

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C07C 45/50

(45) 공고일자 1987년 10월 20일  
(11) 공고번호 특 1987-0001875

(21) 출원번호	특 1984-0006040	(65) 공개번호	특 1985-0004088
(22) 출원일자	1984년 09월 29일	(43) 공개일자	1985년 07월 01일
(30) 우선권 주장	3341035.6 1983년 11월 12일 독일(DE)		
(71) 출원인			

독일연방 공화국, 219 오버하우젠 11, 비알디루허케미 악티엔 게셀 샤프트  
원본미기재

(72) 발명자 하인즈 칼브펠  
독일 연방 공화국 아이켄스티 20첼벡  
번하드 리이티  
독일연방 공화국 지그프리스티 61보트롭  
허버트 머어캠프  
독일연방 공화국 베어어스캠프, 18 딘스라켄 3

(74) 대리인 이수웅

심사관 : 김영우 (책자공보 제1343호)

(54) 알데히드(Aldehydes) 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

알데히드(Aldehydes) 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 실행장치도.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- |             |          |
|-------------|----------|
| 2,3 : 열교환기  | 4 : 반응기  |
| 6 : 스트립탑    | 7 : 반응기  |
| 11,24 : 분리기 | 28 : 세척기 |
| 31 : 냉수냉각기  |          |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수용성 로동 착체 촉매가 존재하는 데서 올레핀의 하이드로포밀화에 의한 알데히드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

위에 말한 종류의 촉매는 널리 알려진 것이고 예를 들면 서독 특허 제2627354호 명세서에 기재되어 있다.

이 경우 로동착화합물의 용해도는 착성분으로서의 트리설피온기트리아닐포스핀기를 사용함으로 이루어질 수 있다. 서독 특허 출원 공개 제3135127호 명세서에 소개된 방법으로 수용성촉매로서 설피온 또는 카복실화 포스핀을 함유하고 있는 백금족 금속의 착체 사용한다.

반응은 양성시약을 함유하고 있는 유기상 및 수상으로 되있는 반응매체 중에서 실시한다. 수용성 하이드로포밀 촉매사용의 중요한 이점은 반응후의 반응생성물을 간단히 분류할 수 있는 것이고 이것은

단순히 수상 및 유기상의 기계적 분리를 필요로 하는 것에 지나지 않는다.

즉 증류 없이도 충분하고 따라서 부가적 에너지소비가 없고 또 촉매상 속에서 고비점 성분의 농화를 피할 수가 있다. 올레핀을 물 및 수용성 로듐포스핀 착화합물이 있는 곳에서 일산화탄소 및 수소하고 반응시킴으로서 알데히드를 제조하는 방법은 서독 특허출원 P3234701.4호 명세서에 기재되어 있다.

이 작업방법에 의하면 반응성분을 밀접하게 혼합해서 90-150°C의 온도와 1-300Bar (100-30000Kpas)의 압력으로 반응시킨다. 이때 액상속의 가스상 성분의 비율은 혼합상에 대해서 5-30용량%로 조절하고 수상 대유기상의 용량비는 1:1-100:1로 조절한다.

반응생성물의 후처리때 미리 냉각함이 없이 우선 액상과 가스상을 분리하고 반응열을 배출한다.

실제로 반응기에서 나오는 반응생성물 즉 알데히드는 촉매수용액, 미반응의 합성가스, 그리고 올레핀의 혼합물로서 분리기에 보내진다.

거기서 가스상-주로 합성가스와 올레핀으로부터 도입되는 포화탄화수소 및 알데히드-은 액상생성물에서 분리된다. 가스상은 반응기속에 순환시켜 소량은 폐가스로서 배출된다. 액체는 조잡한 유기반응생성물과 촉매를 함유하고 있는 수상 두가지로 분리되어 수상은 반응기속에 돌려 보내진다. 유기반응생성물은 스트리핑탑으로 보내진다.

이때 합성가스는 특히 조잡한 생성물에 용해되어 있는 올레핀으로 꼭차게 된다. 스트리핑탑으로부터는 옥소조잡생성물이 증류탑으로 들어가 여기서 그 성분으로 갈라진다.

따라서 이 방법은 경제적이고 촉매손실, 물질손실 및 열손실이 적은 것이 결정적으로 좋은 점이다. 촉매손실은 미량이지만 그 중에서도 특히 촉매가 소량의 조잡한 생성물에 의해서 나가버리고 이것이 적은 농도로 존재하기 때문에 그 회수가 어려운데 기인한다. 용해된 합성가스로 포화되어 있는 생성물을 스트리핑탑위에서 대기압으로 압력을 떨어뜨릴 경우 폐가스로 반응생성물도 나가버리기 때문에 반응생성물도 손실을 본다. 끝으로 반응열은 폐가스 및 스트리핑탑위에서 생기는 조잡한 생성물로서 배출된다.

본 발명의 과제는 위에서 말한 물질손실 및 에너지 손실을 피하는 수용성 촉매를 쓰는 하이드로포밀화 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 특징은 촉매로서 물과 수용성로듐 포스핀착화합물이 있는데서 올레핀을 일산화탄소 및 수소와 90-150°C의 온도에서 1-300Bar의 압력으로 반응시켜 반응 생성물을 액상과 가스상으로 그리고 또 액상을 수성성분과 유기성분으로 각기 미리 냉각시키지 않고 분리해서 액상의 유기성분을 20-35°C의 온도로 냉각시키며 계속해서 폐가스의 형성하에 압력을 줄이고 분리기 속에서 유기상과 수상으로 분리한 후 유기상을 증류하는 것이 이 발명의 특징이다.

본 발명의 작업방법은 2-15개의 탄소원자를 가지고 있는 올레핀을 탄소원자 1개가 더 많은 알데히드 변화시키는데 적당하고 그 알데히드는 수소를 첨가해줌으로써 그에 상응하는 알콜로 변화시킬 수가 있다. 올레핀의 반응체는 일산화탄소와 수소를 용량비 1:1로 함유하고 있는 합성가스이다. 이 비율은 특정한효과를 달성할 수 있다.

예를 들면 반응속도를 높게 변화 시키는 것이 가능하다. 반응기속에 처음 들어간 물질의 반응은 90-150°C의 온도와 1-300Bar (100-30000Kpas)의 압력에서 액상과 가스상으로부터 이루어진다.

이때 액상은 서로 용해하지 않거나 약간 밖에 용해하지 않는 성분으로 이루어진다. 즉 촉매수용액, 액상 올레핀 및 액상의 유기반응기생성물 등이다. 촉매로서는 일산화탄소 및 수소 그리고 설폰화 또는 카복실화, 포스핀을 함유한 로듐의 착화합물이 사용된다. 이런 종류의 포스핀은 특히 트리아릴포스핀으로부터 유도되며 이 경우 아닐기는 특히 페닐기 및 나프틸기를 나타낸다. 3중 모두의 아닐기가 설폰산기 또는 카복실기를 가질 필요는 없다. 착화합물의 포스핀 분자중의 하나인 설폰산기 또는 카복실기는 충분한 수용성을 부여한다는 것이 판명 되었다. 촉매는 반응혼합물에 미리 첨가할 수 있다.

그러나 그 자리에서 만들수도 있다. 보통 로듐을 촉매수용액에 대해서 50-800ppm의 량으로 첨가한다. 설폰산기 또는 카복실기 트리아릴포스핀기는 로듐 착체에 대하여 좀 많이 존재해야 한다. 특히 로듐 1g원자에 대해서 설폰산기 또는 카복실화포스핀기 10-100g분자를 첨가하는 것이 유리하다는 것이 입증되었다. 반응이 진행되는데 있어서 결정적인 것은 수상이 가스상 반응성분 일산화탄소, 수소 및 반응조건 및 분자량에 의존하여 가스상 올레핀으로 포화되어 있는 것이다.

이것이 이루어질려면 액상과 가스상 사이가 될 수 있는데로 많이 크게 접촉이 되어야만 된다.

그래서 액상속의 가스성분의 비율을 5-30용량%로 조절한다. 이르기 위해서는 반응기내에서 많이 교환해서 골고루 접촉이 되도록 섞어준다. 수상과 유기상의 용량비율은 1:1-100:1 특히 10:1-100:1이다.

이 용량비율을 조절하기 위해서 소량의 용량비율을 형성하게끔 반응혼합물 부분을 반응기에서 빼내고 상을 분리시킬 수 있다. 상분리를 반응기속에서 정지대역중에서 행할수도 있다. 상분리는 그때 그때의 경우 반응혼합물을 미리 냉각하지 않고 행해진다.

이러한 수단으로 가스상의 올레핀을 액상의 반응혼합물 성분중에 소량 용해시켜 반응생성물과 같이 반출할 수 있는 것이 달성된다. 액상의 수성비율은 경우에 따라 촉매손실을 보충시킨 다음 다시 반응기에 첨가된다.

반응생성물 즉 액상의 유기성분은 본 발명에 의해서 20-35°C의 온도로 냉각된다. 신규작업방법이 유리하기 때문에 이를 실시함으로써 반응생성물의 냉각은 합성가스, 일산화탄소, 수소의 혼합물 또는 사용된 올레핀의 열교환으로 이루어진다. 합성가스나 올레핀은 계속해서 공급된다.

반응생성물의 냉각을 2공정으로 실시하는 것이 특히 유리하다. 이 발명의 방법으로는 생성물을 제1공정에서 일산화탄소 및 수소로서 스트리핑탑 속에서 70-90℃로 냉각하고 제2공정에서 공급된 올레핀으로 스트리핑탑에 붙은 열교환기 속에서 20-35℃의 온도로 냉각하는 것이 유리하다는 것이 입증되었다. 냉각된 반응생성물은 계속해서 중간 방압기에 공급되고 이속에서 압력은 통상 1-10Bar로 감소된다. 조잡한 생성물을 스트리핑탑속에서 합성가스로 처리함으로써 용해된 가스상, 올레핀 및 용해된 포화탄화수소는 조잡한 생성물로부터 완전하게 제거된다. 조생성물을 스트리핑탑에 연결되어 있는 열교환기속에서 또 한번 냉각하는 것이 특히 중요하다.

그로 인해서 유기상속에서의 물의 포화농도를 넘어서 용해한 물이 용액에서 분리한다. 이것은 간단한 방법이고 기계적인 방법도 아니고 증류도 없이 유기상에서 분리할 수 있다.

조 생물로부터 용해되어 있는 물의 주요부분의 분리는 조생성물속에 함유되어 있는 수용성 성분의 물로 인한 추출과 같은 의미가 있다. 이 수용성 성분은 로듐염 및 설펜화 또는 카복실화 아릴포스핀이다. 추출효과는 알데히드 종류의 물 양분을 조생성물에 상분리전에 혼합하여 증대시킬 수 있다. 냉각되고 부분적으로 방압된 조생성물에서 수상을 분리하기 위해서 비치된 분리기와 더불어 물 추출은 촉매손실을 없게하기 위해서 매우 유효한 예방수단이다.

본 발명의 방법의 유리한 실시로 수상을 반응기중에 돌려 보낸다. 조생성물의 온도 및 비율에 따라 압력의 감소때 발생하는 팽창가스는 주로 알데히드를 함유한다. 이 알데히드를 될 수 있는대로 충분히 회수하기 위해서 가스를 5-10℃의 냉수로 씻는다.

이 방법으로 유가물손실이 매우 적어지게 된다. 세척하는 물은 본 발명의 유리한 실시방법이고 스트리핑탑의 밑 부분에 공급된다.

본 발명의 실시방법은 도면에 간단히 제시되어 있다. 공급되는 올레핀은, 도관(1)에 의해 열교환기(2)에서 조생성물로서 가열되고 열교환기(3)속에서 폐가스에 의해서 가열되며 그 후 모터(10)로 작동되는 혼합장치를 갖고 있는 반응기(4)에 공급된다. 도관(5)을 통해 합성가스는 스트리핑탑(6)으로 들어가 도관을 밑에서 위로 관류한다.

이때 합성가스는 가열되고, 조생성물속에 용해된 휘발성 올레핀을 흡수한다. 순환가스는 도관(8)을 경유해서 압축기(7)로 들어가 압축되며 예열된 합성가스와 도관(9)에 의해서 반응기(4)로 같이 공급된다. 반응기(4)의 상부와 뒤에 연결된 상분리기(11)에서는 넘쳐흐르는 가스가 도출되어서 도관(8)을 통하는 가스순환로와 도관(12)을 통한 폐가스흐름으로 분리된다. 폐가스는 열교환기(3)속에서 공급된 올레핀에 의해서 냉각되어 부분적으로 응축된다.

나머지 가스는 도관(13)을 경유하고, 폐가스 응축물은 도관(14)를 경유 계속해서 사용장소에 공급된다. 가스상 성분의 소량과 더불어 도관(15)을 통해 분리기(11)에 유입되는 물질은 조생성물 및 촉매 용액을 함유한다. 분리기의 밑부분에서 도관(16)으로 유출되는 촉매용액은 순환펌프(17) 및 증기발생기(18)를 경유반응기(4)에 보내진다. 증기발생기(18)속에서 반응열은 도관(19)에서 공급된 응축물로부터 증기를 만드는데 이용되고 이 증기는 도관(20)으로 빼내게 된다.

유기상은 도관(21) 및 펌프(22)를 경유 스트리핑탑(6)에 공급된다. 스트리핑탑의 저부에서 나오는 생성물은 도관(23)을 통해 열교환기(2)에 도달하고 분리기(24)속에서 방압된다. 분리된 수상은 도관(25)과 펌프(26)를 경유 반응기(4)로 다시 공급된다.

압력을 없앤 가스는 도관(27)을 통해 세척기(28)로 유입되며 여기서부터 도관(29)로 인해서 폐가스로서 나간다. 증류에서 도관(30)을 통해서 돌아가는 수상의 온도는 냉각수(31)속에서 저하되고 세척기를 경유분리기(24)로 공급된다.

[실시에]

예 1

순도 95%의 프로필렌을 합성가스(H<sub>2</sub> : Co=1 : 1)와 50Bar의 압력 및 120℃온도에서 촉매로서 로듐트리페놀포스핀트리셀포빌 화합물의 존재에서 반응시킨다. 반응생성물에서 가스상 성분을 제거하고 수상과 유기상으로 분리한다. 유기상(즉시 조생성물)을 냉각하지 않고 스트리핑탑의 위부분에 공급한다.

이것은 n-및 i-부타날을 함유하고 그리고 동시에 프로필렌 약 14중량%프로판 약 9중량% 및 물 5.3중량%를 용해함유하게 된다.

옥소 조생성물을 압축의 결과로서 약 80℃의 온도를 갖는 합성가스로서 외부에서의 열공급없이 스트리핑탑 속에서 처리한다.

이것은 CH<sub>3</sub>-탄화수소 및 소량의 부타날의 거의 완전한 증발로 인하여 120℃부터 약70℃로 냉각된다.

옥소 조생성물 속에서 C<sub>3</sub> 탄화수소 약 0.1중량%만을 용해하고 끝낸다. 스트리핑탑의 상부에서 나오는 조생성물을 공급된 올레핀으로 약 40℃로 다시 냉각한다.

이때 촉매를 용해 함유하고 있는 수상이 분리한다. 뒤에 연결되어 있는 분리기 속에서 이 수용액을 분리한다. 그리고 촉매순환로 속으로 돌려보낸다. 그것으로 조잡한 생성물과 더불어 반응계통에서 반출되는 촉매량의 약 90중량%가 회수된다. 스트리핑탑을 통과한후 옥소 조생성물 속에 용해하고 있는 합성가스는 압력을 떨어뜨림으로서 3Bar의 압력으로 충분히 유리되어 세척탑 속에서 물로 냉각한다. 냉각수는 촉매용액의 물손실을 보충하기 위해서 유리하게 사용된다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1**

올레핀을 촉매로서 물 및 수용성 로듐포스핀 착화합물의 존재하에 90-150℃의 온도 및 1-300Bar의 압력에서 일산화탄소와 수소를 반응시켜 반응생성물을 미리 냉각하지 않고 액상과 가스상으로 그리고 액상을 수성성분과 유기성분으로 각각 분리하고 촉매를 함유하는 액상의 수성성분을 반응기에 되돌려 보냄으로서 알데히드를 제조하는 방법에 있어서 액상의 유기성분을 20-35℃의 온도로 냉각하고 계속해서 폐가스의 형성하에 압력을 없애고 분리기 속에서 유기상과 수상으로 분리하고 그후 유기상을 증류하는 것을 특징으로 하는 알데히드의 제조방법.

**청구항 2**

청구범위 제1항에 있어서 액상의 유기성분의 냉각을 일산화탄소, 수소 또는 공급된 올레핀을 사용해서 실행하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

청구범위 제1항 또는 제2항에 있어서 액상의 유기성분의 냉각을 2공정으로 실행하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

청구범위 제1항 또는 제2항에서 제1공정에서 액상의 유기성분을 일산화탄소 및 수소로 스트리핑탑속에서 70-90℃의 온도로 냉각하는 방법.

**청구항 5**

청구범위 제1항 또는 제2항에 있어서 제2공정에서 액상의 유기성분을 공급된 올레핀으로 열교환기속에서 20-30℃의 온도로 냉각하는 방법.

**청구항 6**

청구범위 제1항 또는 제2항에서 액상의 유기성분을 냉각할때 압력을 없앨때에 형성된 수상을 반응기에 되돌려 주는 방법.

**청구항 7**

청구범위 제1항 또는 제2항에서 액상의 압력을 없앨때에 형성되는 폐가스를 냉수로서 세척하고 세척수를 스트리핑탑의 밑바닥 부분에 돌려보내는 방법.

**도면**

도면1

