

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C07C 45/50

C07C 47/02

(45) 공고일자 1987년02월21일

(11) 공고번호 87-000244

(21) 출원번호 특1983-0004218 (65) 공개번호 특1984-0006001

(22) 출원일자 1983년09월08일 (43) 공개일자 1984년11월21일

(30) 우선권주장 3234701.4 1982년09월22일 독일(DE)

(71) 출원인

독일 연방 공화국 오버하우젠 13, D-4200, 사서함 1301 60루어케미 악린
게젤 샤푸트 원본미기재

(72) 발명자

보이코르닐스

독일 연방 공화국 딘스라켄, 후리드리히-에버트-스트라세 45
요세후 히벨독일 연방 공화국 오버하우젠 11, 브루흐스 테그 13
버너 콩쿨독일 연방 공화국 오버하우젠 11, 뤼초스트 라세 40 아
번하드 리더독일 연방 공화국 보트로프, 지그후리드 스트라세 61
요아힐 무흐독일 연방 공화국 오버하우젠 14, 임토르후벤 2
뤼크마르 슈미트독일 연방 공화국 오버하우젠 11, 뤼초스트라세 51
언스트 비버스독일 연방 공화국 오버하우젠 14, 뢰르디난드 스트라세 77
이수웅

(74) 대리인

심사관 : 신현문 (책자공보 제1256호)(54) 알데히드의 제조방법**요약**

내용 없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

알데히드의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 반응기의 구조

제2도는 본 발명의 반응기의 구조

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 반응기

2, 12, 13, 23, 25, 27, 30, 32, 33, 34 : 라인

3 : 담금 파이프

4 : 분리 용기

5 : 순환 압축기

6 : 냉각기

7, 31 : 상태 분리기

8 : 펌프

9, 28 : 스트리핑 칼럼(Stripping Column)

10 : 펌프

11, 14 : 열 교환기

15 : 열 교환기

16 : 완충 용기

17 : 반응기

20 : 냉각 조절기

21 : 안내 파이프

26 : 분리기

29 : 칼럼

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수용성 로듐착물 촉매(Rhodium complex catalyst)하에서의 올레핀(olefin)의 하이드로 휘밀레이션(hydroformylation)에 의해 알데히드(Aldehyde)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

올레핀을 일산화탄소와 수소의 혼합물로 된 합성가스와 반응시켜 알데히드나 알코올을 제조하는 방법은 이미 알려져 있다. 이러한 방법의 촉매로서는 하이드리도금속 카르보닐류(hydridometal carbonyls)가 사용되는데 주기율표의 8족 금속들이다.

이중에서도 코발트는 촉매금속으로서 공업적으로 넓게 사용되고 있으며 로듐도 또한 중요한 의미가 있는것이다.

코발트에 비해서 로듐은 낮은 압력에서 반응을 가능하게 해주며 더우기 노말 알데히드(n-aldehyde)가 주 생성물로 생성되고 이소 알데히드(iso-aldehyde)는 단지 조금만 생성된다.

그러나 올레핀의 수소첨가(hydrogenation)에 의한 포화탄화수소 제조방법에는 코발트 촉매보다 로듐 촉매가 다소 적게 사용된다.

통상 알려진 제조방법에서 로듐촉매는 부가적인 리간드(additional ligands)를 갖는 하이드리도로듐 카르보닐(hydridorhodium caronyl)의 형태로 사용되며 리간드로서는 제삼 포스핀 또는 포스파이트(Fertiary phosphine 또는 phosphite)가 특히 적당하다.

이들 촉매를 사용하는 경우 반응압력을 30,000KPa이하로 낮출 수 있다.

이러한 공지의 방법들에 있어 반응생성물안에 균일하게 용해되어 있는 촉매들로부터 반응생성물을 분리시키는 것은 만족할만한 것이 못되었다.

분리를 위해서 일반적으로 반응 혼합물을 증류하여 반응생성물을 얻게 되는데, 실제로 이 방법은 탄소수가 적은 올레핀으로부터 펜텐(Pentene)정도까지의 하이드로휘밀레이션(Hydroformylation)이 사용될수 있을 뿐이다.

더우기 어소시에이티드 써말로드(associated thermal load)는 (가) 로듐착화물의 분해로 인해 다소의 촉매를 잃게 하는 것으로 밝혀졌다.

이러한 결점들은 물에 녹을 수 있는 촉매 시스템(system)을 이용하여 해결할 수 있으며 여기에 사용되는 촉매는 예를들어 서독 특허 제2627354호 명세서에 기재되어 있다. 로듐착화합물은 착물 성분으로서 트리설폰포네이티드 트리아릴 포스핀(trisulfonated triaryl phosphine)을 사용하므로써 용해성을 가지며, 하이드로휘밀레이션후에 반응생성물과 촉매의 분리는 수상상(aqueous phase)과 유기상(organic phase)의 분리에 의해 쉽게 이루어지고, 이때에 반응생성물의 증류를 위해 필요한 반응혼합물의 부가적인 열공급은 필요치 않다.

또한 앞서 언급한 서독 특허명세서의 내용은 산업적인 적용이 적당치 않은 압력솔을 사용하는 불연속적인 공정에 제한된다.

또 다른 방법에 의하면 촉매 시스템은 한개 혹은 여러개의 카복시레이티드 아릴 포스핀 리간드(ligand)를 사용하므로써 물에 대해 용해성을 갖는다.

본 발명은 상기한 공지의 알데히드 제조방법을 개선시켜 기술적으로 성공적인 제법을 제공하는 것으로 발명의 구성을 상세히 설명하면 다음과 같다.

물과 수용성 로듐포스핀 착화합물의 존재하에 올레핀을 100-30000KPa압력과 적당한 온도에서 일산화탄소와 수소와 반응시켜 알데히드를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 특징은 반응물을 균일하게 혼합하여 90-150° C의 온도에서 반응시키고 액상에서의 가스성분의 비율은 혼합상을 기준으로 5-30용량 퍼센트로 조절하고, 수상과 유기상의 용량비가 1 : 1에서 100 : 1이며, 또 그때마다 미리 냉각시키지 않고 처음에 액상과 가스상을 분리하고 그후 반응열을 제거시킨다.

촉매 시스템이 적당한 조건하에서 분리되고 공정내에서 재사용 될 뿐만 아니라 기술적으로나 경제적 최적조건하에서 제조 가능한 새로운 제조방법을 제공하는 것으로 본 발명에서 촉매의 수명에 관계없이 반응열이 쉽게 회수되어진다는 사실이 가장 중요한 것이다.

공지의 방법이 의하면 반응열은 물이나 증기의 수단이 의해 옮겨질 수 있다.

이것은 반응열을 이용한 증류로써 그들을 증기화 및 정제하기 위하여 보조수단의 사용없이 반응열을 직접적으로 하이드로 휘밀레이션 생성물에 전달시키는 것이 특히 유용하다는 것을 입증해준다.

본 발명의 제조방법은 2-15개의 탄소수를 갖는 올레핀을 탄소수가 1개 증가된 알데히드나 알코올로 변환시키는데 특히 적합한 것이다.

반응물인 올레핀과 합성가스는 반응기안이 동시에 공급될 수도 있고 따로 공급이 될 수도 있다.

반응물은 바람직하기로 반응이 일어나는 온도에까지 예열시키는 것이 좋다.

예열을 시키기 위해서는 공정 폐열을 취하는 것이 유용한데 이 폐열은 증류에 의한 정제화 과정중에 반응생성물의 응축에서 회수될 수 있는 열이다.

반응기내의 출발물질의 반응은 90-150℃에서 일어난다. 증류로서 반응물을 추출하기 위한 추가적인 열 공급이 없더라도 촉매는 연속공정에서 비활성되지는 않는다. 이때에 일어나는 촉매의 가벼운 손실은 경제적으로 허용되는 범위에 있다.

반응기내에서 반응물의 반응은 액상과 가스상이 존재하는 계안에서 일어난다.

여기서 액상은 서로 비용성 또는 극히 조금 용해될 수 있는 두개의 성분을 포함하는데 수용성 촉매 용액과 어떠한 조건하에서 다른 용액을 포함할 수도 있는 액상 올레핀과 액상 유기반응생성물이 존재하는 것이다. 또한 반응과 정상 필수적인 것으로 수상은 가스반응물로서 포화되어 있어야 한다.

이렇게 하기 위하여 액상(수성과 유기성분을 포함하는 상을 말함)과 가스상간에 가능한한 큰 접촉면적이 확보되도록 하는 것이 중요하며 따라서 액상의 가스성분의 분율은 혼합상을 기준으로 5-30부피 %로 조정된다. 이 목적은 여러가지 방법에 의해 실현될 수 있다.

본 발명에 의해서 밝혀진바에 의하면, 올레핀과 합성가스로 된 가스상의 출발물질은 반응기 내용물 안에 순식간에 섞여 들어갈 수도 있으며, 또 다른 공정변화에 따라, 가스상 반응쌍은 적당한 분배장치를 통해 액체반응기 내용물안에 들어갈 수도 있다.

분배장치는 예를 들면 스크린이나 프리트(frit)가 적당하다.

이것은 또한 가스혼합기등을 사용하여 가스상 반응쌍의 섞임과 분배를 결합시키는 것도 가능한 것이다.

본 발명에서 가장 중요한 점은 반응 혼합물내에서 유기상의 비율을 작게, 놀랄만큼 충분하게 유지시킨다는 것인데 이 유기상은 수성상에 있는 반응물의 용해에는 전혀 관여하지 않는다.

이렇게 해서 반응생성물이 반응기 안에 체재시간이 늘어나므로써 피할 수 없었던 바람직하지 못한 부반응이 일어나는 것을 방지하는 것이 가능하진 것이다.

본 발명에 있어서 유기상에 대한 수성상의 부피 비율이 1 : 1에서 100 : 1이며 바람직하기로는 10 : 1에서 100 : 1이 좋다.

이러한 부피 비율을 조절하는 여러가지 방법들이 존재한다. 새로운 방법에서 밝혀진바에 의하면 반응 혼합물 중 어떤 일부가 반응기로부터 제거되고, 상분리를 시켜 수성상의 회수 후에 반응기내 바람직한 부피비율이 얻어지게 된다. 본 발명의 또 다른 성과는 상분리가 반응기 안에서 안정된 범위 안에서 일어날 수있다는 것이다.

새로운 방법에 의하면 상분리는 앞서 표현한 바와 같이 어느 경우에도 반응물의 사전 냉각없이 일어난다. 이 방법의 효과는 가스상의 올레핀이 주어진 조건하에서 용액인 반응혼합물의 성분이 단지 적은 양이 녹을 뿐으로 반응 생성물과 같이 옮겨진다는 것이다.

하이드로 취밀레이션에 사용되는 합성가스는 일산화탄소와 수소인데 바람직한 부피비율은 1 : 1이다.

그러나 이 비율은 특별한 효과를 얻기 위해, 예를 들면 반응 속도의 증가를 위해 변화시키는 것이 가능하다. 일산화탄소 및 수소와는 별도로 사용되는 촉매인 로듐착 화합물은 또한 카복시레이티드 혹은 켈포네이티드 포스핀을 포함한다.

포스핀은 그중에서도 트리알릴 포스핀(triaryl phosphine)에서 유도되며 알릴 그룹으로서는 페닐과 나프틸그룹이 적당하다.

세개의 알릴그룹 모두가 설포닉산(sulfonic acid)이나 카보시릭그룹으로 되어질 필요는 없다.

착화합물의 포스핀 분자에 한개의 설포닉산 그룹이나 카보시릭그룹이 있어도 충분히 수용성을 갖게 되는것이다. 촉매는 프리퀴으로 반응 혼합물이 첨가될 수 있다. 그리고 반응기내에서 만들어지는 것도 또한 가능하다. 통상적으로 로듐은 수용촉매용액을 기준하여 50-800ppm을 첨가한다.

설포네이티드 또는 카복시레이티드 트리알릴 포스핀은 로듐착물을 기준으로 과량 존재하여야 한다.

로듐 원자량에 대해 10-100g분자량의 설포네이티드 또는 카복시레이티드 포스핀을 첨가하는 것이 특히 유효한것을 알았다.

반응압력은 일산화탄소와 수소의 100-30000KPa의 범위 내이다.

본 발명에 의한 제조방법의 반응실시를 그림 1에 나타내었다.

불에 용해된 촉매 시스템은 반응기(1)에 존재한다. 올레핀과 합성가스는 라인(2)을 통하여 반응기(1)로 들어가고 균일하게 혼합되면서 반응이 일어난다.

반응생성물은 수상 촉매용액, 미반응 합성가스와 올레핀이 함께 혼합되어진 상태로 디프 파이프(dip pipe)(3)를 통해 반응기를 떠난다.

주로 합성가스, 올레핀 그리고 경우에 따라 올레핀으로부터 생성된 포화탄화수소로된 가스상은 분리용기(4)에서 용액생성물로부터 분리되고 순환압축기(5)를 통해 반응기로 회수된다.

순환가스의 일부는 냉각기(6)에서 응축될 반응생성물로부터 분리되어, 폐가스 시스템으로 배출된다.

분리용기(4)안에 분리된 뜨거운 용액은 사전 냉각없이 상분리기(7)로 보내진다.

여기에서 초기 유기 반응생성물은 수성 촉매상으로부터 아주 쉽게 분리된다.

미반응물의 분리이전에 유기상을 냉각 분해시키는 것은 스트리핑 칼럼(stripping column)(9)을 통한 가스상 올레핀의 필요한 재순환을 용이하지 한다는데 의미가 있다. 왜냐하면 가스상 올레핀은 냉각된 반응 생성물(초기 알데히드)보다는 뜨거운 유기반응 생성물에 훨씬 덜 녹기 때문이다.

유기반응 생성물이 펌프(8)에 의해 스트리핑 칼럼(9)으로 보내지는 동안 펌프(10)는 수성촉매상을 반응기(1)로 되돌려 보내는데, 발열 반응열은 열교환기(1)에서 제거되어 공정중기가 만들어진다.

냉각된 촉매상물은 라인(12)을 통해 폐가스와 초기 옥소 생성물을 통해 걸쭉된 물을 보충하기 위해 반응기로 보내진다.

스트리핑 칼럼(9)으로 흘러 들어간 뜨거운 초기 옥소 생성물은 라인(13)을 통해 칼럼으로 보내진 합성가스와 이 부분이 역류되어 들어간다.

여기에서 합성가스는 옥소 초기 생성물에 녹지 않는 올레핀으로 채워진다.

이렇게 된 합성가스는 열이 가해진 반응기(1)로 보내진다. 그 이상의 새로운 합성가스의 부분적 흐름은 열교환기(14)에서 공정열로서 예열된다. (부분적으로 예열된다) 반응기내로 보내지기 전에 순수한 올레핀도 알데히드 증류에서의 폐열을 가진 열교환기(15)에서 예열되고 증기화 된다. 그동안 스트리핑 칼럼(9)에서 옥소 초기 생성물은 냉각되지 않은채 곧바로 증류된다.

완충용기(16)는 단지 분류의 경우에만 중간 생성물의 보관용기로서 제공된다.

본 발명의 또 다른 제조공정도 기술적 범위내에서 지극히 적절하지 이루어지며 그림 20이 도시한다.

수성촉매용액은 반응기(17)안에 있다. 합성가스와 올레핀은 예비분배장치의 역할을 하는 쌍노즐(18)에 의해 공급된다.

가스 혼합기는 반응물을 훌륭하게 분배시킨다.

발열반응으로부터의 열은 냉각 레지스터(Register)(20)를 통해 배출된다.

용액상과 가스상 성분이 반응기의 가이드 파이프(21)에 떠있게 되어 가이드 파이프 상단에서 분리한다.

가스상 성분은 라인(23)을 통하거나 순환가스 압축기(24)를 통해 반응기로 회수되기도 하고 라인(25)을 통해 폐가스로 방출되기도 한다.

수성촉매용액은 고리모양의 분적기(26)안에 형성된 유기생성물로 분리한다. 라인(27)을 통해 초기 생성물은 스트리핑 칼럼(28)으로 들어가고 역류된 합성가스에 의해 용해된 올레핀으로 부터 유리된다.

올레핀이 유리된 초기 생성물은 칼럼 (29)안에 노말(n)과 이소(iso)성분으로 분리된다.

증류를 위해 필요한 열은 냉각 레지스터(20)로 부터 직접 얻게 되는데, 용액 알데히드는 칼럼(29)의 바닥으로부터 라인(30)과 상분리기(31)와 라인(32)을 거쳐 냉각 레지스터로 들어가 증기화되며 거기에서 증기화된 증기상 알데히드는 라인(33)과, 상분리기(31)와 라인(34)를 통해 칼럼(29)으로 되돌아간다.

[실시에 1 비교예]

반응 조건하의 반응기안에서 수성상 촉매용액, 옥소 초기 생성물, 합성가스와 프로필렌은 격렬한 교반으로 501의 균일한 혼합상이 존재한다.

촉매용액과 옥소 초기 생성물 그리고 부가한 프로필렌과 합성가스를 포함한 생성물 흐름은 계속해서 유출되어 생성물 분리이전에 냉각된다.

선정된 조건하에서 옥소 생성물의 약 4.5kg의 프로필렌은 냉각된 옥소 초기 생성물어 녹는다.

이 유기상의 밀도는 0.69/cm³이다.

수성상에 녹아 있는 프로필렌의 양은 무시할 수 있을 정도로 작다. 수성상(밀도=1.15g/cm³)과 유기상의 밀도차이는 0.55g/cm³이며 두상은 빠르게 또한 완전하게 제각기 분리된다.

[실시에 2]

반응은 실시예 1과 같은 조건하에서 일어나게 한다. 실시예 1에 비하여 촉매용액, 옥소 초기 생성물과 부가된 프로필렌과 합성가스의 유출되는 생성물 흐름이 생성물분리 이전에 냉각되지 않고 반응온도로 유지된다. 단지 옥소 초기 생성물의 0.4kg프로필렌은 옥소 초기 생성물이 여전히 녹아 있다.

이것은 유기상의 평균밀도가 0.75g/cm³보다 높아 유기상과 수성상의 밀도 차이가 0.4g/cm³로 줄어든다는 것을 의미하며 실시예 1에서와 마찬가지로 놀라운 정도로 제각기 상분리가 밀도차이가 적음에도 불구하고 빠르고, 완전하게 일어난다. 유기상과 수성상을 사전냉각없이 경제적인 만족과 기술적으로 단순하게 분리시킬 수 있다는 가능성은 프로필렌의 순화조절을 상당히 용이하게 해준다.

스트리핑 칼럼(9)을 통해 분리되어 반응기(1)로 되돌아오는 프로필렌의 옥소 초기 화합물에 대한 양은 Kg당 4.5Kg에서 0.4Kg으로 주는데 이것은 충분히 에너지를 절약한다는 것을 의미하는 것이다.

[실시에 3]

반응조건하에서의 반응기(1)에는 격렬한 교반에 의해 균일하게된 수성 촉매 용액, 옥소 초기 생성물 합성가스와 프로필렌 501가 있다.

수성상과 유기상 사이의 상분배를 얻고 순환 펌프(10)를 통해 반응열을 빼앗기 위해 수성축매용액을 시간당 100l를 순환시킨다.

선정된 조건하에서 프로필렌으로부터 시간당 초기 알데히드 10l를 얻게되며 수성상과 유기상의 비율은 10:1이다. 반응기내에 초기 알데히드의 평균 잔류시간은 27분이다. 옥소 초기 생성물에는 0.5무게%의 바람직하지 않은 높은 끓는점의 부가 생성물이 포함된다.

[실시에 4]

단지 시간당 축매 용액 35l를 순환시키는 것 이외에는 실서에 1과 동일한 반응조건하에서 실시한다.

이 경우에는 반응기내에 초기 알데히드의 평균 잔류시간은 69분으로 증가한다.

또한 이 조건하에서 옥소 초기 생성물은 1.5부피%의 바람직하지 않은 높은 끓는점의 부가 생성물을 포함하기 된다. 축매 순환이 없이 내부 냉각 레지스터를 갖는 반응기에서 교반속도는 교반기구에 의해 선택되며 반응기내의 교반 영역에 있는 혼합상은 균일하게 분배되어 있는 초기 알데히드를 10%미만 포함하고 있다.

그리고 댐핑영역(Damping Zone)안의 수성 축매용액 위에 떠있는 알데히드상은 중합부분의 초기 알데히드의 가능한 잔류시간을 30분 미만으로 유지시켜 줄 수 있는 적당한 수준을 조절하는데 조금밖에 기여하지 않는다.

반응기 상부에 유기상과 수성상의 분리에 영향을 주는 속도의 감소가 반응기의 생성능력에는 전혀 나쁜 효과를 주지 않는다는 것은 놀라운 일이다.

수성축매상에 반응물의 충분한 포화가 격렬한 교반 영역에서 이루어진다는 것은 명백하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

상승된 온도와 100-30,000KPa압력 조건에서 물과 수용성 로듐 포스핀 착화합물의 존재하에 올레핀을 일산화탄소와 수소를 반응시켜 알데히드를 제조하는 방법에 있어, 반응물질이 균일하게 혼합되고 90-150℃의 온도에서 반응시키되 액상중의 가스상 성분의 비율을 혼합상에 대하여 5-30용량 퍼센트로 조절하고 수상과 유기상의 용량비가 1 : 1에서 100 : 1이며 또 그때마다 미리 냉각시키지 않고 처음에 액상과 가스상을 분리하고 그후 액상을 수상과 유기상으로 분리하며, 또한 반응열을 제거시키는 것을 특징으로 하는 알데히드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서 반응전에 반응물을 반응온도까지 예열시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서 예열을 공정폐열로서 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

특허청구범위 제1항 또는 제3항에 있어서 가스상 출발물질을 심하게 교반한 반응기 내용물에 공급하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

특허청구범위 제1항에 있어서 가스상 원료를 반응기에 분배장치를 이용하여 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

특허청구범위 제1항에 있어서 물과 유기상의 용량 비율이 10 : 1에서 100 : 1인것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

특허청구범위 제1항에 있어서 반응열의 배출은 물 또는 수증기와 같은 보조매체를 사용하는 것에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

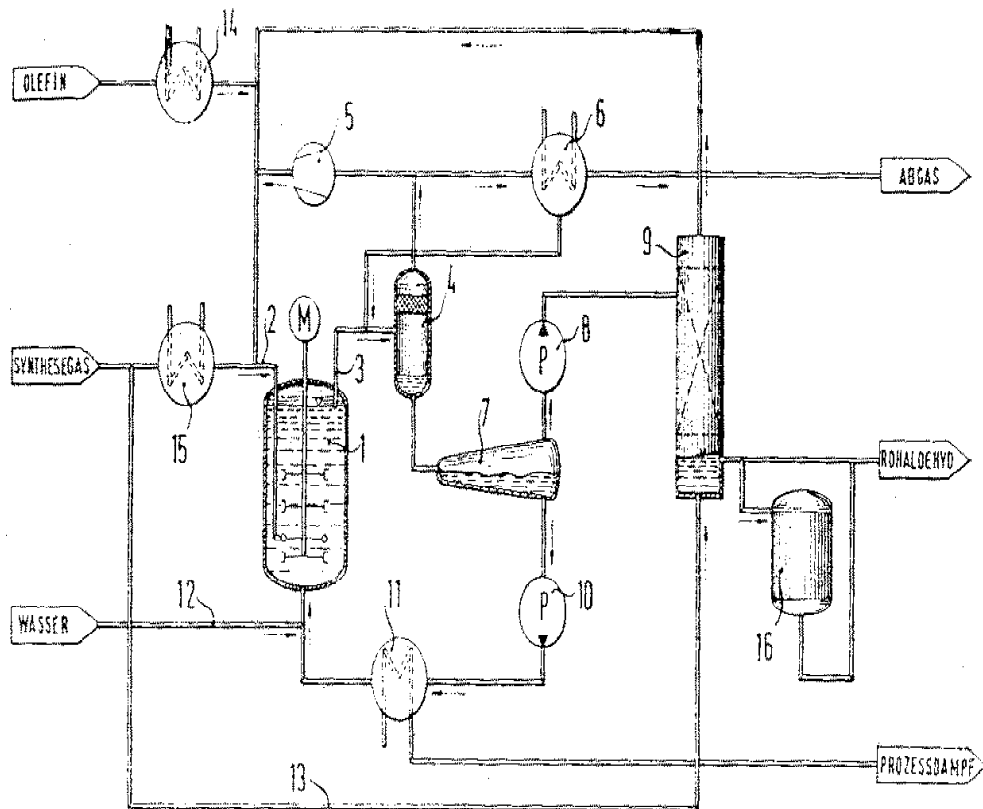
특허청구범위 제1항에 있어서 반응열의 배출은 보조매체를 사용하지 않고 적어도 일부 반응 생성물을 증발시키는 것에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

특허청구범위 제1항에 있어서 액상의 수분과 유기분예의 분리는 반응기중의 억제 구역중에서 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2

