

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C07C 45/78
C07C 48/81

(45) 공고일자 1989년 10월 04일
(11) 공고번호 89-003784

(21) 출원번호	특 1985-0002103	(65) 공개번호	특 1985-0007053
(22) 출원일자	1985년 03월 02일	(43) 공개일자	1985년 10월 30일
(30) 우선권주장	595408 1984년 03월 30일 미국(US)		
(71) 출원인	유니온 카바이드 코포레이션 토마스 아이. 오브리엔 미합중국 코벡티커트 06817 덴버리 올드 리지버리 로드		

(72) 발명자 미첼 알바로 블레싱
미합중국 웨스트 버지니아 25320 시슨빌 레나드스트리트 5011
그레고리 조셉 뎀보우스키
미합중국 텍사스 77573 리그 시티 레이저 홀로우 310
그레고리 케이트 핀넬
미합중국 웨스트 버지니아 25311 찰스톤 시닉 드라이브 903

(74) 대리인 이병호

심사관 : 신현문 (책자공보 제1655호)

(54) 기화 알데히드로부터 포스포러스 리간드를 회수하는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

기화 알데히드로부터 포스포러스 리간드를 회수하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 기화 알데히드로부터 포스포러스 리간드를 회수하는 방법에 관한 것이다. 즉, 본 발명은 촉매를 함유하는 하이드로포밀화 공정의 반응 생성물 용액으로부터 알데히드 생성물을 휘발(volatilizing) 및 분리시킨 후에 수득된 기화 알데히드 생성물 스트림으로부터 포스포러스 리간드를 선택적으로 분리하고 회수함을 특징으로 하는, 개선된 로동 촉매화 액체 재순환 하이드로포밀화 공정에 관한 것이다.

올레핀계 불포화 유기화합물을 일산화탄소 및 수소로, 로동-포스포러스 착물 촉매 및 유리 포스포러스 리간드 존재하에, 하이드로포밀화시켜 알데히드를 제조하는 방법은, 예를들어 U. S. P. 3,527,809의 염기성 저압옥소 하이드로포밀화 공정 및 U. S. P. 4,148,830의 로동 촉매화 액체 재순환 하이드로포밀화 공정에 예시된 바와같이, 당분야에 공지되어 있다.

예를들어, 미합중국 특허 제 3,527,809호에는, 올레핀계 불포화 유기 화합물을 일산화탄소 및 수소와, 로동-포스포러스 착물 촉매 및 유리 포스포러스 리간드 존재하에, 하이드로포밀화시켜 저온 및 저압에서 알데히드를 고수율로 수득하는 염기성 하이드로포밀화 공정이 기술되어 있다.

또한 이러한 하이드로포밀화 조건하에, 몇몇 알데히드 생성물을 촉합시켜 고비점 알데히드 촉합 부산물(예 : 다이머, 트리머 및 테트라머)을 형성시키는 것도 공지되어 있다. 미합중국 특허 제 4,148,830호에는, 상기 고비점 액체 알데히드 촉합 부산물을, 연속적 액체 재순환 공정에서 우수한 당체로도 작용하는 촉매를 위한 반응 용매로 사용하는 것에 대해 기술되어 있다. 예를들어 이러한 연속적 액체 재순환 공정은, 알데히드 생성물, 가용화 로동-포스포러스 착물 촉매, 유리 포스포러스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합 부산물을 함유하는 액체 반응 생성물 용액 약관을 반응기로부터 분리시키고, 알데히드 생성물을 급속휘발시킴으로써 이로부터 알데히드 생성물을 분리시키는 단계들을 포함한다. 이어서 휘발화 알데히드 생성물과 비휘발화 촉매-함유 액체 반응용액을 기액 분리기로 분리시키는데, 기액분리기에서는 기화 알데히드 생성물기류(vapor stream)를 회수하기 위해 상부로 통과시키고, 잔류를 촉합 비휘발화 촉매-함유 액체 반응 용액을 하부로부터 분리시켜 반응기에 다시 재순환시킨다.

그러나, 액체 촉매 재순환 하이드로포밀화 공정에 부수적인 결점은, 공정시 액체 촉매-함유 반응 생성물 용액으로부터 알데히드 생성물을 휘발 분리시켜 수득한 기화 알데히드 생성물 스트림중의 휘발화 포스포러스 리간드의 함입에 기인한, 공정중 포스포러스의 손실이다. 상업적 규모에서 이러한 리간드의 손실은 리간드의 물리적 손실에 기인한 엄청난 경제적 불이익일 뿐만 아니라, 알데히드로부터의 알콜제조에 사용된 하부 스트림의 알데히드 수소화 시스템 촉매에 대한 손상을 방지하거나

적어도 최소화시키고자 할 경우에 필요한 조 알데히드 생성물에 대한 후속 가공공정을 필요로 하게 된다. 예를들어 이러한 알데히드의 일차 공지된 용도는 수소화를 통한 알콜 제조이고, 조 알데히드 생성물 중 함유된 포스포러스 리간드는 상기 수소화 촉매의 탈활성화를 야기시키는 것으로 밝혀졌다.

취발화 알데히드 생성물을 정교한 연행(entrainment)장치 (예 : 충전 컬럼 또는 트레이)에 통과시켜 조 알데히드 생성물을 정제하는 시도가 상기 문제에 대한 만족스러운 해답으로 간주되진 않는다. 왜냐하면 이러한 정교한 방법이 기화 알데히드 생성물 스트림중에 연행된 액체를 분리시키고 회수하는데 적절할 수 있는 반면, 이들은 더 많은 고비점 알데히드 촉합 부산물 형성을 촉진시킬 수도 있기 때문이다. 마찬가지로 촉합 및 재증류에 의한 조 알데히드 생성물의 정제는 더 많은 고비점 알데히드 촉합 부산물 형성에 의한 알데히드 생성물의 손실을 더 촉진시킬 뿐이고, 이러한 결점은 분리공정 시 촉합 부산물과 함께 남는 훨씬 더 많은 알데히드의 직접적 손실에 의해 더 심화된다.

따라서 연속적 액체 재순환 로동 촉매화 하이드로포밀화 공정시 수득된 기화 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 기화 포스포러스 리간드를 선택적으로 분리시키고 회수하는데 간단하고 방법이 액체 촉매 재순환 하이드로포밀화 공정에 필요하다.

이제, 본 발명자는 기화 포스포러스 리간드를 함유하는 기화 알데히드 생성물 스트림으로부터 상기 리간드를 선택적으로 분리시키고 회수할 수 있으며, 이는 연속적 액체 로동 촉매 재순환 하이드로포밀화 공정시 상기 알데히드 생성물 스트림을 분산 액체와 접촉시켜 상기 알데히드 생성물 스트림으로부터 기화 포스포러스 리간드를 선택적으로 촉합시켜 수득되고, 이어서 상기 촉합 포스포러스 리간드를 회수하여 목적인 대로 사용할 수 있다는 사실을 밝혀내었다.

더욱 특히 본 발명은, 올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소를 가용화 로동-포스포러스 착물 촉매, 유리 포스포러스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합 부산물 존재하에서 반응시켜 알데히드 생성물을 수득하고, 하이드로포밀화 반응기로부터 분리시킨 알데히드 생성물, 가용화 로동-포스포러스 착물 촉매, 유리 포스포러스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합 부산물을 함유하는 액체 반응 알데히드 생성물 용액중에 함유된 알데히드 생성물을 기화시킴으로써 분리 및 회수시켜 주로 기화 알데히드 생성물, 기화 포스포러스 리간드 및 기화 고비점 알데히드 촉합 부산물로 이루어진 기화 알데히드 생성물 스트림을 수득하고, 이를, 분리를 사용하여 잔류의 비취발화 촉매-함유 액체 반응 생성물 용액 (이는 분리의 하부로부터 회수되어 반응시스템에 대한 재순환시킨다)으로부터 유리시키는, 알데히드 제조를 위한 개선된 액체 재순환 로동 촉매화 하이드로포밀화 공정으로 기술될 수 있고, 이의 개선점은 (a)상기 기화 알데히드 생성물 스트림을 상기 고비점 알데히드 촉합 부산물보다 저비점인 분산액체(이는 소적(droplet)의 형태로서, 분리 및 회수되는 포스포러스 리간드의 퍼센트를 역시 분리 및 회수하는 고비점 알데히드 부산물의 퍼센트보다 적어도 약 1.2배 높게 하는 양으로 사용한다)와 충분히 접촉시켜 상기 스트림중에 함유된 기화 포스포러스 리간드 및 기화 고비점 알데히드 촉합 부산물을 선택적으로 분리시킴으로써 상기 취발화 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 기화 포스포러스 리간드 및 기화 고비점 알데히드 촉합 부산물을 촉합시키고, (b) 상기 취발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 수득된 촉합 포스포러스 리간드 및 촉합 고비점 알데히드 촉합 부산물을 회수하는데 있다.

본 발명은 알데히드 제조를 위한 모든 통상의 연속적 액체 재순환 로동-포스포러스 착물 촉매화 하이드로포밀화 공정을 개선시키는 데에 적용할 수 있고, 상기 공정은 유리 유기 포스포러스 리간드 존재하에 수행한다. 이러한 옥소 공정 및 이외 조건은 미합중국 특허 제 4,148,830호의 연속적 액체 재순환 공정에 예시된 바와같이 당분야에 공지되어 있다. 이러한 하이드로포밀화 공정은, 일반적으로 올레핀계 화합물을 수소 및 일산화탄소 기체와, 가용화 로동-포스포러스 착물 촉매, 유리 유기 포스포러스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합 부산물을 함유하는 액체 반응 매질중에서, 약 50°C 내지 200°C의 온도, 및 약 1 내지 10,000Psia의 수소, 일산화탄소 및 올레핀계 화합물의 총 기압의 하이드로포밀화 반응 조건하에 반응시킴으로써 알데히드를 제조하는 것이다.

물론 하이드로포밀화 반응을 수행하는 특정 방법 및 사용된 하이드로포밀화 반응 조건은 본 발명에 의해 한정되지 않고 개별적 필요에 따라 목적인 특정 알데히드 생성물 제조에 광범하게 변할 수 있는 것으로 이해된다.

따라서 본 발명의 공정에 포함되는 올레핀계 출발물질 반응물은 말단 또는 내부적으로 불포화될 수 있고, 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 구조일 수 있다. 이러한 올레핀은 탄소원자 2 내지 20을 함유할 수 있고, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 그룹들을 함유할 수 있다. 또한 이러한 올레핀은 하이드로포밀화 공정을 본질적으로 거슬러 방해하지 않는 그룹 또는 치환제, 예를들어 카보닐, 카보닐옥시, 옥시, 하이드록시, 옥시카보닐, 할로겐, 알콕시, 아릴, 할로알킬등을 함유할 수 있다.

예시적 올레핀계 불포화 화합물은 알파 올레핀, 내부 올레핀, 알킬 알케노에이트, 알케닐 알카노에이트, 알케닐 알킬 에테르, 알케놀 등이고, 이들의 구체적 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-옥타데센, 1-부텐, 1-메틸 프로펜(이소부틸렌), 이소아밀렌, 2-펜텐, 2-헥센, 3-헥센, 2-헵텐, 사이클로헥센, 프로필렌 다이머, 프로필렌 트리머, 프로필렌 테트라머, 2-에틸-1-헥센, 스티렌, 3-페닐-1-프로펜, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 3-사이클로헥실-1-부텐, 알릴알콜, 헥스-1-엔-4-올, 옥트-1-엔-4-올, 비닐 아세테이트, 알릴 아세테이트, 3-부테닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 알릴 프로피오네이트, 알릴 부티레이트, 메틸 메타크릴레이트, 3-부테닐 아세테이트, 비닐 에틸 에테르, 비닐 메틸 에테르, 알릴 에틸 에테르, n-프로필-7-옥테노에이트, 3-부테닐니트릴, 5-헥센아미드등이다. 물론 경우에 따라, 본 발명의 하이드로포밀화 공정에 서로 다른 올레핀계 출발물질들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 더욱 바람직한 올레핀은 탄소수 2 내지 8의 알파 올레핀 및 탄소수 4 내지 8의 내부 올레핀은 물론이고 이러한 알파 올레핀과 내부 올레핀의 출발물질 혼합물이다. 가장 바람직한 올레핀 출발물질은 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 부텐-2(시스 및/또는 트랜스), 이소부텐 및 이들의 다양한 혼합물이다.

또한 어떤 통상의 로동-포스포러스 착물 촉매도 사용할 수 있고, 이러한 촉매 및 이의 제조방법은

당분야에 공지되어 있다. 이러한 로듐-포스포러스 착물 촉매는 종래 진전된 하이드로포밀화 공정에 사용된 로듐-유기포스핀 또는 로듐-유기 포스파이트 착물 하이드로포밀화 촉매중 어떤 것일 수도 있다. 물론 경우에 따라 상기 촉매들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 공정의 반응 매질중에 존재하는 착물 촉매의 양은 원하는 로듐 금속 농도를 제공하는데 필요한 최소량만 요구되고, 이는 목적한 특정 하이드로포밀화 공정을 촉매화시키는데 필요한 로듐 금속의 촉매량에 대한 최소한의 기준을 제공할 것이라는 것은 명백하다. 일반적으로 유리금속으로 계산하여 약 10ppm 내지 약 1000ppm 범위의 로듐 금속 농도이며 최상의 하이드로포밀화 공정에 충분하다. 일반적으로, 유리 금속으로 계산하여, 약 10내지 500ppm의 로듐 사용이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 25 내지 350ppm의 로듐을 사용한다.

상기 주지한 바와같이, 본 발명의 하이드로포밀화 공정은 유리 포스포러스 리간드 존재하에 수행하는데, 이때 리간드는 사용된 로듐 착물 촉매와 착물을 형성하지 않는다. 그러나 일반적으로 유리 포스포러스 리간드가 로듐-포스포러스 착물 촉매의 포스포러스 리간드와 동일한 것이 바람직하지만, 반드시 그렇진 않고 필요시 다른 리간드를 사용할 수도 있다. 따라서 착물 촉매의 경우에서와 마찬가지로 통상의 유기 포스포러스 리간드를 유리 리간드로서 사용할 수 있고, 이러한 리간드 및 이의 제조방법은 당분야에 공지되어 있다. 이러한 유리 포스포러스 리간드는 종래 진전된 하이드로포밀화 공정에 사용된 유기포스핀 또는 유기 포스파이트 리간드의 어떤 것일 수도 있다. 물론 필요시 상기 리간드의 혼합물을 사용할 수 있다. 따라서 본 발명의 하이드로포밀화 공정은 어떤 과량의 유리 포스포러스 리간드, 예를들어 반응 매질중에 존재하는 로듐 금속의 몰량은 기준하여 1몰 이상의 유리 포스포러스 리간드 중에서도 수행할 수 있다. 유리 포스포러스 리간드의 사용량은 일반적으로 단지 목적한 알데히드 생성물 및 사용된 올레핀과 착물촉매에 따른다. 따라서 존재하는 로듐이 물에 기준하여 약 1 내지 약 300몰 이상인, 반응매질중의 유리 포스포러스 리간드의 사용량이 최상의 목적에 적절할 것이다. 예를들어 일반적으로 다량의 유리 트리아릴포스핀 리간드 (예 : 트리페닐포스핀), 예를들어 로듐의 물에 기준하여 50몰 이상, 바람직하게는 100몰 이상의 유리 리간드가 만족스러운 촉매 작용 및/또는 촉매 안정화를 달성하는데 바람직하게 사용되는 한편, 다른 포스포러스 리간드 (예 : 알킬아릴포스핀 및 사이클로알킬아릴포스핀)는, 반응매질중에 존재하는 유리 리간드의 양이 존재하는 로듐의 물에 기준하여 1 내지 100몰 만큼이나 적거나 더욱 바람직하게는 15 내지 60몰일 경우, 특정 올레핀의 알데히드로의 전환 속도를 과도하게 지연시킴이 없이 만족스러운 촉매 안정성 및 반응성을 제공하는데 보조할 수 있다.

더욱 특히 예시적인 로듐-포스포러스 착물 촉매 및 예시적인 유리 포스포러스 리간드는, 들어 미합중국 특허 제 3,527,809호, 제 4,148,830호, 제 4,283,562호 및 제 4,400,548호, 유럽특허원 공보 제 96,986호, 제96,987호 및 제 96,988호(모두 1983년 12월 28일에 공고) : PCT특허원 공보 제 W0 80/01690호 (1980년 8월 21일에 공고) 및 미합중국 특허원 제 581,352호(1984년 2월 17일에 출원)에 기술된 것들이다. 이들중에서 언급할 수 있는 더욱 바람직한 리간드 및 착물 촉매는 예를 들어 미합중국 특허 제 3,527,809호 및 제4,148,830호의 트리페닐포스핀 리간드 로듐-트리페닐포스핀 착물 촉매 : U. S. P.4,283,562의 알킬페닐포스핀 및 사이클로알킬페닐포스핀 리간드, 및 로듐-알킬페닐포스핀 및 로듐-사이클로알킬페닐-포스핀 착물 촉매 : 및 미합중국 특허원 제 581,352호(1984년 2월 17일 출원)의 디오가포스 파이트 리간드 및 로듐-디오가노포스파이트 착물 촉매이다.

또한 상기한 바와같이, 하이드로포밀화 반응은 고비점 알데히드 촉합 부산물 존재하에 수행한다. 하이드로포밀화 공정시 동일반응계내에서 이러한 고비점 알데히드 부산물 (예 : 다이머, 트리머 및 테트라머)을 생성시키는 것은 상기 연속적 하이드로포밀화 반응의 특성으로서, 이는 예를들어 미합중국 특허 제 4,148,830호 및 제4,247,486호에 더 상세히 설명되어 있다. 이러한 알데히드 부산물은 액체 촉매 재순환 공정에 우수한 담체로 제공된다. 실로 필요시 연속적 공정을 수행할 때 어떤 종류의 적절한 용매도 사용할 수 있는 반면(목적한 알데히드 생성물에 상응하는 알데히드 화합물이 바람직하다.) 일차 용매는 보통 상기 연속적 공정의 특성에 기인하여 결국 알데히드 생성물 및 고비점 알데히드 촉합 부산물로 이루어진다. 물론 알데히드 촉합 부산물도 필요시 적당히 사용할 수 있다. 물론 반응 매질중에 존재하는 고비점 알데히드 부산물의 양은 광범위하게 변할 수 있고, 일반적으로 장치 및 생성될 특정 알데히드 생성물에 의해서만 변한다는 것도 명백하다. 예를들어 초기의 하이드로포밀화 반응은 로듐 착물 촉매에 대한 용매로서 소량의 고비점 알데히드 촉합부산물 존재 또는 부재하에 수행할 수 있거나, 총 액체 매질에 기준하여 70중량%까지, 또는 훨씬 더 많은 90 중량%까지 또는 그 이상의 상기 촉합 부산물을 사용하여 반응을 수행할 수 있다. 일반적으로 약 1 : 4 내지 약 4 : 1중량비의 알데히드 대 고비점 알데히드 촉합 부산물의 비율이면 최상의 목적에 충분하다. 마찬가지로 소량의 다른 통상적 유기 공용매(cosolvent)도 필요시 존재할 수 있는 것으로 간주된다.

하이드로포밀화 반응조건은 상기한 바대로 광범위하게 변할수 있는 한편, 일반적으로 약 1500psia미만, 더욱 바람직하게는 500psia미만의, 수소, 일산화탄소 및 올레핀계 불포화 출발화합물의 총 기압에서 공정을 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 반응물들의 최소 총압력이 특히 제한되어 있지 않고, 주로 목적한 반응속도를 수득하는데 필요한 반응물질의 양에 의해서만 한정된다. 더욱 특히 본 발명의 하이드로포밀화 공정에서 일산화탄소 분압이 바람직하게는 약 1 내지 약 120psia이 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 90psia인 한편, 수소 분압은 바람직하게는 약 15 내지 약 160psia 이고 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 100psia이다. 일반적으로 가스상 수소 대 일산화탄소의 H₂ : CO몰비는 약 1 : 10 내지 100 : 1 또는 이상일 수 있고, 더욱 바람직한 수소대 일산화탄소 몰비는 약 1 : 1 내지 약 10 : 1이다.

또한 상기한 바와같이, 본 발명의 하이드로포밀화 공정은 약 50°C 내지 약 200°C의 반응 온도에서 수행할 수 있다. 그러나 일반적으로 약 70°C 내지 약 120°C 및 더욱 바람직하게는 약 90°C 내지 약 110°C의 반응온도에서의 하이드로포밀화가 올레핀계 출발 물질의 최상 타입에 바람직하다.

본 명세서에 기술된 바와같이, 본 발명의 하이드로포밀화공정은 연속적액체 촉매재순환시스템을 포함하고, 여기서 알데히드 생성물, 가용화 로듐-포스포러스 착물 촉매, 유리 포스포러스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합 부산물을 함유하는 액체 반응 알데히드 생성물 용액 일부를 반응기로부터 분

리시키고, 목적인 알데히드 생성물을 기화 또는 증류를 통해서 하나 이상의 단계로 상압, 감압 또는 증압하에 액체 반응용액으로부터 분리시키고 축합시켜 생성물 리시버에 모은 후, 필요시 더 정제하고, 잔류의 비휘발화 촉매-함유 액체 반응 생성물 용액은 반응기에 다시 재순환시킨다. 이러한 종류의 연속적 하이드로포밀화 시스템 및 이의 수행방법은 당분야에 공지되어 있고, 따라서 여기서 특히 언급할 필요는 없다고 여겨진다. 일반적으로 휘발화 알데히드 생성물은 적절한 기액분리기로 액체로부터 유리시키며, 여기서 휘발화 알데히드 생성물 스트림을 상부로 통과시키고 잔류의 비휘발화 액체 촉매-함유 반응 생성물 용액을 분리의 하부로부터 모아 상기 반응 시스템에 다시 재순환시킨다. 알데히드 생성물의 휘발화는 어떤 통상적 방법으로도 수행할 수 있다. 바람직하게는 증발기 또는 기화기를 사용하여 반응생성물 스트림중에 존재하는, 열에 민감한 로듐-포스포러스 착물 촉매의 가능한 분해를 피하거나 그 정도를 최소화시키는데 충분할 만큼 짧은 체류시간을 초래시킨다. 예를들어 이는 알데히드 생성물을 고온에서 수분 또는 더욱 바람직하게는 수초내에 휘발시킴으로써 열 민감성 촉매에 대한 어떤 손상도 최소화시킨다. 일반적으로 휘발 온도는, 비록 가능한 경우 150°C 이하의 온도를 사용하는 것이 일반적으로 바람직할지라도, 150°C 또는 이상일 수 있다. 적절한 기화기의 예에는 낙막(falling film)증발기, 박막(thin film)증발기, 와이프드 필름(wiped film)증발기, 스크레이프(Scraped)표면 타입 증발기 등이 있고, 이중 낙막 증발기의 사용이 바람직하다. 기화 알데히드 생성물은 정교하고 값비싼 기액 분리를 사용하여 공업적 실시를 통해서 잔류의 비휘발화 액체 촉매-함유 반응 생성물 용액으로부터 유리시킬 수 있지만, 일반적으로 단순하고 복잡하지 않은 캐치팟(catchpot)분리기를 사용하는 것이 바람직하고, 여기서 목적인 알데히드 생성물의 최종적 회수를 위해서 알데히드 생성물 증기 스트림을 상부로 통과시킨다.

알데히드 생성물 증기 스트림중에 연행 될 수 있는 어떤 액체도 분리기로 되돌리기 위한 운무 방지 패드(demisting pad)를 갖는 연행장치에 상기 증기 스트림을 통과시켜 분리시키는 것도 상식이다.

이어서 잔류의 비휘발화 액체 촉매-함유 반응 생성물 용액을 분리의 하부로부터 간단히 회수하여 반응기 시스템에 다시 재순환시킨 후에, 필요시 낙막 쿨러(falling film cooler)와 같은 쿨러를 통해서 액체를 재순환시키고/시키거나, 이어서 필요시 다른 정제 또는 촉매 재생공정을 수행한다. 또한 필요시 본 발명의 하이드로포밀화 공정은, 본 발명의 신규인 견지에 과도하게 역효과를 미치지 않는 어떤 다른 통상의 공정과정(예를들어 목적인 알데히드 생성물을 기화시키기 전에 액체 반응 생성물을 기화시키기 전에 액체 반응 생성물 용액으로부터의, 미반응 올레핀, 알칸, 일산화탄소, 수소 등과 같은 라이트(light)의 순간 증류)도 경우에 따라 포함할 수 있다.

근래에 상기 연속적 액체 촉매 재순환 하이드로포밀화 공정은, 기화 알데히드 생성물과 함께 휘발됨으로써 손실될 수도 있는, 상기 공정의 기화 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 포스포러스 리간드를 선택적으로 분리 및 회수함으로써 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 본 발명의 개선 공정은 기화 알데히드 생성물 스트림을 저비점의 분산액체, 및 상기 스트림중에 함유된 고비점 알데히드 축합 부산물과 순서대로 충분히 접촉시켜 상기 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 기화 포스포러스 리간드를 액체 포스포러스 리간드 소적으로 축합시키고, 알데히드 생성물 증기 스트림으로부터 상기 축합 액체 포스포러스 리간드를 회수함으로써 수행할 수 있다.

상기한 바와같이, 반응기로부터 분리시킨 액체촉매-함유 알데히드 생성물 용액으로부터 분리시킨 기화 알데히드 생성물 스트림은 주로 기화 알데히드 생성물, 기화 포스포러스 리간드 및 기화 고비점 알데히드 축합부산물로 이루어지고, 상기 기화 생성물 스트림중에 함유된 리간드 및 부산물의 농도는 주로 액체 생성물(이로부터 상기 기화 생성물 스트림은 유리된다)중에 존재하는 리간드 및 부산물의 양에 따른다. 물론 상기 기화 알데히드 생성물 스트림은 본 발명에 중요하지 않은 미반응 올레핀, 알칸, 일산화탄소, 수소등의 기화 라이트를 소량 함유할 수도 있다.

본 출원인은 기화 알데히드 생성물 스트림을 적절한 분산액체와 충분히 접촉시킴으로써 상기 스트림에 함유된 기화 포스포러스 리간드를 회수 가능한 액체 소적으로 축합시켜 뿐만 아니라, 분산액체의 사용량을 조절함으로써 상기 휘발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 분리될 포스포러스 리간드의 퍼센트를 역시 상기 스트림으로부터 축합 및 분리될 고비점 알데히드 부산물의 퍼센트보다 선택적으로 다소 높게 할 수 있다는 사실을 밝혔다. 따라서 본 발명의 주요 개선점은, 기화 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 포스포러스 리간드의 선택적 분리 및 회수를 허용하는 한편, 상기 공정에 의해서 역시 분리 및 회수될 고비점 알데히드 부산물의 양을 최소화시키는데 있다는 점에서 독특하다.

어떤 특정 이론이나 설명에 의해서 한정되진 않지만, 기화 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 기화 포스포러스 리간드의 축합은 기화 알데히드 생성물 스트림을 약 이의 노점에서 분산 액체 소적과 접촉시킴으로써 야기되고, 분산 액체 소적은 거의 휘발시키거나 적어도 부분적으로 휘발시킴으로써 알데히드 생성물 증기 스트림을 이의 노점 이하로 냉각시키고, 상기 증기 스트림중의 더 무거운 성분들인 포스포러스 리간드 및 고비점 알데히드 축합 부산물을 상기 리간드 및 상기 부산물의 소적으로 축합시켜 적절한 방법으로 쉽게 회수할 수 있다. 또한 휘발화의 리간드 및 부산물의 축합 공정은 상기 알데히드 생성물 증기 스트림중에 초기 연행된 액체 포스포러스 리간드 및/또는 고비점 알데히드 축합 부산물을 더 크고 쉽게 분리가 가능한 액체 드롭으로 집적시킴으로써 이루어질 수도 있는 것으로 간주된다.

따라서, 본 발명의 사용된 액체는 이와 충분히 접촉시킬(혼합)경우에 기화 알데히드 생성물 스트림의 노점에서 기화되거나 적어도 부분적으로 기화될 적절한 어떤 액체일 수도 있다. 물론 분산 액체는 알데히드 증기 스트림이 유리되는 생성물 알데히드 및 촉매용액과 양립해야 하며, 따라서 회수될 상기 리간드 및 부산물이 반응기 시스템으로 되돌아갈 경우에 알데히드 생성물 및 촉매용액에 과도한 역효과를 야기시키지 않아야 한다. 마찬가지로, 바람직한 액체는 목적인 포스포러스 리간드를 회수하는 데 사용된 분산장치 또는 분리기를 오염시키지 않는 순수할 것이어야 한다. 또한 분산 액체는 반응기 시스템에 되돌아갈 경우 접촉하게 될 기화 알데히드 생성물 스트림의 노점에서 충분한 휘발성을 갖는 것이 바람직하고, 이는 촉매 또는 공정수행에 과도하게 역효과를 미치는 수준으로

촉매 용액에 축적되지 않음으로써 분리 제거단계를 필요로 하는 것이 바람직하다.

이러한 분산액체의 예로는 탄소수 3 내지 20, 더욱 바람직하게는 3 내지 8의 알데히드, 탄소수 3 내지 20, 더욱 바람직하게는 3 내지 8의 알콜, 물 등이 있다. 물론 필요시 하나 이상의 상기 액체의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 액체에 특정 하이드로포밀화 공정의 생성물 알데히드 및 생성물 알데히드에 상응하는 알콜이 포함되고, 생성물 알데히드가 가장 바람직한 분산 액체이다. 예를들어 프로피온알데히드, 부티르알데히드 및 발레르알데히드를 제조하는 경우에, 더욱 바람직한 분산 리간드는 각기 프로피온알데히드, 부티르알데히드 및 발레르알데히드가 될 것이다. 물론 C₃ 이상의 올레핀의 하이드로포밀화 공정은 알데히드의 혼합물을 생성시키므로(예를들어 n-부티르알데히드 및 이소부티르알데히드의 혼합물로 하이드로포밀화될 프로필렌), 분산제 액체로서 사용된 생성물 알데히드는, 비록 이런 타입의 생성물 알데히드의 개별적 알데히드를 필요시 사용할 수 있다 해도, 일반적으로 알데히드의 혼합물일 것이다. 상기 생성물 알데히드의 상응하는 알콜을 분산제 액체로서 사용할 경우에도 마찬가지이다. 일반적으로, 하이드로포밀화 공정에서 최종적으로 수득된 정제된 알데히드 생성물을 분산제 액체로서 사용하는 것이 바람직한데, 이는 쉽게 수득가능하고, 하이드로포밀화 공정상에 아무런 역효과도 미치지 않는 분산제 액체를 공급하기 때문이다.

기화 알데히드 생성물 스트림과 접촉시킬, 본 발명에 사용된 분산액체를 제조하기 위해서 액체를 분산시키는 공정은 액체 소적을 생성시키는 다양한 장치를 통해서 수행될 수 있고, 상기 액체 소적 크기는 본 발명에 한정되어 있지 않다. 이러한 장치의 예로는 스프레이(spray)노즐, 포그(fog)노즐, 스플래시 플레이트(splash plates), 오리피스(orifices), 또는 다른 유사한 장치들이 있다. 상기 장치는 여러 형태일 수 있고, 이의 기능은 분산 액체 및 기화 알데히드 생성물 스트림을 접촉시키거나 혼합시킨 후에, 이를 액체 촉매-함유 알데히드 생성물 용액으로부터 유리시키는 것이다. 일반적으로, 이 장치를 통해서 알데히드 생성물 스트림을 흐르게 하여 분산 액체와 알데히드 생성물 증기 스트림의 충분한 접촉 또는 혼합을 제공함으로써 소적의 샤워어(shower)를 만들어내는, 배관 또는 용기로 에워싸인 스프레이 노즐을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 분산 액체의 분산은 유입되는 알데히드 생성물 증기 스트림에 대해 병류(co-current), 역류(counter-current) 또는 횡류(cross-current)일 수 있지만, 분리기로부터 휘발화 알데히드 생성물 스트림을 운반하는 배관중의 스프레이 노즐을 사용하는 것이 바람직하고(분리기에서 상기 스트림은 액체 촉매-함유 알데히드 생성물 용액으로부터 유리된다.) 이 장치는 분산 액체 소적이 유입 증기에 대해 역류인 형태로 배치된다. 물론 필요시 하나 이상의 스프레이 노즐을 사용할 수 있다. 또한 사용될 스프레이 노즐에 대한 특정고안이 지정되어 있지 않지만, 기화알데히드 생성물 스트림과 접촉시킬 분산액체의 양을 쉽게 조절할 수 있는 것이 바람직하다. 또한 기화 알데히드 생성물 스트림과 접촉시킬 분산 액체 소적의 액체 온도도 정해져 있지 않다. 분산액체의 온도는 포스포러스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합 부산물 회수에 단지 약간 영향을 미치는데, 이는, 분산 액체와의 접촉에 의한 증기 온도 저하의 주요 효과는 분산 액체의 전부 또는 일부를 기화시킴으로써, 제공된 냉각 효과에 기인하기 때문이다. 따라서 약 20°C 내지 약 80°C의 분산 액체 온도이면 최상의 목적에 충분하다.

소적의 형태로 수득된 촉합 포스포러스 리간드 및 촉합 고비점 알데히드 촉합부산물은 잔류의 기화 생성물 스트림으로부터 어떤 적절한 기액 분리기에 의해서도 분리 및 회수될 수 있고, 바람직하게는 날개 달린 분리기와 같이, 증기-액체 유기가 중력에 의해서 일어나도록 유체(액체)속도가 저하되는 분리기를 사용한다. 또한 이러한 초기 유리장치에, 초기 중력식 유동 유리장치에 더하여 분리기 에 연행장치를 사용하여 전반적 회수 시스템 효율을 증가 시킴으로써 전면 활용하는 것도 바람직하다. 예를들어 알데히드 생성물 기화공정은 어느 정도 고유량(inherent amount)의 촉매 용액을 연행시킬 수 있고, 본 발명의 분산 액체와 기화 알데히드 생성물 스트림을 접촉시키는 공정은 증기 생성물 스트림중에 연행된 드롭을 더 큰 드롭으로 집적시킬 수 있다. 따라서 이러한 연행장치는 주로 증기-액체 분리 효율을 증가시키기 위한 초기 유리장치의 확대이고, 일반적으로 미스트(mist)제거 캔들 필드 연행분리기를 사용하는 것이 바람직하다. 이의 기능은 증기 스트림중의 잔류 액체 소적을 모으는 것이다. 물론 예를들어 중력, 관성충격, 차단, 원심력, 브라운 운동등을 포함하는 통상의 다양한 메카니즘을 사용한 어떤 다른 통상의 연행 분리장치 또는 이의 조합장치도 본 발명에 사용할 수 있다.

촉합 액체 포스포러스 리간드 및 촉합 액체 고비점 알데히드 촉합부산물로부터 유리된 기화 알데히드 생성물은 통상적 방법에 따라서 상부로 통과시켜 회수할 수 있다. 필요시, 상기 회수된 알데히드 생성물을 촉합 및 재증류와 같은 통상적방법에 의해 더 정제할 수 있다. 그러나 목적인 알데히드 생성물에 대한 어떤 더 이상의 정제도 본 발명의 주요 개선 공정의 결과로서도 효율적이고 효과적이어야 한다는 점이 중요하다.

분리기 바닥에 모아진 촉합 액체 포스포러스 리간드 및 촉합 액체 고비점 알데히드 촉합부산물은 원하는 어떤 명백한 형태로도 회수될 수 있다. 일반적으로, 상기 촉합 액체 포스포러스 리간드 촉합 액체 고비점 알데히드 촉합부산물은, 하이드로포밀화 공정에 사용된 중요한 포스포러스 리간드의 손실을 최소화시키기 위해서 반응기 시스템에 다시 재순환되는 비휘발화 액체 촉매-함유 생성물 용액으로부터 휘발화 알데히드 생성물을 유리시키는데 사용한 분리기에 직접 다시 재순환시키는 것이 바람직하다.

본 발명은 분산액체의 사용량을 조절하여 휘발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 촉합 및 분리되는 포스포러스 리간드의 비율을 선택적으로 증진시키는 한편, 동시에 촉합 및 분리되는 고비점 알데히드 촉합부산물의 비율을 최소화시킨다는 점에서 유일한 것으로 밝혀졌다. 또한 고비점 알데히드 촉합부산물 회수량에 대한 포스포러스 리간드 회수량의 비율은 상대 휘발도, 즉 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 촉합부산물의 증기압 비율(이는 알데히드 촉합부산물의 증기압을 포스포러스 리간드 증기압으로 나눔으로써 수득될 수 있다), 및 휘발화 알데히드 생성물 스트림중의 각각의 상대농도에 따른다. 본 발명의 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 촉합부산물의 상대 휘발도는 약 10 내지 약 5,000일 수 있다.

예를들어 실시예에서 계산된 바와같이, 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 촉합부산물의 상

대 휘발도가 높을수록 고비점 알데히드 축합부산물의 회수율에 대한 포스포러스 리간드의 회수율의 비율이 높아진다. 또한 기존 유량의 휘발화 알데히드 생성물 스트림에 기준한 분산액체의 사용량(예 : 알데히드 생성물 증기 스트림 1000lbs당 사용된 분산액체 lbs)이 적을수록 고비점 알데히드 축합 부산물의 회수율에 대한 포스포러스 리간드의 회수율의 비율이 높아진다.

따라서 기화 알데히드 생성물 스트림과 접촉될 분산액체의 양에 대한 조절은, 고비점 알데히드 축합 부산물에 대한 포스포러스 리간드의 광범한 회수 비율을 수득하는데 광범한 가공관용도(processing latitude)를 제공하고, 이는 본 발명을 원하는 어떤 상황에도 적합시킨다. 예를들어 하이드로포밀화 공정에서 시트럼에 존재하는 유리 포스포러스 리간드의 양이 적고(예를들어 로동 기준하여 70몰 이하의 리간드), 고비점 알데히드 축합부산물을 저농도(예 : 반응 생성물 용액중에서 약 0.25 내지 2 중량 퍼센트)로 유지시키는 것이 바람직하면, 본 발명은 반응 생성물 용액으로부터 알데히드 생성물을 선택적으로 회수하고 시트럼에서 다시 재순환시킴으로써 휘발 및 분리시키는 동안 기화 알데히드 생성물 스트림중에서 함유될 수도 있는 다량의 포스포러스 리간드의 손실을 최소화시키는 한편, 동시에 회수 및 재순환되는 액체 포스포러스 리간드와 함께 역회수되고 재순환되는, 기화 알데히드 생성물 스트림중에 함유될 수도 있는 고비점 알데히드 축합부산물의 비율을 최소화시킴으로써, 시스템중의 고비점 알데히드 축합 부산물의 어떤 바람직하지 않은 축적도 방지하는 데 일조한다.

따라서 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 축합부산물의 상대휘발도가 낮을 경우 고비점 알데히드 축합부산물의 회수율에 대한 포스포러스 리간드의 회수율에 있어서 높은 비율을 수득하는데 놀랍게도 소량의 분산액체의 요구될 것이다.

일반적으로 본 발명의 개선공정에 의해서 휘발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 분리되는 포스포러스 리간드의 퍼센트가 역시 분리되는 고비점 알데히드 축합부산물의 퍼센트보다 적어도 1.2배, 더욱 바람직하게는 적어도 1.5배 이상으로 되는데 충분한 분산액체를 사용하는 것이 바람직하다. 물론 일반적으로 실제 달성된 잇점이 계산된 실시예로 수득된 것만큼 높지 않고, 목적인 최상의 결과를 얻기 위한 최적 파라미터 및 변수의 선택은 본 발명의 개선공정의 이용에 대한 경험에 따를 것이지만, 주어진 상황에서 목적인 최적 결과를 달성하기 위해서 단지 실험에 대한 특정 최소화도가 필요한 것으로 이해된다. 예를들어 일반적으로 기화 알데히드 생성물 스트림 약 1000파운드/시간의 유량에 기준하여 분산 액체를 단지 약 5 내지 60, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 40파운드/시간으로 사용하는 것이 바람직한데, 이는 대부분의 경우에 고비점 알데히드 축합부산물의 회수율에 대한 포스포러스 리간드의 회수율에 있어서 만족할만한 높은 비율을 제공해야 하기 때문이다.

더우기 고비점 알데히드 축합부산물의 동시 분리 및 회수와 비교시, 휘발화 알데히드 생성물 스트림을 분산 액체와 접촉시켜 여기에 함유된 포스포러스 리간드를 선택적으로 분리 및 회수하는 본 발명의 개선공정은, 필요시 유사한 유익한 결과를 얻기 위해서 기체 재순환 하이드로포밀화 공정에서 반응기에 그대로 남는 가스상 알데히드 생성물 스트림 상에서 수행할 수도 있다.

하기 실시예는 본 발명을 한정하지 않고 예시한다. 모든 부, 퍼센트 및 비율은 다른 언급이 없는 한 중량에 기준한다.

[실시예 1 내지 6]

97.7중량%의 프로피온알데히드, 0.5중량%의 고비점 알데히드 축합부산물 및 서로 다른 양(ppm)의 다양한 포스포러스 리간드, 잔류물인 라이트(예 : 미반응 올레핀, 알칸, 수소 및 일산화탄소)를 함유하는 다양한 증기스트림을 사용하여, 상기 스트림을 이의 노점에서 분산 액체인 프로피온알데히드(40°C)와, 스트레이 노즐을 사용하여 기화 알데히드 생성물 스트림 1000파운드/시간의 유량에 기준하여 액체 프로피온알데히드의 시간당 변화량으로 접촉시켜, 일련의 계산된 연구를 수행한다. 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 부산물의 계산된 상대 휘발도 및 휘발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 분리 및 회수될 수 있는 상기 증기 스트림중에 함유된 고비점 알데히드 축합부산물의 계산된 중량 퍼센트와 비교시의 상기 스트림중에 함유된 포스포러스 리간드의 계산된 중량 퍼센트는 하기 표 1에 주어져 있다.

[표1]

실시예 번호	리간드	액체 사용량 ¹	증기스트림 노점(°C)	상대 휘발도 ²	분리된 리간드 (중량%)	분리된 알데히드 축합부산물(중량%)
1	PDPP*	15lb _g .	117	148	55	2
2	PDPP*	50lb _g .	117	148	90	45
3	CHDPP**	10lb _g .	115	260	49	1
4	CHDPP**	40lb _g .	115	260	98	40
5	TPP***	10lb _g .	133	1730	44	0.1
6	TPP***	50lbs.	133	1730	96	0.5

1 기화 알데히드 생성물 스트림 1000lbs의 유량에 기준하여 사용된 액체량(파운드)

2 사용된 리간드에 대한 알데히드 축합부산물의 상대휘발도

* PDPP=프로필디페닐포스핀(100ppm)

** CHDPP=사이클로헥실디페닐포스핀(50ppm)

*** TPP=트리페닐포스핀 (30ppm)

[실시에 7 내지 10]

87.6중량%의 부티르알데히드, 0.3중량%의 고비점 알데히드 축합부산물 서로 다른 양(ppm)의 다양한 포스포러스 리간드, 잔류물인 라이트(예 : 미반응 올레핀, 알칸, 수소 및 일산화탄소)를 함유하는 다양한 증기스트림을 사용하여, 상기 스트림을 이의 노점에서 분산액체의 부티르알데히드(40℃)와, 스프레이 노즐을 사용하여 기화 알데히드 생성물 스트림 1000파운드/시간의 유량에 기준하여 액체 부티르알데히드의 시간당 변화량으로 접촉시켜, 일련의 계산된 연구를 수행한다. 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 부산물의 계산된 상대휘발도, 및 휘발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 분리 및 회수될 수 있는 상기 증기 스트림중에 함유된 고비점 알데히드 축합부산물의 계산된 중량 퍼센트와 비교시의 상기 스트림중에 함유된 포스포러스 리간드의 계산된 중량 퍼센트는 하기 표 2에 주어져 있다.

[표2]

실시에 번호	리간드	액 체 사용량 ¹	증기스트림 노점(℃)	상 대 휘발도 ²	분리된 리간드 (중량%)	분리된 알데히드 축합부산물(중량%)
7	PDPP*	10lb.	146	224	32	0.2
8	PDPP*	60lb.	146	224	93	2
9	TPP**	10lb.	138	375	30	0.2
10	TPP**	60lb.	138	375	99	3

1 기화 알데히드 생성물 스트림 1000lbs의 유량에 기준하여 사용된 액체량(파운드)

2 사용된 리간드에 대한 알데히드 축합부산물의 상대휘발도

*PDPP=프로필디페닐포스핀 (125ppm)

** TPP=트리페닐포스핀 (50ppm)

[실시에 11 내지 16]

91.8중량%의 발데르알데히드, 0.5중량%의 고비점 알데히드 축합부산물 및 서로 다른 양(ppm)의 다양한 포스포러스 리간드, 잔류물인 라이트(예 : 미반응 올레핀, 알칸, 수소 및 일산화탄소)를 함유하는 다양한 증기스트림을 사용하여, 상기 스트림을 이의 노점에서 분산액체인 발데르알데히드(40℃)와, 스프레이 노즐을 사용하여 기화 알데히드 생성물 스트림 1000파운드/시간의 유량에 기준하여 액체 발데르알데히드의 시간당 변화량으로 접촉시켜, 일련의 계산된 연구를 수행한다. 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 부산물의 계산된 상대휘발도, 및 휘발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 분리 및 회수될 수 있는 상기 증기 스트림중에 함유된 고비점 알데히드 축합부산물의 계산된 중량 퍼센트와 비교시의 상기 스트림중에 함유된 포스포러스 리간드의 계산된 중량 퍼센트는 하기 표 3에 주어져 있다.

[표3]

실시에 번호	리간드	액 체 사용량 ¹	증기스트림 노점(℃)	상 대 휘발도 ²	분리된 리간드 (중량%)	분리된 알데히드 축합부산물(중량%)
11	PDPP*	10lb.	145	15	47	14
12	PDPP*	50lb.	145	15	91	68
13	CHDPP**	10lb.	144	18	53	16
14	CHDPP**	40lb.	144	18	90	60
15	TPP***	10lb.	149	80	53	3
16	TPP***	50lb.	149	80	90	52

1 기화 알데히드 생성물 스트림 100lbs의 유량에 기준하여 사용된 액체량(파운드)

2 사용된 리간드에 대한 알데히드 축합부산물의 상대휘발도

* PDPP=프로필디페닐포스핀 (150ppm)

**CHDPP=사이클로헥실디페닐포스핀 (100ppm)

*** TPP=트리페닐포스핀 (80ppm)

[실시에 17]

부텐-1을 일산화탄소 및 수소와, 로듐-포스포러스 착물촉매, 유리 사이클로헥실디페닐포스핀 리간드 및 고비점 C₅ 알데히드 축합부산물 존재하에 C₅ 알데히드로 하이드로포밀화시키는 연속적 액체 재순환 하이드로포밀화 공정을 약간 수행한다. 하이드로포밀화 반응기로부터 액체촉매-함유 C₅ 알데히드 생

성물 반응용액을 분리시킨후에 기화시켜 기화 C₅ 알데히드 생성물 스트림을 얻고, 이는 91.8중량%의, 발레르알데히드 및 2-메틸부티르알데히드의 C₅ 알데히드 혼합물, 0/.35중량%의 고비점 C₅ 알데히드 촉합부산물 및 100ppm의 사이클로 헥실디페닐포스핀 리간드를 함유하는 것으로 나타났다. 상기 스트림을 분리기 사용하여 잔류의 비휘발화 액체 촉매-함유 반응용액으로부터 유리시키고, 상기 반응 용액은 하이드로포밀화 반응기에 다시 재순환시킨다.

상기 용액중의 사이클로헥실디페닐포스핀 리간드에 대한 고비점 C₅ 알데히드 촉합부산물의 상대 휘발도는 약 18이다. 상기 기화 C₅ 알데히드 생성물 중 약간을 스프레이 노즐을 통해서 기화 C₅ 알데히드 생성물 스트림의 흐름에 역류방향하에 기화 알데히드 생성물 스트림 약 1000파운드/시간의 유량에 기준하여 액체 C₃알데히드 생성물 약 26파운드/시간의 유량으로 분무시킨다.

C₅ 알데히드 생성물의 액체 소적을 이의 노점 이하에서 C₅ 알데히드 생성물 증기 스트림으로 기화 냉각시키고 사이클로헥실디페닐포스핀 리간드 및 고비점 C₅ 알데히드 촉합부산물의 소적을 형성시킨다. 상기 촉합 소적을 함유하는 증기를 기액 분리기에 공급시키고, 여기에서 상기 촉합 액체로부터 기화 C₅ 알데히드 생성물 스트림을 유리시키기 위해 증기를 우선 날개 달린 분리기에 통과시킨 후 미스트 제거 캔들 필터 연행 분리기에 통과시키고, 소적을 기액 분리기의 하부로부터 모아 개시 분리기에 재순환시켜 여기에서 기화 C₅ 알데히드 생성물을 비휘발화 액체 촉매-함유 반응 생성물 용액으로부터 유리시킨다. 이어서 상기 기액 분리기로부터 분리시킨 유리된 C₅ 알데히드 생성물 스트림을 액체로 촉합시켜 조 C₅ 알데히드 생성물을 회수한다. 조 C₅ 알데히드 생성물에 대한 다양한 시료의 분석은, 생성물이 약 26ppm(중량%)의 사이클로헥실디페닐포스핀 및 약 0.23 내지 0.33중량%의 고비점 C₅알데히드 촉합부산물을 함유하고 있음을 나타냈다. 이러한 분석은, 액체 촉매-함유 생성물 반응용액으로부터 유리시킨 기화 C₅ 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 74%의 사이클로헥실디페닐포스핀 리간드 및 약 6 내지 34%의 고비점 C₅ 알데히드 촉합부산물이 상기 기화 C₅ 알데히드 생성물 스트림으로부터 분리 및 제거되었음을 나타낸다.

C₅ 알데히드 생성물의 액체 스프레이로 하이드로포밀화 공정을 수행하 경우 생성된 조 알데히드 생성물 액체는 약 100ppm의 사이클로헥실디페닐포스핀과 약 0.35중량%의 고비점 C₅ 알데히드 촉합부산물을 함유하는 것으로 관찰되었다.

본 발명의 다양한 변형은 본 분야의 전문가에게 명백할 것이고, 이러한 변형은 특허청구범위의 개념과 영역내에 포함되는 것으로 간주된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

올레핀계 화합물, 일산화탄소 및 수소를, 가용화 로듐-포스포르스 착물촉매, 유리 포스포르스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합부산물 존재하에 반응시켜 알데히드 생성물을 얻고, 하이드로포밀화 반응기로부터 분리시킨, 알데히드 생성물, 가용화 로듐-포스포르스 착물촉매, 유리 포스포르스 리간드 및 고비점 알데히드 촉합부산물을 함유하는 액체반응 알데히드 생성물 용액중에 함유된 알데히드 생성물을, 기화시킴으로써 분리 및 회수시켜 주로 기화 알데히드 생성물, 기화 포스포르스 리간드 및 기화 고비점 알데히드 촉합부산물로 이루어진 기화 알데히드 생성물 스트림을 수득하고, 이를, 분리기를 사용하여 잔류의 비휘발화 촉매-함유 액체 반응 생성물 용액(이는 분리기의 하부로부터 회수되어 반응시스템에 다시 재순환시킨다)으로부터 유리시키는, 알데히드 제조를 위한 액체재순환 로듐 촉매화 하이드로포밀화 공정에 있어서, (a) 상기 기화 알데히드 생성물 스트림을 상기 고비점 알데히드 촉합부산물보다 저비점인 분산액체(이는 소적의 형태로서, 분리 및 회수되는 포스포르스 리간드의 퍼센트를 역시 분리 및 회수되는 고비점 알데히드 촉합부산물의 퍼센트보다 적어도 약 1.2배 높게 하는 양으로 사용한다)와 충분히 접촉시켜 상기 스트림중에 함유된 기화 포스포르스 리간드 및 기화 고비점 알데히드 촉합부산물을 선택적으로 분리시킴으로써 상기 휘발화 알데히드 생성물 스트림중에 함유된 기화 포스포르스 리간드 및 기화 고비점 알데히드 촉합부산물을 촉합시키고, (b) 상기 휘발화 알데히드 생성물 스트림으로부터 수득된 촉합 포스포르스 리간드 및 촉합 고비점 알데히드 촉합부산물을 회수함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 올레핀 화합물이 탄소수 2 내지 8의 올레핀인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 휘발화 알데히드 생성물 스트림의 유량에 기준한 분산액체의 사용량이, 휘발화 알데히드 생성물 스트림 1000파운드/시간에 기준하여 분산액체 약 5 내지 60파운드/시간인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 휘발화 알데히드 생성물 스트림의 유량에 기준한 분산액체의 사용량이, 휘발화 알데히드 생성물 스트림 1000파운드/시간에 기준하여 분산액체 약 10 내지 40파운드/시간인 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 포스포르스 리간드가 트리오가노포스핀 화합물인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 리간드가 트리페닐포스핀인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 리간드가 사이클로헥실디페닐포스핀인 방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 포스포러스 리간드에 대한 고비점 알데히드 축합부산물의 상대 휘발도가 약 10 내지 약 5000인 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 기화 알데히드 생성물 스트림으로부터 분리 회수된 축합 포스포러스 리간드 및 축합 고비점 알데히드 축합부산물을 분리기에 재순환시켜, 분리기에서, 상기 기화 알데히드 생성물 스트림을, 비휘발화 액체 촉매-함유 반응생성물 용액으로부터 유리시키는 방법.