



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2009년04월01일  
 (11) 등록번호 10-0891235  
 (24) 등록일자 2009년03월24일

(51) Int. Cl.

*C07B 41/06* (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2003-7013429
- (22) 출원일자 2003년10월13일  
 심사청구일자 2007년04월06일  
 번역문제출일자 2003년10월13일
- (65) 공개번호 10-2004-0030583
- (43) 공개일자 2004년04월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/NL2002/000238  
 국제출원일자 2002년04월11일
- (87) 국제공개번호 WO 2002/83604  
 국제공개일자 2002년10월24일
- (30) 우선권주장  
 01201369.4 2001년04월13일  
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 US4528404 A  
 US6090987 A

- (73) 특허권자  
 디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.  
 네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1
- (72) 발명자  
 시엘첸웃토에릭  
 네덜란드깃타르트블리크스트라아트4  
 스미츠후베르투스아드리아누스  
 네덜란드마아스트리흐트제커베그52  
 토스임레  
 네덜란드겔린렌네비이크42
- (74) 대리인  
 김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 채희각

**(54) 알데히드를 제조하는 연속 히드로포르밀화 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 알데히드를 제조하는 연속 히드로포르밀화 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 (1) 일산화탄소와 수소의 부분 압력에서 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 존재하에서 올레핀계 불포화 화합물, 일산화탄소 및 수소를 반응시키는 단계, 및 (2) 단계 (1)의 촉매의 적어도 일부를 포함하는 혼합물을 반응 동안의 일산화탄소와 수소의 부분 압력보다 큰 압력의 수소를 포함하는 기체 혼합물에 노출시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(1) 이들의 부분 압력의 합이 하기 단계 (2)의 수소 압력보다 낮은 수소 및 일산화탄소 하에서, 올레핀계 불포화 화합물, 일산화탄소 및 수소를 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 존재하에 반응시켜 히드로포르밀화 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및

(2) 상기 단계 (1)의 촉매의 일부 또는 전체를 포함하는 혼합물, 또는 단계 (1)에서 수득된 히드로포르밀화 반응 혼합물의 일부 또는 전체를 포함하는 혼합물을, 3 MPa 내지 20 MPa 압력의 수소를 포함하는 기체 혼합물, 또는 수소와 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물에 노출시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 알데히드 제조를 위한 연속 히드로포르밀화 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

기체 혼합물은 수소와 일산화탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 히드로포르밀화 방법.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

히드로포르밀화 반응 혼합물을 증류시켜 알데히드 생성물을 촉매로부터 분리시키고, 여기서 히드로포르밀화 반응 혼합물의 일부 또는 전부를 증류 전에 기체 혼합물에 노출시키는 것을 특징으로 하는 연속 히드로포르밀화 방법.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 (2)에서 사용되는 압력이 3 MPa 내지 10 MPa인 것을 특징으로 하는 연속 히드로포르밀화 방법.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 (2)가 반응 용기와 분리된 용기에서 실시되는 것을 특징으로 하는 연속 히드로포르밀화 방법.

**청구항 6**

(a) 이들의 부분 압력의 합이 하기 단계 (b)의 수소 압력보다 낮은 수소 및 일산화탄소 하에서, 올레핀계 불포화 화합물을 일산화탄소 및 수소와 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 존재하에 반응시켜 히드로포르밀화 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및

(b) 히드로포르밀화 반응 혼합물을 가열하여 촉매로부터 알데히드 생성물을 분리하여, 알데히드 생성물을 포함하는 스트림과 재생가능한 촉매를 포함하는 스트림을 생성시키는 단계로서, 히드로포르밀화 반응 혼합물을 일부 또는 전부 포함하는 스트림 및 재생가능한 촉매를 일부 또는 전부 포함하는 스트림 중 하나 이상의 스트림을 3 MPa 내지 20 MPa 압력의 수소를 포함하는 기체 혼합물 또는 수소와 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물로 처리하는 단계

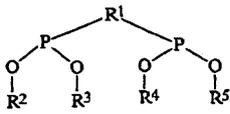
를 포함하는 것을 특징으로 하는 히드로포르밀화 방법.

**청구항 7**

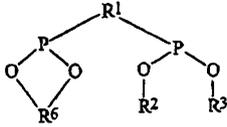
제 1 항 또는 제2항에 있어서,

상기 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 오르가노비스포스파이트 리간드가 하기의 화학식 1 내지 화학식 3으로 이루어진 군으로부터 선택된 리간드인 것을 특징으로 하는 히드로포르밀화 방법:

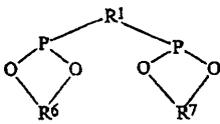
(화학식 1)



(화학식 2)



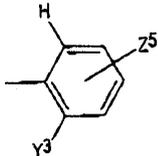
(화학식 3)



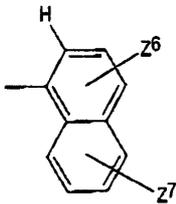
[상기 화학식 1 내지 3에서, 각 R<sup>1</sup>은 알킬렌, 알킬렌-(Q)<sub>n</sub>-알킬렌, 아릴렌 및 아릴렌-(Q)<sub>n</sub>-아릴렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가 라디칼을 나타내고, 여기서 각 알킬렌 라디칼은 개별적으로 2개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하며 같거나 또는 상이하며, 각 아릴렌 라디칼은 개별적으로 6개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하며 같거나 또는 상이하며; 각 Q는 개별적으로 -O- 또는 -CR'R"-의 2가 연결기를 나타내고, 여기서 각 R' 및 R" 라디칼은 개별적으로 수소 또는 메틸 라디칼을 나타내며; 각 n은 개별적으로 0 또는 1의 값이고,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 같거나 또는 상이할 수 있고 각각은 개별적으로 하기 화학식 6 또는 화학식 7로 표시되며:

(화학식 6)

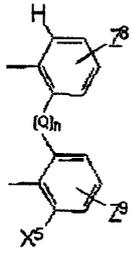


(화학식 7)

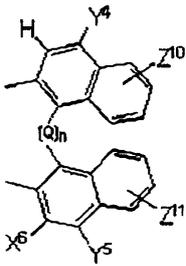


R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 같거나 또는 상이할 수 있고 각각은 개별적으로 하기 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되며:

(화학식 8)



(화학식 9)



여기서, 상기  $X^5$  및  $X^6$ 은 같거나 또는 상이하며 각각은 개별적으로 수소, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아랄킬 라디칼, 알카릴 라디칼, 축합된 아릴 라디칼, 지방족고리형 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 실릴 라디칼, 아미노 라디칼, 아실 라디칼, 카보닐옥시 라디칼, 옥시카보닐 라디칼, 아미도 라디칼, 설포닐 라디칼, 설피닐 라디칼, 티오닐 라디칼 및 포스포닐 라디칼로 이루어진 그룹에서 선택된 탄소 원자 1개 내지 18개의 유기 라디칼을 나타내며;  $Y^3$ ,  $Y^4$  및  $Y^5$ 는 같거나 또는 상이하며 각각은 수소 또는 탄소 원자 1개 내지 18개의 알킬 라디칼을 나타내며;  $Z^5$ ,  $Z^6$ ,  $Z^7$ ,  $Z^8$ ,  $Z^9$ ,  $Z^{10}$  및  $Z^{11}$ 은 같거나 또는 상이하며 각각은 아릴 고리의 남아있는 임의의 자리에 위치하는 수소, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 아랄킬 라디칼, 알카릴 라디칼, 축합된 아릴 라디칼, 지방족고리형 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 실릴 라디칼, 아미노 라디칼, 아실 라디칼, 카보닐옥시 라디칼, 옥시카보닐 라디칼, 아미도 라디칼, 설포닐 라디칼, 설피닐 라디칼, 티오닐 라디칼 및 포스포닐 라디칼로 이루어진 그룹에서 선택된 탄소 원자 1개 내지 18개의 유기 라디칼을 나타내고,

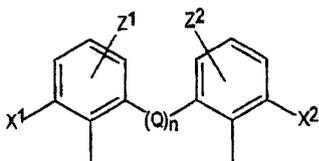
Q 및 n은 상기 화학식 1 내지 3에서 정의된 바와 같다]

**청구항 8**

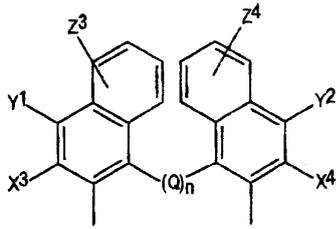
제 7 항에 있어서,

$R^1$ 이 하기 화학식 4, 화학식 5, 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 것을 특징으로 하는 히드로포르밀화 방법:

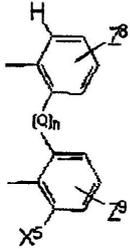
(화학식 4)



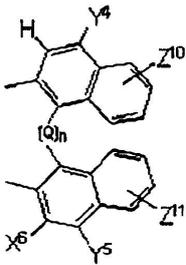
(화학식 5)



(화학식 8)



(화학식 9)



(X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup> 및 X<sup>6</sup>은 같거나 또는 상이하하며 각각은 개별적으로 수소, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 알킬 라디칼, 알카릴 라디칼, 축합된 아릴 라디칼, 지방족고리형 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 실릴 라디칼, 아미노 라디칼, 아실 라디칼, 카보닐옥시 라디칼, 옥시카보닐 라디칼, 아미도 라디칼, 설포닐 라디칼, 설피닐 라디칼, 티오닐 라디칼 및 포스포닐 라디칼로 이루어진 그룹에서 선택된 탄소 원자 1개 내지 18개의 유기 라디칼을 나타내며,

Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>4</sup> 및 Y<sup>5</sup>는 같거나 또는 상이하하며 각각은 수소 또는 탄소 원자 1개 내지 18개의 알킬 라디칼을 나타내고,

Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, Z<sup>8</sup>, Z<sup>9</sup>, Z<sup>10</sup> 및 Z<sup>11</sup>은 같거나 또는 상이하하며 각각은 아릴 고리의 남아있는 임의의 자리에 위치하는 수소, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 알칼릴 라디칼, 알카릴 라디칼, 축합된 아릴 라디칼, 지방족고리형 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 실릴 라디칼, 아미노 라디칼, 아실 라디칼, 카보닐옥시 라디칼, 옥시카보닐 라디칼, 아미도 라디칼, 설포닐 라디칼, 설피닐 라디칼, 티오닐 라디칼 및 포스포닐 라디칼로 이루어진 그룹에서 선택된 탄소 원자 1개 내지 18개의 유기 라디칼을 나타내며,

각 Q는 개별적으로 -O- 또는 -CR'R"-의 2가 연결기를 나타내고, 여기서 각 R' 및 R" 라디칼은 개별적으로 수소 또는 메틸 라디칼을 나타내며, 각 n은 개별적으로 0 또는 1의 값이고,

화학식 4에서 X<sup>1</sup>은 X<sup>2</sup>와 동일하고 Z<sup>1</sup>는 Z<sup>2</sup>와 동일하며, 화학식 5에서 X<sup>3</sup>은 X<sup>4</sup>와 동일하고 Z<sup>3</sup>는 Z<sup>4</sup>와 동일하고 Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 수소 라디칼이며, 화학식 8에서 Z<sup>8</sup>은 Z<sup>9</sup>와 동일하고, 화학식 9에서 Z<sup>10</sup>은 Z<sup>11</sup>과 동일하고 Y<sup>4</sup> 및 Y<sup>5</sup>는 수소 라디칼을 나타냄)

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,

사용된 리간드는 [3,3'-비스(t-부틸)-5,5'-디메톡시-1,1'-비페닐-2,2'-디일]-비스(옥시)-비스(디벤조 [d,f][1,3,2])디옥사포스페핀, 3,3'-비스(카복시이소프로필)-1,1'-비나프틸-2,2'-디일-비스[비스(1-나프틸)]포스파이트, 및 3,3'-비스(카르복시메틸)-1,1'-비나프틸-2,2'-디일-비스[비스(2,5-디-t-부틸)]포스파이트인 것을 특징으로 하는 히드로포르밀화 방법.

**청구항 10**

삭제

**명세서**

- <1> 본 발명은 (1) 일산화탄소 및 수소의 부분 압력에서 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 존재하에서 올레핀계 불포화 화합물, 일산화탄소 및 수소를 반응시키는 단계를 포함하는, 알데히드를 제조하는 연속 히드로포르밀화 방법에 관한 것이다.
- <2> 알데히드가 로듐-오르가노포스포르스 리간드 착물 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 수소와 올레핀계 불포화 화합물을 반응시켜 용이하게 제조될 수 있고, 바람직한 방법이 미국 특허 제4,148,830호, 제4,717,775호 및 제4,769,498호에 개시되어 있는 바와 같이 촉매 용액의 재사용 및 연속 히드로포르밀화를 포함한다는 것은 본 기술분야에서 공지되어 있다. 오르가노비스포스파이트, 특히 오르가노비스포스파이트는 상기 착물이 상기 반응에서 이례적인 활성 및 위치선택성을 나타내기 때문에 로듐으로 촉진된 히드로포르밀화 반응에서 선택된 리간드이다. 예를 들면, 미국 특허 제4,668,651호 및 제4,769,498호에 상기 히드로포르밀화가 상세히 기재되어 있다.
- <3> 그러나, 로듐 촉매화된 히드로포르밀화 반응이 상업적으로 풍부하게 개발되었음에도 불구하고, 상기 방법들과 관련된 효율성 및 비용이 1차적 문제로 남아 있으며, 특히 로듐 금속의 회소가치 및 고비용과, 오르가노비스포스파이트 리간드와 관련된 비용이 1차적 문제로 남아있다. 금속 착물 촉매 및/또는 리간드의 비용이 드는 분해 경로를 감소시킬 뿐만 아니라 반응 속도를 향상시키려는 종래의 시도는 상기에서 기술된 바와 같이 리간드의 선택 또는 반응 조건에 초점을 두고 있다. 예를 들면, 미국특허 제5,288,918호 및 제5,763,670호는 첨가제의 첨가를 통한 촉매의 보호와 수명의 증가, 또는 반응 조건의 조작 방법을 기술하고 있다.
- <4> 그럼에도 불구하고, 보다 안정적이지만 반응성이 더 낮은 로듐 중을 형성할 수 있는 반응 혼합물 내의 또 다른 화합물의 존재에 의해 히드로포르밀화 반응 속도가 종종 감소된다. 상기 화합물은 목적하는 히드로포르밀화 반응을 촉매화시키지 않는 로듐 착물을 생성하여 히드로포르밀화 속도를 감소시키므로, 더 많은 양의 로듐을 필요로 하게 되고, 상기 히드로포르밀화 방법의 비용이 증가된다.
- <5> 이러한 화합물 종류 중 하나는 다수의 알켄 작용기, 보통 알카디엔을 포함하는 유기 종이다. 상기 화합물은 금속과 착체를 형성하거나 반응함에 의해 금속 중심에 대한 독(poison)의 형태로 작용한다. 생성된 로듐 알카디엔 착물은 히드로포르밀화의 목적하는 반응 경로로의 진입을 차단하는데, 이것은 상기 경로가 목적하는 올레핀계 불포화 화합물, 일산화탄소 및 수소를 반응시키기 위하여, 에너지 측면에서 선호되는 배위된 알카디엔을 필요로 하기 때문이다.
- <6> 시판되는 많은 히드로포르밀화된 올레핀계 불포화 화합물이 알카디엔으로부터 합성되거나 또는 이를 불순물로서 포함하기 때문에, 상기 촉매 독(catalyst poison)은 전형적인 히드로포르밀화 방법에 종종 존재한다. 결과적으로, 많은 로듐 금속이 히드로포르밀화 방법에 참여하는 것이 방해되며, 이로 인해 상기 방법에 의해서 제조되는 알데히드의 제조 비용이 증가된다. 따라서, 상기 촉매 독이 촉매를 방해하는 것을 저해하는 방법은 히드로포르밀화 방법에서 큰 개선점이 될 것이다.
- <7> 본 발명의 목적은 로듐-오르가노비스포스파이트 착물로 촉매화된 연속 히드로포르밀화 방법에서 반응 속도가 감소되는 것을 방지하거나 또는 적어도 최소화시키는 것이다.
- <8> 상기 목적은 상기 단계 (1)의 촉매의 적어도 일부를 포함하는 혼합물을, 반응 동안의 일산화탄소 및 수소의 부분 압력보다 더 큰 압력의 수소를 포함하는 기체 혼합물에 노출시키는 단계 (2)를 포함하는 방법에 의해 이루어진다.
- <9> 또한 단계 (1)의 촉매의 적어도 일부를 포함하는 혼합물이 처리되는 압력, 예를 들어, 단계 (2)에서 사용되는

압력은 활성 압력(activating pressure)이라 한다. 이 활성 압력은 히드로포르밀화 반응동안 일산화탄소 및 수소의 압력의 부분 합보다 더 큰 압력을 의미한다.

- <10> 기체 혼합물은 수소 또는 바람직하게는 수소 및 일산화탄소를 포함한다.
- <11> 상기 방법의 일부를 수소의 활성 압력에서 또는 수소와 일산화탄소의 활성 압력에서 실시함으로써, 촉매의 알카디엔 및 특히 콘쥬게이트된(conjugated) 알카디엔 독이 최소화되거나 또는 역행하는 것으로 발견되었다.
- <12> 따라서, 본 발명은 수소의 활성 압력에서 또는 일산화탄소와 수소의 활성 압력에서 히드로포르밀화 반응에 사용되는 촉매의 적어도 일부를 포함하는 혼합물을 처리함으로써, 알데히드를 제조하기 위한 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매화된 히드로포르밀화 방법에서 알카디엔 독과 관련된 촉매의 불활성화를 최소화시키거나 또는 역행시키는 것을 포함한다. 바람직하게는 활성 압력은 수소를 포함하거나, 또는 수소와 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물의 3MPa 내지 20MPa의 압력이다. 더욱 바람직하게는 활성 압력은 3MPa 내지 10MPa이다. 만일 상기 방법의 일부를 일산화탄소와 수소의 활성 압력에서 실시함으로써 알데히드를 제조하기 위한 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매화된 히드로포르밀화 방법의 알카디엔 독과 관련된 촉매의 불활성화를 역행시키거나 또는 최소화하도록 선택된다면, 압력이 조합된 수소 및 일산화탄소 압력과 동일한 것이 바람직하다. 수소와 일산화탄소의 몰 비율은 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 6:1 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:1인 것이 좋다. 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 알카디엔 독과 관련되는 촉매의 불활성화가 역행, 방지 또는 적어도 최소화 되는 온도는 25℃ 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 70℃ 내지 120℃, 가장 바람직하게는 90℃ 내지 100℃ 인 것이 좋다.
- <13> 본 발명의 방법에서 히드로포르밀화 반응동안 수소와 일산화탄소의 부분 압력보다 더 큰 활성 압력에서 수소를 포함하는 기체 혼합물에 노출되는 혼합물은 목적하는 알데히드 생성물을 분리하는 분리 영역과 히드로포르밀화 반응 영역사이에서 얻어진 반응 혼합물의 적어도 일부 또는 히드로포르밀화 반응 혼합물의 적어도 일부인 것이 바람직하다.
- <14> 본 발명의 바람직한 구체예는 히드로포르밀화 반응 혼합물을 형성하기 위하여 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매, 일산화탄소, 수소 및 올레핀계 불포화 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 알데히드를 제조하는 연속 히드로포르밀화 방법이고, 상기 히드로포르밀화 반응 혼합물은 알데히드 생성물을 포함하는 스트림과 재생가능한 촉매를 포함하는 스트림으로 증류되고, 상기 일산화탄소 및 수소 둘모두 반응하는 동안 독립적인 최소 부분 압력에서 유지되고, 상기 히드로포르밀화 반응 혼합물의 적어도 일부는 증류 전에 수소를 포함하는 또는 수소와 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물의 활성 압력(상기 최소 압력보다 더 크다)에 노출된다. 일반적으로, 히드로포르밀화 반응 영역에서 회수된 반응 혼합물(히드로포르밀화 반응 혼합물)을 감압시켜 반응 혼합물에 용해된 반응하지 않은 기체의 상당 부분을 휘발시키거나 제거하고, 그런 다음, 히드로포르밀화 반응 영역을 떠나는 반응 혼합물내에 존재하는 것보다 훨씬 더 낮은 농도의 합성 기체를 포함하는 소위 액체 반응 혼합물(소위 히드로포르밀화 반응 혼합물)을 증류 영역, 예컨대 증발기/분리기로 통과시키고, 여기서 목적하는 알데히드 생성물을 증류시킨다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 반응되지 않은 일산화탄소 및 수소 기체의 상당 부분을 제거하여 수득되는 액체 반응 혼합물 또는 히드로포르밀화 반응 혼합물의 적어도 일부를 히드로포르밀화 반응동안의 부분 압력보다 더 큰 활성 압력에서 수소를 포함하거나 또는 수소와 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물에 노출시킨다. 특정 이론에 한정되지 않고, 방출된 알카디엔 또는 이것의 히드로포르밀화 생성물이 바람직한 알데히드가 증류되는 증류 영역에서 분리될 수 있기 때문에, 히드로포르밀화 반응 혼합물에서 반응되지 않은 일산화탄소와 수소의 상당 부분을 제거하여 수득되는 히드로포르밀화 반응 혼합물의 적어도 일부 또는 반응 혼합물의 적어도 일부를 상기 반응 혼합물을 증류시키기 전에 기체 혼합물에 노출시키는 것이 유리할 것으로 생각된다.
- <15> 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 히드로포르밀화 반응 혼합물의 적어도 일부가 반응 동안의 부분 압력보다 더 큰 활성 압력의 수소를 포함하는 기체 혼합물 또는 일산화탄소와 수소를 포함하는 기체 혼합물에 노출된다. 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에서, 수소의 활성압력, 또는 수소 및 일산화탄소의 활성압력은 3MPa 내지 20MPa이다. 더 바람직하게 상기는 3MPa 내지 10MPa 이다.
- <16> 본 발명의 또 다른 구체예에서, 반응 혼합물을 포함하는 용기와 다른 용기내 반응 혼합물의 일부 상에 활성 압력이 유지된다. 본 발명의 또 다른 목적은 하기의 상세한 설명 및 첨부된 청구범위로부터 명백히 알 수 있다.
- <17> 일반적으로 로듐 비스포스파이트 착물 촉매화된 히드로포르밀화 반응은 로듐 비스포스파이트 착물 촉매의 존재 하에서 올레핀계 불포화 화합물을 분자성 수소와 일산화탄소에 노출시켜 하나 이상의 알데히드 생성물을 수득하

는 것을 포함한다. 히드로포르밀화 방법에서 사용된 올레핀계 불포화 화합물은 종종 불순물을 포함한다. 일반적으로 불순물은 물, 산소, 및 다른 올레핀계 불포화 화합물을 포함한다. 올레핀계 불포화 반응물질내 존재하는 가장 유해한 불순물은 다중-불포화된, 콘주게이트된 유기 화합물이다. 이러한 오염물질의 종류에는 알카디엔 및 알카트리엔과 같은 적어도 두개의 알켄 작용기를 포함하는 화합물이 포함된다. 특히 콘주게이트된 알카디엔과 알카트리엔은 통상의 히드로포르밀화 조건하에서 유해하다. 이것의 예로는 1,3-부타디엔, 1-비닐 시클로헥센, 1,3,7-옥타트리엔이 있다. 이러한 불순물은 경쟁적 방식(competitive fashion)으로 로뎀 오르가노비스포스파이트 촉매 또는 이것의 전구물질과 반응하거나 또는 착화합하는 것으로 믿어진다. 이러한 경쟁적 불순물 반응으로부터 생성되는 로뎀-올레핀 착물은 목적하는 히드로포르밀화 반응을 촉매화하는데 있어 반응성이 더 낮다. 그 결과, 이러한 불순물의 존재는 종종 히드로포르밀화 방법을 느리게 하거나 중단시키다. 따라서 본 발명의 발명자는 로뎀 착물 촉매가 목적하는 히드로포르밀화 반응의 촉매 반응에 대해 그의 활성을 유지시킬 수 있는 수단을 추구한다.

<18> 상술한 바와 같이, 본 발명은 히드로포르밀화 방법동안 일산화탄소와 수소를 포함하는 혼합물 또는 수소의 활성 압력으로 반응 혼합물의 적어도 일부를 처리하는 것에 의해 이러한 로뎀-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 알카디엔 불활성화가 최소화되거나 또는 방지될 수 있다는 발견에 근거한다. 활성 압력의 증가는 간헐적으로 또는 연속적으로 실행될 수 있지만, 히드로포르밀화동안 하나 이상의 불연속 기간동안 실행되는 것이 더욱 바람직하다. 만일 활성 압력을 얻기 위해서 수소의 부분 압력과 함께 동시에 일산화탄소의 부분 압력을 증가시키도록 선택된다면, 수소의 활성 압력이 유지되는 것과 동일한 기간동안 일산화탄소 압력에서 이 증가를 유지시키는 것이 바람직하다.

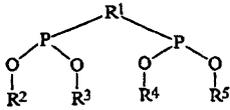
<19> 본 발명에서, 활성 압력은 반응 용기내에 또는 분리된 용기내에 유지될 수 있다. 만일 분리된 용기가 사용되면, 활성화된 반응 혼합물의 일부가 임의의 종래 조작에 의해 히드로포르밀화 방법동안 임의의 시간에 회수되어, 상기 분리된 용기로 전달되고, 활성화된 후 히드로포르밀화 방법으로 되돌아가고, 바람직하게 히드로포르밀화 방법의 반응 영역으로 되돌아간다. 대안적으로, 반응 혼합물의 연속 스트림은 히드로포르밀화 방법에서 회수되고, 반응 혼합물의 나머지로 되돌아가기 전에 분리된 용기내에서 활성 압력에 노출될 수 있다. 여기에서 사용되는 "반응 혼합물(reaction mixture)"은 히드로포르밀화 방법에 존재하는 하기 물질을 포함하는 것으로 이해된다: 로뎀-오르가노비스포스파이트 착물 촉매, 용매, 선택적으로 전환되지 않는 올레핀계 불포화 화합물, 특정의 알데히드 생성물, 일산화탄소 및 수소. 여기에서 사용되는 "히드로포르밀화 반응 혼합물(hydroformylation reaction mixture)"은 히드로포르밀화 방법에 존재하는 하기의 물질을 포함하는 것으로 이해된다: 로뎀-오르가노비스포스파이트 착물 촉매, 용매, 특정의 전환되지 않는 올레핀계 불포화 화합물, 특정의 알데히드 생성물, 및 선택적으로 일산화탄소 및 수소. "히드로포르밀화 반응 혼합물"은 로뎀 오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 존재하에서 올레핀계 불포화 화합물, 일산화탄소 및 수소를 반응시킴에 의해서 얻어지는 혼합물을 의미한다.

<20> 특정의 정확한 이론이나 기계적 이론에 한정되지 않고, 알카디엔의 존재하에서 로뎀-오르가노비스포스파이트 착물의 촉매 활성의 감소는 배위적으로 포화된 로뎀-알카디엔 착물(제2 상태의 촉매 착물)이 형성된 결과 발생된다. 이러한 착물에는 일반적인 히드로포르밀화 조건하에서, 올레핀계 불포화 물질과 같은 또 다른 리간드와 배위결합하는 수단이 부족하다. 그러나, 일산화탄소 및 수소 기체의 활성 압력하에서, 이러한 착물은 촉매 독 알카디엔 리간드가 그 자체로 히드로포르밀화될 수 있는 방법에 도입될 수 있다. 이 발명의 결과, 독(poisoning) 알카디엔은 예를 들어 알데히드로 전환되고 이에 의해 활성 로뎀을 방출할 수 있다. 로뎀 금속은 반응성 로뎀 히드라이드 또는 히드리도-카르보닐 착물(제1 상태의 촉매 착물)로서 촉매 사이클에 다시 들어가는데 자유롭다. 제2 상태의 촉매 착물은 제1 상태의 촉매 착물보다 히드로포르밀화 반응을 촉매화하는데 덜 효과적이다. 반응동안의 수소와 일산화탄소의 부분 압력의 합보다 더 큰, 일산화탄소와 수소의 부분 압력에서 또는 수소의 부분 압력에서 제2 상태의 촉매 착물의 적어도 일부를 포함하는 혼합물을 처리함으로써, 촉매 착물이 제 1 상태로 될 수 있다.

<21> 본 발명에 따라 얻어진 로뎀-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 촉매 활성의 회복은 방법의 생산성의 증가를 확인할 수 있는 특정의 적합한 종래의 절차에 의해 확인되고 결정될 수 있다. 본 발명의 방법은 비교적 히드로포르밀화 반응을 실시하고, 이들의 히드로포르밀화 속도를 연속적으로 모니터링에 의해서 쉽게 평가할 수 있다. 그리고 히드로포르밀화 속도의 차이(또는 촉매 활성의 차이)는 특정의 편리한 실험실 타임 프레임에서 관찰될 수 있다. 예를 들면, 반응 속도는 반응 시간당 촉매 용액의 리터당 생성된 알데히드 생성물의 그램-몰에 의해 표현될 수 있고, 만일 필요하다면, 이 속도는 올레핀 부분 압력으로 상기 속도를 나눔으로써 올레핀 부분 압력을 변화시키도록 조절될 수 있다.

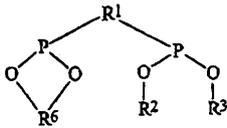
<22> 본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 로듐-비스포스파이트 착물 촉매는 하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 구성된 그룹에서 선택된 구조의 비스포스파이트 리간드를 포함한다:

**화학식 1**



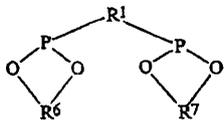
<23>

**화학식 2**



<24>

**화학식 3**

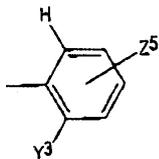


<25>

<26> (상기 화학식 1 내지 3에서, 각 R<sup>1</sup>은 알킬렌, 알킬렌-(Q)<sub>n</sub>-알킬렌, 아릴렌 및 아릴렌-(Q)<sub>n</sub>-아릴렌으로 구성된 그룹에서 선택되는 2가 라디칼을 나타내고, 각 알킬렌 라디칼은 개별적으로 2개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하며, 같거나 또는 다르며, 각 아릴렌 라디칼은 개별적으로 6개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하며, 같거나 또는 다르며; 각 Q는 개별적으로 -O- 또는 -CR'R"-의 2가 연결기(bridging group)를 나타내고, 여기서 각 R' 및 R" 라디칼은 개별적으로 수소 또는 메틸 라디칼을 나타내며; 각 n은 개별적으로 0 또는 1의 값이다.

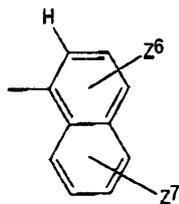
<27> 여기서 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 같거나 또는 다를 수 있고, 각각은 개별적으로 하기 화학식 6 또는 화학식 7에 의해서 나타낸다:

**화학식 6**



<28>

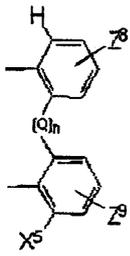
**화학식 7**



<29>

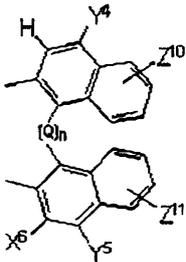
<30> 상기 화학식 6 및 화학식 7에서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 같거나 또는 다를 수 있고, 각각은 개별적으로 하기 화학식 8 또는 화학식 9로 나타낸다:

화학식 8



<31>

화학식 9

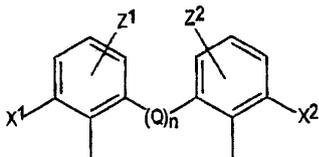


<32>

<33> 상기 화학식 8 및 화학식 9에서, 상기  $X^5$  및  $X^6$ 은 같거나 또는 다르며, 각각은 개별적으로 수소 또는 유기 라디칼을 나타내며, 여기서  $Y^3$ ,  $Y^4$  및  $Y^5$ 는 같거나 또는 다르며, 각각은 수소 또는 알킬 라디칼을 나타내며, 여기서  $Z^5$ ,  $Z^6$ ,  $Z^7$ ,  $Z^8$ ,  $Z^9$ ,  $Z^{10}$  및  $Z^{11}$ 은 같거나 또는 다르며, 각각은 아릴 고리의 남아있는 임의의 자리에 위치하는 수소 또는 유기 라디칼을 나타낸다.)

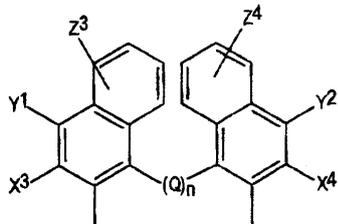
<34> 본 발명의 더 바람직한 구체예에서,  $R^1$ 은 하기 화학식 4, 화학식 5, 화학식 8 또는 화학식 9의 구조에 의해서 나타낸다:

화학식 4



<35>

화학식 5



<36>

<37> (상기에서,  $(Q)_n$ 은 상기에서와 같으며, 여기서  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ ,  $X^5$  및  $X^6$ 은 같거나 또는 다르며, 각각은 개별적으로 수소 또는 유기 라디칼을 나타내며, 여기서  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^4$  및  $Y^5$ 는 같거나 또는 다르며, 각각은 수소 또는 알킬 라디칼을 나타내고, 여기서  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^8$ ,  $Z^9$ ,  $Z^{10}$  및  $Z^{11}$ 은 같거나 또는 다르며, 각각은 아릴 고리의 남아

있는 임의의 자리에 위치하는 수소 또는 유기 라디칼을 나타낸다.)

<38> 본 발명의 더욱더 바람직한 구체예에서, R<sup>1</sup>은 상기 화학식 4, 5, 8, 9의 구조에 의해서 나타내며, 여기서 (Q)<sub>n</sub>은 상기에서와 같으며, 상기 화학식 4에서 X<sup>1</sup>은 X<sup>2</sup>와 같고, Z<sup>1</sup>은 Z<sup>2</sup>와 같으며, 상기 화학식 5에서 X<sup>3</sup>은 X<sup>4</sup>와 같고, Z<sup>3</sup>은 Z<sup>4</sup>와 같고, Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 수소 라디칼이며, 상기 화학식 8에서 Z<sup>8</sup>은 Z<sup>9</sup>와 같으며, 상기 화학식 9에서 Z<sup>10</sup>은 Z<sup>11</sup>과 같으며, Y<sup>4</sup> 및 Y<sup>5</sup>는 수소 라디칼이다.

<39> 더욱 더 바람직하게 상기 히드로포르밀화 방법이 실시되며, 여기서 사용된 리간드는 [3,3'-비스(t-부틸)-5,5'-디메톡시-1,1'-비페닐-2,2'-디일]-비스(옥시)-비스(디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀, 3,3'-비스(카복시이소프로필)-1,1'-비나프틸-2,2'-디일-비스[비스(1-나프틸)포스파이트 및 3,3'-비스(카복시메틸)-1,1'-비나프틸-2,2'-디일-비스[비스(2,5-디-t-부틸)]포스파이트로 구성된 그룹에서 선택된다.

<40> 본 발명에 의해서 포함되는 상기 히드로포르밀화 반응에서 사용가능한 로듐-비스포스파이트 착물 촉매는 상기에 언급된 특허에 기술된 것을 포함하며, 여기서 상기 비스포스파이트 리간드는 상기 화학식 1, 2 및 3으로 구성된 종류에서 선택된 리간드이다. 통상 상기 촉매가 미국 특허 제4,668,651호 및 제4,769,498호에 개시된 바와 같이 실시되거나 또는 동일 반응계에서 형성되며, 필수적으로 오르가노비스포스파이트 리간드와 착화합된 로듐으로 구성된다. 또한 일산화탄소가 존재하고, 활성 종내 로듐과 착화합될 수 있는 것으로 사료된다. 상기 활성 촉매 종은 또한 상기 로듐에 직접 결합되는 수소를 포함할 수 있다.

<41> 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명에 의해서 포함되는 상기 히드로포르밀화 반응에서 특정의 유리 비스포스파이트 리간드(예컨대, 활성 착물 촉매내 로듐 금속과 착화합하지 않는 리간드) 및/또는 로듐 촉매에 착화합되는 비스포스파이트 리간드로 사용될 수 있는 오르가노비스포스파이트 리간드는 상기 화학식 1, 2 및 3의 것을 포함한다.

<42> 상기 화학식 1, 2 및 3의 비스포스파이트에서 R<sup>1</sup>으로 표시되는 2가 라디칼은, 알킬렌, 알킬렌-(Q)<sub>n</sub>-알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 페닐렌-(Q)<sub>n</sub>-페닐렌 및 나프틸렌-(Q)<sub>n</sub>-나프틸렌 라디칼로 구성된 그룹에서 선택되는 치환 또는 비치환 라디칼을 포함하며, 여기서 Q 및 n은 상기에서 정의한 것과 같다. R<sup>1</sup>으로 표시되는 특정한 2가 라디칼은 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 나타내며, 여기서 (Q)<sub>n</sub>은 상기 정의된 바와 같다. 상기는 1,1'-비페닐-2,2'-디일, 3,3'-디알킬-1,1'-비페닐-2,2'-디일, 3,3'-디카복시 에스테르-1,1'-비페닐-2,2'-디일, 1,1'-비나프틸-2,2'-디일, 3,3'-디카복시 에스테르-1,1'-비나프틸-2,2'-디일, 3,3'-디알킬-1,1'-비나프틸-2,2'-디일, 2,2'-비나프틸-1,1'-디일, 페닐렌-CH<sub>2</sub>-페닐렌, 페닐렌-O-페닐렌, 페닐렌-CH(CH<sub>3</sub>)-페닐렌 라디칼 등을 포함한다.

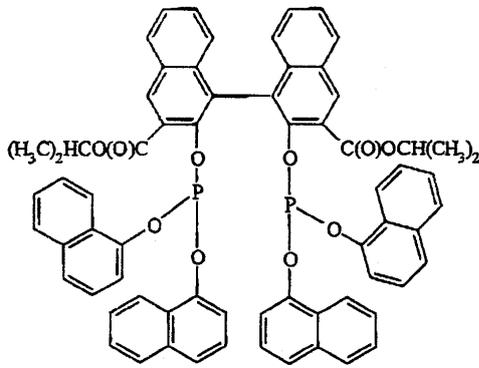
<43> 상기 화학식 4 내지 9에서, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, Z<sup>5</sup>, Z<sup>6</sup>, Z<sup>7</sup>, Z<sup>8</sup>, Z<sup>9</sup>, Z<sup>10</sup> 및 Z<sup>11</sup>로 표시되는 라디칼은, 수소 뿐만 아니라, 미국 특허 제4,668,651호에 개시된 바와 같이, 1개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 특정의 유기 치환기와, 본 발명의 방법에 역효과를 주지 않는 특정의 다른 라디칼을 포함한다. 예시적인 라디칼 및 치환기는 알킬 라디칼, 예를들면 1차, 2차 및 3차 알킬 라디칼, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, neo-펜틸, n-헥실, 아밀, sec-아밀, t-아밀, iso-옥틸, 데실, 옥타데실 등; 아릴 라디칼, 예컨대 페닐, 나프틸 등; 알킬 라디칼, 예컨대 벤질, 페닐에틸, 트리페닐메틸 등; 알카릴 라디칼, 예컨대 톨일, 크실일 등; 축합된 아릴 라디칼, 예컨대 페닐렌, 나프틸렌 등; 지방족고리형 라디칼, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 1-메틸시클로헥실, 시클로옥틸, 시클로헥실에틸 등; 알콕시 라디칼, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시, t-부톡시-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 등; 아릴옥시 라디칼, 예컨대 페녹시 등; 뿐만 아니라 실일 라디칼, 예컨대 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -Si(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 등; 아미노 라디칼, 예컨대 -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 등; 아실 라디칼, 예컨대 -C(O)CH<sub>3</sub>, -C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 등; 카보닐옥시 라디칼, 예컨대 -C(O)OCH<sub>3</sub>, -C(O)OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(O)CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>17</sub> 등; 옥시카보닐 라디칼, 예컨대 -O(CO)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 등; 아미도 라디칼, 예컨대 -CONH<sub>2</sub>, -CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NHC(O)CH<sub>3</sub> 등; 설포닐 라디칼, 예컨대 -S(O)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 등; 설피닐 라디칼, 예컨대 -S(O)CH<sub>3</sub> 등; 티오닐 라디칼, 예컨대 -SCH<sub>3</sub>, -SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 등; 포스포닐 라디칼, 예컨대 -P(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -P(O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -P(O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -P(O)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, -P(O)CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -P(O)(H)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 등을 포함한다.

<44> 상기 화학식 4 내지 9에서, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup> 및 X<sup>6</sup>로 표시되는 예시적인 라디칼은 축합된 아릴 라디칼을 제외

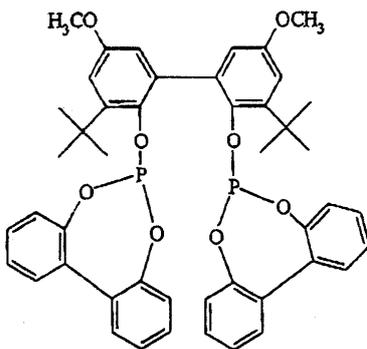
한, 상기에서  $Z^1$  내지  $Z^{11}$ 로 표시되는 것으로 설명되고, 기술될 것을 포함한다.

- <45> 상기 화학식 4 내지 9에서,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$  및  $Y^5$ 로 표시되는 예시적인 라디칼은 축합된 아릴 라디칼을 제외한, 상기에서  $Z^1$  내지  $Z^{11}$ 로 표시되는 것으로 설명되고, 기술될 것을 포함한다.
- <46> 더 바람직하게, 상기 화학식 4에서  $X^1$ 은  $X^2$ 와 같고,  $Z^1$ 은  $Z^2$ 와 같으며, 상기 화학식 5에서  $X^3$ 은  $X^4$ 와 같고,  $Z^3$ 은  $Z^4$ 와 같으며,  $Y^1$ ,  $Y^2$ 는 수소 라디칼이고, 상기 화학식 7에서  $Z^6$ 은 수소 라디칼이며, 상기 화학식 8에서  $Z^8$ 은  $Z^9$ 와 같고, 상기 화학식 9에서  $Z^{10}$ 은  $Z^{11}$ 과 같고,  $Y^4$  및  $Y^5$ 는 수소 라디칼이다.
- <47> 본 발명에서 사용가능한 비스포스포이트 리간드의 예로는 하기의 것들을 포함한다:
- <48> 하기 화학식 12의 구조를 갖는 3,3'-비스(카복시이소프로필)-1,1'-비나프틸-2,2'-디일-비스[비스(1-나프틸)]포스파이트:

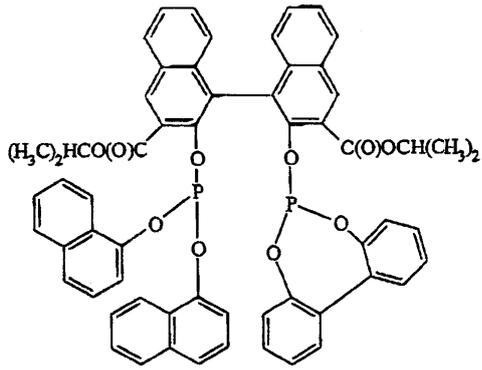
**화학식 12**



- <49>
- <50> 하기의 구조를 갖는 [3,3'-비스(t-부틸)-5,5'-디메톡시-1,1'-비페닐-2,2'-디일]-비스(옥시)-비스(디벤조[d,f][1,3,2])디옥사포스페핀

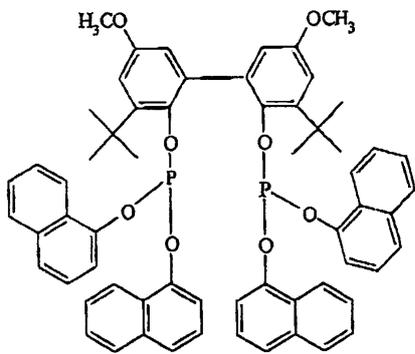


- <51>
- <52> 하기의 구조를 갖는 3,3'-비스(카복시 이소프로필)-1,1'-비나프틸-2-일-비스[(1-나프틸)]포스파이트-2'-일-옥시-디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀



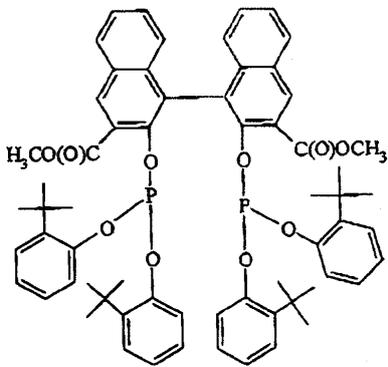
<53>

<54> 하기의 구조를 갖는 5,5'-비스(t-부틸)-3,3'-디메톡시-1,1'-비페닐-2,2'-디일-비스[비스(1-나프틸)]포스파이트



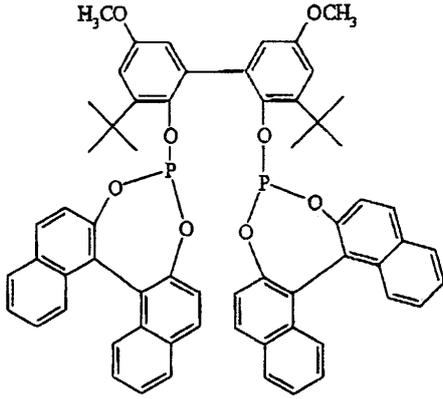
<55>

<56> 하기의 구조를 갖는 3,3'-비스(카복시메틸)-1,1'-비나프틸-2,2'-디일-비스[비스(2-t-부틸페닐)]포스파이트



<57>

<58> 하기의 구조를 갖는 [3,3'-비스(t-부틸)-5,5'-디메톡시-1,1'-비페닐-2,2'-디일]비스(옥시)-비스([1,1'-디나프토[d, f][1,3,2])디옥사포스페핀.



<59>

<60> 본 발명에서 사용가능한 비스포스파이트 리간드의 형태 및/또는 그의 제조 방법은 예컨대 미국 특허 제 4,668,651호; 제5,288,918호 및 제5,710,306호에 개시되어 있으며, 전문은 참고로 본원에 혼입되어 있다.

<61> 통상, 상기 히드로포르밀화 반응은 촉매에 대한 용매를 또한 포함하는 액체 매질 중의 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 존재하에서 올레핀계 불포화 화합물을 일산화탄소 및 수소와 반응시킴으로써 알데히드를 제조하는 것을 포함한다. 상기 방법은 연속 단일 통과 형태 또는 더 바람직하게 연속 액체 촉매 재사용 방법으로 실시될 수 있다. 재사용 방법은 히드로포르밀화 반응 영역에서 연속적 또는 간헐적으로 촉매 및 알데히드 생성물을 포함하는 액체 반응 혼합물의 일부를 회수하는 단계, 및 분별 증류 영역에서 하나 이상의 공정으로 상기 알데히드 생성물을 증류하여 증기 형태의 알데히드 생성물 및 다른 휘발성 물질을 회수하는 단계를 통상 포함하며, 비휘발성 로듐 촉매를 포함하는 잔류물은 반응 영역으로 재순환된다. 마찬가지로, 상기 회수된 비휘발성 로듐 촉매를 포함하는 잔류물은 추가적인 처리를 실시하거나 또는 실시하지 않고 목적하는 특성의 종래의 방법으로 히드로포르밀화 영역으로 재순환될 수 있다. 따라서, 본 발명의 처리 기술은 종래의 액체 촉매가 재사용되는 히드로포르밀화 반응에서 사용되는 공지된 처리 기술에 해당할 수 있다.

<62> 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 포함되는 히드로포르밀화 방법에서 사용될 수 있는 히드로포르밀화 반응 조건이 상기에 언급된 특허에 개시된 적당한 연속 히드로포르밀화 조건을 포함할 수 있다. 또한, 상기 히드로포르밀화 방법은 약 25°C 내지 약 150°C의 반응 온도에서 실시될 수 있다. 통상 약 70°C 내지 약 120°C의 히드로포르밀화 반응 온도가 모든 형태의 올레핀계 출발 물질에 있어서 바람직하며, 더 바람직한 반응 온도는 약 90°C 내지 약 100°C이고, 가장 바람직한 것은 약 95°C이다.

<63> 본 발명에 포함되는 히드로포르밀화 반응에 사용될 수 있는 올레핀계 출발 물질 반응물은 2개 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 올레핀계 화합물을 포함한다. 상기 올레핀계 화합물은 말단 또는 내부 불포화되고, 직사슬, 가지형 사슬 또는 고리형 구조 중 하나이고, 또한 프로펜, 부텐, 이소부텐 등의 올리고머화로부터 수득되는 것인 올레핀계 혼합물(가령, 이량체, 삼량체 또는 사량체 프로필렌 등, 미국 특허 제4,518,809호 및 제4,528,403호에 개시됨)일 수 있다. 더우기, 필요하다면, 2개 이상의 다른 올레핀계 화합물들의 혼합물이 히드로포르밀화 출발 물질로서 사용될 수 있다. 상기 올레핀계 화합물 및 이로부터 유도되는 상응하는 알데히드 생성물은 히드로포르밀화 방법 또는 미국 특허 제3,527,809호, 제4,668,651호 등에 개시된 발명의 방법에 지나치게 역효과를 주지 않는, 하나 이상의 그룹 또는 치환기를 포함할 수 있다.

<64> 예시적인 올레핀계 불포화 화합물은 알파-올레핀, 내부 올레핀, 알킬 알케노에이트, 예컨대 메틸-2-펜텐오에이트, 메틸-3-펜텐오에이트 및 메틸-4-펜텐오에이트, 알케닐 알카노에이트, 알케닐 알킬 에테르, 알케놀 등, 예컨대 에텐, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센, 2-부텐, 2-메틸 프로펜(이소부틸렌), 2-메틸부텐, 2-펜텐, 2-헥센, 3-헥센, 2-헵텐, 시클로헥센, 2-에틸-1-헥센, 2-옥텐, 알릴 알콜, 알릴 부티레이트, 헥스-1-엔-4-올, 옥트-1-엔-4-올, 비닐 아세테이트, 알릴 아세테이트, 3-부텐일 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 알릴 프로피오네이트, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 에틸 에테르, 비닐 메틸 에테르, 알릴 에틸 에테르, n-프로필-7-옥텐오에이트, 3-부텐니트릴, 3-펜텐니트릴 및 5-헥센아미드가 있다.

<65> 물론, 필요하다면 다른 올레핀계 출발 물질의 혼합물이 본 발명의 히드로포르밀화 방법에 사용될 수 있는 것으로 이해된다. 더 바람직하게, 본 발명은 이소부틸렌을 포함하는 특히 2 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 알

과 올레핀, 4 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 내부 올레핀, 또한 상기 알파 올레핀 및 내부 올레핀의 출발 물질 혼합물을 히드로포르밀화함으로써 알데히드를 제조하는데 특히 유용하다. 더욱 더 바람직하게, 본 발명은 특히 임의의 이성질체의 형태 또는 이성질체 형태의 혼합물의 메틸-3-펜텐노에이트로부터 알데히드를 제조하는데 유용하다.

<66> 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 포함될 수 있는 히드로포르밀화 방법에서 사용될 수 있는 히드로포르밀화 반응 조건은 상기에 언급된 특허에서 개시된 적당한 연속 히드로포르밀화 조건을 포함할 수 있다. 예컨대, 히드로포르밀화 방법의 수소, 일산화탄소 및 올레핀계 불포화 출발 화합물의 전체 기체 압력은 약 1 내지 약 10,000psia의 범위일 수 있다. 그러나, 약 1500psia 미만, 더 바람직하게 약 500psia 미만의 수소, 일산화탄소 및 올레핀계 불포화 출발 화합물의 전체 기체 압력에서 작업하는 것이 바람직하다. 최소한의 전체 압력은 주로 목적하는 반응 속도를 달성하는데 필요한 반응물의 양에 의해 제한된다. 더 특별히 본 발명의 히드로포르밀화 방법의 일산화탄소 부분 압력은 약 1 내지 약 120psia, 더 바람직하게 약 3 내지 약 90psia이며, 수소 부분 압력은 약 15 내지 약 160psia이고, 더 바람직하게 약 30 내지 약 100psia이다. 통상 기체 수소 대 일산화탄소의 H<sub>2</sub>:CO 몰비는 약 1:10 내지 100:1 또는 그 이상의 범위이고, 더 바람직한 수소 대 일산화탄소의 몰비는 약 1:10 내지 약 10:1의 범위이다. 여기서 사용되는 합성-기체(syn-gas)라는 용어는 수소 및 일산화탄소를 포함하는 임의의 기체 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다.

<67> 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명의 연속 히드로포르밀화 방법은 상기에서 언급된 로듐-오르가노비스포스파이트 리간드 착물 촉매를 사용하는 것을 포함한다. 물론, 필요하다면 상기 촉매의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명에 포함되는 주어진 히드로포르밀화 방법의 반응 혼합물내 존재하는 로듐-포스파이트 착물 촉매의 양은 사용될 목적하는 주어진 로듐 농도를 제공하는데 필수적인 최소량이 요구되며, 상기 언급된 특허에 기술된 것을 포함되는 특정의 히드로포르밀화 방법을 촉매화하는데 필수적인 로듐의 적어도 촉매량을 제공하는 것이 요구된다. 통상, 반응 혼합물에서 유리 로듐으로 계산하여, 약 10ppm 내지 약 1000ppm의 범위의 농도의 로듐이 상기 방법에서 충분하며, 통상 약 10ppm 내지 500ppm의 로듐, 더 바람직하게 25ppm 내지 350ppm의 로듐이 사용되는 것이 바람직하다.

<68> 로듐-오르가노비스포스파이트 촉매 뿐만 아니라 본 발명에 포함되는 히드로포르밀화 방법은 유리 오르가노비스포스파이트 리간드(즉, 사용되는 착물 촉매의 로듐 금속과 착화합되지 않는 리간드)의 존재하에서 실시될 수 있다. 상기 유리 오르가노비스포스파이트 리간드는 상기에서 사용가능하다고 개시된 오르가노비스포스파이트 리간드에 상응할 수 있다. 사용되는 경우, 유리 오르가노비스포스파이트 리간드는 사용된 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매의 오르가노비스포스파이트 리간드와 같은 것이 바람직하다. 그러나 상기 리간드가 주어진 방법에서 같을 필요는 없다. 더우기, 히드로포르밀화 방법이 상기 유리 오르가노비스포스파이트 리간드의 존재하에서 실시되는 것이 절대적으로 필요한 것은 아니며, 반응 혼합물에서 적어도 약간 양의 유리 오르가노비스포스파이트 리간드가 존재하는 것이 바람직하다. 그러므로 본 발명의 히드로포르밀화 방법은 반응 혼합물중의 로듐 금속의 mol당 임의의 양, 예를들면 100mol 미만 또는 그 이상의 양의 유리 오르가노비스포스파이트 리간드의 존재하에서 또는 부재하에서 실시될 수 있다. 바람직하게 본 발명의 히드로포르밀화 방법은 반응 혼합물에 존재하는 로듐 금속의 mol당 약 1 내지 약 50mol의 오르가노비스포스파이트 리간드, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 4mol의 오르가노비스포스파이트의 존재하에서 실시되며; 상기 오르가노비스포스파이트 리간드의 양은 존재하는 로듐 금속에 (착화합으로) 결합된 오르가노비스포스파이트 리간드의 양과 존재하는 유리 (착화합되지 않은) 오르가노비스포스파이트 리간드의 양의 합이다. 물론, 필요하다면 보충되거나 또는 추가의 오르가노비스포스파이트 리간드가 임의의 시기에 적당한 방법으로 히드로포르밀화 방법의 반응 혼합물에 공급되어 반응 혼합물내 유리 리간드의 선정된 수준을 유지한다.

<69> 또한 본 발명에 포함되는 히드로포르밀화 반응은 존재할 수 있는 임의의 유리 오르가노비스포스파이트 리간드 및 로듐-오르가노비스포스파이트 착물 촉매에 대한 유기 용매의 존재하에서 실시될 수 있다. 의도된 히드로포르밀화 방법을 과도하게 방해하지 않는 임의의 적당한 용매가 사용될 수 있다. 로듐 촉매화된 히드로포르밀화 방법에 있어서 적당한 용매는 미국 특허 제4,668,651호에 개시되어 있는 것을 포함한다. 물론 필요하다면 하나 이상의 다른 용매의 혼합물이 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 용매는 올레핀 출발 물질과 촉매가 모두 실질적으로 용해될 수 있는 것일 것이다. 통상, 1차 용매로서 제조될 목적하는 알데히드 생성물 및/또는 높은 끓는점의 알데히드 액체 축합 부산물, 예컨대 히드로포르밀화 방법동안 동일 반응계에서 생성되는 높은 끓는점의 알데히드 액체 축합 부산물에 상응하는 알데히드 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 실제로 연속 방법의 초기에 임의의 적당한 용매가 사용될 수 있지만, 1차 용매는 통상 상기 연속 방법의 속성상 결과적으로 높은 끓는점의 알데히드 액체 축합 부산물 및 알데히드 생성물 둘 모두를 함유할 것이다. 필요하다면 상기 알데히드

축합 부산물이 실시될 수 있으며, 사용될 수 있다. 물론 사용된 용매의 양은 본 발명에서 중요하지 않으며, 오직 주어진 방법에 바람직한 임의의 농도의 로튬을 상기 반응 혼합물에 제공하기에 충분한 양만이 요구된다. 통상 상기 용매의 양은 반응 혼합물의 전체 중량에 근거하여 0중량% 내지 약 95중량%의 범위이다.

<70> 로튬-비스포스파이트 착물 촉매를 포함하는 생성물 용액에서 목적하는 알데히드 생성물의 증류 및 분리가 목적하는 적당한 온도에서 실시될 수 있다. 통상 상기 증류는 낮은 온도, 가령 150°C 미만, 더 바람직하게 약 50°C 내지 약 130°C, 가장 바람직하게 70°C 내지 115°C에서 실시될 것을 추천한다. 또한 상기 알데히드 증류가 감압 하에서 실시되며, 예컨대 낮은 끓는점의 알데히드(예를들면 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>6</sub>)가 포함되는 경우 히드로포르밀화 동안 사용되는 전체 기체 압력보다 실질적으로 낮은 압력에서 실시되거나, 또는 높은 끓는점의 알데히드(예를들면 C<sub>7</sub> 이상)가 포함되는 경우 진공하에서 실시된다. 통상 진공 압력 또는 그 미만에서 약 50psig의 전체 기체 압력 미만의 범위의 증류 압력이 상기 목적에 충분하다.

<71> 물론, 목적하는 최상의 결과 및 효율을 이루기 위해서 필요한 본 발명의 최적화가 본 발명을 사용하는 당업자의 경험에 의존하며, 주어진 상황에 대해 최적인 조건임을 확인하기 위해서 특정한 실험 조치만이 필요하며, 이는 당분야의 통상의 지식을 가진 사람에게 공지되어 있고, 여기서 설명된 본 발명의 더 바람직한 양태 및/또는 간단한 실험에 의해서 용이하게 수득될 수 있음을 이해해야만 한다.

<72> 마지막으로 본 발명의 히드로포르밀화 방법의 알데히드 생성물은 종래에 공지되어 있고, 기록되어 있는 넓은 범위의 용도를 포함하며, 예컨대 이들은 알콜 및 산의 제조 뿐만 아니라 ε-카프로락탐, 아디프산, 나일론-6, 나일론-6,6과 같은 단량체 및 중합체 화합물을 제조하기 위한 출발 물질로서 유용하다.

<73> 하기의 실시예는 본 발명을 설명하는 것이며, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기에서 및 첨부된 청구의 범위에서, 언급된 부(parts), 퍼센트(percentages) 및 비율(proportions) 모두는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

<74> 실시예 1

<75> 연속 방법에서, 메틸-3-펜텐오에이트는 로튬/나프톨-3 (화학식 12의 리간드)촉매를 사용하여 히드로포르밀화되었다. 반응 온도는 95°C이고, 압력은 0.5MPa이었다. 수소 대 일산화탄소의 몰비는 1:1이었다. 150ppmw 농도의 로튬이 약간 몰과량의 리간드(리간드/Rh =1.1)와 함께 적용되었다. 리간드 농도는 반응기에 리간드를 연속적으로 공급하는 것에 의해 일정한 수준으로 유지되었다. 교반된 연속 탱크 반응기에서 평균 지속 시간은 대략 4시간이었다. 액체 반응기 유출액을 대기압 플래시(flash)하여 다량의 용해된 기체를 제거하였다. 이 플래시 후에, 액체는 진공 증발기를 통과하고 여기서 대부분의 전환되지 않은 물질 및 알데히드 생성물이 오버헤드에서 제거되었다. 오버헤드 생성물이 수집되고, 기체 크로마토그래피 기술에 의해 분석되었다. 비휘발성 촉매를 포함하는 바닥 스트림은 반응기로 연속적으로 재사용되었다. 실시되는 동안 메틸-5-포르밀발레이트로의 전환율은 84%인 것으로 측정되었다. STY(공간 시간 수율)는 0.65mole M5FV/ltr.hr에서 측정되었다.

<76> 비교 실험 A

<77> 흔적량의 1,3-부타디엔(250ppm)으로 오염된, 메틸-3-펜텐오에이트 공급물을 이용하여 실시예 1에서 기술된 바와 같이 실시하였다. 촉매 활성은 0.05mole M5FV/ltr.hr로 감소되었고, 촉매는 무시할 수 있을 정도의 활성을 나타내었다.

<78> 실시예 2

<79> 2사이클, 즉, 전체 촉매 목록이 반응기에서 4시간 지속 시간을 보내고 분리 영역으로 보내져서 다시 반응기로 재순환되는데 필요한 시간동안, 메틸-펜타노에이트 공급을 감소시켜 정지시키고, 반응기 압력을 7MPa로 증가시킴으로써, 비교 실험 A를 계속하였다. 그런 다음, 압력을 0.5MPa로 감소시키고, 초기에는 초기 촉매 농도를 복원하기에 충분한 속도에서 오염되지 않은 메틸-3-펜텐오에이트를 이용하여 공급을 재시작하였다. 촉매 활성이 0.6mole M5FV/ltr.hr의 STY의 정상 값으로 회복되었다.