(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월25일
(11) 등록번호 10-1106923
(24) 등록일자 2012년01월10일

(51) Int. Cl.
C07C 7/148 (2006.01) *C07C 27/20* (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01) *C07C 45/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7005631
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년09월17일
심사청구일자 2009년09월16일
(85) 번역문제출일자 2006년03월22일
(65) 공개번호 10-2007-0000392
(43) 공개일자 2007년01월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/010621
(87) 국제공개번호 WO 2005/028404
국제공개일자 2005년03월31일
(30) 우선권주장
0322246.0 2003년09월23일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019830001167 B1*
US04324924 A1*
US04287370 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스주 77520-2101 베이타운 베이웨이 드라이브 5200
(72) 발명자
캐어스 라파엘 프란스
벨기에 비-2650 이데젬 프린스 보우드위즐란 189
반 드리에쉬 에디 테오필 안드레아
벨기에 비-9900 에클로 크레켈뮤이트 8
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

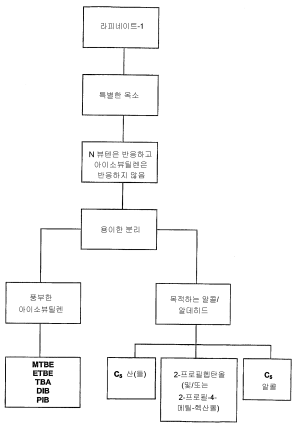
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 방성철

(54) 아이소뷰틸렌 또는 이와 관련된 화합물의 개선 방법

(57) 요 약

본 발명은 주로 뷰텐-1을 하이드로포밀화하여 발레르알데히드와 아이소뷰틸렌의 혼합물을 수득하는 조건 하에 뷰텐-1 및 아이소뷰틸렌(및 선택적으로 뷰텐-2)을 함유하는 혼합된 뷰텐 스트림을 하이드로포밀화시켜 고 순도의 아이소뷰틸렌 스트림을 제조하는 방법에 관한 것으로, 이때 상기 발레르알데히드와 아이소뷰틸렌의 혼합물은 아이소뷰틸렌-풍부 스트림으로서 분리되어, 메틸 3급 뷰틸 에터, 3급 뷰틸 알콜, 다이-아이소뷰틸렌 또는 폴리아이소뷰틸렌의 제조에 사용될 수 있다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

i) 뷰텐-1 및 15중량% 이상의 아이소뷰틸렌을 함유하는 C_4 스트림을 하이드로포밀화 반응기에 공급하는 단계,

ii) 65% 이상의 뷰텐-1을 전환시키고 5% 이하의 아이소뷰틸렌을 전환시키는, 5000kPa 이하의 총 압력 및 45℃ 내지 150℃ 온도의 조건 하에서 C_4 공급물을 하이드로포밀화시켜 발레르알데히드 및/또는 펜탄올 및 아이소뷰틸렌을 함유하는 혼합물을 생성시키는 단계, 및

iii) 아이소뷰틸렌으로부터 발레르알데히드 및/또는 펜탄올을 분리시키는 단계

를 포함하는, 아이소뷰틸렌-풍부 스트림의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

발레르알데히드 및/또는 펜탄올이 알돌 축합 후 수소화에 의해 2-프로필 헵탄올로 전환되는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

발레르알데히드가 수소화되어 펜탄올이 되거나 또는 산화되어 펜탄산이 되는, 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

하이드로포밀화가 로듐 촉매 존재 하에 수행되는, 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

로듐 촉매가 삼유기인(triorganophosphorus) 리간드와 함께 로듐 착체를 포함하는, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

로듐 촉매 및 비스포스파이트 리간드를 사용하는, 방법.

청구항 7

a) 뷰텐-1 및 15중량% 이상의 아이소뷰틸렌을 함유하는 C_4 공급물을 하이드로포밀화 반응기에 공급하는 단계, 및

b) 5000kPa 이하의 총 압력 및 45℃ 내지 150℃ 온도의 하이드로포밀화 조건에 C_4 공급물을 적용시키고 포스파이트 리간드와 함께 로듐 촉매를 사용하여 65% 이상의 뷰텐-1을 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로 전환시키고, 95% 이상의 아이소뷰틸렌은 전환되지 않은 채로 남아 있게 하는 단계

를 포함하는, 하이드로포밀화 반응을 포함하는, 아이소뷰틸렌-풍부 스트림의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

이어서, 아이소뷰틸렌 및 발레르알데히드 및/또는 펜탄올을 분리하는, 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

발레르알데히드 및/또는 펜탄올을 2-프로필 헵탄올로 전환시키는, 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항, 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 아이소뷰틸렌-풍부 스트림이 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로부터 분리되고, 메틸 3급 뷰틸 에스터, 3급 뷰틸 알콜, 다이-아이소뷰틸렌 또는 폴리아이소뷰틸렌 제조용 원료 물질로서 사용되는, 아이소뷰틸렌-풍부 스트림의 이용 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항, 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 아이소뷰틸렌-풍부 스트림이 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로부터 분리되고, 합성 가스 또는 뷰테인 또는 알킬레이트 또는 LPG 제조용 원료 물질로서 사용되거나 열 또는 접촉 분해 공정에 대한 공급물로서 사용되는, 아이소뷰틸렌-풍부 스트림의 이용 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아이소뷰틸렌, 및 아이소뷰틸렌-풍부 스트림의 제조 및 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아이소뷰틸렌은, 가솔린 성분으로서 사용되는 메틸 3급 뷰틸 에터 및/또는 에틸 3급 뷰틸 에터와 같은 물질; 윤활유에 사용되는 분산제의 제조 뿐만 아니라 고무 및 접착 촉진제로서 사용되는 폴리아이소뷰틸렌; 및 계면활성제 및 카복실산에 대한 중간체로서 사용되는 다이-아이소뷰틸렌 제조에 사용되는 유용한 화학 원료이다. 또한, 아이소뷰틸렌은 3급 뷰틸 알콜의 제조에서 원료 물질로서 사용된다.

[0003] 일반적으로, 아이소뷰틸렌은 증기 분해 및 접촉 분해 정련 과정으로부터 수득되는 C_4 유분(cut)에서의 성분으로서 존재한다. 전형적으로, 이러한 유분은 C_4 포화된 물질(특히, 아이소뷰테인 및 노르말 뷰테인)과 C_4 불포화된 물질(뷰타다이엔, 뷰텐-1 및 뷰텐-2를 비롯한 노르말 뷰텐, 및 아이소뷰틸렌을 포함)의 혼합물을 함유한다. 뷰타다이엔은 추출 또는 반응에 의해 제거되거나 또는 선택적 수소화에 의해 전환되어 주로 노르말 뷰텐, 아이소뷰틸렌(또는 아이소뷰텐) 및 뷰테인을 함유하는 스트림을 생성시킬 수 있고, 이러한 스트림은 때때로 라피네이트-1로서 공지되어 있다. 스트림 중 아이소뷰틸렌의 함량은 통상적인 가스 크로마토그래피 기법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0004] 뷰텐 스트림은 발레르알데히드를 생성하기 위한 하이드로포밀화 반응에 원료 물질로 사용된다. 이어서, 발레르알데히드를 이량체화시키고, 이량체화 생성물을 수소화시켜, 가소제 에스터를 생성하기 위한 에스터화 반응에서 알콜로서의 용도를 갖는 2-프로필 헵탄올 또는 다른 알콜과의 그의 혼합물을 생성할 수 있다. 다르게는, 발레

르알데히드를 수소화시켜, 용매로서 사용되거나 아연 다이알킬 다이티오포스페이트의 제조에 사용될 수 있는 펜탄올 또는 아밀 알콜 또는 그의 다양한 이성체들의 혼합물을 생성할 수 있다. 또한, 발레르알데히드를 산화시켜, 합성 에스터 윤활제 생성에 사용될 수 있는 발레르산 또는 그의 이성체 혼합물을 생성할 수 있다. 그러나, 상기 생성물을 수득하기 위해서는 하이드로포밀화 반응에서 생성된 알콜이, 뷰텐-1 또는 뷰텐-2의 하이드로포밀화에 의해 수득된 하기 화학식 1의 1-발레르알데히드 및/또는 화학식 2의 2-발레르알데히드인 것이 중요하다.

화학식 1

[0005] $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$

화학식 2

[0006] $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}H-CH_3$

[0007] 아이소뷰틸렌의 하이드로포밀화에 의해 수득된 주요 생성물이며 다른 발레르알데히드(특히, 2-발레르알데히드)로부터 분리되기 매우 어려운 3-메틸뷰탄알을 실질적으로 함유하지 않는 생성물이 바람직하다. 미국 특허 제 4287370 호에 기재된 바와 같이, 하이드로포밀화 반응에서 아이소뷰틸렌의 존재로 인해 바람직하지 않은 수지의 형성을 또한 야기시킬 수 있다.

[0008] 에틸렌, 프로필렌 및 뷰텐과 같은 저급 올레핀의 하이드로포밀화 반응은 일반적으로, 원래 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corp.)에서 개발되고 현재 데이비 프로세스 테크놀로지 리미티드(Davy Process Technology Ltd.)의 인가하에 시판되는 저압 옥소 기법으로 알려진 대로 처리된 인 함유 리간드에 의해 안정화된 로듐 촉매를 사용하였다. 또다른 하이드로포밀화 기법에서는, 코발트 함유 촉매를 사용하며, 공정은 보다 고압에서 수행된다. 예외적으로, 로듐 촉매는 전형적으로 인 리간드를 사용하지 않거나 오직 약한 종류의 리간드만을 사용하여 고압 공정에서 또한 사용된다. 고압 기법을 사용하여, 혼합된 뷰텐 스트림을 하이드로포밀화시키는 경우, 모든 불포화된 물질이 반응하여 아이소뷰틸렌으로부터의 바람직하지 않은 알데히드 및 수지가 존재하게 된다. 일반적으로, 뷰텐을 하이드로포밀화시키기 위해 로듐계 저압 기법을 사용하는 경우, 라피네이트-1 중의 노르말 뷰텐으로부터 아이소뷰틸렌을 분리하여, 하이드로포밀화에 사용할 수 있는 n-뷰텐(뷰텐-1 및 뷰텐-2, 시스 및 트랜스) 만을 함유하는 스트림을 생성하는 것이 통상적인 관행이었다. 상기 스트림은 때때로 라피네이트-2로 알려져 있다. 그러나, 라피네이트-1으로부터 아이소뷰틸렌을 분리하는 것은 용이한 공정이 아니며, 고가이고 시간 소모적이다. 분별화를 사용하는 경우, 뷰텐-1 및 아이소뷰틸렌이 분리되기 어렵기 때문에 뷰텐-1과 아이소뷰텐의 혼합물은 위쪽에서 수득되는 경향이 있는 반면, 뷰텐-2는 아이소뷰틸렌 및 뷰텐-1로부터 분리되기 보다 용이하기 때문에 분별탑의 바닥에서 수득되는 경향이 있다. 명백히, 이것은 실질적으로 아이소뷰틸렌을 함유하지 않는 뷰텐-1 스트림을 수득하고자 하는 경우 유리하지 않다. 따라서, 과분별화를 사용할 수 있지만, 이것은 매우 높은 에너지를 요구하며 시행하기에 고가이고 설계하기에 복잡하다. 또한, 심지어 과분별화를 사용해도 아이소뷰틸렌를 완벽하게 분리할 수 없을 수도 있다.

[0009] 미국 특허 제 6100432 호는 로듐 촉매를 사용하여 하이드로포밀화하기에 앞서 라피네이트-1으로부터 아이소뷰틸렌을 분리하여 라피네이트-2를 생성함을 예시하고 있다. 미국 특허 제 4287370 호는 하이드로포밀화에 대한 C_4 공급물이 1중량% 이하의 아이소뷰틸렌을 함유해야 함을 언급하고 있다. 유사하게, 미국 특허 공개 제 2003/0022947 A1 호는 5몰% 이하의 아이소뷰텐을 함유한다고 언급된 아이소뷰텐 결핍 스트림인 라피네이트-2의 하이드로포밀화를 개시하고 있다. 상기 특허에서는, 뷰텐-1만이 하이드로포밀화되고, 뷰텐-2 및 아이소뷰틸렌은 실질적으로 반응하지 않는다. 월터(Walter J Scheidmeir)의 논문[BASF in Chemiker-Zeitung 96 Jahrgang (1972) Nr 7. pp. 383-387]은 아이소뷰틸렌을 함유하는 뷰텐 스트림의 하이드로포밀화를 예시하고 있는데, 여기에서는 아이소뷰틸렌을 포함한 모든 불포화 물질이 전환된다. 미국 특허 제 6555716 호는 수용성 리간드, 즉, 트라이설폰화 트라이페닐포스핀과 조합하여 로듐 촉매를 사용하는 하이드로포밀화 관식 반응기에 라피네이트-1을 공급하는 공정을 기술하고 있다. 이러한 공정에서, 많은 재순환 양의 촉매가 요구되고 보다 높은 압력이 사용된다. 미국 특허 제 6555716 호의 공정에서, 뷰텐-1은 선택적으로 하이드로포밀화되지만, 뷰텐-2는 전환되지 않은 채로 남아 있으며 아이소뷰틸렌은 부분적으로 전환된다. 미국 특허 제 6555716 호의 예는, 하이드로포밀화에 의해 뷰텐-1 및 아이소뷰틸렌이 효과적으로 분리되지 않는 뷰텐-1 및 아이소뷰틸렌의 전환 비율을 보여주고 있다.

[0010] 본원 발명자들은 이제, 특정 조건 하에, 뷰텐-1 및 15중량% 이상의 아이소뷰텐을 함유하는 불포화된 C_4 공급물은 하이드로포밀화 반응에서 65% 이상의 뷰텐-1이 전환되고 5% 이하의 아이소뷰틸렌이 전환되는 방식으로 하이드로포밀화될 수 있음을 알게 되었다. 따라서, 본 발명은, 용이하게 분리되어 i) C_5 알데히드 및 알콜, ii) 아이소뷰틸렌-풍부 스트림(이어서, 이들은 둘다, 전술한 바와 같이 처리될 수 있다)을 생성시킬 수 있는 혼합물의 제조를 위한 단순한 기법을 제공한다.

[0011] 상기 공정의 시행으로, 라피네이트-1과 같은 불포화된 C_4 공급물로부터의 아이소뷰틸렌의 복잡하고 값비싼 분리 공정이 필요 없게 된다.

발명의 상세한 설명

[0018] 따라서, 본 발명은 i) 뷰텐-1 및 15중량% 이상의 아이소뷰틸렌을 함유하는 C_4 스트림을 하이드로포밀화 반응기에 공급하는 단계, ii) 65% 이상의 뷰텐-1을 전환시키고 5% 이하의 아이소뷰틸렌을 전환시켜 발레르알데히드 및/또는 펜탄올 및 아이소뷰틸렌을 함유하는 혼합물을 생성시키는 조건 하에 C_4 공급물을 하이드로포밀화시키는 단계, iii) 아이소뷰틸렌으로부터 발레르알데히드 및/또는 펜탄올을 분리시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0019] 넓은 범위의 본 발명에서, 발레르알데히드 및/또는 펜탄올, 이들의 이성체 혼합물 또는 알데히드와 알콜의 혼합물은 바람직하게는 알돌 축합 후 수소화에 의해 2-프로필 헵탄올 및 아마도 2-프로필-4-메틸 헥산올 또는 다른 알콜과 이들의 혼합물로 전환된다. 또다른 넓은 범위의 본 발명에서, 발레르알데히드 또는 발레르알데히드 혼합물은 수소화되어 펜탄올 또는 펜탄올 혼합물이 되거나, 또는 산화되어 펜탄산 또는 펜탄산의 혼합물이 된다. 또다른 넓은 범위의 본 발명에서, 수득한 아이소뷰틸렌은 정제되어 메틸 3급 뷰틸 에터 및/또는 에틸 3급 뷰틸 에터, 3급 뷰틸 알콜, 다이-아이소뷰틸렌 또는 폴리아이소뷰틸렌으로 전환된다.

[0020] 하이드로포밀화 반응의 생성물은 일반적으로 추가의 정제를 필요로 할 것이다. 로듐 촉매를 사용하는 하이드로포밀화가 바람직하며, 전형적으로 반응 생성물은 반응기에서 증기로 취해진 다음 축합되지만, 일부 시스템에서는 또한 액체로 취하여 후속 플래시에 적용될 수 있다. 그 다음, 수득된 증기는 파라핀, 알데히드, 올레핀, 재순환될 수 있는 일산화탄소 및 수소를 포함하는 미반응 공급물 및 중질분으로 분리될 수 있고, 이때 올레핀 및 알데히드는 본 발명의 방법의 생성물이다.

[0021] 본 발명에 사용된 C_4 스트림은 15중량% 초과의 아이소뷰틸렌을 함유하고, 편리하게는 석유 공급 원료의 증기 분해 또는 접촉 분해로 수득된다. 스트림의 조성은 석유 원료의 조성 및 증기 분해 또는 접촉 분해 공정에 사용된 조건에 따라 달라질 것이다. 전형적으로, 상기 공급물은 15 내지 50중량%의 아이소뷰틸렌 및 40 내지 85중량%의 노르말 뷰텐을 함유하며, 임의의 잔여물은 주로 n-뷰테인 및 아이소뷰테인이다. 보다 전형적으로, 상기 공급물은 18 내지 45중량%의 아이소뷰틸렌을 함유한다. 노르말 뷰텐은 일반적으로 뷰텐-1과 뷰텐-2(시스- 및 트랜스-형)의 혼합물이며, 상기 물질들의 상대 비율은 또한 석유 공급물의 조성 및 증기 분해 또는 접촉 분해 공정 및 후속 공정 단계에 사용된 조건에 따라 달라질 것이다. 그러나, 바람직한 공급물은 12 내지 30%의 뷰텐-1 및 17 내지 40%의 뷰텐-2를 함유한다. C_3 및 C_5 탄화수소 및 미량의 뷰타다이엔 및/또는 C_4-아세틸렌과 같은 다른 물질도 C_4 스트림에 존재할 수 있다.

[0022] C_4 스트림은 로듐 촉매에 독이 되는 성분 또는 하이드로포밀화 반응을 억제하는 성분, 예를 들면, 특정 황 또는 염소 종을 함유할 수 있다. 그 존재가 바람직하지 않기 때문에, 이들은 당해 분야에 공지된 기법에 의해 제거될 수 있거나 또는 그 함량이 감소될 수 있다.

[0023] 사용된 바람직한 하이드로포밀화 조건은 실질적으로 65% 이상의 뷰텐-1 및 바람직하게는 모든 뷰텐-1을 하이드로포밀화 반응 동안 전환시키고 실질적으로 모든 아이소뷰틸렌을 전환되지 않은 채로 남게 하는 것이다. 단일 액체 상 및 저압에서 로듐 촉매화된 하이드로포밀화를 사용하는 것이 바람직하다.

[0024] 뷰텐 하이드로포밀화는 바람직하게는 유기인(organophosphorus) 리간드와 함께 로듐 촉매 착체의 존재하에 수행된다. 상기 유기인 리간드는, 예를 들면 3급 유기포스핀 또는 유기포스파이트일 수 있다. 삼유기포스핀 리간드는, 예를 들면, 트라이뷰틸포스핀과 같은 트라이알킬포스핀, 뷰틸다이페닐포스핀과 같은 C_1-C_6 알킬다이아릴포

스핀, 페닐-다이뷰틸포스핀과 같은 아릴다이알킬포스핀, 사이클로헥실다이페닐 포스핀과 같은 아릴다이알킬 다이포스핀, 테트라페닐다이포스피노메테인, 1,2-비스(다이페닐 포스피노) 에테인, 1,3-비스(다이페닐 포스피노) 프로페인, 1,4-비스(다이페닐 포스피노) 뷰테인, 및 유럽 특허 제 A 279,018 호, 제 A 311,619 호, 국제 특허 제 WO 90/06810 호 및 유럽 특허 제 A 71,281 호에 기술된 비스포스핀 리간드일 수 있다. 그러나, 트라이페닐포스핀, 트라이-p-톨릴포스핀, 트라이나프틸포스핀, 페닐다이나프틸포스핀, 다이페닐나프틸포스핀, 트라이(p-메톡시페닐)포스핀, 트라이(p-사이아노페닐)포스핀, 트라이(p-나이트로페닐)포스핀, p-N,N-다이메틸아미노페닐비스페닐포스핀 등과 같은 특정 포스핀이 바람직하다. 트라이페닐포스핀(TPP)이 가장 바람직하다.

[0025] 유기포스파이트 리간드는 미국 특허 제 4599206 호, 제 4668651 호, 제 4737588 호, 제 4748261 호, 제 4769498 호, 제 4774361 호, 제 4789753 호, 제 4835299 호, 제 4871880 호, 제 4885401 호, 제 5179055 호, 제 5288918 호, 제 5312996 호, 제 5364950 호, 제 5681473 호, 제 5756855 호, 국제 특허 제 WO 97/20793 호에 개시된 것들일 수 있다. 6,6'-[[3,3',5,5'-테트라키스(1,1-다이메틸에틸)-1,1'-바이페닐-2,2'-다이일]비스(옥시)]비스-다이벤조[d,f][1,3,2]-다이옥사포스페핀, 또는 6,6'-[[3,3',5,5'-테트라키스(1,1-다이메틸프로필)-1,1'-바이페닐-2,2'-다이일]비스(옥시)]비스-다이벤조[d,f][1,3,2]-다이옥사포스페핀, 또는 6,6'-[[3,3'-비스(1,1-다이메틸에틸)-5,5'-다이메톡시[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일]비스(옥시)]비스-다이벤조[d,f][1,3,2]-다이옥사포스페핀, 또는 트리스(2,4,6-다이-t-뷰틸페닐)-포스파이트가 바람직하다. 6,6'-[[3,3',5,5'-테트라키스(1,1-다이메틸에틸)-1,1'-바이페닐-2,2'-다이일]비스(옥시)]비스-다이벤조[d,f][1,3,2]-다이옥사포스페핀이 가장 바람직하다. 상기 포스파이트의 이온성 종은 미국 특허 제 5059710 호 및 제 5113022 호에 개시되어 있다.

[0026] 하이드로포밀화 공정은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 방식, 예컨대 미국 특허 제 4247486 호, 제 4287370 호, 제 5053551 호, 제 6100432 호, 국제 특허 제 WO 02/00582 호, 독일 특허 제 10128325 호, 국제 특허 제 WO 97/20792 호, 제 WO 97/20793 호, 제 WO 97/20794 호, 제 WO 97/20795 호, 제 WO 97/20796 호, 제 WO 97/20797 호, 제 WO 97/20798 호, 제 WO 97/20799 호, 제 WO 97/20800 호 및 제 WO 97/20801 호에 따른 공정에 의해 수행될 수 있다. 리간드, 하이드로포밀화 공정 및/또는 하이드로포밀화 매질의 처리에 대한 추가의 변형 및 증진은 미국 특허 제 5731472 호, 제 5741942 호, 제 5741943 호, 제 5741945 호, 제 5786517 호, 제 5763670 호, 제 5763671 호, 제 5763677 호, 제 5763679 호, 제 5763680 호, 제 5767321 호, 제 5789625 호, 제 5728893 호, 제 5886237 호, 제 5741944 호, 제 5731473 호, 제 5744650 호, 제 5874639 호, 제 5874640 호, 제 5892119 호, 제 5886235 호, 제 5917095 호, 제 5952530 호, 제 6090987 호, 제 6252121 호, 제 6307109 호 및 제 6294700 호에 개시되어 있다.

[0027] 본 발명에 적용될 수 있는 전형적인 C_4 공급물의 예는 하기 표 1에 제시되어 있다:

표 1

아이소뷰틸렌 함유 C_4 공급물

전형적인 조성	FCC	증기 분해기 조질 C_4	
중량%	C_4 유분	BD 추출 후	선택적 수소화 후
스트림 ID	F1	F2	F3
아이소뷰틸렌	22	47	29
뷰텐-1	14	25	29
뷰텐-2 시스	12	8	10
뷰텐-2 트랜스	17	10	24
n-뷰테인	7	8	7
아이소뷰테인	24	1	1
	96	99	100
잔여물	C_{3-5}, BD	BD	-

FCC = 유체 접촉 분해
BD = 뷰타다이엔

[0028]

[0029] 바람직하게는, 1-뷰텐의 반응은 빠르게 일어나고, 2-뷰텐은, 반응한다 해도, 보다 느리게 반응하고, 아이소뷰틸렌은 실질적으로 반응되지 않은 채로 남아 있는 조건 하에, 뷰텐 하이드로포밀화가 수행된다. 이러한 방식에서, 뷰텐-1이 하이드로포밀화되고, 뷰텐-2의 일부가 뷰텐-1로 이성체화 된 후 하이드로포밀화되어 1-발레르알데히드를 생성하는 것이 가능하며, 존재하는 아이소뷰텐 및 뷰텐-2의 잔여물은 본질적으로 변화되지 않은 채로 회수된다. 이는 발레르알데히드로부터 분리된 후 뷰텐-1이 저함량이면서 동시에 아이소뷰틸렌-풍부 스트

림을 초래한다. 바람직하다면, 아이소뷰틸렌 및 잔여 뷰텐-2는 분별 증류에 의해 분리되어, 잔여 뷰텐-1이 존재하는 경우에는 달성될 수 없는 아이소뷰틸렌-풍부 스트림이 제조된다.

[0030] 따라서, 본 발명은 신규한 아이소뷰틸렌 농축물의 제조를 가능하게 하고, 본 발명의 또다른 양태에 따라 농축물 중의 C_4 탄화수소 성분의 총 중량을 기준으로 (a) 25중량% 이상의 아이소뷰틸렌, (b) 10중량% 이하의 뷰텐-1, (c) 5 내지 40중량%의 뷰테인을 포함하는 아이소뷰틸렌 농축물을 제공한다.

[0031] 상기 농축물은 10중량% 이하의 뷰텐-1, 예컨대 0.1 내지 10중량%의 뷰텐-1, 바람직하게는 5중량% 미만의 뷰텐-1, 보다 바람직하게는 3중량% 미만의 뷰텐-1, 및 가장 바람직하게는 2중량% 미만의 뷰텐-1을 함유한다. 일반적으로, 아이소뷰틸렌 함량은 25 내지 90중량%의 범위, 예컨대 25 내지 75중량%, 바람직하게는 30중량% 이상, 보다 바람직하게는 50중량% 이상, 훨씬 더 바람직하게는 60중량% 이상, 및 가장 바람직하게는 70중량% 이상의 아이소뷰틸렌일 것이다. 또한, 상기 농축물은 소량의 뷰테인, 즉 n-뷰테인 및/또는 아이소뷰테인을 함유할 것이다. 일반적으로, 뷰테인 함량은 5 내지 50중량%의 범위, 바람직하게는 6 내지 25중량%, 보다 바람직하게는 6 내지 15중량%, 훨씬 더 바람직하게는 7 내지 13중량%, 가장 바람직하게는 8 내지 12중량%일 것이다. 존재하는 경우, 대부분의 잔여물은, 만일 분별 증류에 의해 분리되지 않는다면, 뷰텐-2, 일반적으로 시스-뷰텐-2와 트랜스-뷰텐-2의 혼합물로 이루어질 것이다. 농축물의 사용시 저함량의 뷰텐-1 및 고함량의 아이소뷰틸렌의 특정 조합물이 유리한데, 그 이유는, 아이소뷰틸렌이 원료 물질인 후속 처리에서 수율 및 효율을 증진시킬 수 있기 때문이다.

[0032] 제조 장소에서 임의 아이소뷰틸렌 유도체가 유용하지 않은 환경에서는, 아이소뷰틸렌 농축물은 C_4 탄화수소를 사용하기 위한 보다 통상적인 방식으로 사용될 수 있다. 상기 방식은, 아이소뷰틸렌 농축물을, 더 많은 에틸렌, 프로필렌 및 다른 분해 산물 또는 가솔린 성분을 생성하기 위한 증기분해로 공급물 또는 접촉분해기 공급물로서, 전술된 하이드로포밀화 단계에서 잠재적으로 유용한 합성 가스를 제조하기 위한 리포머(reformer) 또는 부분 산화 또는 자열 리포밍 유니트로의 공급물 또는 재순환물로서, 선택적으로 추가의 수소화 처리후에 LPG 블렌드 원료로서, 그대로 또는 전체 또는 부분 포화후에 알킬화 공급물로서 사용하거나 재순환시키는 것을 포함하되, 이 경우, 증가된 아이소뷰테인 함량은 알킬화 공정의 수율 및 생성물 품질에 유리하다. 수소화후에, 생성된 뷰테인 스트림은 또한 그대로 또는 아이소뷰테인으로부터 노르말 뷰테인을 분리한 후에, 예를 들면, 스프레이 캔 용 특수 용매 또는 추진제로서 또는 포말 제품용 발포제로서 사용되거나 판매될 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 상기 기재한 농축물은, 선택적으로 뷰타다이엔의 제거 또는 수소화 후에 저압 하이드로포밀화에 추가로 적용된 증기 분해기 또는 접촉 분해기 C_4 탄화수소 유분으로부터 유도된다.

[0034] 본 발명의 방법의 하나의 실시양태에서, 2-뷰텐 및 아이소뷰텐에 대한 1-뷰텐의 우선적인 하이드로포밀화는, 단일 액체 상 반응을, 바람직하게는 과량의 삼유기인 리간드와 함께 사용하고, 온도 및 반응물 및/또는 생성물의 분압 및 반응 시간의 길이를 조심스럽게 조절하여 달성될 수 있다. 따라서, 이러한 본 발명의 양태에서, 삼유기인 리간드는 바람직하게는 로듐 원자 1g 당 100몰 이상의 양으로 사용된다. 바람직하게는 온도는 80 내지 130℃의 범위이고, 바람직하게는 총 압력은 5MPa 이하이고, 일산화탄소의 분압은 150kPa 이하로 유지되고, 수소의 분압은 100 내지 800kPa의 범위로 유지된다. 반응 시간 또한 단량체의 전환율을 조절하기 위해 변화될 수 있다. 예를 들어, 약 5bar의 일산화탄소 분압 및 110℃에서 로듐 트라이페닐포스핀 촉매를 사용하여 뷰텐-1 및 아이소뷰틸렌을 함유하는 혼합물을 하이드로포밀화하는 경우, 반응 시간이 1시간 미만이라면 75%의 뷰텐-1의 전환율이 5% 미만의 아이소뷰틸렌의 전환율과 함께 달성될 수 있다. 올레핀이 더 많은 공급물 농축물의 경우, 상기와 같은 전환율 차이에 도달하기 위한 반응 시간이 보다 짧아질 것으로 예상된다. 또한, 일산화탄소 분압 및 온도가 상기 전환율 차이를 달성하는 반응 시간에 영향을 미친다.

[0035] 포스파이트 리간드가 사용되는 경우, 바람직한 하이드로포밀화 조건은 하이드로포밀화 공정의 총 가스 압력(수소, 일산화탄소 및 올레핀계 불포화된 출발 화합물의 압력)의 약 0.1 내지 약 30MPa에 이르는 것이다. 그러나, 일반적으로 약 10MPa 미만, 보다 바람직하게는 약 3MPa 미만, 가장 바람직하게는 약 1.6MPa 미만의 수소, 일산화탄소 및 올레핀계 불포화된 출발 화합물의 총 가스 압력에서 상기 공정을 시행하는 것이 바람직하다. 최소 총 압력은 목적하는 반응 속도를 얻기 위해 필요한 반응물의 양에 의해 주로 제한된다. 보다 구체적으로, 본 발명의 하이드로포밀화 공정의 일산화탄소 분압은 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.8MPa이고, 보다 바람직하게는 약 0.15 내지 약 0.65MPa이고, 수소 분압은 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.1MPa이고, 보다 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.7MPa이다. 일반적으로, 기상 수소 대 일산화탄소의 H_2/CO 몰비는 약 1:10 내지 100:1 또는 그 이상이고, 보다 바람직한 수소 대 일산화탄소 몰비는 약 1:1 내지 약 10:1 범위일 수 있다. 또한, 하이드로포

밀화 공정은 약 45℃ 내지 약 150℃의 반응 온도에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 약 50 내지 약 120℃의 하이드로포밀화 반응 온도가 사용되고, 보다 바람직한 반응 온도는 약 50 내지 약 100℃이고, 가장 바람직하게는 약 80 내지 85℃이다. 포스핀 리간드 시스템을 사용하는 경우, 반응 시간은 전환율을 조절하기 위해 변화될 수 있다. 95℃ 및 약 5bar의 일산화탄소 분압에서 리간드 A(하기 제시됨)를 사용하는 경우, 65%의 뷰텐-1의 전환율과 5% 미만의 아이소뷰틸렌의 전환율을 10분 미만의 반응 시간으로 달성할 수 있음을 알게 되었다. 이는, 보다 낮은 일산화탄소 분압 및/또는 보다 낮은 온도를 사용하여 보다 긴 반응 시간으로 유사한 전환율이 달성될 수 있음을 제시한다.

[0036] 비스-포스파이트 리간드를 사용한 하이드로포밀화는 유리 리간드의 존재 하에 또는 부재하에 수행될 수 있다. 유리 리간드가 사용되는 경우가 바람직하지만, 사용된 로듐-리간드 착체 촉매의 리간드와 유리 리간드가 동일할 필요는 없다. 사용된다면, 유리 리간드의 양은 하이드로포밀화 공정 중 로듐 금속의 1몰 당 100몰 또는 그 이상만큼 높을 수 있다. 바람직하게, 비스-포스파이트 리간드의 경우, 존재하는 리간드의 양은 로듐 1몰 당 1 내지 약 40몰의 비스포스파이트 리간드, 보다 바람직하게는 로듐 1몰 당 1 내지 4몰의 비스포스파이트 리간드이며, 상기 리간드 양은 로듐 금속에 결합된(착화된) 리간드의 양 및 존재하는 유리(비-착화된) 리간드의 양 둘 다의 합이다. 바람직하다면, 예를 들면, 반응 매질중 유리 리간드의 예정된 수준을 유지하기 위해, 공정의 반응 매질에 임의 시간에 임의의 적합한 방식으로 보충 리간드를 공급할 수 있다.

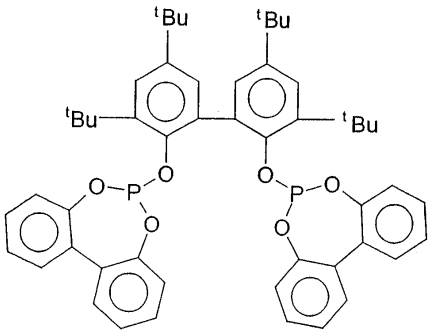
[0037] 상기 공정들중 임의 공정은 임의의 적절한 용매를 사용할 수 있다. 일반적으로, 하이드로포밀화 공정동안 동일 반응계내에서 생성된 하나 이상의 발레르알데히드 및/또는 그의 액체 축합 부산물을 용매로 사용하는 것이 바람직하다. 하이드로포밀화 반응 매질 중 로듐 농도는 유리 로듐으로 계산하여, 예를 들면, 약 10 내지 약 1000 ppm의 범위일 수 있다. 일반적으로, 약 10 내지 500 ppm의 로듐, 보다 바람직하게는 25 내지 350 ppm의 로듐을 사용하여 시행하는 것이 바람직하다.

[0038] 저압 옥소 하이드로포밀화 반응에 사용된 촉매는 전형적으로 리간드에 의해 안정화된 로듐계 촉매이다. 로듐 저압 옥소 기법이 개발된 이래로, 리간드가 계속적으로 발전되었다. 가장 흔히 사용되는 리간드는 상기 논의한 바와 같은 트라이페닐포스핀이었다. 상기 리간드를 사용하는 상기 촉매들은 주로 뷰텐-1을 전환시킨다. 따라서, 상기 리간드와 함께 로듐 촉매 및 아이소뷰틸렌 함유 공급물을 사용하는 하이드로포밀화 사이클은 다음을 포함한다: (a) 공급물로부터 아이소뷰틸렌을 제거하는 단계; (b) 노르말 뷰텐을 하이드로포밀화에 적용시키되, 이때 뷰텐-1 만을 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로 전환시키는 단계; (c) 미반응 뷰텐-2를 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로부터 분리하는 단계.

[0039] 본 발명은 아이소뷰틸렌이 실질적으로 반응되지 않은 채 하이드로포밀화 반응을 거치고, 그 후 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로부터 분리된다는 점에서 상기 방법과 다르다.

[0040] 보다 최근들어, 비스포스파이트 리간드, 예를 들면, 하기 화학식 3의 리간드 A가 개발되었으며, 이들은 미국 특허 제 5364950 호, 제 4835299 호 및 제 5288918 호에 기재되어 있다:

화학식 3



[0041] 리간드 A

[0042] 사용된 조건에 따라, 노르말 뷰텐을 함유하는 C_4 공급물의 하이드로포밀화에서 상기 리간드를 사용하는 촉매를 사용하여 뷰텐-1을 전환시킬 것이고, 또한 상당 부분의 뷰텐-2가 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로 전환될 수 있다.

[0043] 따라서, 이러한 포스파이트 리간드 및 아이소뷰틸렌 함유 공급물을 사용하는 전통적인 하이드로포밀화 사이클은

a) 공급물로부터 아이소뷰틸렌을 제거하는 단계, b) 아이소뷰틸렌 비함유 물질을 하이드로포밀화에 적용시켜 발레르알데히드 및/또는 펜탄올을 생성시키는 단계를 포함한다.

[0044] 본 발명은 아이소뷰틸렌이 실질적으로 반응되지 않은 채 하이드로포밀화 반응을 거치고, 그 후 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로부터 분리되도록 하이드로포밀화 조건을 조정한다는 점에서 상기 방법과 다르다.

[0045] 그러나, 표준 하이드로포밀화 조건 하에 상기 포스파이트 리간드를 사용하는 촉매를 사용하여, 아이소뷰틸렌을 함유하는 불포화된 C_4 공급물을 하이드로포밀화시키는 경우, 아이소뷰틸렌은 실질적으로 반응하지 않으며, 따라서 본 발명은, a) 뷰텐-1 및 15중량% 이상의 아이소뷰틸렌을 함유하는 C_4 공급물을 하이드로포밀화 반응기에 공급하는 단계, b) 포스파이트 리간드와 함께 로듐 촉매를 사용하여 C_4 공급물을 하이드로포밀화 조건에 적용시켜, 65% 이상의 뷰텐-1이 발레르알데히드 및/또는 펜탄올로 전환시키고, 아이소뷰틸렌이 전환되지 않은 채로 남아 있게 하는 단계(이는 90% 이상, 바람직하게는 93% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 97% 이상의 아이소뷰틸렌이 전환되지 않은 채로 남아 있음을 의미한다)를 포함하는 하이드로포밀화 사이클을 포함한다는 것을 알게 되었다.

[0046] 본 발명의 이러한 바람직한 실시양태에서, 그 후 아이소뷰틸렌 및 발레르알데히드 및/또는 펜탄올을 분리한다.

[0047] 부연하자면, 그 후 발레르알데히드 및/또는 펜탄올은 이량체화, 일반적으로 알돌 축합 및 수소화에 의해 2-프로필 헵탄올 또는 2-프로필 헵탄올 함유 혼합물로 전환될 수 있다. 추가로 부연하자면, 본 발명에 의해 수득된 아이소뷰틸렌-풍부 스트림은 메틸 3급 뷰틸 에터, 에틸 3급 뷰틸 에터, 3급 뷰틸 알콜, 다이-아이소뷰틸렌, 폴리아이소뷰틸렌 또는 뷰틸 고무의 제조에서 원료 물질로서 사용될 수 있다.

[0048] 다른 C_4 물질, 특히 뷰텐-1로부터 아이소뷰틸렌을 분리하기 어려운 종래 공정과 달리, 아이소뷰틸렌은 발레르알데히드와 끓는점이 약 100℃ 정도 차이(-6.9℃ 대 92℃/92.5℃/103℃)가 나기 때문에 증류에 의해 용이하게 분리될 수 있다.

[0049] 따라서, 본 발명에 따라 하이드로포밀화는 포스파이트 리간드를 사용하는 단일 액상에서 달성되거나, 또는 과량의 삼유기인 리간드가 사용되는 경우 포스핀 리간드를 사용함으로써 달성될 수 있다. 또한, 본 발명은 온도 및 반응물 및/또는 생성물의 분압 및 반응 시간의 길이를 조심스럽게 조절하여 달성될 수 있다. 따라서, 바람직하게 삼유기인 리간드는 로듐 원자 1g 당 100몰 이상의 양으로 사용된다. 바람직하게는 온도는 80 내지 130℃의 범위이고, 바람직하게는 총 압력은 5000kPa 이하이고, 바람직하게는 일산화탄소의 분압은 150kPa 이하로 유지되고, 바람직하게는 수소의 분압은 100 내지 800kPa의 범위로 유지된다.

[0050] 따라서, 본 발명은, 다소 알맞은 농도의 아이소뷰틸렌을 함유하는 C_4 정련 스트림으로부터 아이소뷰틸렌을 분리하기 위한 지금까지의 값비싸고 복잡한 기법에 대한 필요성을 피할 수 있는 C_4 정련 스트림의 이용 및 전체 전환율의 상당한 증진을 제공한다. 또한, 본 발명은, 공급물로서 사용되어 반응 수율을 증진시키는 아이소뷰틸렌-풍부 스트림의 제조, 예컨대 메틸 3급 메틸 에터, 에틸 3급 뷰틸 에터, 3급 뷰틸 알콜, 폴리아이소뷰틸렌 및 다이-아이소뷰틸렌의 제조를 가능하게 한다. 이러한 아이소뷰틸렌 소비 공정의 일부는 아이소뷰틸렌에서의 1차 속도 보다 더 빠른 속도로 화학 반응이 시행되고/되거나 상당량의 미반응 아이소뷰틸렌의 재순환과 함께 통과할 때마다 비교적 느린 반응으로 수행된다. 원치 않는 부반응 때문에, 이들 중 일부는, 아이소뷰틸렌 함유 공급물 스트림을 더욱 농축시키고/시키거나 대부분의 n-뷰텐을 배제시키기 위해 선행되는 복잡한 단계를 사용하며, 이러한 단계는 아이소뷰틸렌이 더 풍부한 공급물 스트림의 중요한 잇점을 제공한다.

[0051] 본 발명은 하기 과정을 사용하는 하기 실시예에 의해 추가로 설명된다.

실 시 예

[0052] 하이드로포밀화를 오토클레이브 엔지니어(Autoclave Engineers)의 표준 1/2 리터 지퍼클레이브(zipperclave) 반응기에서 수행하였다. 혼합은 2000 rpm으로 속도를 제어한 공기 구동식 교반기를 사용하여 수행하였다. 혼합기는 기상과 액상 사이에 강한 혼합을 제공하는 6 날 임펠러를 가졌다. 반응기 내부의 배플이 와류 형성을 방해하고 역 혼합을 제공하였다. 반응 온도는 110 ± 1℃로 제어하였다. 압력은 10barg ± 0.1bar로 제어하였다. 합성 가스(48% H_2 및 52% CO)는, 0.01bar의 정확도로 압력값을 제공하는 가압 장치가 장착된 보정된 고압 저장 실린더로부터 운반되었다.

[0053] 각 실험은 다음 조성을 갖는 촉매 용액으로 개시되었다: TPP = 19.84g, 테트라글림(용매) = 191.2g, 로듐 = 0.00576g. 로듐은 촉매 전구체로서 로듐 카보닐 아세틸아세토네이트를 사용하여 투여하였다.

[0054] 촉매 용액은 56중량ppm 로듐을 함유하였다.

[0055] 촉매 용액을 반응기로 옮겼다. 반응기를 합성가스로 수차례 퍼지하여 공기를 제거하였다. 이어서 반응기 내용물을 2barg의 합성가스 압력하에 110℃로 가열하였다.

[0056] 일단 목적하는 반응 온도에 도달하면, 약 0.05몰의 올레핀을 합성 가스를 사용하여 촉매 용액에 주입하고, 기질 주입과 동시에 압력을 10barg로 조정하였다. 올레핀 주입 및 압력 조정 직후에, 반응이 진행되면 이어서 고압 합성가스 저장 실린더에서의 압력 감소로 나타나는 가스 소비율을 측정하였다.

[0057] 시험 기간은 3시간이었다. 반응 말기에, 가스 공급을 중단하고 반응기를 실온으로 냉각하였다. 이어서, 가스 샘플을 반응기 내부의 가스상에서 취하여, 열 전도도 검출기(TCD) 검출 시스템, 및 30m 길이, 0.53㎜ 내경(ID), 10㎛ 필름 두께(df)를 갖는 포라플롯(poraplot) Q 컬럼이 장착된 HP6890 가스 크로마토그래프 상에서 분석하였다. 그 다음, 액체 샘플을 반응기에서 냉각 샘플 바이알로 회수하고, 화염 이온화 검출기(FID) 검출 시스템 및 10m x 0.53㎜ ID, 0.17㎛ df의 HP심다이스트C(HPSimdistC)의 WCOT 울티메탈(Ultimetal) 컬럼이 장착된 HP6890 가스 크로마토그래프를 사용하여 가스 크로마토그래피하여 생성물 조성을 분석하였다. 다이메틸에터의 측정을 위해 50m x 0.25㎜ ID, 0.2㎛ df의 크롬팩, CP 왁스 52 융합 실리카 상에서 제 2의 분석을 수행하였다. 아세트알데히드의 측정을 위해 50m x 0.32㎜ ID, 0.5㎛ df의 모세관 컬럼 HP-FFAP 폴리에틸렌글라이콜 TPA(테레프탈산) 상에서 제 2의 분석을 수행하였다.

[0058] 생성물의 황 분석은 30m x 0.32㎜ ID x 5㎛ CPSIL5CB의 융합 실리카 컬럼, 및 시버스(Sievers)사의 모델 355 무화염 황 화학발광 검출기가 장착된 HP 6890 가스 크로마토그래프 상에서 수행하였다.

[0059] 마지막으로, 반응기를 감압하고 액체를 회수하고 계량하였다. 생성물 중량, 생성물 조성 및 폐가스의 조성으로부터, 기질 몰농도 최종-전환율을 계산하였다. 임의의 순간에서의 전환율은 그 순간에서의 압력 강하와 비례하여 계산할 수 있으며, 최종-전환율 및 총 압력 강하 측정은 실험 마지막에 달성되었다.

[0060] 수득된 결과는 다음과 같았다.

[0061]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3
공급물(g)			
i-뷰텐			2.7
n-뷰텐-1	2.7		
n-뷰텐-2		2.7	
TPP	19.84	19.84	19.84
로듐	0.00576	0.00576	0.00576
테트라글림	191.2	191.2	191.2
생성물(g)			
C_4	0.124	2.24	1.97
3Me 뷰티르알데히드			0.45
2Me 뷰티르알데히드	0.663	0.59	
n-발레르알데히드	3.314	0.13	0.17
리간드			
발레산	0.041	0.00	0.00
테트라글림	180.985	186.16	188.62
폐가스 중 C_4	0.003	0.29	0.45

[0062] 실시예 1: n-뷰텐-1 하이드로포밀화

[0063] 전환율은 89%이었고, 측정된 1차 초기 반응 속도 상수는 약 $3h^{-1}$이었다. 2번째 실시(제시되지 않음)는 상기 값이 속도 상수에 대해 10% 내에서 매우 재현성 있음을 보여주었다.

[0064] 실시예 2: n-뷰텐-2(40% 시스 및 60% 트랜스) 하이드로포밀화

[0065] 3시간 후에 전환율은 14.8%이었다.

[0066] 실시예 3: 아이소-뷰틸렌 하이드로포밀화

[0067] 3시간 후에 전환율은 81.7%이었다. 생성물 중의 미량의 n-발레르알데히드는공급물의 불순물로부터 발생된 것으로 생각된다.

[0068] 3개의 실시예의 비교

[0069] N-뷰텐-2 및 아이소뷰텐은 110℃ 및 10barg에서 약 0.05h^{-1}의 반응 속도를 나타내고, 따라서 n-뷰텐-1 보다 약 50배 느리게 반응하였다. 주요 생성물 성분은 분지된 발레르알데히드였고, 단지 약간의 n-발레르알데히드만 생성되었다.

[0070] 이러한 결과는, 실시예 1, 2 및 3에서 달성된 전환율 대 시간을 플로팅한 도 5에 예시된 바와 같이, 뷰텐-1은 항상 신속히 반응하고, 적절한 조건(온도, 일산화탄소 분압 및 체류 시간)을 선택함으로써 아이소뷰틸렌이 반응되지 않게 할 수 있음을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0012] 본 발명은, 라피네이트-1 C_4 정련 공급물을 사용한 종래 기법 및 본 발명의 기법을 설명하는 블록 다이아그램인 하기 첨부된 도면과 관련하여 설명될 것이다.

[0013] 도 1은 하이드로포밀화 전에 아이소뷰틸렌을 제거하는 통상적인 방법을 설명하고 있다.

[0014] 도 2는 하이드로포밀화 동안, 불포화된 모든 C_4 물질이 전환되는 전술한 방법을 설명하고 있다.

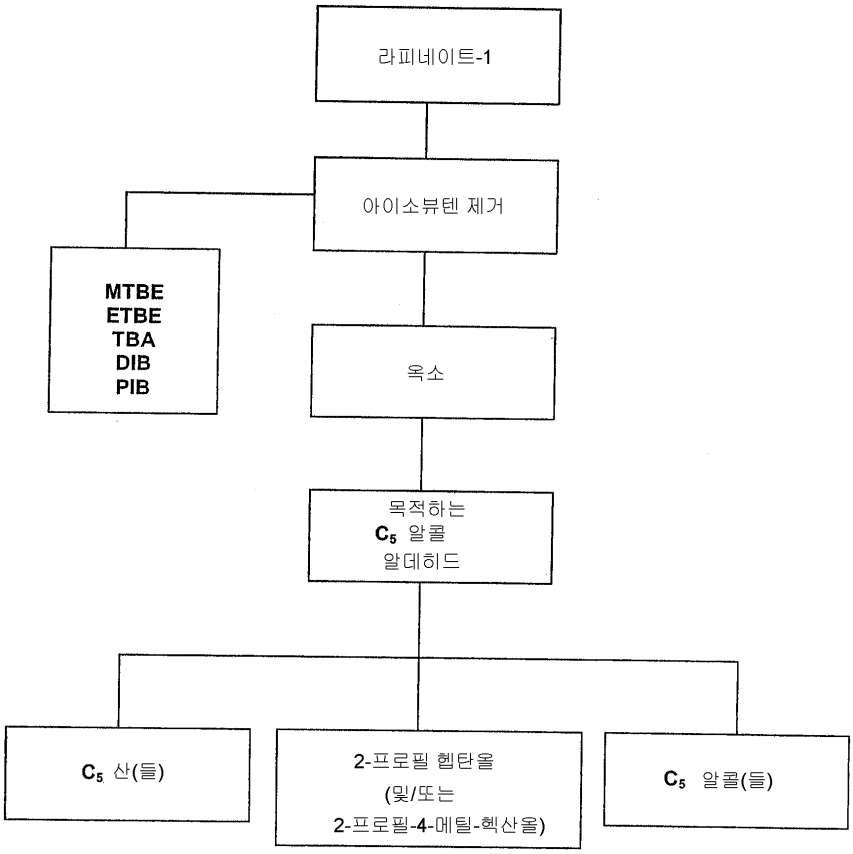
[0015] 도 3은 본 발명의 방법을 설명하고 있다.

[0016] 도 4는 미국 특허 제 6555716 호의 실시예 13의 방법을 설명하고 있다.

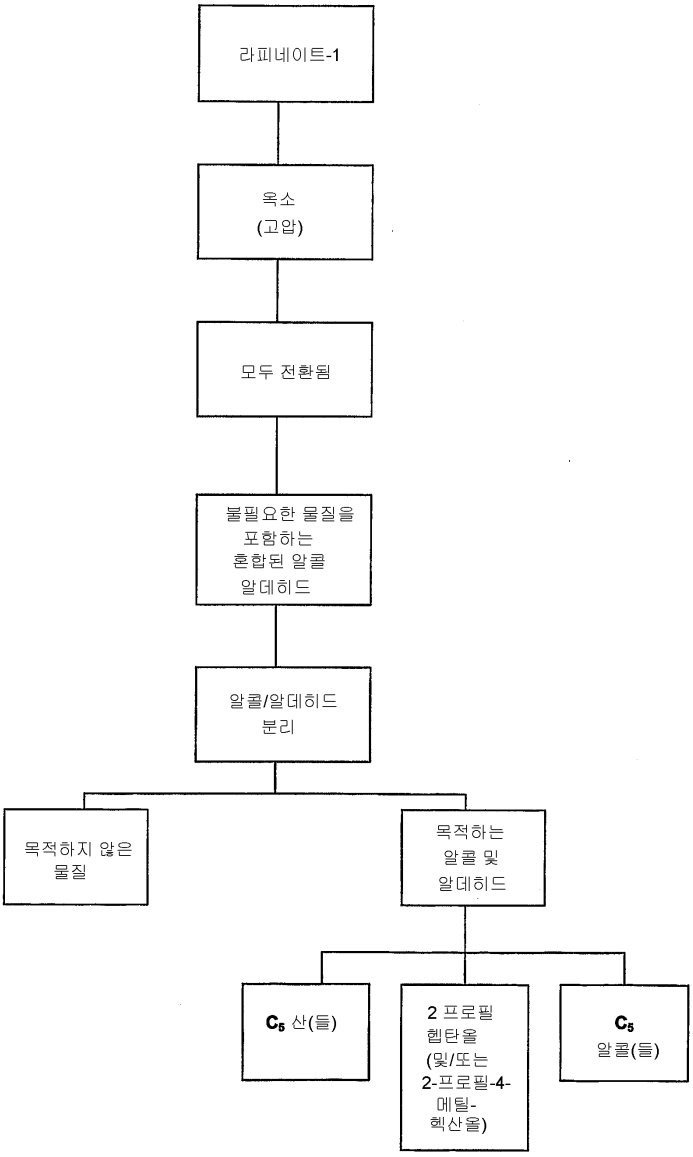
[0017] 도 5는 실시예 1, 2 및 3에서 달성된 전환율 대 반응 시간을 플로팅한 그래프이다.

도면

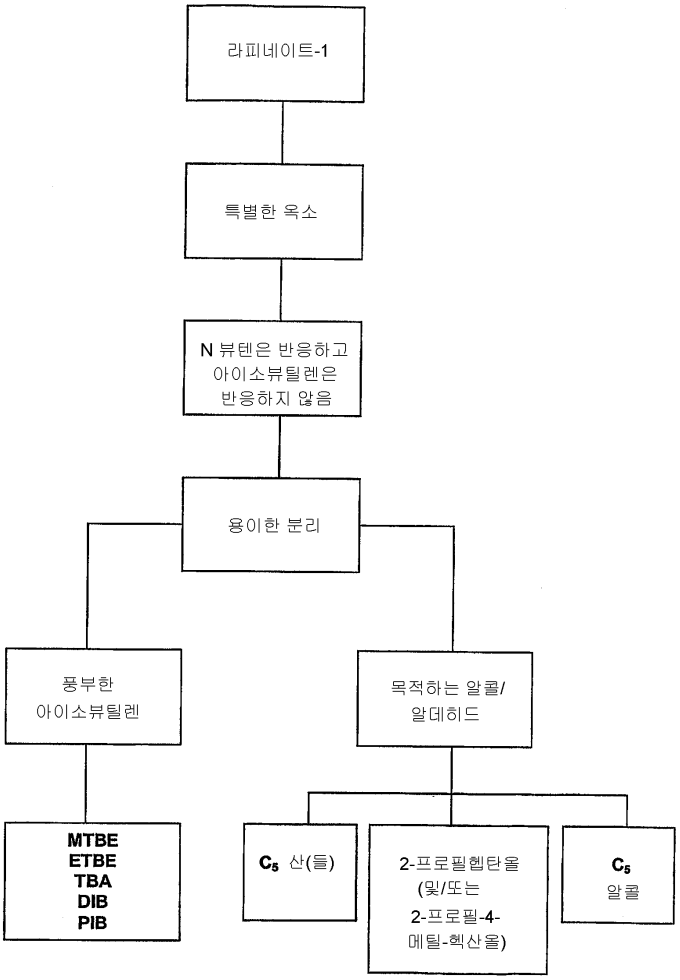
도면1


라피네이트-1
아이소뷰텐 제거
MTBE
ETBE
TBA
DIB
PIB
옥소
목적하는
C_5 알콜
알데히드
C_5 산(들)
2-프로필 헵탄올
(및/또는
2-프로필-4-메틸-헥산올)
C_5 알콜(들)

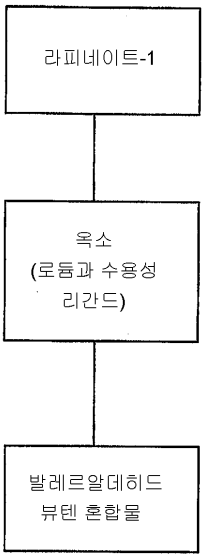
도면2


라피네이트-1
옥소
(고압)
모두 전환됨
불필요한 물질을
포함하는
혼합된 알콜
알데히드
알콜/알데히드
분리
목적하지 않은
물질
목적하는
알콜 및
알데히드
C5 산(들)
2 프로필
헵탄올
(및/또는
2-프로필-4-
메틸-
헥산올)
C5
알콜(들)

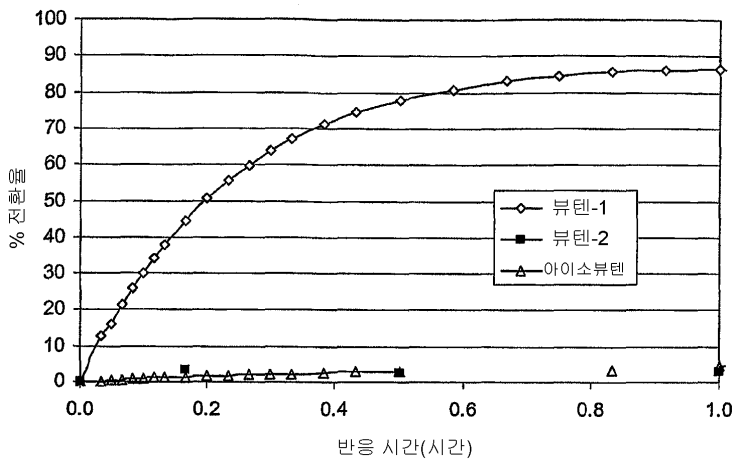
도면3


라피네이트-1
특별한 옥소
N 뷰텐은 반응하고
아이소뷰틸렌은
반응하지 않음
용이한 분리
풍부한
아이소뷰틸렌
목적하는 알콜/
알데히드
MTBE
ETBE
TBA
DIB
PIB
C5 산(들)
2-프로필헵탄올
(및/또는
2-프로필-4-
메틸-헥산올)
C5
알콜

도면4


라피네이트-1
옥소
(로듐과 수용성
리간드)
발레르알데히드
뷰텐 혼합물

도면5


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% 전환율
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
반응 시간(시간)
뷰텐-1
뷰텐-2
아이소뷰텐