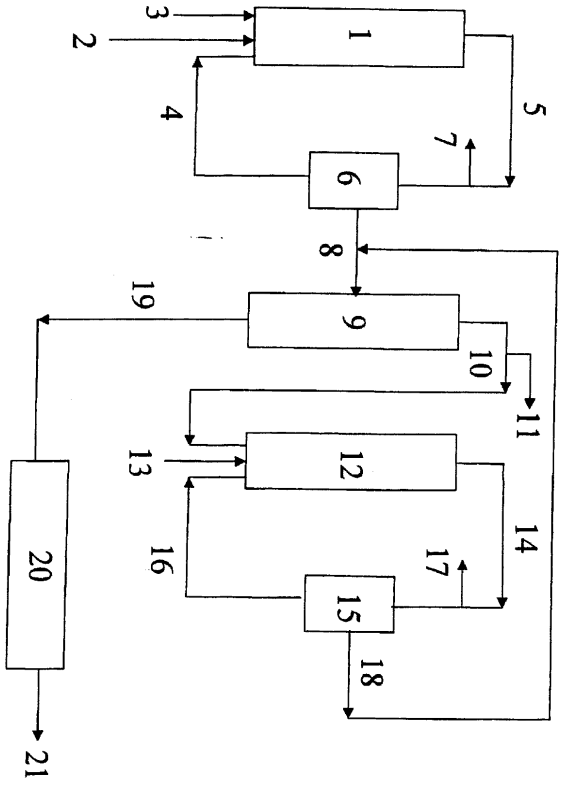
제1항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 있어서, 2개의 단계를 포함하는 방법.

도면

도면 1


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24

도면 2


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21

도면 3

