



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월15일
 (11) 등록번호 10-0897730
 (24) 등록일자 2009년05월08일

(51) Int. Cl.
C07C 29/16 (2006.01) *C07C 29/14* (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7018085
 (22) 출원일자 2004년11월09일
 심사청구일자 2008년03월25일
 번역문제출일자 2004년11월09일
 (65) 공개번호 10-2005-0000528
 (43) 공개일자 2005년01월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/003066
 국제출원일자 2003년03월25일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/095402
 국제공개일자 2003년11월20일
 (30) 우선권주장
 10220799.2 2002년05월10일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 DE19955593 A
 DE19939491 A

(73) 특허권자
에보닉 옥세노 게엠베하
 독일 45772 마를 폴-바우만-슈트라쎄 1
 (72) 발명자
카이직알프레트
 독일 45772 마를 겐도르퍼 슈트라쎄 30
퇴취발터
 독일 45770 마를 헤에르호프슈트라쎄 148
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이준혁

(54) C13-알콜 혼합물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 특히, 계면활성제 특성을 갖는 화합물 및 가소제의 제조하기 위한 전구체로서 적합한 C₁₃-알콜 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

드로스테빌헬름

독일 45770 마를 폼메른슈트라쎄 4 아

뷔쉬켄빌프리트

독일 45721 할테른 암 제에 로젠캠프 10

뢰트거디르크

독일 45657 렉클링하우젠 베스테르홀터 백 67

비제클라우스-디터

독일 45721 할테른 암 제에 투흐마헤르백 8

특허청구의 범위

청구항 1

지지된 니켈 촉매를 통해 부텐 함유 탄화수소 혼합물을 올리고머화시키는 공정(a),
반응 혼합물로부터 C₁₂-올레핀 분획을 분리하는 공정(b),
C₁₂-올레핀 분획을 로듐-포스파이트 촉매, 로듐-포스피나이트 촉매 및 로듐-포스포나이트 촉매로 이루어진 그룹
으로부터 선택된 촉매의 존재하에 하이드로포밀화시키는 공정(c),
하이드로포밀화 혼합물로부터 촉매를 분리하는 공정(d) 및
촉매를 함유하지 않는 하이드로포밀화 혼합물을 수소화시켜 C₁₃-알콜 혼합물을 수득하는 공정(e)을 포함하는,
C₁₃-알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, C₁₂-올레핀 분획의 하이드로포밀화 공정(c)이 로듐-포스파이트 촉매의 존재하에 수행되는, C₁₃-
알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, C₁₂-올레핀 분획의 하이드로포밀화 공정(c)이 로듐과 트리스(2,4-디-t-부틸페닐) 포스파이트를
포함하는 촉매의 존재하에 수행되는, C₁₃-알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, C₁₂-올레핀 분획의 하이드로포밀화 공정(c)이 로듐-포스포나이트 촉매의 존재하에 수행되는,
C₁₃-알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, C₁₂-올레핀 분획의 하이드로포밀화 공정(c)이 로듐-포스피나이트 촉매의 존재하에 수행되는,
C₁₃-알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 부텐 함유 탄화수소 혼합물의 올리고머화가 지지된 니켈 촉매를
통해 수행되는, C₁₃-알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 부텐 함유 탄화수소 혼합물의 올리고머화가 티탄을 함유하지 않는 지지된 니켈 촉매를 통해 수
행되는, C₁₃-알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제5항에 있어서, 부텐 함유 탄화수소 혼합물의 올리고머화가 지지된 니켈 촉매를 통해 수행되는, C₁₃-알콜 혼합물의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명세서

- <1> 본 발명은, 특히 계면활성제 특성을 갖는 화합물 및 가스제를 제조하기 위한 전구체로서 적합한 C₁₃-알콜 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 탄소수 약 8 내지 20의 알콜은 비이온성 및 음이온성 계면활성제를 제조하기 위한 전구체이다. 계면활성제를 제조하기 위해, 알콜을 관능화시킬 수 있는데, 예를 들면, 알콕시화 또는 글리코사이드화시킬 수 있다. 수득한 알콕실레이트는, 예를 들면, 비이온성 계면활성 물질로서 직접적으로 사용될 수 있거나, 추가의 관능화, 예를 들면, 황산화 또는 인산화에 의해 음이온성 계면활성 물질로 전환될 수 있다. 이러한 계면활성제의 사용 특성, 예를 들면, 이들의 습윤 거동, 거품 형성, 지방 용매능, 생분해성 등은 특히 사용한 알콜의 수소성 탄화수소 라디칼의 쇠 길이와 분지도에 의해 결정된다. 계면활성제를 제조하는 데 적합한 알콜은 종종 계면활성제 알콜로 불린다.
- <3> 계면활성제 알콜은 순수한 지방산, 지방산의 혼합물, 지방산의 에스테르 및 이들의 혼합물의 수소화에 의해 수득될 수 있다. 이러한 지방 알콜은 선형이며, 대부분 탄소원자의 평균 수가 12 내지 18개이다. 지방 알콜을 기본으로 하는 계면활성제 제조시의 단점은, 지방 알콜을 일반적으로 순수한 물질로서 사용할 수 없으며 단지 탄소수가 상이한 지방 알콜의 혼합물로서만 사용할 수 있고, 고가이어서 항상 충분한 양으로 사용할 수 없다는 사실이다.
- <4> 또한, 계면활성제 알콜은 부산물로서 알루미늄염을 형성하는 알콜 공정(Alfol process)에 의해 에틸렌으로부터 수득할 수 있다.
- <5> 계면활성제 알콜을 제조하는 추가의 방법은 적합한 올레핀을 하이드로포밀화시키고, 생성된 알데하이드를 수소화시키는 것이다. 이러한 목적에 사용되는 올레핀 또는 올레핀 혼합물은, 특히 알콜의 선형도를 결정하며, 다양한 방법으로 제조될 수 있다.
- <6> 계면활성제 알콜을 제조하는 데 사용될 수 있는 올레핀은 염소화시킨 다음, 탈염산시킴으로써 파라핀으로부터 제조할 수 있다. 이러한 올레핀은 추가의 합성시 방해가 될 수 있는 염소 화합물을 함유하며 염소를 함유하지 않는 최종 생성물을 보장할 수 없다는 단점이 있다.
- <7> 계면활성제 알콜을 제조하기 위한 올레핀은 또한 에틸렌의 올리고머화에 의해 수득할 수 있다. 에틸렌으로부터 특정 쇠 길이를 갖는 올레핀을 제조하기 위한 하나의 공정은 SHOP 공정(Shell Higher Olefins Process)이다. 계면활성제 알콜을 제조하는 데 적합한 올레핀을 수득하기 위한 에틸렌을 기본으로 하는 공정의 단점은 에틸렌이 고가라는 점이다.
- <8> 계면활성제 알콜을 제조하는 데 적합한 올레핀은 C₃-C₆-올레핀, 특히 프로펜, 부텐 또는 이들의 혼합물의 올리고머화에 의해 수득할 수도 있다.
- <9> 이러한 목적을 위한 다양한 산업 공정이 존재한다.
- <10> 산 촉매, 예를 들면, 지지체 상의 인산 또는 산성 제올라이트를 통한 저급 올레핀의 올리고머화에 의해 고도로 분지된 올리고머를 수득한다. 특정 니켈 촉매를 통한 올리고머화에 의해 덜 분지된 생성물을 수득한다. 다이머졸 공정(Dimersol process)[참조: Revue de l'Institut Francais du Petrole, Vol. 37, No. 5,

September/October 1982, p. 639 ff]에서, C₃-올레핀 또는 C₄-올레핀을 반응 혼합물에 균일하게 용해되어 있는 니켈 함유 촉매의 도움으로 올리고머화시킨다. 통상적인 촉매 시스템은 AlCl₃, BF₃, SbF₅ 등과 같은 루이스 산과 결합되어 있는 니켈(0) 착물, 또는 알킬알루미늄 할라이드와 결합되어 있는 Ni(II) 착물이다. 이러한 균일하게 촉매화된 공정의 단점은 반응 혼합물로부터 촉매를 분리하기 어렵다는 점이다. 추가의 단점은, 수득한 고급 올레핀이 올리고머화 촉매로부터 발생하는 적어도 소량의 할로겐으로 오염되며 촉매와 함께 완전히 제거될 수 없다는 점이다. 이러한 소량의 할로겐은 후속 반응 단계에 불리한 영향을 미칠 수 있으며, 할로겐을 함유하지 않는 최종 생성물은 수득되지 않는다.

- <11> 예를 들면, 옥세노 게엠베하(Oxeno GmbH)의 옥톨 공정(Octol process)에서 특정한 지지된 불균질 니켈 촉매를 통한 올리고머화에 의해, 다이머졸 공정보다 덜 분지된 생성물을 수득하며, 촉매를 함유하지 않는 생성물과 할로겐을 함유하지 않는 생성물이 형성된다는 이점을 갖는다[참조: J. Schulze, M. Homann, C₄-Hydrocarbons and Derivatives, Springer-Verlag 1989, page 71].
- <12> C₁₂-올레핀을 하이드로포밀화시킨 다음, 생성된 알데하이드를 수소화시킴으로써 C₁₃-알콜을 제조하는 방법이 공지되어 있다.
- <13> 독일 공개특허공보 제199 55 593호에는 C₁₂-올레핀을 코발트 촉매의 존재하에 하이드로포밀화시키고, 생성된 알데하이드를 수소화시킴으로써 C₁₃-알콜 혼합물을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 수율은 기재되어 있지 않다. 독일 공개특허공보 제199 39 491 A1호(실시예 2)에는 코발트 촉매의 존재하에 부텐 삼량체 혼합물을 하이드로포밀화시킨 다음, 하이드로포밀화 생성물을 수소화시킴으로써 C₁₃-알콜 혼합물을 제조하는 방법이 기재되어 있다. C₁₃-알콜 혼합물의 수율은 C₁₂-올레핀 혼합물을 기준으로 하여, 단지 80.4%이다.
- <14> 로듐을 사용하는 하이드로포밀화는 프로펜과 부텐과 같은 단쇄 올레핀을 제외하고는 C₈-올레핀 이성체 혼합물(디부텐)만에 대해 산업적으로 수행된다[참조: Cornils et al., "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol 1, VCH Verlag Weinheim, 1996, p. 35, p. 61 ff]. C₈-올레핀의 하이드로포밀화에 대한 상세한 설명은 독일 공개특허공보 제33 38 340호와 유럽 공개특허공보 제0 272 608호에 기재되어 있다. 분지된 장쇄 올레핀은 바람직하게는 로듐을 사용하여 하이드로포밀화되는 것이 아니라, 대신에 코발트 촉매의 도움으로 하이드로포밀화되는데, 이는 활성의 부족과 로듐 촉매의 선택성 때문이다[참조: Cornils et al. p. 64].
- <15> 하이드로포밀화 반응의 바람직한 생성물은 일반적으로 직쇄 말단 알데하이드이다. 알데하이드의 수소화 생성물, 즉 알콜이 계면활성제로서 사용되는 경우, 직쇄 말단 알데하이드가 특히 중요하다. C₁₂-올레핀의 경우, 이중 결합이 흔히 내부에 존재하므로, 전체적으로 랜덤한 이중 결합 형성 또는 측쇄 C₁₂-올레핀이 일반적으로 부텐의 삼량체화에 의한 제조 공정으로 인해 형성되기 때문에, C₁₃-알콜의 제조는 수득한 알데하이드 또는 알콜의 분지도가 추가로 증가하지 않는 하이드로포밀화 공정을 사용하여 수행되는 것이 유리하다. 팔베(Falbe) 등[참조: "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer-Verlag Berlin, 1980, p. 38 ff, p. 99]에 따라, 촉매로서 코발트 대신에 개질되지 않은 로듐을 사용함으로써 성취될 수 있다. 따라서, 개질되지 않은 코발트 촉매는 독일 공개특허공보 제199 55 593호에서 사용된다.
- <16> 놀랍게도, C₁₂-올레핀의 하이드로포밀화가 개질된 로듐 촉매를 사용하여 수행될 수 있어서, 상응하는 코발트 촉매화된 공정과 필적할만한 선형도와 함께 높은 선택도와 수율을 수득하는 것으로 밝혀졌다.
- <17> 본 발명에 따라 제조된 알콜은 (적합하게는, 알데하이드의 수소화 이후에) 계면활성제와 가소제의 제조에 매우 적합하다.
- <18> 따라서, 본 발명은,
- <19> 지지된 니켈 촉매를 통해 부텐 함유 탄화수소 혼합물을 올리고머화시키는 공정(a),
- <20> 반응 혼합물로부터 C₁₂-올레핀 분획을 분리하는 공정(b),
- <21> C₁₂-올레핀 분획을 개질된 로듐 촉매의 존재하에 하이드로포밀화시키는 공정(c),

- <22> 하이드로포밀화 혼합물로부터 촉매를 분리하는 공정(d) 및
- <23> 촉매를 함유하지 않는 하이드로포밀화 혼합물을 수소화시켜 C₁₃-알콜 혼합물을 수득하는 공정(e)을 포함하여 C₁₃-알콜 혼합물을 제조하는 방법을 제공한다.
- <24> 개질되지 않은 로듐 촉매는 리간드로서 (하이드로포밀화 공정으로 인해 존재하는) 일산화탄소만을 갖는다. 이러한 촉매의 사용이 본 발명의 주요 내용이 아니라, 순수하게는, 개질된 로듐 촉매의 사용이 주요 내용이다. 이러한 촉매는 공동 배위 리간드(예: 포스포나이트, 포스핀 또는 포스피나이트)를 갖는다.
- <25> 출발 물질
- <26> 본 발명의 공정 중의 단계(a)에서, C₄ 스트림이 탄소수가 이와 상이하고 다불포화 탄화수소를 실질적으로 함유하지 않는 올레핀을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 모든 부텐을 기준으로 한, 이소부텐의 함량은 바람직하게는 5질량% 미만, 특히 3질량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 1질량% 미만이다.
- <27> 사용될 수 있는 산업적 혼합물에는 정제소로부터의 경량의 석유 분획, FCC 생산설비 또는 증기 크랙커(steam cracker)로부터의 C₄ 분획, 피셔-트롭쉬 합성(Fischer-Tropsch syntheses)으로부터의 혼합물, 부탄의 탈수소화로부터의 혼합물, 올레핀 상호교환 또는 기타 산업 공정에 의해 형성된 혼합물이 있다.
- <28> 존재하는 올레핀이 본질적으로 선형 부텐인 C₄ 혼합물은 생성물 혼합물로부터 분리 제거될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 공정에 적합한 선형 부텐의 혼합물은 증기 크랙커로부터의 C₄ 분획으로부터 수득할 수 있다. 이러한 혼합물을 수득하기 위해, 부타디엔은 제1 단계에서 제거된다. 부타디엔의 제거는 부타디엔의 추출 또는 추출 증류에 의해, 또는 이의 선택적인 수소화에 의해 성취된다. 둘 다의 경우에 있어서, 실질적으로 부타디엔을 함유하지 않는 C₄ 분획, 즉 라피네이트(I)가 수득된다. 제2 단계에 있어서, 이소부텐은, 예를 들면, 메탄올과 반응시킴으로써 C₄ 스트림으로부터 제거되어 메틸 3급-부틸 에테르(MTBE)를 수득한다. 기타 가능한 방법은 라피네이트(I) 속의 이소부텐을 물과 반응시켜 3급-부탄올을 형성하거나, 이소부텐을 산 촉매화 올리고머화시켜 디이소부텐을 형성하는 것이다. 이소부텐을 함유하지 않는 C₄ 분획, 즉 라피네이트(II)는, 경우에 따라, 선형 부텐 및 가능하게는 부탄을 포함한다. 경우에 따라, 1-부텐은 증류에 의해 분리 제거될 수 있다. 분획 둘 다, 즉 1-부텐을 포함하는 분획 또는 2-부텐을 포함하는 분획 둘 다는 본 발명의 공정에 사용될 수 있다.
- <29> 적합한 출발 물질을 제조하는 추가의 가능한 방법은 라피네이트(I) 또는 유사한 조성물을 갖는 탄화수소 혼합물을 수소이성체화시키는 것이다. 수소이성체로, 특히 2-부텐 및 가능하게는 n-부탄을 포함하는 혼합물을 수득한다. 이러한 공정은, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제101 52 842.6호에 기재되어 있다.
- <30> 올리고머화를 위한 공급 스트림에 여전히 존재하는 임의의 다중 불포화 탄화수소(부타디엔)를 선택적인 수소화에 의해 10질량ppm 미만, 특히 5질량ppm 미만, 매우 특히 바람직하게는 1질량ppm 미만으로 농축시킨다. 존재할 수 있는 알콜, 알데하이드, 케톤 또는 에테르와 같은 산소 함유 화합물 및/또는 황 함유 화합물 미량도 제거하는 것이 유리하다. 이러한 목적을 위해, C₄-탄화수소 스트림을 흡수제, 예를 들면, 특히 기공의 직경이 0.4 내지 0.5nm를 초과하는 분자체를 통해 통과시킬 수 있다. C₄-탄화수소 스트림 속에서 산소 함유 화합물의 농도는 바람직하게는 1질량ppm 미만, 특히 0.5질량ppm 미만이다.
- <31> a) 올리고머화
- <32> 부텐의 올리고머화는 바람직하게는 지지된 니켈 촉매를 통해 수행된다. 지지체 물질로서, 예를 들면, 이산화규소, 산화알루미늄, 알루미늄실리케이트, 제올라이트, 산화지르코늄 또는 이산화티탄을, 경우에 따라, 황산화 후에 사용할 수 있다. 티탄을 함유하지 않는 지지된 니켈 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- <33> 촉매를 제조하는 다양한 경로가 가능하다. 예를 들면, 촉매는 니켈 화합물과 지지체 물질, 예를 들면, 알루미늄 화합물 및/또는 규소 화합물을 공침시키고, 여과한 다음, 열처리함으로써 제조할 수 있다. 추가의 가능한 방법은, 예를 들면, 함침시키거나 분무시킨 다음, 촉매 전구체를 소성시킴으로써, 니켈 화합물을 상기한 지지체 물질 중의 하나에 도포한다. 촉매를 제조하기 위해, 질산니켈, 황산니켈, 염화니켈 또는 이들의 아민 착물과 같은 니켈 화합물을 사용할 수 있다.

- <34> 본 발명의 공정에 있어서, 형식상 산화니켈, 산화알루미늄 및 산화규소를 포함하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 촉매는 니켈 5 내지 50질량%, 특히 10 내지 30질량%를 포함한다. 알루미늄 함량은 5 내지 30질량%, 특히 7 내지 20질량%의 범위이다. 규소의 질량 비율은 10 내지 40%, 특히 20 내지 30%이다. 부가 성분으로서, 이러한 촉매를 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 희토류의 란탄 산화물(들), 경우에 따라, 성형보조제 0.1 내지 2질량%를 추가로 포함할 수 있다.
- <35> 촉매는 유리하게는 낮은 유동 저항성을 제공하는 형태, 예를 들면, 과립, 펠릿 또는 성형체, 예를 들면, 정제, 원통형, 압출물 또는 환 형태로 사용된다.
- <36> 올리고머화는 고체/액체 접촉 반응에 통상적으로 사용되는 모든 반응기에서 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 연속식으로 작동하는 유동 반응기를 사용하는 경우, 고정층을 사용하는 것이 일반적이지만, 항상 그런 것은 아니다. 고정층 유동 반응기를 사용하는 경우, 액체는 위쪽이나 아래쪽으로 유동할 수 있다. 액체가 아래쪽으로 유동하는 것이 일반적으로 바람직하다. 또한, 생성물이 재순환하는 반응기 또는 단일 경로의 반응기를 작동시킬 수도 있다.
- <37> 높은 부텐 전환율을 성취하기 위해, 올리고머화는 일렬로 연결되어 있으며, 바람직하게는 생성물이 재순환되는 복수의 반응기에서 수행된다. 이러한 경우에 있어서, 올리고머는 먼저 반응기로부터의 생성물로부터 분리되고, 잔류 물질 중의 일부는 적합한 반응기의 입구로 재순환된다.
- <38> 일렬로 연결되어 있는 반응기의 수는 1 내지 10개, 바람직하게는 1 내지 4개이다.
- <39> 각각의 반응기는 단열적으로, 폴리트로피칼(polytropical)적으로 또는 실질적으로 등온적으로, 즉 온도 상승 10 °C 미만으로 작동될 수 있다.
- <40> 반응기가 작동하는 온도는 20 내지 200 °C, 바람직하게는 70 내지 160 °C, 매우 특히 바람직하게는 80 내지 120 °C의 범위이다.
- <41> 반응은 각각의 반응 온도, 바람직하게는 40bar 미만의 압력에서 탄화수소 공급 혼합물의 증기압과 동일한 압력에서 또는 그 이상의 압력에서 수행될 수 있다. 반응기에서 증발 문제를 피하기 위해, 압력은 반응기에서의 최대 온도에서 반응 혼합물의 증기압보다 2 내지 4bar 높아야 한다.
- <42> b) 반응 혼합물로부터 C₁₂-올레핀의 분리
- <43> 올리고머화로부터의 반응 혼합물은 미반응 부텐, 가능하게는 n-부탄 및 이소부탄, 및 다양한 분자량을 갖는 올리고머(예: C₈-올레핀, C₁₂-올레핀, C₁₆-올레핀..)를 포함한다. C₁₂-올레핀 분획은 하나 이상의 분리 단계에서 이러한 혼합물로부터 분리된다. 적합한 분리 장치는 당해 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있는 통상의 장치이다. 분리 장치에는, 예를 들면, 랜덤 팩킹을 함유하는 컬럼, 메쉬 팩킹을 함유하는 컬럼 또는, 경우에 따라, 버블 캡(bubble cap), 체판(sieve plate), 밸브, 체 트레이(sieve tray), 사이드 오프테이크(side offtake) 등을 갖출 수 있는 트레이 컬럼, 박막 증발기, 강하 필름 증발기, 와이핑된 필름 증발기(wiped film evaporator), 샘베이 증발기(Sambay evaporator) 등과 같은 증발기 및 이의 조합이 포함된다. C₁₂-올레핀 분획은 바람직하게는 분별 증류에 의해 분리 제거된다.
- <44> c) 하이드로포밀화
- <45> 분리 제거되는 C₁₂-올레핀 분획을 하이드로포밀화시킨 다음, 수소화시켜 본 발명에 따르는 C₁₃-알콜 혼합물을 제조한다.
- <46> 본 발명의 공정에서, 하이드로포밀화는 고수율의 C₁₃-알데하이드 및/또는 상응하는 알콜을 성취하기 위해 개질된 로듐 촉매의 존재하에 수행된다.
- <47> 이러한 로듐 촉매는 이들의 활성 착물의 형태로 공정 내로 도입될 수 있지만, 산업에서, 일반적으로 동일 단계에서 안정하고 쉽게 저장 가능한 로듐 화합물로부터 활성 촉매를 생성시키는 것이 더 간단하다. 이러한 목적에 적합한 로듐 화합물에는, 예를 들면, 로듐(II) 및 로듐(III) 염, 예를 들면, 염화로듐(III), 질산로듐(III), 황산로듐(III), 황산로듐칼륨, 로듐(II) 또는 로듐(III) 카복실레이트, 로듐(II) 및 로듐(III) 아세테이트, 로듐(II) 옥타노에이트, 로듐(II) 노나노에이트, 로듐(III) 옥사이드, 로드산(III)의 염, 트리암모늄 헥사클로로호

데이트(III)가 있다. 추가의 적합한 화합물은 디카보닐로듐 아세틸아세토네이트, 아세틸아세토네이트비스(에틸렌)로듐(I)과 같은 로듐 착물이다. 특히 유용한 화합물은 로듐 아세테이트, 로듐 아세토네이트 및 로듐 노나노에이트이다.

- <48> 본 발명의 공정에 있어서, 리간드 약 1 내지 200mol, 바람직하게는 1 내지 50mol, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 10mol이 로듐 1mol당 첨가된다. 갓 제조된 리간드는 갓 제조된 일정한 리간드의 농도를 유지하기 위해 적당한 시기에 임의의 지점에서 반응물 내에 도입할 수 있다.
- <49> 본 발명의 공정에 있어서, 하이드로포밀화 반응기에서 로듐의 농도는 1 내지 100질량ppm, 특히 1 내지 50질량ppm, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 20질량ppm, 특히 1 내지 10질량ppm이다.
- <50> 본 발명의 공정은 인터널(internal) 올레핀 및 측쇄 올레핀의 하이드로포밀화를 촉매화시키는 착물을 로듐과 함께 형성하는 리간드를 사용하여 수행된다.
- <51> 리간드는 질소, 비소, 안티몬 또는 바람직하게는 인원자를 함유하는 유기 화합물이다. 리간드는 1좌 배위자 리간드 또는 다좌 배위자 리간드일 수 있으며, 키랄 리간드의 경우, 라세미체, 또는 거울상이성체 또는 부분입체 이성체를 사용할 수 있다. 또한, 2개 이상의 상이한 리간드로 이루어진 혼합물을 사용할 수 있다. 인 리간드로서 특히 바람직한 것은 로듐과 착물을 형성하고 이러한 착물이 트리페닐포스핀에 의해 형성된 착물보다 덜 안정한 리간드이며, 예를 들면, 포스핀 산화물, 포스파이트, 포스포나이트 및 포스피나이트이다. C₁₂-올레핀 분획의 하이드로포밀화는 바람직하게는 로듐-포스파이트, 로듐-포스피나이트 또는 로듐-포스포나이트 촉매의 존재하에 수행된다.
- <52> 사용할 수 있는 포스파이트의 예는 트리메틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 트리-n-프로필 포스파이트, 트리-i-프로필포스파이트, 트리-n-부틸 포스파이트, 트리-i-부틸 포스파이트, 트리-t-부틸 포스파이트, 트리스(2-에틸헥실) 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리스(2-t-부틸-4-메톡시페닐) 포스파이트, 트리스(2-t-부틸-4-메틸페닐) 포스파이트, 트리스(p-크레실) 포스파이트이다. 특히, 유럽 공개특허공보 제155 508호, 미국 특허 제4 668 651호, 미국 특허 제4 748 261호, 미국 특허 제4 769 498호, 미국 특허 제4 774 361호, 미국 특허 제4 835 299호, 미국 특허 제4 885 401호, 미국 특허 제5 059 710호, 미국 특허 제5 113 022호, 미국 특허 제5 179 055호, 미국 특허 제5 260 491호, 미국 특허 제5 264 616호, 미국 특허 제5 288 918호, 미국 특허 제5 360 938호, 유럽 공개특허공보 제472 071호, 유럽 공개특허공보 제518 241호 및 국제 공개특허공보 제W0 97/20795호에 기재되어 있는 입체 장애된 포스파이트 리간드를 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 각각의 페닐 환에서 바람직하게는 포스파이트 에스테르 그룹에 대해 오르토 위치에서 1개 또는 2개의 이소프로필 및/또는 t-부틸 그룹에 의해 치환된 트리페닐 포스파이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- <53> 매우 특히 바람직한 리간드는 트리스(2,4-디-t-부틸페닐) 포스파이트이다.
- <54> 사용할 수 있는 포스포나이트의 예는, 수소원자 전부 또는 일부가 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 또는 할로젠원자, 및 국제 공개특허공보 제W0 98/43935호, 일본 공개특허공보 제09-268152호, 독일 공개특허공보 제198 10 794호, 독일 특허원 제199 54 721호 및 제199 54 510호에 기재되어 있는 리간드로 치환되는 메틸디에톡시포스핀, 페닐 디메톡시포스핀, 페닐디페톡시포스핀, 6-페녹시-6H-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린 및 이들의 유도체이다.
- <55> 통상의 포스피나이트 리간드는, 특히 미국 특허 제5 710 344호, 국제 공개특허공보 제W0 95/06627호, 미국 특허 제5 360 938호 및 일본 공개특허공보 제07082281호에 기재되어 있다. 예를 들면, 수소원자 전부 또는 일부가 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠원자, 디페닐(메톡시)포스핀, 디페닐(에톡시)포스핀 등으로 치환되는 디페닐(페녹시)포스핀 및 이의 유도체가 있다.
- <56> 본 발명의 방법에서, 로듐-촉매화된 하이드로포밀화는 60 내지 300bar의 압력, 바람직하게는 150 내지 270bar의 압력에서 수행된다.
- <57> 로듐-촉매화된 하이드로포밀화를 위한 온도는 40 내지 180°C, 바람직하게는 90 내지 150°C, 특히 100 내지 130°C의 범위이다.
- <58> d) 하이드로포밀화 혼합물로부터의 촉매의 분리
- <59> 하이드로포밀화시킨 후에, 합성 기체의 대부분은 감압에 의해 제거된다. 촉매와 생성물은 액체 반응 생성물 혼합물로부터 증류시킴으로써 분리된다. 촉매와 임의로 첨가한 리간드, 안정제 등은 증류 잔류물에 잔류하거나

증류 잔류물로서 잔류한다. 개시 동안 또는 단지 소량의 고비등물이 공정에 형성되는 경우, 촉매를 용해시키는 고비점의 불활성 용매(생성물 및 출발 물질보다 비점이 더 높은 불활성 용매)를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이후, 고비점 용매에 용해되어 있는 촉매를 반응기로 집적 반송시킬 수 있다. 공정에서 형성된 고비점 부산물을 고비점 용매로서 사용하는 것이 특히 유리하다. 기타 적합한 용매는 텍사놀(Texanol)로서 시판중인 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올 모노이소부티레이트와 같은 고비점 에스테르이다.

- <60> 산업 공정에서 증류에 의해 촉매를 분리 제거하는데 다양한 방법들이 사용될 수 있다. 촉매 용액은 바람직하게는 강하 필름 증발기, 단경로 증발기(short path evaporator) 또는 박막 증발기 또는 이들 장치의 조합을 사용하여 분리 제거된다. 이러한 조합은 유리하게는, 예를 들면, 잔류하는 용해된 합성 기체와 제1 단계(예를 들면, 강하 필름 증발기)에서 여전히 존재하는 생성물 및 출발 올레핀의 일부를 분리 제거한 다음, 최종 단계인 제2 단계(예를 들면, 박막 증발기)에서 촉매를 분리 제거하는데 사용될 수 있다.
- <61> 증류 압력은 5mbar 내지 1bar, 바람직하게는 10 내지 100mbar의 범위이다.
- <62> 증류 온도는 40 내지 180°C, 특히 80 내지 150°C이다.
- <63> 경우에 따라, 하부 생성물은 독일 공개특허공보 제100 48 301.1호에 기재되어 있는 바와 같이 일산화탄소를 사용하여 추가로 안정화될 수 있다.
- <64> 하부 생성물의 일부를 방출시켜 하이드로포밀화 반응기 상수로서의 고비등물 농도를 유지한다. 하부 생성물의 나머지 부분은 하이드로포밀화 반응기로 재순환된다. 촉매(로듐 및 리간드)의 일부는 또한 퍼징된 스트림과 함께 공정으로부터 제거된다. 제거된 양과 나머지 로듐 및 리간드 부족량은 하이드로포밀화 반응기에서 상기한 촉매 농도를 유지하기 위해 추가의 양을 첨가함으로써 보충될 것이다.
- <65> 경우에 따라, 추가의 생성물은, 예를 들면, 증류에 의해 퍼징된 스트림으로부터 분리 제거될 수 있다.
- <66> 로듐은 공지된 방법들에 의해 퍼징된 스트림으로부터 회수될 수 있다.
- <67> 농축 단계에서 수득한 증기는 증류에 의해 알데하이드, 알콜, 탄화수소 및 기타 부산물로 분리될 수 있다. 올레핀은, 경우에 따라, 탄화수소 분획으로부터 회수할 수 있으며, 공정으로 반송할 수 있다.
- <68> e) 수소화
- <69> 촉매와 증류 후에 수득한 알데하이드 함유 분획을 함유하지 않는 하이드로포밀화 혼합물은 기체 상, 바람직하게는 액체 상에서 수소 함유 기체를 사용하여 공지된 방식으로 수소화된다.
- <70> 수소화는, 예를 들면, 니켈, 구리/니켈, 구리/크롬, 구리/크롬/니켈, 아연/크롬 또는 니켈/몰리브덴 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 촉매는 지지되지 않을 수 있거나, 수소화-활성 물질 또는 이의 전구체를 지지체, 예를 들면, 이산화규소 또는 산화알루미늄에 피복시킬 수 있다.
- <71> 하이드로포밀화 혼합물을 수소화시키는 바람직한 촉매는 각각의 구리 및 니켈 0.3 내지 15질량% 및 활성화제로서 크롬 0.05 내지 3.5질량%, 유리하게는 지지체 물질, 바람직하게는 산화알루미늄 또는 산화규소 상의 알칼리 금속 성분 0.01 내지 1.6질량%, 바람직하게는 0.02 내지 1.2질량%를 포함한다. 언급한 양은 환원되기 전의 촉매를 나타낸다. 알칼리 금속 성분은 임의로 존재한다.
- <72> 촉매는 유리하게는 낮은 유동 저항성을 제공하는 형태, 예를 들면, 과립, 펠릿 또는 성형체, 예를 들면, 정제, 원통형, 압출물 또는 환 형태로 사용된다. 촉매는 유리하게는, 예를 들면, 수소 함유 기체 스트림에서 가열에 의해 사용 전에 활성화된다.
- <73> 수소화, 바람직하게는 액체-상 수소화는 5 내지 200bar, 특히 5 내지 100bar, 매우 특히 바람직하게는 15 내지 50bar 범위의 압력에서 수행된다. 상응하게 높은 기체 용적을 갖는 저압에서 기체 상에서의 수소화가 수행될 수도 있다. 복수의 수소화 반응기가 사용되는 경우, 개별적인 반응기에서의 총 압력은 위에서 언급한 압력 범위와 동일하거나 상이할 수 있다.
- <74> 반응 온도는 120 내지 220°C의 범위, 특히 140 내지 180°C의 범위이다. 이러한 수소화의 예는 독일 공개특허공보 제198 42 369호 및 독일 공개특허공보 제198 42 370호에 기재되어 있다.
- <75> 본 발명에 따르는 C₁₃-알콜 혼합물을 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있는 통상의 방법들, 특히 분별 증

류에 의해 수소화된 반응 혼합물로부터 수득할 수 있다.

- <76> 경우에 따라, C₁₃-알콜 혼합물을 분별 증류하여 복수의 분획들을 수득할 수 있다.
- <77> 본 발명은 가스제와 표면 활성 화합물을 제조하기 위한 공정을 추가로 제공한다.
- <78> 가스제는 C₁₃-알콜 혼합물을 카복실산 또는 이의 무수물, 특히 디카복실산 또는 이의 무수물과 반응시켜 상응하는 에스테르를 형성시킴으로써 C₁₃-알콜 혼합물로부터 제조된다. 가스제를 제조하는 방법은 먼저 주요 청구항에서 청구된 알콜을 제조한 다음, 이러한 알콜을 추가의 제조 공정(f)에서 프탈산, 프탈산 무수물, 아디프산, 사이클로헥산디카복실산 및/또는 사이클로헥산디카복실산 무수물과 반응시켜 상응하는 에스테르를 수득함을 포함한다.
- <79> 본 발명에 따라 제조된 C₁₃-알콜 혼합물의 표면 활성 유도체를 제조하는 방법은 다음 반응 공정들 중의 하나를 포함한다:
- <80> 알콕시화 공정(g),
- <81> 글리코사이드화 공정(h),
- <82> 황산화 공정(i),
- <83> 인산화 공정(j),
- <84> 후속적인 황산화를 동반하는 알콕시화 공정(k)[연속적으로 수행되는 공정(g)와 공정(i)] 및
- <85> 후속적인 인산화를 동반하는 알콕시화 공정(l)[연속적으로 수행되는 공정(g)와 공정(j)].
- <86> 본 발명에 따라 제조된 계면활성 알콜을 알킬렌 옥사이드와 반응시켜 상응하는 알콕실레이트를 형성하고, 이를 황산화 및/또는 인산화시키는 것이 문헌[참조: Kosswig/Stache, "Die Tenside", Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1993, Chapters 2.2 and 2.3]에 기재되어 있다.
- <87> 상응하는 알콕실레이트를 형성하기 위한 C₁₃-알콜 혼합물의 알콕시화에서, 알콜렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드 유도체 및 이들의 혼합물이 사용된다. 탄소수 1 내지 18, 특히 1 내지 10, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 6의 알킬렌 옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다. 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드 및 이들의 혼합물의 사용도 특히 바람직할 것이다.
- <88> C₁₃-알콜 혼합물과 알킬렌 옥사이드(들)의 반응은 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있는 통상의 방법들을 사용하여 이러한 목적을 위해 통상적인 장치에서 수행된다.
- <89> 1종의 C₁₃-알콜 및 1종의 알킬렌 옥사이드로부터일지라도, 평균 물질량과 물질량 분포가 상이한 다수의 유도체 혼합물을 제조할 수 있다.
- <90> 알콕실레이트의 평균 물질량은 알킬렌 옥사이드에 대한 C₁₃-알콜 혼합물의 몰 비에 의해 결정된다. 알킬렌 옥사이드 단위를 1 내지 100개, 특히 1 내지 50개, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 10개 함유하는 알콕시화 C₁₃-알콜 혼합물을 제조하는 것이 바람직하다. 물질량 분포는 사용한 공정에 좌우된다.
- <91> C₁₃-알콜 혼합물을 1종의 알킬렌 옥사이드 또는 2종 이상의 상이한 알킬렌 옥사이드와 반응시킬 수 있다. C₁₃-알콜 혼합물과 2종 이상의 상이한 알킬렌 옥사이드와의 반응에서는, 평균 물질량과 물질량 분포를 무시하더라도 상이한 생성물 혼합물이 형성된다. C₁₃-알콜 혼합물을 상이한 알킬렌 옥사이드들의 혼합물과 반응시키는 경우, 반응 개시시, 보다 반응성인 알킬렌 옥사이드를 우선적으로 C₁₃-알콜 혼합물에 첨가한 다음, 다른 알킬렌 옥사이드 그룹들을 다소 불규칙적으로 혼입한다.
- <92> 한편, 다양한 알킬렌 옥사이드를 개별적으로 연속해서 첨가하는 경우, 알킬렌 옥사이드 단위가 첨가 순서에 근본적으로 상응하는 블록 형태로 존재하는 알콕실레이트가 형성된다.
- <93> C₁₃-알콜 혼합물과 알킬렌 옥사이드(들)와의 반응은 산, 염기 또는 양쪽성 물질에 의해 촉매화될 수 있다. 예를 들면, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕사이드 또는 알칼리 토금속 수산화물은 염기성 촉매로서 사용될

수 있으며, 삼염화알루미늄 및 삼불화붕소는 루이스 산으로서 사용될 수 있다.

- <94> 사용한 알킬렌 옥사이드(들)의 반응성 및 사용한 공정에 따라, 알콕시화 온도는 70 내지 260℃의 범위, 특히 90 내지 230℃의 범위이다.
- <95> 압력은 바람직하게는 대기압 내지 300bar의 범위이다. 알킬렌 옥사이드는, 경우에 따라, 불활성 액체 또는 불활성 기체로 희석될 수 있다.
- <96> C₁₃-알콜 혼합물의 이러한 알콕시화 유도체 혼합물은 표면 활성이 높은 비이온성 계면활성제이다. 따라서, 이러한 혼합물들은 다수의 적용 분야에서, 예를 들면, 분산제, 종이 보조제, 부식 억제제 및 분산액용 보조제로서 사용될 수 있다.
- <97> 글리코실화된 C₁₃-알콜 혼합물은 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지되어 있는 통상의 방법들에 의해 C₁₃-알콜 혼합물을 모노삭카라이드, 디삭카라이드 또는 폴리삭카라이드와 단일, 이중 또는 다중 반응시킴으로써 수득할 수 있다.
- <98> 여기서, 2개의 상이한 합성 경로를 사용할 수 있다. 하나의 합성 경로에서, C₁₃-알콜 혼합물을 직접적으로 삭카라이드와 반응시켜 물을 제거하고 표적 생성물을 형성한다. 염산 또는 황산과 같은 산은 이러한 반응에서 촉매로서 사용된다. 반응은 일반적으로 랜덤한 체 길이 분포를 갖는 올리고삭카라이드를 형성한다. 나머지 합성 경로에서, 삭카라이드는 먼저 유도체로 전환되고, 중간체는 C₁₃-알콜 혼합물과 반응하여 표적 생성물을 형성한다. 중간체는 삭카라이드를, 경우에 따라, 수용액 형태로 탄소수 1 내지 8의 알콜과 반응시킴으로써 수득한 아세탈일 수 있거나, 삭카라이드와 염화수소와의 반응시 형성된 0-아세탈클로로삭카라이드일 수 있다. 중간체 둘 다는 C₁₃-알콜 혼합물과의 반응시 표적 생성물을 제공한다. 염소 화합물을 통한 경로에 있어서, 염기를 첨가하여 유리된 산을 결합시키는 것이 유리하다.
- <99> 글리코사이드화는 바람직하게는 모노삭카라이드, 예를 들면, 헥소스 또는 펜토스, 특히 글루코스를 사용하여 수행된다.
- <100> C₁₃-알콜 혼합물을 하나의 삭카라이드 또는 2종 이상의 삭카라이드와 반응시킬 수 있다. C₁₃-알콜 혼합물과 2종 이상의 상이한 삭카라이드와의 반응에서는, 평균 물질량 및 물질량 분포를 무시하더라도 상이한 생성물 혼합물이 형성될 수 있다. C₁₃-알콜 혼합물을 상이한 삭카라이드의 혼합물과 반응시키는 경우, 반응 개시시, 보다 반응성인 삭카라이드를 우선적으로 C₁₃-알콜 혼합물에 첨가한 다음, 다른 삭카라이드 그룹들을 다소 불규칙적으로 혼입시킨다. 한편, 다양한 삭카라이드가 개별적으로 연속해서 사용되는 경우, 근본적으로 첨가 순서에 상응하는 블록 형태로 삭카라이드 단위가 존재하는 글리코실레이트가 형성된다.
- <101> 글리코사이드화에 사용된 공정 및 반응 조건은, 예를 들면, 본원에 참조문헌으로 인용되어 있는 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th edition, Vol. A25(1994), pp. 792-793]에 기재되어 있다.
- <102> 상응하는 황산화 생성물(알킬 설페이트 또는 알킬 에테르 설페이트)를 형성하기 위한 C₁₃-알콜 혼합물 또는 이의 알콕실레이트의 황산화는 황산 또는 황산 유도체와의 반응에 의해 수행된다.
- <103> 미국 특허 제3 462 525호, 미국 특허 제3 420 875호 및 미국 특허 제3 524 864호에는 알콜을 황산화시키는 방법이 기재되어 있다. 이러한 공정은 C₁₃-알콜 혼합물 또는 이의 알콕실레이트의 황산화에 사용될 수 있다. 또한, 황산화시키는 추가의 적합한 방법은 본원에 참조문헌으로 인용되어 있는 문헌[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Edition, Vol. A25(1994), pp. 779-783; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 23(1997), pp. 500-502]에 기재되어 있다.
- <104> 본 발명에 따라 제조된 C₁₃-알콜 혼합물의 황산화는 바람직하게는 진한 황산을 사용하여 수행된다. 황산의 농도는 바람직하게는 75 내지 100(질량)%, 특히 85 내지 98질량%이다.
- <105> 고수율을 성취하기 위해, C₁₃-알콜 혼합물의 에스테르화시 알콜 대 황산화제의 몰 비는 바람직하게는 1/1 내지 1/1.5, 특히 1/1 내지 1/1.2이다.

- <106> 황산화는 바람직하게는 주위 온도인 20℃ 내지 80℃, 특히 40 내지 75℃의 온도 범위에서 수행된다.
- <107> 추가의 적합한 황산화제로서, 예를 들면, 삼산화황, 황산 중의 삼산화황 용액(올레움), 클로로설폰산 및 설푸릴 클로라이드를 사용할 수 있다. 삼산화황이 황산화제로서 사용되는 경우, 황산화는 강하 필름 증발기, 바람직하게는 향류에서 수행될 수 있다.
- <108> 황산화 생성물 혼합물의 후속적인 후처리, 예를 들면, 사용한 모든 용매의 중성화 및 제거는 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있는 통상의 방법들에 의해 수행된다.
- <109> 목적하는 인산화 생성물(알킬 포스페이트 또는 알킬 에테르 포스페이트)를 형성하기 위한 C₁₃-알콜 혼합물 또는 이의 알콕실레이트의 인산화는 바람직하게는 인산 또는 인산 유도체를 사용하는 에스테르화에 의해 수행된다.
- <110> 본 발명에 따르는 C₁₃-알콜 혼합물 및 이의 알콕시화 생성물의 인산화는 일반적으로 황산화와 유사한 방식으로 수행된다.
- <111> 알콜을 인산화시키는 적합한 방법은 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 23(1997), pp. 504-506; R. L. Rudnick et al. "Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids" Marcel Dekker New York, 1999, p. 103 ff]에 기재되어 있다. 적합한 인산화제는 예를 들면, 인산, 폴리인산, 오산화인 및 포스포릴 클로라이드이다.
- <112> 본 발명은 계면활성제, 분산제, 종이 보조제, 부식 억제제 및 분산액용 보조제로서의 본 발명에 따라 제조된 관능화된 C₁₃-알콜 혼합물의 용도를 추가로 제공한다.
- <113> 다음 실시예들은 명세서와 청구항으로 한정된 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니라 본 발명을 예시하려는 것이다.
- <114> 실시예 1: 비교실시예
- <115> 코발트 촉매 존재하의 C₁₂-올레핀(트리부텐)의 하이드로포밀화
- <116> 교반기와 전기 가열기를 갖춘 2ℓ 들이 고압 오토클레이브에서, 트리부텐(옥세노 게엠베하의 옥틀 공정으로부터의 C₁₂-올레핀 혼합물) 1,000g을 코발트 촉매의 존재하에 180℃ 및 270bar의 일정한 합성 기체 압력에서 하이드로포밀화시켰다. 합성 기체는 CO 50용적%와 H₂ 50용적%로 이루어진다.
- <117> 활성 코발트 촉매를 제조하기 위해, Co 1.35질량%를 함유하는 코발트 아세테이트 수용액은 촉매 전구체로서 사용되었다. 이러한 코발트 아세테이트 용액을 170℃ 및 280bar에서 교반하면서 5시간 동안 합성 기체로 처리하였다. 실온으로 냉각시키고 감압시킨 후에, 형성된 코발트 카보닐을 트리부텐 출발 물질을 사용하여 추출시킴으로써 유기 상으로 변형시켰다. 수성 상을 분리 제거시킨 후에, 코발트 카보닐을 포함하며 코발트 함량이 0.09질량%(금속으로서 계산함)인 트리부텐을 상기한 반응 조건하에 5시간 동안 하이드로포밀화시켰다. 올레핀 전환율은 GC 분석 및 합성 기체 흡수량 둘 다를 사용하여 모니터링하였다.
- <118> 실온으로 냉각시킨 후에, 반응 혼합물을 감압시키고, 오토클레이브로부터 방출시킨 다음, 80℃에서 공기중에서 5% 농도의 아세트산으로 처리함으로써 Co 촉매를 제거한다.
- <119> GC 분석에 따라, 반응 혼합물 생성물은 C₁₂-올레핀 22.5질량%, C₁₃-알데하이드(이소트리데칸알) 23.5질량%, C₁₃-알콜(이소트리데칸알) 44.3질량% 및 고비등물 9.7질량%로 이루어진다. 이러한 생성물의 조성은 트리부텐 전환율이 75.4%이며 목적하는 생성물(C₁₃-알데하이드/알콜)의 수율이 62.4%이다.
- <120> 실시예 2: 본 발명에 따르는 실시예
- <121> 로듐 촉매 존재하의 C₁₂-올레핀(트리부텐)의 하이드로포밀화
- <122> 2ℓ 들이 오토클레이브에서, 옥틀 공정으로부터의 트리부텐 1,000g를 아인산염 개질된 로듐 촉매의 존재하에 135℃ 및 270bar의 합성 기체 압력하에 5시간 동안 반응시켰다. 활성 로듐 촉매는 로듐 옥타노에이트 및 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트로부터 원위치에서 생성되었다.

- <123> 로듐 농도(반응 혼합물의 총 질량 기준)를 10ppm으로 정하였고, 인/로듐 몰 비(R/Rh)는 10:1이었다.
- <124> 올레핀 전환율은 GC 분석 및 합성 기체 흡수량 둘 다를 사용하여 모니터링하였다. 5시간 후에, 반응을 정지시켰다. 반응 생성물 혼합물은 C₁₂-올레핀 13.1질량%, C₁₃-알데하이드(이소트리데칸알) 80.9질량%, C₁₃-알콜(이소트리데칸알) 4.6질량% 및 고비등물 1.4질량%로 이루어진다. 이러한 생성물의 조성은 트리부텐 전환율이 85.0%이며 목적하는 생성물(C₁₃-알데하이드/알콜)의 수율이 83.0%이다.
- <125> 실시예 1에 기재되어 있는 바와 같이, 코발트 촉매 존재하의 C₁₂-올레핀 이성체 혼합물의 하이드로포밀화에 비해, 로듐 촉매화된 하이드로포밀화로 목적하는 생성물의 수율이 83.0%로 상당히 증가되었다.