



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0093152
(43) 공개일자 2017년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/50 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 45/50 (2013.01)
B01J 31/185 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7016356
(22) 출원일자(국제) 2015년11월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/061332
(87) 국제공개번호 WO 2016/089602
국제공개일자 2016년06월09일
(30) 우선권주장
62/087,572 2014년12월04일 미국(US)

(71) 출원인
다우 테크놀로지 인베스트먼트 엘엘씨.
미국 48674 미시건주 미드랜드 다우 센터 2020
(72) 발명자
브래머, 마이클 에이.
미합중국 77541 텍사스주 프리포트 비-1450 빌딩
브라조소프트 블러버드 2301
필립스, 조지 알.
미합중국 25303 웨스트 버지니아주 사우스 찰스턴
빌딩 2000 맥코클 에비뉴 437
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 김영

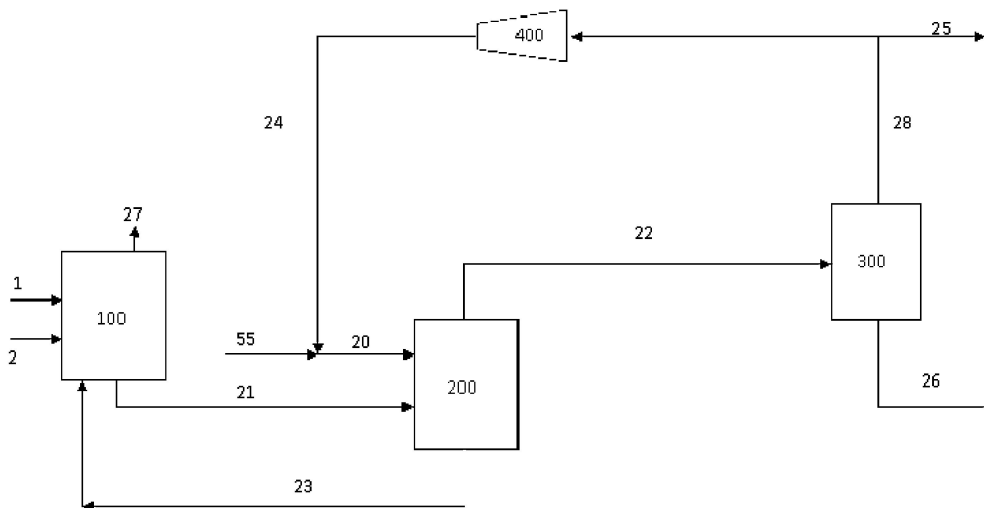
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 하이드로포르밀화 공정

(57) 요약

오르가노포스파이트 리간드를 포함하는 하이드로포르밀화 촉매를 사용하는 경우의 촉매적 금속 손실은 CO를 스트립 가스 기화기로 첨가함으로써 개선된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 47/02 (2013.01)

B01J 2219/00033 (2013.01)

B01J 2231/321 (2013.01)

B01J 2531/822 (2013.01)

(72) 발명자

아이젠슈미드, 토마스 씨.

미합중국 25303 웨스트 버지니아주 사우스 찰스턴
캐너와 턴파이크 테크니컬 센터 3200

콕스, 얼빈 비.

미합중국 25177 웨스트 버지니아주 어반 스트리트
펜실베이니아 애비뉴 904비

해터리, 로버트

영국 티에스20 1비에이치 스톡턴-온-티스 노턴 썸
머-하우스 스퀘어 20

베인브리지, 미카엘 존

영국 와이오8 9에프피 노스 요크셔 셀비 도프 윌러
비 파인 트리 클로즈 16

명세서

청구범위

청구항 1

연속식 하이드로포르밀화 공정으로서, (a) 반응기로부터 반응 유체를 제거하는 단계; (b) 상기 반응 유체를 기화기로 수송하는 단계; (c) 상기 기화기에서의 상기 반응 유체를 분리시켜 촉매-함유 액체 스트림 및 기체상 스트림을 생성하는 단계; 및 (d) 상기 기화기에서 16 psia(110 kPa) 초과와 평균 CO 분압을 유지하는 단계를 포함하는, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 2

연속식 하이드로포르밀화 공정으로서,

- (a) 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 하나 이상의 미전환된 반응물, 및 하나 이상의 불활성 경질물을 기화기로 공급하는 단계;
- (b) 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 미전환된 반응물, 하나 이상의 불활성 경질물, 및 일부의 중질물 부산물을 포함하는 오버헤드 가스 스트림을 상기 기화기로부터 제거하고, 그리고 상기 오버헤드 가스 스트림을 응축기로 공급하는 단계;
- (c) 상기 응축기로부터 하나 이상의 미전환된 반응물 및 하나 이상의 불활성 경질물을 포함하는 응축기 오버헤드 가스 스트림을 제거하는 단계;
- (d) 상기 응축기 오버헤드 가스 스트림의 적어도 일부를 상기 기화기로 재순환시키는 단계;
- (e) 상기 기화기에서의 평균 CO 분압이 16 psia(110 kPa) 초과가 되도록 상기 응축기 오버헤드 가스 스트림 이외에 CO를 포함하는 가스 스트림을 상기 기화기로 도입하는 단계; 및
- (f) 상기 기화기로부터의 테일 스트림으로서 상기 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매 및 나머지의 상기 중질물 부산물을 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 제거하는 단계를 포함하는, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기화기에서의 상기 평균 CO 분압은 적어도 20 psia(138 kPa)인, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기화기에서의 상기 평균 CO 분압은 적어도 25 psia(172 kPa)인, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기화기의 공정 유출구 온도는 적어도 80℃이고, 바람직하게는 적어도 90℃인, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 생성물은 알데하이드를 포함하는, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기화기에서 H₂ 분압은 0.1 psia(0.7 kPa) 내지 상기 CO 분압의 절반 미만인 것인, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기화기에서 H_2 분압은 0.1 psia(0.7 kPa) 내지 상기 CO 분압의 10% 이하인, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 유체는 상기 반응 유체에서 알데하이드 생성물을 제조하기 위한 하이드로포르밀화 반응 조건 하에 반응 구간에서 CO, H_2 , 올레핀 및 로듐 및 오르가노포스파이트 리간드를 포함하는 촉매를 접촉시켜 수득되는, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매는 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매이고, 상기 리간드는 오르가노포스파이트 리간드를 포함하는, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기화기에서 2 psia(14 kPa) 미만의 평균 H_2 분압을 유지하는 단계를 추가로 포함하는, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 유체를 상기 기화기로 수송하기 이전에 상기 반응 유체를 플래쉬 용기로 수송하는 단계를 추가로 포함하는, 연속식 하이드로포르밀화 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드로포르밀화 공정에 관한 것이다. 보다 상세하게는 촉매 재순환 스트림에서의 중질물의 양이 조절되는 이러한 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알데하이드는 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매(metal-organophosphorus ligand complex catalyst)의 존재 하에 올레핀을 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 제조될 수 있고, 바람직한 공정은 연속적인 하이드로포르밀화 및 금속이 8, 9, 또는 10족으로부터 선택되는 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매를 함유하는 촉매 용액의 재순환을 수반한다는 것은 잘 알려져 있다. 로듐은 9족 금속이 바람직하다. US 4,148,830, US 4,717,775, 및 US 4,769,498은 본 공정의 실시예를 개시하고 있다. 생성된 알데하이드는 알코올, 아민, 및 산을 포함하는 생성물의 호스트를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 촉매로부터 생성물을 분리하기 위한 목적으로 반응 구간 뒤의 기화기를 이용하는 것은 일반적인 실시이다.

[0003] 로듐 및 오르가노인 리간드를 포함하는 하이드로포르밀화 촉매는 매우 높은 반응 속도를 가능하게 하는 것으로 알려져 있고; 문헌 ["Rhodium Catalyzed Hydroformylation," van Leeuwen, Claver, Kluwer Academic Pub. (2000)]을 참조한다. 이러한 촉매는 생산 속도를 증가시키기 위해, 또는 선형 알파 올레핀보다 더 서서히 반응하는 내부 및/또는 분지화된 내부 올레핀을 효과적으로 하이드로포르밀화시키기 위해 사용될 수 있기 때문에 공업적 유용성을 가진다. 그러나, 또한, US 4,774,361로부터, 일부 조건 하에 이들 촉매는 액체 재순환 하이드로포르밀화 공정에서 로듐이 손실되는 것으로 알려져 있다. 로듐은 매우 고가이기 때문에 로듐의 연속적인 손실은 촉매 비용을 엄청나게 증가시킬 수 있다.

[0004] 로듐 손실의 정확한 원인은 불분명하지만, 이는 US 4,774,361에 가정되어 있고, 일부 경우 이 손실은 낮은 일산화탄소(CO), 통상적인 생성물 분리 단계의 고온 환경에 의해 악화된다. US 6,500,991은 생성물 제거 이후 농축된 촉매를 냉각시키고, 이후 CO를 농축된 스트림에 첨가함으로써 오르가노인계-촉진 공정에서 로듐의 손실을 늦추는 수단을 기술하고 있다. US 6,500,991은 또한 분리 단계 이전에 CO를 감압/플래쉬 용기(depressurization/flash vessel)에 첨가하는 것을 기술하고 있다. 임의의 선택사항에 대해, 분리 구간에서의 전체 압력은 1 bar보다 낮은 것임을 교시하고 있다. 이에 따라, US 6,500,991의 공정은 분리 단계의 혹독한 환

경 과정에서 일어날 수 있는 손실에 직접적으로 대처하지 않고 분리 구간 이전 및 이후에서 촉매를 안정화시키는 것을 시도하고 있다.

[0005] US 8,404,903은 상대적으로 온건한 온도를 이용하면서도 주위 압력보다 높은 압력에서 알데하이드 생성물을 제거하는 수단을 기재하고 있다. 그러나, 이 공정은 분리 구간의 응축기 온도를 변화시키지 않고 CO 함량을 조절하는 수단을 제공하지 않는다. 이러한 조절 수단은 좁은 범위의 CO 분압에 국한되고, 이러한 높은 유량의 가스를 컨디셔닝시키는 고가의 냉각 유닛을 요구한다. US 8,404,903에 기재된 최대 전체 압력(100 psia) 및 물 백분율 CO(16%)에서, 16 psia의 최대 CO 분압이 가능하나, 이러한 높은 압력에서, 분리 구간 생산 속도는 상대적으로 휘발성인 C₅ 알데하이드의 제거를 위해 허용가능하지 않을 정도로 낮다. 이는 기화기 온도 및 재순환 가스 흐름의 허용가능한 균형이 허용가능한 생성물 회수 속도 및 로덤 손실의 속도를 달성하는데 요구된다는 사실에 기인한다. US 8,404,903은 재순환 가스에서의 CO의 존재가 포스파이트 리간드의 안정성을 위해 유리할 것이나, 로덤 손실의 늦추거나 방지하는 것을 언급하고 있지 않다.

[0006] 선행 기술의 결점의 관점에서, 로덤의 손실을 감소시키면서도 로덤-오르가노포스파이트 하이드로포르밀화 촉매로부터 고비점 알데하이드를 분리시키는 수단에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 공정은 하기를 포함하는 이러한 연속적인 하이드로포르밀화 공정이다: (a) 반응기로부터 미정제 생성물을 제거하는 단계; (b) 미정제 생성물을 기화기로 수송하는 단계; (c) 기화기 내에서 미정제 생성물을 분리시켜 촉매-함유 액체 스트림 및 기체상 스트림을 생성하는 단계; 및 (d) 기화기에서 16 psia(110 kPa)보다 큰 평균 CO 분압을 유지하는 단계.

[0008] 일 구현예에서, 본 공정은,

[0009] (a) 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 하나 이상의 미전환된 반응물, 및 하나 이상의 불활성 경질물을 기화기로 공급하는 단계;

[0010] (b) 기화기로부터, 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 미전환된 반응물, 하나 이상의 불활성 경질물, 및 일부의 중질물 부산물을 포함하는 오버헤드 가스 스트림을 제거하고, 그리고 상기 오버헤드 가스 스트림을 응축기로 공급하는 단계;

[0011] (c) 응축기로부터 하나 이상의 미전환된 반응물 및 하나 이상의 불활성 경질물을 포함하는 응축기 오버헤드 가스 스트림을 제거하는 단계;

[0012] (d) 상기 응축기 오버헤드 가스 스트림의 적어도 일부를 기화기로 재순환시키는 단계;

[0013] (e) 기화기에서의 평균 CO 분압이 16 psia(110 kPa)보다 높도록, 응축기 오버헤드 가스 스트림 이외에, CO를 포함하는 가스 스트림을 기화기로 주입하는 단계; 및

[0014] (f) 기화기로부터의 테일 스트림으로서 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매 및 나머지의 중질물 부산물을 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 제거하는 단계.

[0015] C₅ 이상의 알데하이드의 기화를 위한 공정 조건으로서 대기압초과 압력은 일반적으로 회피된다. 따라서, 동시에 중간 온도에서 이러한 고비점 알데하이드의 제거를 가능하게 하면서도 기화기의 가혹한, 대기압초과 압력 환경에서 CO 분압을 증가시키는 것이 로덤-오르가노포스파이트 촉매를 안정화시키는 것을 놀라운 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 공정의 일 구현예의 개략적인 플로우시트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 하이드로포르밀화 공정은 성분으로서 전이 금속 및 가수분해성 리간드를 포함하는 촉매의 존재 하에 적어도 하나의 알데하이드 생성물을 형성하기에 충분한 하이드로포르밀화 조건 하에 CO, H₂, 및 적어도 하나의 올레핀을 접촉시키는 단계를 포함한다. 임의의 공정 성분은 아민 및/또는 물을 포함한다.

[0018] 원소의 주기율표 및 이에의 다양한 족에 대한 모든 참조는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics,

72nd Ed. (1991-1992) CRC Press, at page I-10]에 공개된 버전에 관한 것이다.

- [0019] 반대로 언급하지 않거나, 또는 문맥에서 암시하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량에 기초하고, 모든 시험 방법은 본 출원의 출원일과 같은 시기의 것이다. 미국특허 시행규칙의 목적과 관련하여, 임의의 참조된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은 특허 정의(본 개시물에 특별하게 제공되는 임의의 정의와 불일치되지 않는 범위) 및 본 기술분야의 일반적 지식과 관련하여 그 전문이 참조로 포함된다(또는 이와 동등한 US 버전이 참조로 포함된다).
- [0020] 본원에서 사용된 바와 같이, 단수표현, "적어도 하나" 및 "하나 이상"은 상호교환적으로 사용된다. 용어 "포함됨", "포함함", 및 이의 변형어는 제한적인 의미를 가지지 않고, 이러한 용어는 상세한 설명 및 청구항에 나타난다. 따라서, 예를 들면, "하나"의 소수성 중합체의 입자를 포함하는 수성 조성물은 조성물이 "하나 이상"의 소수성 중합체의 입자를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0021] 또한, 본원에서, 종료점의 수치 범위의 설명은 그 범위에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들면, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다). 본 발명의 목적을 위해, 수치 범위는 그 범위 내에 포함되는 모든 가능한 하위범위를 포함하고 지지하는 것으로 의도되는 것임은 본 기술분야의 당업자가 이해할 수 있는 것과 일치되는 것으로 이해될 수 있을 것이다. 예를 들면, 1 내지 100의 범위는 1.01 내지 100, 1 내지 99.99, 1.01 내지 99.99, 40 내지 60, 1 내지 55 등을 수반하는 것으로 의도된다. 또한, 본원에서, 청구항에서 이러한 설명을 포함하는 수치 범위 및/또는 수치의 설명은 용어 "약"을 포함하는 것으로 이해할 수 있다. 이러한 예에서, 용어 "약"은 본원에서 인용하는 것과 실질적으로 동일한 수치 범위 및/또는 수치 값을 지칭한다.
- [0022] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "ppm" 및 "ppmw"는 중량 기준의 백만분율을 의미한다.
- [0023] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "탄화수소"는 적어도 하나의 수소 및 하나의 탄소 원자를 갖는 모든 허용되는 화합물을 포함하는 것으로 고려된다. 이러한 허용가능한 화합물은 또한 하나 이상의 헤테로원자를 가질 수 있다. 광의의 의미에서, 허용가능한 탄화수소는 치환되지 않거나 치환될 수 있는, 비환식(헤테로원자를 갖거나 갖지 않음) 및 환식, 분지형 및 비분지형, 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭, 방향족 및 비방향족 유기 화합물을 포함한다.
- [0024] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "치환됨"은 다르게 나타내지 않는 한, 유기 화합물의 모든 허용가능한 치환을 포함하는 것으로 고려된다. 광의의 의미에서, 허용되는 치환기는 유기 화합물의 비환식 및 환식, 분지형 및 비분지형, 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭, 방향족 및 비방향족 치환기를 포함한다. 예시적인 치환기는, 예를 들면, 알킬, 알킬옥시, 아릴, 아릴옥시, 하이드록시알킬, 아미노알킬(이에서 탄소 원자의 개수는 1 내지 20개 이상, 바람직하게는 1 내지 12일 수 있음)뿐만 아니라 하이드록시, 할로, 및 아미노를 포함한다. 허용되는 치환기는 하나 이상일 수 있고, 적절한 유기 화합물과 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명은 유기 화합물의 허용가능한 치환기에 의한 임의의 방식으로 제한되는 것으로 의도되지 않는다.
- [0025] 용어 "반응 유체," "반응 매질" 및 "촉매 용액"은 본원에서 상호교환적으로 사용되고, 이는 비제한적으로 (a) 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매, (b) 자유 오르가노인 리간드, (c) 반응에서 형성된 알데하이드 생성물, (d) 미반응된 반응물, (e) 상기 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매 및 상기 자유 오르가노인 리간드에 대한 용매, 및 임의로, (f) 반응에서 형성된 하나 이상의 아인산성 화합물(이는 균질 또는 불균질일 수 있고, 이들 화합물은 공정 장비 표면에 부착된 것을 포함함)을 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다. 반응 유체는 비제한적으로 (a) 반응 구간에서의 유체, (b) 분리 구간으로의 이의 통로 상의 유체 스트림, (c) 분리 구간에서의 유체, (d) 재순환 스트림, (e) 반응 구간 또는 분리 구간으로부터 배출된 유체, (f) 수성 버퍼 용액으로 처리된 배출된 용액, (g) 반응 구간 또는 분리 구간으로 복귀되는 처리된 유체, (h) 외부 냉각기에서의 유체, 및 (i) 리간드 분해 생성물 및 이의 염을 포괄할 수 있다.
- [0026] "가수분해성 인 리간드"는 적어도 하나의 P-Z 결합을 함유하는 3가 인 리간드이고, 여기서 Z는 산소, 질소, 염소, 불소 또는 브롬이다. 그 예는, 비제한적으로, 포스파이트, 포스피노-포스파이트, 비스포스파이트, 포스포나이트, 비스포스포나이트, 포스피나이트, 포스포르아미다이트, 포스피노-포스포르아미다이트, 비스포스포르아미다이트, 플루오로포스파이트 등을 포함한다. 리간드는 킬레이트 구조를 포함할 수 있고 그리고/또는 다중 P-Z 모이어티 예컨대 폴리포스파이트, 폴리포스포르아미다이트 등 및 혼합된 P-Z 모이어티 예컨대 포스파이트-포스포르아미다이트, 플루오로포스파이트-포스파이트 등을 함유할 수 있다.
- [0027] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "착물"은 하나 이상의 전기적으로 결핍된 분자(electronically poor molecule) 또는 원자(즉, 전이 금속)와 하나 이상의 전기적으로 풍부한 분자 또는 원자(즉, 리간드)와의 합체에 의해 형성

되는 배위 화합물을 의미한다. 예를 들면, 본원에 이용가능한 오르가노인 리간드는 하나의 비공유 쌍의 전자를 갖는 하나의 인(III) 공여체 원자를 가지고, 이는 금속과의 배위 공유 결합을 형성할 수 있다. 본원에서 이용가능한 폴리오르가노인 리간드는 2개 이상의 인(III) 공여체 원자를 가지고, 이들 각각은 하나의 비공유 쌍의 전자를 갖고, 이의 각각은 전이 금속과 함께 (예를 들면, 킬레이트화를 통해) 독립적으로 또는 가능하게는 배위 공유 결합을 형성할 수 있다. 또한, 일산화탄소가 존재하여 전이 금속과 착화될 수 있다. 착물 촉매의 최종 조성은 또한 상기 기재된 것과 같은 추가의 리간드(들), 예를 들면, 금속의 핵 전하 또는 배위 부위를 충족하는 음이온, 수소 또는 모노-올레핀을 함유할 수 있다.

[0028] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "중질물 부산물" 및 "중질물"은 상호교환적으로 사용되고, 본 공정의 원하는 생성물의 평균 비점보다 적어도 25℃ 초과인 평균 비점을 갖는 하이드로포르밀화 공정 액체 부산물을 지칭한다. 예를 들면, 반응물이 하나 이상의 올레핀을 포함하는 하이드로포르밀화 반응에서, 원하는 생성물은 대개 하나 이상의 이성질체 알데하이드뿐 아니라 중질물을 포함한다.

[0029] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "공급물 대 테일(feed to tail)" 및 "공급물 대 테일 비(feed to tails ratio)"는 상호교환적으로 사용되고, 분리 구간의 바닥에 남겨져 제1 하이드로포르밀화 반응기로 복귀되는 농축된 유출물(기화기 테일)의 질량에 대한 분리 구간으로 유입되는 반응 유체의 질량을 지칭한다. "공급물 대 테일"은 휘발물, 예컨대 알데하이드 생성물이 반응 유체로부터 제거되는 속도의 지표이다. 예를 들면, 2의 "공급물 대 테일 비"는 분리 구간으로 유입되는 반응 유체의 중량이 제1 반응기로 복귀되는 농축된 유출물의 중량보다 2배 큰 것을 의미한다.

[0030] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "녹아웃 용기(knock-out vessel)" 및 "플래쉬 용기(flash vessel)"는 상호교환적으로 사용되고, 반응 구간 및 기화기 사이의 저압 구간을 지칭한다. 플래쉬 용기는 반응 유체가 급속하게 탈기되게 하고, 기화기 분압의 조절을 용이하게 한다. 이러한 용기는 통상적으로 하이드로포르밀화 반응기에서 확립된 것보다 현저히 낮은 압력 및 온도에서 유지된다.

[0031] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "경질물"은 주위 압력에서 25℃ 이하의 평균 비점을 가지는 물질을 지칭한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "불활성 경질물" 또는 "경질 불활성물"은 본 공정에서 본질적으로 비반응성인 경질물을 지칭한다. "반응성 경질물"은 공정에서 상당한 정도로 반응성인 경질물을 지칭할 것이다. 일례로서, 하이드로포르밀화 공정에서, 반응성 경질물은 일산화탄소 및 수소를 포함하고; 한편 불활성 경질물은 알칸, 예컨대 반응으로의 올레핀성 공급물에 존재하는 알칸 및 다른 불활성 가스 예컨대 질소를 포함한다.

[0032] "본질적으로 등압적으로" 등의 용어는 본질적으로 일정한 압력에서 또는 1 bar(100 kPa) 이하, 바람직하게는 0.5 bar(50 kPa) 이하의 압력 차이 내에서의 것을 의미한다. 환언하면, 본 발명의 일 구현예에서, 생성물 상 스트리퍼 및 생성물 응축기에 걸친 최대 압력 차이는 1 bar(100 kPa) 이하, 바람직하게는 0.5 bar(50 kPa) 이하이다.

[0033] 용어 "기화기", "스트리핑 가스 기화기", "스트리퍼" 및 "생성물상 스트리퍼"는 상호교환적으로 본원에 사용되고, 생성물로부터의 생성물-함유 스트림의 성분의 분리를 보조하기 위해 스트리핑 가스를 이용하는 분리 장치를 지칭한다.

[0034] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "평균 CO 분압"은 정상 상태 작업에서 적어도 10분 기간에 걸쳐 기화기의 증기 유출구에서 결정되는 평균 일산화탄소 분압을 의미한다. 가스 크로마토그래피(GC)를 사용하는 가스 조성물에서의 CO의 몰%의 결정은 잘 알려져 있고; CO 분압은 이후 총 압력을 측정하고 라울의 법칙을 사용하여 계산된다.

[0035] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "평균 H₂ 분압"은 정상 상태 작업에서 적어도 10분 기간에 걸쳐 기화기의 증기 유출구에서 결정되는 평균 수소 분압을 의미한다. 가스 크로마토그래피(GC)를 사용하는 가스 조성물에서의 H₂의 몰%의 결정은 잘 알려져 있고; 수소 분압은 이후 총 압력을 측정하고 라울의 법칙을 사용하여 계산된다.

[0036] 수소 및 일산화탄소는 석유 크래킹 및 정제 작업을 포함하는 임의의 적합한 공급원으로부터 수득될 수 있다. 합성가스 혼합물은 수소 및 CO의 바람직한 공급원이다.

[0037] 합성가스(syngas)(합성 가스로부터의 것)는 가변량의 CO 및 H₂를 함유하는 가스 혼합물에 주어진 명칭이다. 생산 방법은 잘 알려져 있다. 수소 및 CO는 전형적으로 합성가스의 주요 성분이나, 합성가스는 CO₂ 및 불활성 가스 예컨대 N₂ 및 Ar를 함유할 수 있다. H₂ 대 CO의 몰비는 크게 변화되나, 일반적으로 1:100 내지 100:1, 바람

직하계는 1:10 내지 10:1의 범위이다. 합성가스는 상업적으로 이용가능하고, 대개 연료 공급원 또는 다른 화합물질의 제조를 위한 중간체로서 사용된다. 화학적 생산을 위한 가장 바람직한 $H_2:CO$ 몰비는 3:1 내지 1:3이고, 보통 대부분의 하이드로포르밀화 응용분야에 대해 약 1:2 내지 2:1로 표적화된다.

[0038] 하이드로포르밀화 공정에서 이용될 수 있는 치환된 또는 비치환된 올레핀계 반응물은 2 내지 40개, 바람직하게는 3 내지 30개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 4 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 광학 활성(프로키랄 및 키랄) 및 비-광학 활성(비키랄) 올레핀계 불포화 화합물 모두를 포함한다. 이들 화합물은 US 7,863,487에 상세하게 기재되어 있다. 이러한 올레핀계 불포화 화합물은 말단 또는 내부 불포화되거나, 직쇄형, 분지쇄 또는 환식 구조일 뿐만 아니라 에킨대, 혼합된 부텐의 이량체화로부터 수득되는 것, 프로펜, 부텐, 이소부텐 등의 올리고머화로부터 수득되는 것과 같은 올레핀 혼합물(에킨대 예를 들면, US 4,518,809 및 4,528,403에 기재된 것과 같은 소위 이량체, 삼량체 또는 사량체 프로필렌 등)일 수 있다.

[0039] 비대칭 하이드로포르밀화에서 유용한 프로키랄(Prochiral) 및 키랄 올레핀은 거울상이성체 알데하이드 혼합물을 제조하는데 이용될 수 있다. 비대칭 하이드로포르밀화에서 유용한 예시적인 광학 활성적 또는 프로키랄 올레핀계 화합물은 예를 들면 미국특허 4,329,507, 5,360,938 및 5,491,266에 기재되어 있다.

[0040] 용매는 유리하계는 하이드로포르밀화 공정에 이용된다. 하이드로포르밀화 공정을 지나치게 방해하지 않는 임의의 적합한 용매가 사용될 수 있다. 예로써, 로듐 촉매화 하이드로포르밀화 공정에 대한 적합한 용매는 예를 들면 미국특허 3,527,809; 4,148,830; 5,312,996; 및 5,929,289에 개시된 것을 포함한다. 로듐 촉매화된 하이드로포르밀화 공정에서, 주요 용매로서 제조하기 원하는 알데하이드 생성물 및/또는 예를 들면 US 4,148,380 및 US 4,247,486에 기재된 바와 같은 하이드로포르밀화 공정 과정에서 원위치에서 제조될 수 있는 더 높은 비점 알데하이드 액체 농축 부산물에 상응하는 알데하이드 화합물을 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 주요 용매는 일반적으로 결국 연속식 공정의 특성으로 인해 알데하이드 생성물 및 더 높은 비점의 알데하이드 액체 농축 부산물("중질물")을 포함할 것이다. 용매의 양은 특히 중요하지 않고, 원하는 양의 전이 금속 농축물을 갖는 반응 매질을 제공하기에 충분할 것만 요구한다. 통상적으로, 용매의 양은 반응 유체의 총 중량 기준으로 약 5 중량% 내지 약 95 중량% 범위이다. 용매의 혼합물이 이용될 수 있다.

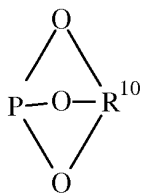
[0041] 이러한 하이드로포르밀화 반응에서 이용가능한 예시적인 금속-오르가노인 리간드 착물은 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매를 포함한다. 이들 촉매뿐 아니라 이의 제조 방법은 본 기술분야에 잘 알려져 있고, 본원에 언급된 특허에 개시된 것을 포함한다. 일반적으로, 이러한 촉매는 예비형성되거나 원위치에서 형성될 수 있고, 오르가노인 리간드, 일산화탄소 및 임의로 수소와의 착화 조합되는 금속을 포함할 수 있다. 촉매의 정확한 구조는 알려져 있지 않다.

[0042] 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매는 광학 활성적 또는 비-광학 활성적일 수 있다. 금속은 로듐(Rh), 코발트(Co), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 8, 9 및 10족 금속을 포함할 수 있고, 바람직한 금속은 로듐, 코발트, 이리듐 및 루테튬, 더 바람직하게는 로듐, 코발트 및 루테튬, 특히 로듐이다. 이들 금속의 혼합물이 사용될 수 있다. 금속-오르가노인 리간드 착물 및 자유 오르가노인 리간드를 구성하는 허용되는 오르가노인 리간드는 모노-, 디-, 트리- 및 더 고차의 폴리오르가노인 리간드를 포함한다. 리간드의 혼합물은 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매 및/또는 자유 리간드에서 이용될 수 있고, 이러한 혼합물은 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 모노오르가노포스파이트 및 오르가노폴리포스파이트, 예를 들면, 비스포스파이트, 리간드의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0043] 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매 및/또는 자유 리간드의 리간드로서 역할을 할 수 있는 오르가노인 화합물은 비키랄(광학적으로 불활성) 또는 키랄(광학 활성) 유형의 것일 수 있고, 이는 본 기술분야에 잘 알려져 있다. 비키랄 오르가노인 리간드가 바람직하다.

[0044] 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매의 리간드로서 역할을 할 수 있는 오르가노인 리간드로는 모노오르가노포스파이트, 디오르가노포스파이트, 트리오르가노포스파이트 및 오르가노폴리포스파이트 화합물이 있다. 이러한 오르가노인 리간드 및 이의 제조 방법은 본 기술분야에 잘 알려져 있다.

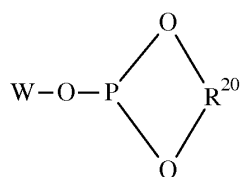
[0045] 대표적인 모노오르가노포스파이트는 하기 화학식을 갖는 것을 포함할 수 있다:



[0046] <<I>>

[0047] 식 중, R¹⁰은 4 내지 40개 이상의 탄소 원자를 함유하는 치환된 또는 비치환된 3가 탄화수소 라디칼, 예컨대 3가 비환식 및 3가 환식 라디칼, 예를 들면, 3가 알킬렌 라디칼 예컨대 1,2,2-트리메틸올프로판 등으로부터 유도된 것, 또는 3가 사이클로알킬렌 라디칼 예컨대 1,3,5-트리하이드록시사이클로헥산 등으로부터 유도된 것을 나타낸다. 이러한 모노오르가노포스파이트는 예를 들면 US 4,567,306에 더 상세하게 기재된 것을 찾을 수 있다.

[0048] 대표적인 디오르가노포스파이트는 하기 화학식을 갖는 것을 포함할 수 있다:

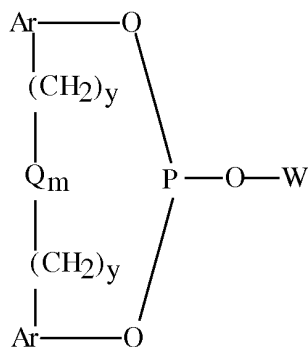


[0049] <<II>>

[0050] 식 중, R²⁰은 4 내지 40개 이상의 탄소 원자를 함유하는 치환된 또는 비치환된 2가 탄화수소 라디칼을 나타내고, W는 1 내지 18개 이상의 탄소 원자를 함유하는 치환된 또는 비치환된 1가 탄화수소 라디칼을 나타낸다.

[0051] 상기 화학식 II에서 W로 표시되는 대표적인 치환된 및 비치환된 1가 탄화수소 라디칼은 알킬 및 아릴 라디칼을 포함하고, 한편 R²⁰으로 표시되는 대표적인 치환된 및 비치환된 2가 탄화수소 라디칼은 2가 비환식 라디칼 및 2가 방향족 라디칼을 포함한다. 예시적인 2가 비환식 라디칼은, 예를 들면, 알킬렌, 알킬렌-옥시-알킬렌, 알킬렌-S-알킬렌, 사이클로알킬렌 라디칼, 및, 알킬렌-NR²⁴-알킬렌을 포함하고, 여기서 R²⁴는 수소 또는 치환된 또는 비치환된 1가 탄화수소 라디칼, 예를 들면, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 더 바람직한 2가 비환식 라디칼은 예를 들면 미국특허 3,415,906 및 4,567,302 등에 보다 전체적으로 개시된 2가 알킬렌 라디칼이다. 예시적인 2가 방향족 라디칼은, 예를 들면, 아릴렌, 비스아릴렌, 아릴렌-알킬렌, 아릴렌-알킬렌-아릴렌, 아릴렌-옥시-아릴렌, 아릴렌-NR²⁴-아릴렌을 포함하고, 여기서 R²⁴는 상기에서 정의된 바와 같이 아릴렌-S-아릴렌, 아릴렌-S-알킬렌 등이다. 더 바람직하게는 R²⁰은 예를 들면 미국특허 4,599,206, 4,717,775, 4,835,299 등에 보다 전체적으로 개시된 2가 방향족 라디칼이다.

[0052] 대표적인 더 바람직한 부류의 디오르가노포스파이트는 하기 화학식의 것이다:

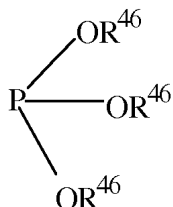


[0053] <<III>>

[0054] 식 중, W는 상기에서 정의된 바와 같고, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고, 이는 치환된 또는 비치환된 아릴 라디칼을 나타내고, 각각의 y는 동일하거나 상이하고, 이는 0 또는 1의 값이고, Q는 -C(R³³)₂-, -O-, -S-, -NR²⁴-,

$\text{Si}(\text{R}^{35})_2$ 및 $-\text{CO}-$ 로부터 선택되는 2가 가교기를 나타내고, 여기서 각각의 R^{33} 은 동일하거나 상이하고, 이는 수소, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 페닐, 톨릴, 및 아니실을 나타내고, R^{24} 는 상기에서 정의된 바와 같고, 각각의 R^{35} 는 동일하거나 상이하고, 이는 수소 또는 메틸 라디칼을 나타내고, m 은 0 또는 1의 값을 가진다. 이러한 디오르가노포스파이트는 예를 들면 미국특허 4,599,206, 4,717,775, 및 4,835,299에 더욱 상세하게 기재되어 있다.

[0055] 대표적인 트리오르가노포스파이트는 하기 화학식을 갖는 것을 포함할 수 있다:

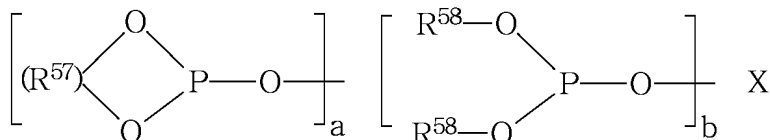


<<IV>>

[0056]

[0057] 식 중, 각각의 R^{46} 은 동일하거나 상이하고, 이는 치환된 또는 비치환된 1가 탄화수소 라디칼, 예를 들면, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴 및 아르알킬 라디칼(이는 1 내지 24개의 탄소 원자를 함유할 수 있음)이다. 예시적인 트리오르가노포스파이트는 예를 들면, 트리알킬 포스파이트, 디알킬아릴 포스파이트, 알킬디아릴 포스파이트, 트리아릴 포스파이트 등, 예컨대, 예를 들면, 트리메틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 부틸디에틸 포스파이트, 디메틸페닐 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리나프틸 포스파이트, 비스(3,6,8-트리- t -부틸-2-나프틸)메틸포스파이트, 비스(3,6,8-트리- t -부틸-2-나프틸)사이클로헥실포스파이트, 트리스(3,6-디- t -부틸-2-나프틸)포스파이트, 비스(3,6,8-트리- t -부틸-2-나프틸)페닐포스파이트, 및 비스(3,6,8-트리- t -부틸-2-나프틸)(4-설포닐페닐)포스파이트 등을 포함한다. 가장 바람직한 트리오르가노포스파이트는 트리페닐포스파이트이다. 이러한 트리오르가노포스파이트는 예를 들면, 미국특허 3,527,809 및 5,277,532에 더욱 상세하게 기재되어 있다.

[0058] 대표적인 오르가노폴리포스파이트는 2개 이상의 3차 (3가) 인 원자를 함유하고, 이는 하기 화학식을 갖는 것들을 포함할 수 있다:



<<V>>

[0059]

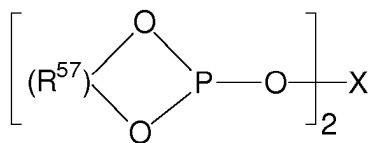
[0060] 식 중, X는 2 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 또는 비치환된 n -가 유기 가교 라디칼을 나타내고, 각각의 R^{57} 은 동일하거나 상이하고, 이는 4 내지 40개의 탄소 원자를 함유하는 2가 유기 라디칼을 나타내고, 각각의 R^{58} 은 동일하거나 상이하고, 이는 1 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 또는 비치환된 1가 탄화수소 라디칼을 나타내고, 그리고 a 및 b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 0 내지 6의 값을 가지고, 단, $a+b$ 의 합은 2 내지 6이고, n 은 $a+b$ 이다. a 가 2 이상의 값을 가지는 경우, 각각의 R^{57} 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 각각의 R^{58} 라디칼은 또한 임의의 주어진 화합물에서 동일하거나 상이할 수 있다.

[0061] X로 표시되는 대표적인 n -가 (바람직하게는 2가) 유기 가교 라디칼 및 상기 R^{57} 로 표시되는 대표적인 2가 유기 라디칼은 두 비환식 라디칼 및 방향족 라디칼, 예컨대 알킬렌, 알킬렌- Q_m -알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 비스아릴렌, 아릴렌-알킬렌, 및 아릴렌- $(\text{CH}_2)_y$ - Q_m - $(\text{CH}_2)_y$ -아릴렌 라디칼 등을 포함하고, 여기서 각각의 Q , y 및 m 은 화학식 III에서 상기 정의된 바와 같다. 상기 X 및 R^{57} 로 표시되는 더 바람직한 비환식 라디칼은 2가 알킬렌 라디칼이고, 한편 상기 X 및 R^{57} 로 표시되는 더 바람직한 방향족 라디칼은 2가 아릴렌 및 비스아릴렌 라디칼, 예컨대, 예를 들면 미국특허 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401; 5,179,055; 5,113,022; 5,202,297; 5,235,113; 5,264,616; 5,364,950; 및 5,527,950에 보다 전체적으로 개시된 것들이다. 상기 각각의 R^{58} 라디칼로 표시되는

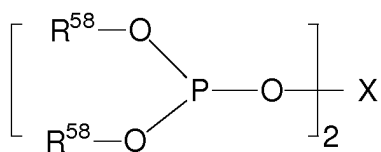
대표적인 바람직한 1가 탄화수소 라디칼은 알킬 및 방향족 라디칼을 포함한다.

[0062]

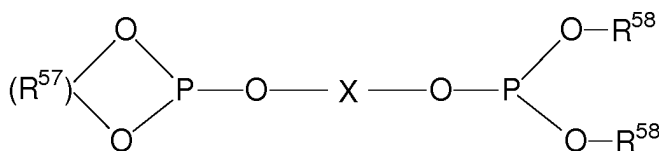
예시적인 바람직한 오르가노폴리포스파이트는 비스포스파이트 예컨대 하기 화학식 VI 내지 VIII의 것을 포함할 수 있다:



<<VI>>



<<VII>>



<<VIII>>

[0063]

[0064]

식 중, 화학식 VI 내지 VIII의 각각의 R^{57} , R^{58} 및 X는 화학식 V에서 상기에 정의된 바와 동일하다. 바람직하게는, 각각의 R^{57} 및 X는 알킬렌, 아릴렌, 아릴렌-알킬렌-아릴렌, 및 비스아릴렌으로부터 선택되는 2가 탄화수소 라디칼을 나타내고, 한편, 각각의 R^{58} 라디칼은 알킬 및 아릴 라디칼로부터 선택되는 1가 탄화수소 라디칼을 나타낸다. 이러한 화학식 V 내지 VIII의 오르가노폴리포스파이트 리간드는 예를 들면 미국특허 4,668,651; 4,748,261; 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401; 5,113,022; 5,179,055; 5,202,297; 5,235,113; 5,254,741; 5,264,616; 5,312,996; 5,364,950; 및 5,391,801에 개시된 것을 찾을 수 있다.

[0065]

화학식 (VI) 내지 (VIII)에서의 R^{10} , R^{20} , R^{46} , R^{57} , R^{58} , Ar, Q, X, m, 및 y는 상기 기재된 바와 같다. 가장 바람직한 X는 2가 아릴- $(\text{CH}_2)_y$ -(Q)_m-(CH₂)_y-아릴 라디칼을 나타내고, 여기서 각각의 y는 개별적으로 0 또는 1의 값을 갖고; m은 0 또는 1의 값을 갖고, Q는 -O-, -S- 또는 -C(R^{35})₂이고, 여기서 각각의 R^{35} 는 동일하거나 상이하고, 수소 또는 메틸 라디칼을 나타낸다. 보다 바람직하게는, 상기 정의된 R^{58} 기의 각각의 알킬 라디칼은 1 내지 24 개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 상기 화학식 (VI) 내지 (VIII)의 상기 정의된 Ar, X, R^{57} 및 R^{58} 기의 각각의 아릴 라디칼은 6 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 상기 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 한편 X의 바람직한 알킬렌 라디칼은 2 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, R^{57} 의 바람직한 알킬렌 라디칼은 5 내지 18개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 또한, 바람직하게는 상기 화학식의 X의 2가 아릴 라디칼 및 2가 Ar 라디칼은 페닐렌 라디칼이고, 이에서 $-(\text{CH}_2)_y$ -(Q)_m-(CH₂)_y-로 나타나는 가교기는 상기 페닐렌 라디칼에 결합되고, 이 결합되는 위치는 화학식의 이의 인 원자에 페닐렌 라디칼을 연결하는 화학식의 산소 원자에 대해 오르토이다. 또한, 이러한 페닐렌 라디칼 상에 존재하는 경우 임의의 치환기 라디칼은 이의 인 원자에 대해 주어진 치환된 페닐렌 라디칼을 결합하는 산소 원자와 관련하여 페닐렌 라디칼의 파라 및/또는 오르토 위치에서 결합되는 것이 바람직하다.

[0066]

상기 (I) 내지 (VIII)의 이러한 오르가노폴리포스파이트의 R^{10} , R^{20} , R^{57} , R^{58} , W, X, Q 및 Ar 라디칼 중 임의의 것은, 원하는 경우, 본 발명의 공정의 원하는 결과에 과도하게 부정적인 영향을 주지 않는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 임의의 적합한 치환기로 치환될 수 있다. 해당하는 탄화수소 라디칼 예컨대 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 사이클로헥실 치환기 이외 상기 라디칼에 존재할 수 있는 치환기는, 예를 들면 실릴 라디칼 예컨대 $-\text{Si}(\text{R}^{35})_3$; 아미노 라디칼 예컨대 $-\text{N}(\text{R}^{15})_2$; 포스핀 라디칼 예컨대 $-\text{아릴}-\text{P}(\text{R}^{15})_2$; 아실 라디칼 예컨대

$-C(O)R^{15}$ 아실옥시 라디칼 예컨대 $-OC(O)R^{15}$; 아미도 라디칼 예컨대 $--CON(R^{15})_2$ 및 $-N(R^{15})COR^{15}$; 설퍼닐 라디칼 예컨대 $-SO_2R^{15}$, 알콕시 라디칼 예컨대 $-OR^{15}$; 설퍼닐 라디칼 예컨대 $-SOR^{15}$, 포스포닐 라디칼 예컨대 $-P(O)(R^{15})_2$ 뿐만 아니라 할로, 니트로, 시아노, 트리플루오로메틸, 하이드록시 라디칼 등을 포함할 수 있고, 여기서 각각의 R^{15} 라디칼은 개별적으로 동일하거나 상이한 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소 라디칼(예를 들면, 알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 및 사이클로헥실 라디칼)을 나타내며, 단 아미노 치환기 예컨대 $-N(R^{15})_2$ 에서 함께 취해지는 각각의 R^{15} 는 또한 질소 원자와 함께 헤테로사이클릭 라디칼을 형성하는 2가 가교기를 나타낼 수 있고, 아미도 치환기 예컨대 $-C(O)N(R^{15})_2$ 및 $-N(R^{15})COR^{15}$ 에서 N에 결합되는 각각의 R^{15} 는 수소일 수 있다. 특정 주어진 오르가노포스파이트를 구성하는 임의의 치환되거나 비치환된 탄화수소 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 것으로 이해된다.

[0067] 보다 구체적으로 예시되는 치환기는 1차, 2차 및 3차 알킬 라디칼 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 네오-펜틸, n-헥실, 아밀, sec-아밀, t-아밀, 이소-옥틸, 데실, 옥타데실 등; 아릴 라디칼 예컨대 페닐, 나프틸 등; 아르알킬 라디칼 예컨대 벤질, 페닐에틸, 트리페닐메틸 등; 알크아릴 라디칼 예컨대 톨릴, 크실릴 등; 치환족 라디칼 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 사이클로옥틸, 사이클로헥실에틸 등; 알콕시 라디칼 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시, t-부톡시, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$ 등; 아릴옥시 라디칼 예컨대 페녹시 등뿐만 아니라 실릴 라디칼 예컨대 $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$, $-Si(C_2H_5)_3$ 등; 아미노 라디칼 예컨대 $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-NH(C_2H_5)$ 등; 아릴포스핀 라디칼 예컨대 $-P(C_6H_5)_2$ 등; 아실 라디칼 예컨대 $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2H_5$, $-C(O)C_6H_5$ 등; 카보닐옥시 라디칼 예컨대 $-C(O)OCH_3$ 등; 옥시카보닐 라디칼 예컨대 $-O(CO)C_6H_5$ 등; 아미도 라디칼 예컨대 $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$, $-NHC(O)CH_3$ 등; 설퍼닐 라디칼 예컨대 $-S(O)_2C_2H_5$ 등; 설퍼닐 라디칼 예컨대 $-S(O)CH_3$ 등; 설퍼닐 라디칼 예컨대 $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, $-SC_6H_5$ 등; 포스포닐 라디칼 예컨대 $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)(C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$, $-P(O)(H)(C_6H_5)$ 등을 포함한다.

[0068] 이러한 오르가노포스파이트 리간드의 특정한 예시적인 예는 하기를 포함한다: 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 2-t-부틸-4-메톡시페닐(3,3'-디-t-부틸-5,5'-디메톡시-1,1'-바이페닐-2,2'-디일)포스파이트, 메틸(3,3'-디-t-부틸-5,5'-디메톡시-1,1'-바이페닐-2,2'-디일)포스파이트, 6,6'-[[3,3'-비스(1,1-디메틸에틸)-5,5'-디메톡시-[1,1'-바이페닐]-2,2'-디일]비스(옥시)]비스-디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀, 6,6'-[[3,3',5,5'-테트라키스(1,1-디메틸에틸)-[1,1'-바이페닐]-2,2'-디일]비스(옥시)]비스-디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀, (2R,4R)-디[2,2'-(3,3',5,5'-테트라키스-tert-부틸-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸디포스파이트, (2R,4R)디[2,2'-(3,3'-디-tert-부틸-5,5'-디메톡시-1,1'-바이페닐)]-2,4-펜틸디포스파이트, 2-[[2-[[4,8-비스(1,1-디메틸에틸), 2,10-디메톡시디벤조-[d,f][1,3,2]디옥소포스페핀-6-일]옥시]-3-(1,1-디메틸에틸)-5-메톡시페닐]메틸]-4-메톡시, 아인산의 메틸렌디-2,1-페닐렌 테트라키스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)페닐]에스테르, 및 아인산의 [1,1'-바이페닐]-2,2'-디일 테트라키스[2-(1,1-디메틸에틸)-4-메톡시페닐]에스테르.

[0069] 일 구현예에서, 오르가노포스파이트 리간드는 오르가노포스파이트 리간드를 포함한다. 일 구현예에서, 리간드는 바이텐테이트 포스포르아미다이트 리간드, 예컨대, 예를 들면 WO 00/56451 A1에 개시된 부류의 바이텐테이트 포스포르아미다이트이다.

[0070] 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매는 균질하거나 불균질한 형태일 수 있다. 예를 들면, 예비형성된 로듐 하이드리도-카보닐-오르가노인 리간드 촉매가 제조되어 하이드로포르밀화 반응 혼합물로 혼입될 수 있다. 더 바람직하게는, 로듐-오르가노인 리간드 착물 촉매는 활성 촉매의 원위치 형성(in situ formation)을 위한 반응 매질로 도입될 수 있는 로듐 촉매 전구체로부터 유도될 수 있다. 예를 들면, 로듐 촉매 전구체 예컨대 로듐 디카보닐 아세틸아세토네이트, Rh_2O_3 , $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh(NO_3)_3$ 등은 활성 촉매의 원위치 형성을 위한 오르가노인 리간드와 함께 반응 혼합물로 도입될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 로듐 디카보닐 아세틸아세토네이트는 로듐 전구체로서 이용되고, 오르가노인 리간드와 용매의 존재 하에서 반응되어, 활성 촉매의 원위치 형성을 위한 과량의 (자유) 오르가노인 리간드와 함께 반응기로 도입되는 로듐-오르가노인 리간드 착물 촉매 전구체를 형성한다.

다. 임의의 경우에서, 일산화탄소, 수소 및 오르가노인 리간드는 모두 금속과 착화될 수 있는 모든 리간드이고, 활성 금속-오르가노인 리간드 촉매가 하이드로포르밀화 반응에서 사용되는 조건 하에 반응 혼합물에 제공되기에 충분하다. 카보닐 및 오르가노인 리간드는 하이드로포르밀화 공정 이전에, 또는 그 과정의 원위치에서 로듐과 착화될 수 있다.

[0071] 예로서, 바람직한 촉매 전구체 조성물은 본질적으로 용해된 로듐 카보닐 오르가노포스파이트 리간드 착물 전구체, 용매 및, 임의로 자유 오르가노포스파이트 리간드로 이루어진다. 바람직한 촉매 전구체 조성물은 로듐 디카보닐 아세틸아세토네이트, 유기 용매 및 오르가노포스파이트 리간드의 용액을 형성함으로써 제조될 수 있다. 오르가노인 리간드는 일산화탄소 가스의 발생으로 증명되는 바와 같이 로듐 아세틸아세토네이트 착물 전구체의 하나의 카보닐 리간드를 용이하게 대체한다.

[0072] 따라서, 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매는 유리하게는 일산화탄소 및 오르가노인 리간드와 착화되는 금속을 포함하고, 상기 리간드는 킬레이트화된 및/또는 비-킬레이트화된 방식으로 금속과 결합된다(착화된다).

[0073] 촉매의 혼합물이 이용될 수 있다. 반응 유체에 존재하는 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매의 양은 단지 이용되는 원하는 특정 금속 농도를 제공하는데 필요한 최소량일 것이 요구되고, 이는 예를 들면, 상기 언급된 특허에 개시된 바와 같이 수반되는 특정 하이드로포르밀화 공정을 촉매화하는데 필요한 적어도 촉매량의 금속에 대한 근간을 제공할 것이다. 일반적으로, 반응 매질에서의 자유 금속으로서 계산되는 10 ppmw 내지 1000 ppmw 범위의 촉매 금속, 예를 들면, 로듐 농도는 대부분 공정에 대해 충분할 것이고, 한편, 일반적으로 10 내지 500 ppmw의 금속, 더 바람직하게는 25 내지 350 ppmw의 금속을 이용하는 것이 바람직하다.

[0074] 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매 이외, 자유 오르가노인 리간드(즉, 금속과 착화되지 않은 리간드)가 또한 반응 매질에 존재할 수 있다. 자유 오르가노인 리간드는 상기 논의된 상기에서 정의된 임의의 오르가노인 리간드에 대응될 수 있다. 자유 오르가노인 리간드는 이용되는 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매의 오르가노인 리간드와 동일한 것이 바람직하다. 그러나, 이러한 리간드는 임의의 주어진 공정에서 동일할 것이 요구되지 않는다. 본 발명의 하이드로포르밀화 공정은 반응 매질 중의 금속의 몰당 0.1 몰 이하 내지 100몰 이상의 자유 오르가노인 리간드를 수반할 수 있다. 바람직하게는, 하이드로포르밀화 공정은 반응 매질 중에 존재하는 금속의 몰당 1 내지 50몰의 오르가노인 리간드의 존재 하에 수행된다. 더 바람직하게는, 오르가노폴리포스파이트에 대해, 1.1 내지 4 몰의 오르가노폴리포스파이트 리간드가 금속의 몰당 이용된다. 상기 양의 오르가노인 리간드는 존재하는 금속에 결합된 (착화된) 오르가노인 리간드의 양 및 존재하는 자유 오르가노인 리간드의 양 모두의 합이다. 바람직한 경우, 추가의 오르가노인 리간드는, 예를 들면 반응 매질에서 예정된 수준의 자유 리간드를 유지하기 위해 임의의 시점에서 임의의 적합한 방식으로 하이드로포르밀화 공정의 반응 매질에 공급될 수 있다.

[0075] 오르가노포스파이트 리간드의 가수분해성 분해 및 금속-오르가노포스파이트 리간드 복합체의 탈활성화를 방지하고 및/또는 감소시키기 위한 추출 시스템에서의 수성 버퍼 용액의 사용은 잘 알려져 있고, 예를 들면 US 5,741,942 및 US 5,741,944에 개시되어 있다. 버퍼의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0076] 임의로, 유기 질소 화합물은 예를 들면 US 4,567,306 및 US 5,731,472에 교시된 바와 같은 오르가노인 리간드의 가수분해시 형성되는 산성 가수분해 부산물을 제거하기 위해 하이드로포르밀화 반응 유체에 첨가될 수 있다. 이러한 유기 질소 화합물은 이와 전환 생성물염을 형성하고, 이에 의해 촉매적 금속이 산성 가수분해 부산물과 착화되는 것을 방지하여 이에 따라 반응 조건 하에 반응 구간에 존재하면서도 촉매의 활성을 보호함으로써 산성 화합물과 반응하여 이를 중화시키기 위해 사용될 수 있다.

[0077] 하이드로포르밀화 공정, 및 이의 작업에 대한 조건은 잘 알려져 있다. 하이드로포르밀화 공정은 비대칭성이거나 비대칭성이 아닐 수 있고, 바람직한 공정은 비대칭성이 아니고, 임의의 회분식, 연속식 또는 반연속식 방식으로 실시될 수 있고, 임의의 촉매 액체 및/또는 원하는 가스 재순환 작업을 수반할 수 있다.

[0078] 이용되는 하이드로포르밀화 반응 조건은 원하는 알데하이드 생성물의 유형에 좌우될 것이다. 예를 들면, 하이드로포르밀화 공정의 수소, 일산화탄소 및 올레핀 출발 화합물의 총 가스 압력은 1 내지 69,000 kPa 범위일 수 있다. 그러나, 일반적으로, 14,000 kPa 미만, 더 바람직하게는 3,400 kPa 미만의 수소, 일산화탄소 및 올레핀 출발 화합물의 총 가스 압력에서 본 공정이 실시되는 것이 바람직하다. 최소 총 압력은 주로 반응의 원하는 속도를 달성하기에 필요한 반응물의 양에 의해 제한된다. 더 구체적으로, 하이드로포르밀화 공정의 일산화탄소 분압은 바람직하게는 1 내지 6,900 kPa, 더 바람직하게는 21 내지 5,500 kPa이고, 한편, 수소 분압은 바람직하게는 34 내지 3,400 kPa, 더 바람직하게는 69 내지 2,100 kPa이다. 일반적으로, 가스성 $H_2:CO$ 의 몰비는 1:10 내지 100:1 이상의 범위일 수 있고, 더 바람직한 몰비는 1:10 내지 10:1이다.

- [0079] 일반적으로, 하이드로포르밀화 공정은 임의의 작동가능한 반응 온도에서 수행될 수 있다. 유리하게는, 하이드로포르밀화 공정은 -25℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50℃ 내지 120℃의 반응 온도에서 수행된다.
- [0080] 하이드로포르밀화 공정은 하나 이상의 적합한 반응기, 예컨대, 예를 들면, 고정층 반응기, 유동층 반응기, 연속식 교반 탱크 반응기(CSTR) 또는 슬러리 반응기를 사용하여 수행될 수 있다. 촉매의 최적의 크기 및 형상은 사용되는 반응기의 유형에 좌우될 것이다. 이용되는 반응 구간은 단일 용기일 수 있거나 또는 이는 연속적으로 또는 동시에 2개 이상의 별개의 용기를 포함할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 하이드로포르밀화 공정은 하나 이상의 단계 또는 스테이지에서 실시될 수 있다. 반응 단계 또는 스테이지의 정확한 수는 자본비, 및 달성되는 높은 촉매 선택도, 활성, 수명 및 작업의 용이성뿐만 아니라 논의되는 출발 물질의 고유의 반응성 및 출발 물질의 안정성 및 반응 조건에 대한 원하는 반응 생성물 사이에서의 최적의 절충에 의해 좌우될 것이다.
- [0082] 일 구현예에서, 본 발명에 유용한 하이드로포르밀화 공정은 예를 들면 US 5,728,893에 기재된 바와 같은 다단계 반응기에서 실시될 수 있다. 이러한 다단계 반응기는 용기마다 하나 초과의 이론적 반응성 단계를 일으키는 내부의 물리적 장벽으로 설계될 수 있다.
- [0083] 일반적으로, 연속식 방식으로 하이드로포르밀화 공정이 실시되는 것이 바람직하다. 연속식 하이드로포르밀화 공정은 본 기술분야에 잘 알려져 있고; 가장 바람직한 하이드로포르밀화 공정은 연속식 액체 촉매 재순환 공정을 포함한다. 적합한 액체 촉매 재순환 과정은 예를 들면 미국특허 4,668,651; 4,774,361; 5,102,505 및 5,110,990에 개시되어 있다.
- [0084] 도 1은 본 발명의 통합된 하이드로포르밀화 공정을 예시하고 있다. 도 1을 참조하면, 하나 이상의 올레핀계 화합물 및 임의로 하나 이상의 불활성 경질물을 포함하는 올레핀 공급물 스트림(1)은 하나 이상의 하이드로포르밀화 반응기(옥소 반응기)를 포함하는 하이드로포르밀화 반응기 시스템(100)으로 공급된다. 동시에, 일산화탄소, 수소 및 임의로 하나 이상의 기체상 불활성물을 포함하는 기체상 공급물 스트림(2)은 또한 하이드로포르밀화 반응기 시스템(100)으로 공급된다. 간소화를 위해, 하이드로포르밀화 반응기 시스템은 단일 유닛으로서 도 1에 나타나 있으나, 이는 유리하게는 일련의 순차적으로 연결된 하이드로포르밀화 반응기를 포함한다.
- [0085] 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 바람직하게는 로듐-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 및 임의로 자유 또는 미착화된 오르가노포스파이트 리간드, 액체에 가용화된 및 용해된 중질물 부산물상을 포함하는 재순환 촉매 스트림(23)은 또한 하이드로포르밀화 반응기 시스템(100)으로 공급되고, 여기서 올레핀의 하이드로포르밀화는 하나 이상의 알데하이드 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 하나 이상의 미전환된 올레핀계 반응물, 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 자유 오르가노포스파이트 리간드, 및 불활성 경질물, 일산화탄소, 및 임의로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 하이드로포르밀화 생성물 스트림(21)을 생성하는 것이 일어난다. 본 발명의 일 구현예에서, 미정제 하이드로포르밀화 생성물 스트림(21)은 액체 및 가스를 포함하는 스트림이고, 이 가스는 액체에 부분적으로 용해될 수 있다. 주로 불활성 경질물, 수소, 및 일산화탄소를 포함하는 경질물 성분을 포함하는 반응기 벤트 스트림(27)은 그 내의 임의의 하나의 반응기로부터의 반응기 시스템(100)으로부터의 가스 스트림으로서 오버헤드를 취할 수 있다. 스트림(21)에서의 임의의 플래쉬 포트(미도시)는 압력을 감소시키고, 과량의 H₂를 제거하기 위해 사용될 수 있다.
- [0086] 액체 하이드로포르밀화 생성물 스트림(21)은 스트리핑 가스 기화기 유닛(200)으로 공급되고, 이로부터 하나 이상의 알데하이드 생성물, 하나 이상의 미전환된 올레핀계 반응물, 일부의 중질물 부산물, 및 하나 이상의 불활성 경질물, 일산화탄소, 및 임의로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 오버헤드 가스 스트림(22)이 수득된다. 스트리핑 가스 기화기로부터의 오버헤드 가스 스트림(22)은 생성물 응축기(300)로 공급되고, 이로부터 일부의 하나 이상의 올레핀계 반응물, 및 일부의 불활성 경질물, 일산화탄소, 및 임의로 수소를 포함하는 응축기 오버헤드 가스 스트림(28)이 수득된다. 응축기(300)로부터, 하나 이상의 알데하이드 생성물, 기화기로부터의 오버헤드 가스 스트림으로부터의 일부의 중질물 부산물, 및 나머지의 미전환된 올레핀계 반응물(들)을 포함하는 액체 생성물 스트림(26)이 수득된다. 응축기 오버헤드 가스 스트림(28)은 다시 블로어(400)를 통해 스트리핑 가스 기화기(200)로 수송되는 재순환 스트림(24), 및 하이드로포르밀화 반응기 시스템(100)으로 재순환되거나, 또는 타거나, 또는 연료로서 사용되거나, 또는 다른 다운스트림 공정에서 사용될 수 있는 스트림(25)으로 분리된다. 재순환 스트림(24)은 하나 이상의 미전환된 올레핀 반응물 및 하나 이상의 경질물, 일산화탄소, 및 임의로 수소를 포함하는 경질물을 포함하고, 이는 블로어(400)로 수송된다. 스트림(25)은 하나 이상의 미전환된 올레핀 반응물 및 하나 이상의 불활성 경질물, 일산화탄소, 및 임의로 수소를 포함하는 경질물을 포함한다. 스트리핑 가스 기

화기(200)로부터, 재순환 촉매 스트림(23)은 나머지의 중질물 부산물, 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 및 임의로 자유 오르가노포스파이트 리간드를 포함하는 기화기 테일 스트림으로서 수득된다. 재순환 촉매 스트림(23)은 액체 촉매 스트림으로서 옥소 반응기 시스템(100)으로 다시 재순환된다.

[0087] 스트림(55)은 스트림(20)을 통해 기화기(200)로 유입되기 이전에 기화기(200) 및/또는 스트림(24) 중의 임의의 곳으로 CO를 직접적으로 첨가하기 위해 사용될 수 있다. 기화기에서의 CO 분압은 기화기 내에서 직접적으로 또는 하나 이상의 적절한 기화기 유입 및/또는 유출 스트림 예컨대, 예를 들면, 스트림(20, 22, 24, 25, 55 및/또는 28)의 적절한 선별을 분석함으로써 간접적으로 측정될 수 있다.

[0088] CO의 첨가 없이, 오버헤드 가스 재순환 스트림에서의 CO의 분압은 응축기(300)의 작동 온도의 함수로서 변화될 것이다. 이러한 경우, 응축기(300)의 작동 온도의 조정은 하이드로포르밀화 촉매의 안정화를 위해 기화기(200)로 재순환시키기 위해 CO의 원하는 양에 대해 약간의 조절을 제공하고, 그리고 원하는, 예를 들면, 16 psia(110 kPa) 초과 내지 50 psia(345 kPa)의 CO 분압에 도달하기에 충분한 양의 CO를 제공하지 못한다. 따라서, 본 발명의 특징은 예를 들면 도 1에 도시된 바와 같은 라인(55)을 통한 기화기(200)로의 CO의 첨가이다.

[0089] 라인(55)을 통해 첨가되는 실질적인 양의 CO는 라인(24)/라인(25) 분리 비에 따라 라인(24)을 통해 재순환될 것이다. 이러한 재순환은 액체 생성물 유출구 스트림에서의 CO의 상대적으로 낮은 가용성으로 인해 종래의 기화기와 비교하여 스트리핑 가스 기화기에서의 CO 분압을 유지하기 위해 요구되는 라인(55)으로부터의 흐름의 총량을 감소시킨다. 라인(55)의 흐름은 조절되어 원하는 범위로 기화기에서 관찰된 CO 분압을 유지한다. 이러한 라인은 또한 업스트림 공정으로부터의 적절한 가스가 이용될 수 없는 출발 과정에서 CO-함유 스트리핑 가스를 도입하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 다양한 구현예에서, 스트림(55)과 동등한 스트림이 기화기에서의 임의의 부분에 첨가될 수 있다. 그러나, 스트림(20)으로서 기화기로 유입되기 이전에 스트리핑 가스(24)와 함께 구성된 CO 공급물 스트림을 혼합함으로써 기화기로 CO를 도입하는 것이 바람직하다.

[0090] 스트림(55)은 유리하게는 CO-함유 스트림이고, 바람직하게는 실질적으로 황- 또는 할라이드-함유 불순물 및 산소(O_2)를 함유하지 않는다. 스트림(55)의 공급원은 하이드로포르밀화 반응 구간에 대해 CO 및 H_2 의 공급원과 동일한 공급원일 수 있고, 그러나 바람직하게는 종래의 기술 예컨대 압력 순환 흡착 또는 멤브레인 분리 기술을 사용하여 CO가 풍부하게 된다. 이러한 농축 기술은 새로운 합성가스 및/또는 하이드로포르밀화 유닛으로부터의 하나의 벤트를 사용하여 제공될 수 있다. 일반적으로, 스트림(55)에서 CO 함량이 높아질수록, 낮은 벤트 손실을 야기하는 벤트 스트림(25)의 흐름이 적어진다.

[0091] 하이드로포르밀화 반응기로부터의 반응기 유체는 스트리핑 가스 기화기로 직접적으로 공급될 수 있다. 스트리핑 가스 기화기는 단일 유닛(200)으로서 도 1에 나타나 있으나, 기화기는 일련의 순차적으로 연결된 기화기를 포함하고, 이는 상이한 압력에서 작동된다.

[0092] 대안적으로, 반응 유체는 플래쉬 포트에 우선 공급되어 압력을 낮추고, 반응성 및 불활성 경질물을 제거하고, 이후 잔류하는 액체가 스트리핑 가스 기화기로 공급될 수 있다. 예를 들면,

[0093] 예를 들어, 반응기 (100) 압력과 기화기 (200) 압력 사이의 압력에서 작동하는 플래쉬 용기는 기화기에 들어가기 전에 수소, 이산화탄소, 메탄, 질소, 아르곤 등과 같은 기체를 제거하기 전에 제거 할 수 있다. 이는 이들 가스의 농도를 급속하게 낮출뿐만 아니라 재생된 스트리핑 가스에 이들이 축적되는 것을 방지하는데 도움을 준다. 이러한 가스의 축적은 기화기에서 원하는 이산화탄소 분압을 달성하기 위해 높은 신선한 CO 공급 속도 (스트림 55) 및 퍼지 유량 (스트림 25)을 요구할 것이다. 따라서, 증발기 전에 플래시 용기를 사용하는 것은 증발기의 실행 가능한 작동 압력을 연장시킬 수 있고, (즉, 더 낮은 총 압력을 가능하게 하고), 그리고 보다 경제적인 작동을 초래할 수 있다.

[0094] 전이 금속-오르가노인 리간드 착물 촉매 및 임의의 자유 리간드가 배제된 하이드로포르밀화 반응기로부터의 반응 유체의 조성물은 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 미전환된 올레핀계 반응물, 약 1 내지 약 22 중량%의 불활성 경질물, 약 0.02 내지 약 0.5 중량%의 일산화탄소, 및 약 100 ppmw 미만의 수소를 포함하고, 총 100 중량%까지 첨가된다.

[0095] 기화기 하드웨어는 디자인에 있어서 종래의 것일 수 있고, 수많은 예가 본 기술분야의 당업자에게 알려져 있다. 기화기는 유리하게는 열 교환기에 내에 수직의 일련의 튜브가 포함되도록 설계된다. 최적의 기화기 크기(튜브의 수, 직경 및 길이)는 플랜트 용량에 의해 결정되고, 본 기술분야의 당업자에게 용이하게 결정될 수 있다. 기화

기의 예 및 이의 용도는 US 8,404,903에 기술되어 있다.

- [0096] 본 발명의 CO 분압을 유지하기 위해, 벤트 스트림(25)에 의해 재순환된 스트리핑 가스의 일부를 방출하기 위해 필요로 될 수 있다. 벤트 스트림에 동반되는 알데하이드, 미반응된 올레핀 및 알칸은 응축에 의해 회수될 수 있다. 응축은 임의의 적합한 열 전달 유체를 사용하여 임의의 적합한 응축기에서 실시될 수 있다. 이러한 유체의 예는, 예를 들면, 냉각수, 염수 또는 다른 염 용액, DOWTHERM 브랜드 열 수송 유체, 또는 다른 열 교환 유체를 포함하고, 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0097] 스트리핑 가스 기화기 및 생성물 응축기가 본질적으로 일정한 압력에서 작동될 수 있기 때문에, 가스 스트림의 대규모 압축은 본 발명의 일부 구현예에서 요구되지 않는다. 블로어 또는 팬은 생성물 응축기로부터 스트리퍼까지의 재순환 가스의 순환을 위해 적절하게 사용될 수 있다. 압축 유닛과 비교하여, 블로어 또는 팬은 상당히 적은 자금 지출 및 관리 지출이 수반되나; 압축 유닛은 원하는 경우 사용될 수 있다. 일반적으로, 스트리퍼 및 응축기는 1.5 bar 절대압(150 kPa) 내지 4 bar 절대압(400 kPa), 바람직하게는 2 내지 3의 bar 절대압(200-300 kPa)의 범위의 압력에서 작동된다.
- [0098] 스트리핑 가스 기화기에서의 CO 분압은 유리하게는, 예를 들면 도 1에 나타난 바와 같이 라인(55)을 통해 CO-함유 스트림을 첨가함으로써 16 psia(110 kPa) 초과 내지 50 psia(345 kPa)의 범위 내에서 유지된다. 본 발명의 일 구현예에서, 기화기는 기화기에서의 촉매 및 오르가노인 리간드의 안정성을 보장하기에 충분히 낮은 가스 오버헤드 스트림에서의 생성물 유체로부터의 적어도 일부의 중질물을 제거하기에 충분히 높은 온도에서 작동된다. 바람직하게는, 기화기 공정 유출구 온도는 적어도 80℃이고, 보다 바람직하게는 적어도 90℃이다. 바람직하게는, 기화기 공정 유출구 온도는 130℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 120℃ 이하이다. 기화기 총 압력은 유리하게는 적어도 16 psia(110 kPa)보다 크고, 바람직하게는 적어도 20 psia(138 kPa)이고, 가장 바람직하게는 적어도 25 psia(172 kPa)이다. 기화기 총 압력은 유리하게는 100 psia(689 kPa) 이하이고, 바람직하게는 60 psia(414 kPa) 이하이다. CO 분압은 16 psia(110 kPa) 초과이고, 바람직하게는 20 psia(138 kPa)보다 크고, 가장 바람직하게는 25 psia(172 kPa) 초과이다. 이것이 생산성을 유지하기 위해 더 높은 기화기 온도를 필요로 하는 50 psia(345 kPa) 초과와 CO 분압에 대한 장점이 없으며; 이에 따라 CO 분압은 50 psia(345 kPa) 이하, 바람직하게는 40 psia(276 kPa) 미만, 더 바람직하게는 35 psia(241 kPa) 미만인 것이 바람직하다. 기화기는 유리하게는 1.5/1 내지 5/1, 바람직하게는, 2/1 내지 3/1의 범위의 미정제 액체 생성물 공급물 대 액체 테일의 질량비로 작동한다. 기화기로서의 미정제 액체 생성물 공급물 대 재순환 가스 공급물의 질량비는 바람직하게는 0.1/1 초과, 더 바람직하게는 0.25/1 초과, 그러나 바람직하게는 2/1 미만, 더 바람직하게는 1/1 미만이다. 본 발명의 일 구현예에서, 기화기에서, H₂ 분압은 0.1 psia(0.7 kPa) 이상, 3 psia(21 kPa) 이상, 내지 CO 분압의 절반 미만이다. 일 구현예에서, 본 발명은 스트리핑 가스 기화기 및 생성물 응축기가 본질적으로 등압에서 작동되는 본원에 기재된 공정이다.
- [0099] 기화기로부터의 오버헤드 가스 스트림은 응축기로 공급된다. 원하는 임의의 냉각 매질은 응축기를 사용하여 이용될 수 있고, 냉각 매질의 유형은 특별히 중요하지 않다. 본 발명의 일 구현예에서, 응축기는 종래의 수냉각을 이용한다. 물은 어는점 초과(즉, 0℃ 초과) 내지 약 50℃, 바람직하게는, 약 34℃ 내지 약 45℃의 범위의 작동 온도에서의 바람직한 냉각 매질이다.
- [0100] 응축기로부터의 오버헤드 스트림은 유리하게는 가스 벤트 스트림 및 기화기로서의 가스 재순환 스트림으로 분리된다. 본 발명의 일 구현예에서, 응축기로부터 기화기로서의 가스 재순환 스트림은 5 중량% 미만의 알데하이드 생성물을 포함한다.
- [0101] 대략 50 mol% H₂를 함유하는 합성가스의 사용은 기화기의 총 압력을 증가시키고, 이에 따라 정제된 CO가 바람직하다. 합성가스가 사용되는 경우, 이는 하이드로포르밀화 유닛으로 공급되는 합성가스와 동일한 H₂/CO 비에서의 것일 필요는 없고, 이는 이러한 약간의 합성가스가 하이드로포르밀화 시스템으로 다시 재순환되는 스트림(23)에 존재할 것이기 때문이다. 이러한 CO-함유 스트림(55)의 바람직한 공급원은 임의로, 추가적으로 스트림을 CO가 풍부하게 하는 멤브레인 분리기와 결합되는, 대부분의 응축물, 예컨대 알데하이드 생성물 및 올레핀 출발 물질의 제거를 위한 응축기를 통과하는 반응기 벤트 스트림이다.
- [0102] 일 구현예에서, 본 발명은 하기를 포함하는 연속식 공정이다: (a) 하이드로포르밀화 반응 조건 하에 반응기에서 CO, H₂, 올레핀 및 로듐 및 오르가노포스파이트 리간드, 바람직하게는 모노오르가노포스파이트 리간드를 포함하는 촉매를 접촉시켜 알데하이드 생성물을 제조하는 단계; (b) 반응기로부터 액체 생성물-함유 스트림을 제거하는 단계; (c) 액체 생성물-함유 스트림을 기화기로 수송하는 단계; (d) 기화기로 CO를 포함하는 기체상 스트림

을 도입하는 단계; (e) 기화기에서 액체 생성물-함유 스트림을 분리하여 촉매-함유 액체 스트림 및 기체상 스트림을 제조하는 단계; 및 (f) 16 psia(110 kPa) 초과, 바람직하게는 적어도 17 psia(117 kPa)의 기화기에서의 평균 CO 분압을 유지하는 단계.

[0103] 유리하게는, 본 발명의 공정은 낮은 로ծ 손실, 및 이에 따라 나타낸 CO 분압을 유지하지 않는 비슷한 공정과 비교하여 낮은 촉매 비용을 야기한다. 본 발명의 일 구현예에서, 미정제 생성물 스트림은 미정제 생성물 스트림에서의 알데하이드 생성물을 제조하기 위한 하이드로포르밀화 반응 조건 하에 반응 구간에서 CO, H₂, 올레핀 및 로ծ 및 오르가노포스파이트 리간드를 포함하는 촉매를 접촉시켜 수득된다. 본 발명의 일 구현예에서, 본 공정은 추가로 기화기로부터의 테일 스트림으로써 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매 및 중질물 부산물을 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 제거하는 단계를 포함한다.

[0104] 일 구현예에서, 본 발명은 하기를 포함하는 액체 재순환 하이드로포르밀화 공정에서 생성물을 제거하는 수단을 제공한다: (a) 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 하나 이상의 미전환된 반응물, 및 하나 이상의 불활성 경질물을 포함하는 미정제 생성물 스트림을 스트리핑 가스 기화기로 공급하는 단계; (b) 기화기로부터 하나 이상의 생성물, 하나 이상의 미전환된 반응물, 하나 이상의 불활성 경질물, 및 일부의 중질물 부산물을 포함하는 오버헤드 가스 스트림을 제거하는 단계, (c) 오버헤드 가스 스트림을 응축기로 공급하는 단계; (d) 응축기로부터 하나 이상의 미전환된 반응물 및 하나 이상의 불활성 경질물을 포함하는 오버헤드 가스 스트림을 제거하는 단계, (e) 기화기로 일부의 응축기 오버헤드 가스 스트림을 재순환시키는 단계; 및 (f) 기화기로부터 테일 스트림으로서 촉매 및 나머지의 중질물 부산물을 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림 제거하는 단계(여기서 기화기에서의 CO 분압은 17 psia(117 kPa) 내지 50 psia(345 kPa)의 평균값에서 유지됨).

[0105] 일 구현예에서, 본 발명은 하이드로포르밀화의 통합된 공정, 촉매-생성물 분리, 및 촉매 재순환 스트림에서의 중질물 부산물의 조절을 위해 제공되고; 본 공정은 (a) 하나 이상의 알데하이드 생성물, 하나 이상의 중질물 부산물, 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매, 임의로 자유 오르가노포스파이트 리간드, 하나 이상의 미전환된 올레핀계 반응물, 및 하나 이상의 불활성 경질물, 일산화탄소 및 임의로 수소를 포함하는 미정제 액체 하이드로포르밀화 생성물 스트림을 제조하기에 충분한 하이드로포르밀화 조건으로 전이 금속-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매 및 임의로 자유 오르가노포스파이트 리간드의 존재 하에 하나 이상의 올레핀계 반응물 및 하나 이상의 불활성 경질물을 포함하는 하이드로포르밀화 공급물 스트림을 CO 및 수소를 접촉시키는 단계; (b) 미정제 액체 하이드로포르밀화 생성물 스트림을 스트리핑 가스 기화기로 공급하는 단계; (c) 스트리핑 가스 기화기로부터 하나 이상의 알데하이드 생성물, 하나 이상의 미전환된 올레핀계 반응물, 일부의 하나 이상의 중질물 부산물, 및 하나 이상의 불활성 경질물, 일산화탄소, 및 임의로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 오버헤드 가스 스트림을 제거하고; 그리고 기화기 오버헤드 가스 스트림을 응축기로 공급하는 단계; (d) 하나 이상의 미전환된 올레핀계 반응물 및 하나 이상의 불활성 경질물, 일산화탄소, 및 임의로 수소를 포함하는 경질물을 포함하는 오버헤드 가스 스트림을 응축기로부터 제거하는 단계; (e) 일부의 응축기 오버헤드 가스 스트림을 기화기로 재순환시키는 단계; 및 (f) 기화기로부터의 테일 스트림으로서 나머지의 중질물 부산물, 전이 금속-리간드 착물 촉매, 및 임의로 자유 오르가노포스파이트 리간드를 포함하는 액체 재순환 촉매 스트림을 제거하고, 그리고 단계 (a)로 액체 재순환 촉매 스트림을 재순환시키는 단계(여기서, 단계 (c)에서의 응축기 오버헤드 가스 스트림에서의 CO 분압은 17 psia(117 kPa) 내지 50 psia(345 kPa)를 포함한다).

[0106] 예시적인 비광학 활성 알데하이드 생성물은 예를 들면, 프로피온알데하이드, n-부티르알데하이드, 이소부티르알데하이드, n-발레르알데하이드, 2-메틸 1-부티르알데하이드, 헥산알, 하이드록시헥산알, 2-메틸 1-헵탄알, 노난알, 2-메틸-1-옥탄알, 데칸알, 아디프알데하이드, 2-메틸글루타르알데하이드, 2-메틸아디프알데하이드, 3-하이드록시프로피온알데하이드, 6-하이드록시헥산알, 알켄알, 예를 들면, 2-, 3- 및 4-펜테날, 알킬 5-포르밀발레레이트, 2-메틸-1-노난알, 2-메틸 1-데칸알, 3-프로필-1-운데칸알, 펜타데칸알, 3-프로필-1-헥사데칸알, 에이코산알, 2-메틸-1-트리코산알, 펜타코산알, 2-메틸-1-테트라코산알, 노나코산알, 2-메틸-1-옥타코산알, 헨트리아콘탄알, 2-메틸-2-트리아콘탄알 등을 포함한다.

[0107] 예시적인 광학 활성 알데하이드 생성물은 본 발명의 비대칭 하이드로포르밀화 공정에 의해 제조되는 (거울상이성질체) 알데하이드 화합물, 예컨대, 예를 들면, S-2-(p-이소부틸페닐)-프로피온알데하이드, S-2-(6-메톡시-2-나프틸)프로피온알데하이드, S-2-(3-벤조일페닐)-프로피온알데하이드, S-2-(3-플루오로-4-페닐)페닐프로피온알데하이드, 및 S-2-(2-메틸아세트알데하이드)-5-벤조일티오펜을 포함한다.

[0108] 본 발명의 특정 구현예

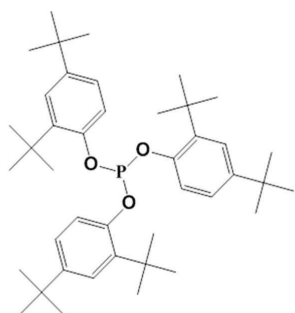
[0109] 하기 실시예에서 모든 부 및 백분율은 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다. 하기 실시예에서의 압력은 달리 나타내지 않는 한 절대 압력으로서 주어진다. 모든 조작 예컨대 촉매 용액의 제조는, 달리 나타내지 않는 한, 불활성 분위기 하에 실시한다. 비교 실험은 본 발명의 구현예가 아니다.

[0110] 로듐 분석은 공기/아세틸렌 원자 흡수(AA) 또는 유도 결합 플라즈마(ICP)에 의해 실시된다. 공기/아세틸렌 AA는 응집된 로듐을 신뢰성 있게 정량화하지 못할 것이나, 그럼에도 불구하고, 이러한 방법은 "로듐 손실"을 나타내기 위해 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다(예를 들면, 로듐은 응집되거나 그렇지 않으면 더 이상 용액 중에 있지 않다). ICP는 플라즈마의 고온으로 형성되는 것과 무관하게 샘플에서의 모든 로듐을 검출하는 것으로 여겨지고, 이에 따라 ICP에 의해 측정되는 로듐에서의 감소는 일부의 로듐은 더 이상 용액에 존재하지 않는 것을 나타낸다. 블랙 필름 또는 고체의 색상 변화(무색 또는 옅은 황색 용액으로부터 출발됨), 암화 또는 형성은 또한 촉매 분해를 나타낸다.

[0111] 가스 조성물(몰%)은 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 측정되고, 분압은 이후 라울의 법칙을 사용하여 총 압력에 기초하여 계산된다. 스트립 가스는 열거된 것 이외 미량의 성분(예를 들면, ≤ 0.5 psia)을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0112] 일반 과정

[0113] 달리 나타내지 않는 한, 실시예 및 비교 실험은 온도의 정확한 조절 및 가스 흐름에 대한 수단이 구비된 90 mL 플로우-스루 피셔 포터 반응기(flow-through Fisher Porter reactor)에서 실시된다. 반응기 오프 가스(reactor off gas)를 온라인 GC로 분석하여 분압을 결정한다. 플로우-스루 반응기는 반응기의 바닥에 있는 살포기를 통해 연속적인 가스 유동에 의해 실시된다. 반응기 설계는 US 5,731,472에 상세하게 기재되어 있고, 이의 교시는 참조로 포함되어 있다.



리간드 A

[0114]

[0115] 통상적인 실험에서, 용매(텍산올(TEXANOL) 또는 테트라글라이ม์)를 반응 온도에서 질소 하에 조립된 반응기에 첨가한다. 톨루엔 중의 리간드 A의 저장 용액을 첨가하고, 이후 톨루엔 중의 디카보닐-아세틸아세토나토-로듐으로부터 제조된 로듐 저장 용액을 첨가한다. 1:1 CO: H₂ 혼합물을 110°C에서 30-60분 동안 165 psia(1138 kPa)에서 반응기 중의 액체를 통과시켜 로듐-리간드 착물을 형성한다. 반응기 분압에 대한 조정이 이후 이루어지고; 반응기는 이후 밀봉되고, 진탕 없이 일정 온도로 유지된다.

[0116] 비교 실험 A - 본 발명의 실시예가 아님

[0117] 합성가스 또는 올레핀 없는 질소 하에(총 압력 165 psia; (1138 kPa)) 110°C의 반응기에서 300 ppm 로듐 및 10 몰당량의 리간드 A를 포함하는 텍산올 용액을 가열함으로써 "기화기 조건"을 모사하는 일반 과정의 장비에서 실험을 실시한다. 이러한 조건은 통상적인 기화기에 대한 모델로서 후속 실험에서 사용될 것이다. 결과는 하기와 같다:

	초기 [Rh] (ppm)	하기 이후의 AA 에 의한 최초 로듐의 %			최종 용액 외관
		2 일	7 일	10 일	
비교예 A	300	86	76	73	암갈색 침전물

[0118]

[0119] 이러한 조건 하에서, 촉매는 급속하게 분해되고, 투명한 황색 용액으로서 출발하여, 이후 짙은 색의 침전물 및

상당한 손실의 용해된 로듐을 갖는 짙은 색의 용액으로 변환된다.

[0120] 실시예 1 내지 3 그리고 비교예 B 및 C

[0121] 일반 과정에 따라, 테트라글라이머 중의 525 ppm 로듐 및 6 당량의 리간드 A의 용액을 개개의 반응기에 주입한다. 1:1 CO:H₂ 가스와의 30-60 분 접촉 이후, 비교 실험 B(비교예 B)를 약 60분 동안 질소로 플러싱하고, 이후 165 psia(1138 kPa)에서 밀봉하였다. 나머지 반응기를 약 60분 동안 CO로 플러싱하고 이후 표 1에 나타난 압력 하에 밀봉하였다. 7일 이후, 반응기를 로듐 손실을 결정하기 위해 샘플링하고, 그 결과는 표 1에 요약되어 있다.

[0122] 표 1. 다양한 저압에서의 CO의 효과; 110°C에서의 로듐 계량의 조사

	CO psia (kPa)	하기 이후의 최초 Rh 의 %		외관
		2 일	7 일	
비교예 B	0	14.0	12.0	검은색 필름 및 짙은 ppt
비교예 C	15.7 (108.2)	78.5	64.6	검은색 필름
실시예 1	16.7 (115.1)	99.2	96.3	암갈색 용액, 필름 없음
실시예 2	17.7 (122.0)	101.4	99.0	암갈색 용액, 필름 없음
실시예 3	18.7 (128.9)	95.8	88.2	암갈색 용액, 필름 없음

[0123]

[0124] 비교 실험 B는 원자 흡수 분광법(AA) 및 시각적 외관(검은색 로듐)에 의해 실질적인 로듐 손실을 나타낸다. 실시예 1 내지 3은 실질적인 개선을 나타낸다. 분석 결과는 약간의 손실 또는 손실 없음을 나타내고, 시각적 외관은 비교 실험과 비교하여 매우 감소된 속도로의 초기의 촉매의 분해를 나타낸다.

[0125] 실시예 4 내지 8 및 비교예 D

[0126] 일반 과정에 따라, 테트라글라이머 중의 300 ppm 로듐 및 10 당량의 리간드 A의 용액을 개개의 반응기에 주입한다. 1:1 CO:H₂ 가스와의 30 내지 60분의 접촉 이후, 비교 실험 D(비교예 D)를 약 60분 동안 질소로 플러싱하고, 이후 165 psia(1138 kPa)에서 밀봉한다. 나머지 반응기를 약 60분 동안 CO로 플러싱하고, 이후 표 2에 나타난 압력 하에 밀봉한다. 6일 이후, 반응기를 로듐 손실을 결정하기 위해 샘플링하고, 그 결과는 표 2에 요약되어 있다.

[0127] 표 2. 다양한 압력에서의 CO의 효과; 110°C에서의 로듐 계량(accountability)의 조사

	CO psia (kPa)	6 일 이후 AA 에 의한 최초 로듐의 %
비교예 D	0	20
실시예 4	19.7 (135.8)	88
실시예 5	24.7 (170.3)	86
실시예 6	29.7 (204.8)	82
실시예 7	34.7 (239.2)	105
실시예 8	39.7 (273.7)	93

[0128]

[0129] 표 1 및 2에서의 결과는 로듐 손실이 CO의 분위기를 유지하여 상당히 감소되고, 보다 상세하게는 16 psia(110 kPa) 초과 압력이 원하는 결과를 제공하는 것을 나타낸다.

[0130] 실시예 9 내지 11 및 비교예 E

[0131] 일반 과정에 따라, 테트라글라이머 중의 300 ppm 로듐 및 10 당량의 리간드 A의 용액을 110°C에서 개개의 반응기에 주입한다. 1:1 CO:H₂ 가스와의 30 내지 60분의 접촉 이후, 비교 실험 E(비교예 E)를 약 60분 동안 질소로 플

러싱하고, 이후 165 psia(1138 kPa)에서 밀봉한다. 실시예 9를 약 60분 동안 CO로 플러싱하고, 이후 표 3에 나타난 압력 하에 밀봉한다. 나머지 반응기를 약 60분 동안 CO 및 H₂의 혼합물로 플러싱하고, 이후 표 3에 나타난 분위기 하에 밀봉한다. 반응기를 로듐 손실을 결정하기 위해 샘플링하고, 그 결과는 표 3에 요약되어 있다.

표 3. CO 및 H₂ 분압의 효과; 110℃에서의 가열 이후의 로듐 계량의 조사. 주석: "0 psia" CO 반응기를 질소 하에 가열한다.

	CO psia (kPa)	H ₂ psia (kPa)	하기 이후의 AA 에 의한 최초 로듐의 %			최종 용액 외관
			1 일	5 일	8 일	
비교예 E	0	0	47	30	30	탁한 암갈색
실시예 9	39.7 (273.7)	0	102	93	88	투명한 옅은 오렌지색
실시예 10	32.4 (223.4)	32.4 (223.4)	100	81	72	투명한 오렌지색-갈색
실시예 11	29.9 (206.2)	59.8 (412.3)	96	74	65	투명한 갈색

표 3의 결과는 하기를 나타낸다:

- 1) 급격한 촉매 분해는 CO의 부재 하에 관찰된다.
- 2) 1:1 합성가스의 분위기는 CO-결핍 환경에 대해 일부 이익을 제공한다. 그러나, CO-풍부 또는 거의 순수한 CO 분위기가 바람직하다.
- 3) 1:1 합성가스의 분위기는 1:2 CO: H₂ 분위기에 대해 유리하다.
- 4) H₂의 부재 하의 CO는 최고 성능을 제공한다.

로듐 촉매를 사용한 하이드로포르밀화는 [H₂]에 대한 고차 반응을 나타낼 수 있기 때문에, 수소-풍부 분위기 하에서의 실시는 분명하게 올레핀 전환을 최대화하기 위해 분명하게 유리할 것이나; 그러나, 이는 촉매에 대한 최적 환경이 아니다. 일산화탄소가 풍부한 분위기를 유지하는 것은 로듐 응집이 스트림-가스 기화기(즉, 유동 가스가 생성물 제거를 위해 이용되는 기화기)에서 촉매를 안정화시키는 능력을 나타내는 것을 보여준다.

실시예 12 내지 14 그리고 비교예 F, G 및 H

일산화탄소, 수소, 및 질소의 정확한 조절을 위한 질량 유량 계측기뿐만 아니라 반응기 온도의 정확한 조절을 위한 전기 가열기를 구비한 100 mL 교반된 스테인리스 스틸 오토클레이브에서 시험을 실시한다. 각각의 오토클레이브에 50 mL의 톨루엔 중의 185 ppm 로듐 및 10 당량의 리간드 A의 용액을 주입하고, 115 psia의 1:1 합성가스로 3회 플러싱한다. 반응기를 이후 1:1 합성가스를 사용하여 115 psia로 가압하고, 30분 동안 85℃에서 교반하여 가열하고, 이후 열을 인가하지 않고, 용액을 실온으로 냉각시킨다. 반응기를 환기시키고, 표 4에 나타난 다양한 가스 혼합물을 사용하여 599.5 내지 607.5 psia(4133.4 내지 4188.6 kPa)로 가압한다. 용액을 4일 동안 교반하여 110℃로 가열하고, 이후 반응기를 냉각시키고, 환기시키고; 벤트 스트림을 GC로 분석하여 가스 조성을 확인한다. 반응기를 이후 해체하고; 각각의 로듐 농도를 ICP로 측정하고, 각각의 용액의 외관은 주지되어 있다. 그 결과는 표 4에 요약되어 있다.

[0142] 표 4. 110℃에서의 로덤 계량에 대한 H₂ 분압의 효과의 조사

	총 압력 psia (kPa)	CO psia (kPa)	H ₂ psia (kPa)	N ₂ psia (kPa)	4 일 이후 ICP 에 의한 최초 로덤의 %	최종 용액 외관
실시예 12	599.5 (4133.4)	599.4 (4132.7)	0.06 (0.4)	0	100	투명한 황색
실시예 13	603.5 (4161.0)	584.2 (4027.9)	19.3 (133.1)	0	96	투명한 황색
실시예 14	607.5 (4188.6)	586.2 (4041.7)	21.3 (146.9)	0	97	투명한 황색
비교예 F	599.5 (4133.4)	0	0.3 (2.1)	599.2 (4131.3)	82	투명한 황색
비교예 G	603.5 (4161.0)	0	18.1 (124.8)	585.4 (4036.2)	4	투명한 오렌지색, 검은색 침전물
비교예 H	607.5 (4188.6)	0	21.9 (151.0)	585.6 (4037.6)	2	무색, 검은색 고형물

[0143]

[0144] 표 4의 결과는 추가로 일산화탄소의 장점 및 수소의 유해한 효과를 확립한다.

[0145] 실시예 15

[0146] 도 1은 하이드로포르밀화 생성물 스트림으로부터의 알데하이드 생성물 및 촉매의 후속 분리, 하이드로포르밀화 구간으로의 액체 촉매 스트림의 복귀되는 재순환 및 스트리핑 가스(라인(55))에 첨가되는 CO-함유 스트림을 갖는 하이드로포르밀화 공정을 예시하고 있다. 도 1의 기화기 공정은 미국 매사추세츠주 케임브리지에 소재한 ASPEN Technology, Inc.로부터 입수 가능한 ASPEN 플러스 소프트웨어를 사용하여 모델링화한다. 반응 구간과 기화기 사이의 녹-아웃 용기를 이용하지 않는다. 기화기 응축기로부터의 벤트 오버헤드를 라인(24)를 통한 블로어(400)를 걸쳐 기화기로 다시 수송하고, 추가적인 CO(95% 순도)를 라인(55)를 통해 첨가한다. 본 모델은 리간드 A의 로덤-오르가노포스파이트 리간드 착물 촉매의 존재 하에 일산화탄소 및 수소로의 C₈ 올레핀의 하이드로포르밀화를 가정한다. 표 4에 나타난 바와 같이, ASPEN 모델은 기화기의 작동과 관련된 도 1 스트림에 대한 물질 수지를 제공한다. 정상 상태에서, 기화기(200) 조건은 하기와 같다: 총 압력은 27.6 psia(190 kPa)이고, CO 분압은 24.9 psia(172 kPa)이고, 기화 구간 온도는 115℃이다. 기화기 응축기(300) 유출구 공정 온도는 40℃이다. 스트림 가스 스트림(20), 스트림(24 및 55)의 합계는 28.9 psia(199 kPa) CO 분압과 함께 31.9 psia(220 kPa) 및 58℃에서의 것이다.

[0147] 표 5. 스트리핑 가스로 CO가 첨가되는 기화기의 유입/유출에 대한 질량 유량

스트림 ID	21	22	23	24	25	26	55
유량 (kg/hr)	25300	90312	12550	77562	223	12527	200
질량 유량 (kg/hr)							
불활성물	<0.1	3468	<0.1	3458	10	<0.1	10
H ₂	.8	265	<0.1	264	1	<0.1	0
CO	17	72152	.03	71952	207	<0.1	190
옥텐/옥탄	1255	2736	97.5	1578	4.6	1153	0
노날	17602	11668	6244	310	1	11357	0
이량체 및 삼량체	6224	16	6208	<0.1	<0.1	16	0

[0148]

[0149] 표 5는 CO 스트림으로서 첨가되는 총 생산 속도(26)와 비교하여 매우 작은 스트림(55)으로, CO 분압은 업스트림 하이드로포르밀화 반응에 대한 임의의 영향 없이 >24 psia(165 kPa)에서 용이하게 조절되고, 즉 무시할 수 있는 양의 CO가 스트림(23)을 통해 기화기로부터 반응기로 수송된다. 스트림(55)의 부재 하에, 기화기 CO 분압은 US

8,404,903에 교시된 바와 같이 5 psia(34 kPa) 미만일 수 있다. 표 4는 또한 이의 형성 속도로 중질물을 모델링하기 위한 이량체 및 삼량체의 제거를 나타내고, 시간에 걸쳐 반응 구간에서 이의 농도를 일정하게 유지한다. 유사한 결과가 다른 올레핀을 사용하여 수득될 수 있고, 기화기 총 압력 및 기화기 온도에서 주로 차이가 있다.

[0150] 실시예 16, 17 및 비교 실험 I 및 J

[0151] 시험을 연속적으로 연결된 3개의 1-리터 스테인리스 스틸 교반 탱크 반응기로 이루어진 액체 재순환 하이드로포르밀화 시스템에서 실시한다. 시스템은 일산화탄소, 수소, 및 질소의 정확한 조절을 위한 질량 유량 계측기뿐만 아니라 반응기 온도의 정확한 조절을 위한 전기 히터가 구비되어 있다. C8 올레핀 혼합물을 조절된 속도로 제1 반응기로 공급한다. 일부의 액체 반응 용액을 연속적으로 최종 반응기로부터 플래쉬 용기로 공급하고, 여기서 가스 및 액체의 초기 분리가 일어난다. 플래쉬 용기를 질소로 퍼징하고, 액체 유출물을 여과하고 가열된 수직 장착된 튜브(기화기)의 상면 상의 분배기 플레이트로 공급한다. 액체 유출물은 유동하는 가스(스트립 가스)의 스트립 아래로 기화기 내의 튜브의 표면 아래로 유동한다. 스트립 가스의 유속은 압축기의 업스트림에서의 조절 밸브를 사용하여 조절되고, 유량은 압축기의 다운스트림에서의 유량 계측기를 사용하여 정확하게 측정되고; 스트립 가스의 물백분을 조성은 GC 분석에 의해 결정한다. 기화기로부터의 유출물 스트림은 기화기의 바닥에 위치한 가스-액체 분리기로 수송되고, 여기서 기화된 알데하이드는 액체 반응 용액의 비휘발성 성분으로부터 분리된다. 기화된 알데하이드 생성물을 응축하고 생성물 리시버에서 수집하고; 잔류 알데하이드, 알데하이드 중질물 및 농축된 촉매를 포함하는 비휘발성 성분을 일련의 제1 반응기로 다시 펌핑한다. 휘발성의 비응축성 가스를 압축기를 사용하여 재순환하고, 스트립 가스에 대해 이용한다.

[0152] 연속적인 3-리터 하이드로포르밀화 시스템에 혼합된 C8 올레핀 및 톨루엔 중의 로듐 및 리간드 A의 용액을 초기에 주입하고; 연속식 작업의 과정 동안, 생성물 알데하이드 및 알데하이드 중질물 응축 생성물은 (예를 들면, 대략 2일 이후) 반응 용매로서 작용하기 시작한다. 반응 파라미터는 표 6에 요약되어 확립되어 있다:

[0153] 표 6. 3-리터 반응 시스템의 연속식 작업을 위한 반응 파라미터

반응기 1 1:1 CO:H ₂	290 psia (1999.5 kPa)
반응기 2 1:1 CO:H ₂	261 psia (1799.5 kPa)
반응기 3 1:1 CO:H ₂	232 psia (1599.6 kPa)
반응기 온도 (전체)	85 °C
리간드 A 몰: 로듐 몰	8-12
플래쉬 용기 압력	50.8 psia (350.3 kPa)
플래쉬 용기 온도	22 °C
기화기 압력	21.8 psia (150.3 kPa)
기화기 온도	110 °C
스트립 가스 유속	300-520 L/hr
C8 올레핀 공급 속도	107.5 g/hr
체류 시간	28 hr
생산 속도	0.32 g/mol/hr

[0154]

[0155] 스트립 가스 조성은 변화되고, 로듐 손실에 대한 영향은 ICP를 사용하여 시스템에 걸쳐 측정된다. 결과는 표 7에 요약되어 있다.

[0156] 표 7. 로듐 손실에 대한 스트립 가스 조성의 영향

	세그먼트	시험 기간 (일수)	스트립 가스 조성			로듐 손실 (ppm/일)
			CO 분압 psia (kPa)	H ₂ 분압 psia (kPa)	N ₂ 분압 psia (kPa)	
비교예 I	1	10	10.9 (75.2)	10.9 (75.2)	0	0.9
실시예 16	2	17	21.72 (149.6)	0.04 (0.28)	0	0
비교예 J	3	33	0	0	21.76 (150.0)	1.1
실시예 17	4	13	21.72 (149.6)	0.04 (0.28)	0	0

[0157]

[0158]

표 7에서의 결과는 하기를 나타낸다:

[0159]

- 최고 로듐 손실은 스트립 가스가 주로 질소인 경우에 일어난다 (비교예 J).

[0160]

- 합성가스 (비교예 I)를 포함하는 스트립 가스는 질소 스트립 가스 (비교예 J)에 대한 로듐 손실의 속도를 감소시킨다.

[0161]

- 최상의 결과는 스트립 가스가 주로 CO (실시예 16 및 17)인 경우 달성된다.

[0162]

- 수소의 유해한 효과는 다시 한번 나타난다 (실시예 16 및 17과 비교되는 비교예 I).

도면

도면1

