

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C07C 45/50

C07C 47/02

(45) 공고일자 1989년 10월 04일

(11) 공고번호 89-003749

(21) 출원번호

특 1986-0006039

(65) 공개번호

특 1987-0002042

(22) 출원일자

1986년 07월 24일

(43) 공개일자

1987년 03월 28일

(30) 우선권주장

3530839 .7 1985년 08월 29일 독일(DE)

(71) 출원인

루루케미 아크티엔 게젤샤프트 파이키, 파 닥터 라이헬트

독일연방공화국 오베르 하우젠 11 부루히스트라세 219

(72) 발명자

군데르 켄센

펜 스트라세 6, 4200 오베르 하우젠 11

보이 코닐스

키르쉬까르렌 스트라세 6, 6238 호프하임

요세프 히벨

브루취 스테그 13, 4200 오베르 하우젠 11

한스 빌헬름 바흐

알리 스트라세 56, 4100 뮌스부르크 11

빌헬름 끼고

임 부쉬후크 8, 4100 뮌스부르크 74

에론스트 부스

페르디난데 스트라세 77, 4200 오베르 하우젠 147

볼프강 쓰고르첼스키

베스트 마르크 스트라세 34, 4200 오베르 하우젠-부쉬하우젠

(74) 대리인

이수웅

심사관 : 김영우 (책자공보 제1654호)(54) 2-에칠헥사놀의 제조방법**요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

2-에칠헥사놀의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

2-에칠헥사놀은 공업적 규모에서는 보통 프로펜에서 제조된다. 올레핀이 하이드로포르밀이 됨으로서 n-부타날함유 반응혼합물을 얻게 되고 그 혼합물에서 종류로 순수한 n-부타날을 얻는다.

계속해서 n-부타날을 상응하는 부틸알돌로 알돌화 되고 이 부틸알돌로부터 고온도의 탈수로서 2-에칠헥사놀이 생성된다. 적당한 수소첨가촉매가 있는 데서 불포화 알데하이드를 2-에칠헥사놀에 수소 첨가해서 이것을 다단 증류법으로 정제한다.

2-에칠헥사놀은 포리비닐크로라이드 용의 바람직스런 가소제로서의 디옥틸프달레이트 제품에 많은 량이 사용된다. 가소제에는 색체 및 순도에 관해서 고도의 것이 요구된다. 이리하여 2-에칠헥사놀은 이러한 엄격한 품질상의 요구를 충족시켜야 한다.

따라서 알돌로 만들기 위한 장입 물질로서 사용되는 n-부타날을 순수한 형태로 얻을 것이 필요하다. 프로펜을 하이드로포르밀로 만들때 소망의 n-부틸알데하이드와는 별도로 i-부틸알데하이드가 생성한다.

확실히 하이드로포르밀이 된 혼합물의 조성이 반응조건 예를들면 사용되는 촉매의 종류 및 조성, 압력, 온도 및 체류시간의 선택에 따라 조절할 수 있는 것을 다 아는 사실이다. 그러나 i-부타날의 생성을 완전히 막는 것을 불가능하다.

하이드로포르밀이 된 혼합물 중에 항상 존재하는 i-부타날은 2-에칠헥사놀을 제조할때의 방해가 되는 인자이다.

i-부타날은 소량이라도 2-에칠헥사놀의 품질을 손상 시키기 때문이다. 따라서 i-부타날 및 모든 부

산물을 하이드로 포르밀이 된 생성물에서 제거하고 순수한 n-부타날을 알돌이 된 출발 물질로서 사용하는 것이 필요하다. 미국의 화학협회지 159권 71-85페이지에는 2-에칠헥사놀의 제조법이 기재되어 있다.

프로펜의 하이드로포르밀로 만드는 법은 로듐 및 과인량의 트리페닐포스핀을 함유하는 촉매가 있는 데서 비교적 얇은 압력에서 행해진다. 조잡한 하이드로포르밀이 된 혼합물을 두개의 증류탑을 써서 3가지로 나눌 수 있다. 제 1탑의 상부에서는 i-부탈알데히드 및 n-부타날 보다 저비점의 물질이 얻어진다. 제 2탑에서는 탑 상부에서 순수한 n-부타날이 얻어지고 고비점성분은 탑 밑바닥에서 나오는 물질과 같이 제거된다. n-부타날의 알돌화에서는 가성소-다 수용액이 사용되고 그 알돌화는 온도 110-120°C에서 되고 체류시간은 약 60초이다. 이 반응의 경과중에 n-부타날로부터 탈수할때 소량의 n-부타날, 삼량체 부타날 및 2-에칠헥사놀을 함유한 2-에칠헥사놀이 생성한다. 물에 녹지 않는 2-에칠헥사놀은 소량의 부산물과 같이 탑 밑바닥의 수용액에서 분리해서 알돌로 되는 공정으로 되돌릴 수 있다.

계속해서 조잡한 2-에칠헥사놀은 2-에칠헥사놀에 수소를 첨가해 증류해서 정제한다. 잘 알려진 방법은 고가의 제품을 얻는데 있어 극히 적은량의 증가가 허용될 뿐이다.

그럼에도 불구하고 2-에칠헥사놀은 공업적으로는 매우 중요한 제품이고 적은 증가의 수확량으로 이미 대단한 경제적 이익이 발생함으로 공업상 2-에칠헥사놀의 수확량을 더욱 증가시키기는 노력이 이루어졌다. 이때까지 불가결의 2공정증류로 순수한 n-부타날의 회수에는 결점이 있다.

그러한 결점은 한쪽으로는 복잡한 종류제조 다른 한쪽으로는 반응성 n-부틸알데히드에서 응축으로 고비점성분이 제조될 수 있다는 것이다. 하이드로포르밀화된 제품이 종류로 후처리되는 사이에 열부하를 받으면 받을수록 n-부타날의 손실을 많이진다. 따라서 알돌로 되는데 필요한 n-부타날의 분리를 용이하게 하고 2-에칠헥사놀의 제조량을 증가시켜 동시에 필요한 2-에칠헥사놀의 높은 품질을 보증할 수 있는 방법을 개발한다는 과제가 발생하였다.

이런 과제는 프로펜을 일산화탄소 및 수소와 로듐 및 유기 포스핀을 함유하는 촉매가 있는 곳에서 반응시켜 n-부타날 및 i-부타날의 분리하고, n-부타날은 2-에칠헥사놀로 알돌로 만들고 2-에칠헥사놀을 수소첨가해서 2-에필 헥사놀로 만들고 증류함으로서 2-에칠헥사놀을 제조하는 방법에서 프로펜을 로듐 및 설포화된 트리아릴포스핀을 함유하고 물에 응해된 촉매에서 반응시켜 반응혼합물에서 n-부타날보다 저비점의 성분을 증류로서 분리하고 주로 n-부타날로 된 줄류찌꺼기를 알카리 수용액에서 알돌로 만들고 발생하는 2-에칠헥사놀은 우선 기상중에서 그리고 액상중에서 고정배치의 수소첨가촉매를 써서 수소와 반응시켜서 2-에칠헥사놀로 만드는 것을 특징으로 하는 2-에칠헥사놀의 제조법으로 해결된다.

n-부타날의 제조는 프로펜을 로듐 및 설포화된 트리아릴 포스핀을 함유하고 물에 용해된 촉매가 있는 곳에서 하이드로 포르밀이 되게 함으로 행해진다.

그 반응은 서독특허 제2627354C3호 명세서에 기재되어 있다. 이 경우에는 50-120°C의 온도가 사용된다. 서독특허 제3234701A1명세서는 올레핀의 반응에 대해서 90-150°C의 온도범위를 기재하고 있다.

상기한 특허명세서에 기재된 반응조건에 따라서 프로펜을 하이드로포르밀로 만들 경우에는 온도 50-140°C, 특히 70-130°C 바람직한 것은 90-125°C 및 압력 0.1-30Mpa 특히 0.5-10Mpa 바람직한 것은 1-6Mpa가 좋다고 입증 되었다.

로듐 대 설포화된 트리아릴포스핀의 몰비는 1 : 3-1 : 300 특히 1 : 5-1 : 250 바람직한것은 1 : 10-1 : 2000이고 유기상 대 수상의 용량비는 1 : 1-1 : 10 특히 1 : 4-1 : 40 바람직한 것은 1 : 7-1 : 25이다.

바람직한 실시 태양에 따른던 설포화된 트리아릴포스핀으로서 설포화된 트리페닐포스핀을 사용한다. 일산화탄소, 수소, 프로판 및 프로펜을 충분히 제거한 하여도 또 포르밀이 된 혼합물에서 이론 단수 100-120을 가진 증류탑중에서 i-부타날을 포함 n-부타날 보다 저비점의 전성분을 탑상부에서 증류해서 태낼 수 있다. 탑 밑바닥의 유출물로서 n-부타날 이외에 n-부타날 및 i-부타날, 알돌 및 고비점성분 1-3중량%(n-부타날에 대해서)를 함유하는 혼합물을 얻는다. 이 혼합물은 또한 정제하지 않고 알돌로 만들수 있다. 이때 n-부타날 보다 고비점의 전 화합물이 n-부타날 중에 남는다. 알돌이 되는 것을 열려진 알카리 수산화물 수용액에서 행해진다.

이 경우에 우선 부틸 알돌이 제조되고 이 부탈알돌에서 탈수하면서 2-에칠헥사놀이 생긴다. 반응은 80-170°C, 특히 90-160°C, 바람직한 것은 130-150°C서 진행한다.

압력은 그때 그때 적용되는 온도에 따라 조절된다. 압력은 약 0.1-0.7Mpa이다. 반응 시간은 0.2-5분간 특히 0.5-4분간 바람직한 것을 1-3분간 이다.

알카리수산화물 수용액을 알카리 수산화물 0.5-5중량%, 특히 0.8-4%, 바람직한 것은 1-2중량%의 농도를 갖는다. n-부타날과 알카리 수용액과의 강한 혼합물을 배려하지 않으면 안된다.

그를 위해서는 혼합용기 또는 혼합구간의 뒤로 연결되어 있는 혼합펌프를 사용할 수 있다. 알돌이 된 후에 냉각하고 생긴 물에 녹지 않는 2-에칠헥사놀을 알카리 함유 수상에서 분리한다. 계속해서 조잡한 2-에칠헥사놀을 수소첨가한다. 분리한 수성 알카리상은 알돌이 되도록 되돌릴 수가 있다. 알카리의 소비량의 보충하기 위해서 새로운 n-부타날과 동시에 알카리를 20%의 수용액의 형태로 알돌이 되는 반응에다 첨가한다.

조잡한 2-에칠헥사놀의 1공정 수소첨가에서 액상중이나 기상중이나 필요한 제품 특성이 얻어지지 않기 때문에 2-에칠헥사놀의 수소첨가는 연속하는 2개의 공정에서 실시한다.

우선 2-에칠헥사놀을 기상중에서 다음에 액상중에서 수소첨가한다. 수소첨가는 용제가 있는 곳에서 행해질 수 있다. 적당한 용제는 탄화수소, 알콜 또는 이종류의 특성을 가진 제품이다. 물론 용제사

용을 단념할 수도 있다. 기상중에서의 수소 첨가에는 전 촉매량에 대해서 등 40~75중량%, 특히 50~70중량% 바람직한 것을 55~65중량%를 가진 동 함유 촉매가 사용된다.

온도는 110~180°C, 특히 130~170°C, 바람직한 것은 140~165°C이다. 압력은 온도에 따라 조절된다.

매개체로서는 경석, 산화알미늄, 시리카알미나 및 규산이 여러 형태로 사용된다. 활성제로서는 알카리토류, 알미늄, 아연 또는 크롬을 함유하는 화합물이 사용된다.

량, 공간속도(액체제품량 : 촉매용량×시간)는 매기간 0.2~0.6 특히 0.3~0.5바람직한 것은 0.34~0.45이다. 전환율과 선택도는 각각 99%이상이다. 계속해서 제 2 수소첨가를 액상중에서 닉켈 함유촉매에 접촉시켜서 실시한다. 온도는 100~180°C, 특히 120~140°C, 바람직한 것을 125~135°C이다. 압력은 1~10Mpa, 특히 1.5~5Mpa 바람직한 것은 2.0~3.0Mpa이다.

촉매는 전 촉매량에 대해서 40~70중량%, 특히 45~65중량% 바람직한 것은 55~62중량%의 닉켈을 가진다. 매개체로서는 경석, 산화알미늄, 규토 및 점토 및 산화 규소를 여러형태로 적용한다. 활성제로서는 알카리토류, 알미늄, 아연 및 크롬을 함유한 화합물을 사용한다.

량. 공간속도(액체제품부피 : 촉매의 부피×시간)는 매시간 0.5~1.5, 특히 0.8~1.3 바람직한 것은 0.8~1.1이다. 전환율 및 선택도는 거의 일정한 양이다. 수소첨가된 제품은 종류한다. 순수한 제품은 예를들면 가소제의 제조에 필요한 것 같은 탁원한 특성(좋은 색체 및 불변성)을 지니고 있다. 본 발명은 다음의 실시예로 상세히 설명한다.

[실시예]

프로필렌을 하이드로포르밀에 만드는 일

프로필렌 1용량부를 로듐 및 살포화된 트리페닐포스핀을 함유하는 수용액(로듐-400mg/l, 트리페닐포스핀트리셀로네이트-300g) 매기산 8.75용량부와 합친다. 유기제품은 하이드로포르밀이 된 후에 반응기계통을 떠나 촉매수상에서부터 분리된다. 촉매수용액은 하이드로포르밀이 되는 것에 들려진다.

온도 : 115~125°C

압력 : 50 bar CO/H₂=1:1

체류시간 : 30분

처음의 제품은 i-C₄-알데하يد : 5.0중량%

n-C₄-알데하يد : 94.0중량%

고비점성분 : 1.0중량%

하이드로프르밀이 될때에 생성되는 조잡한 혼합물의 종류 유기율질을 이론단수 100을 가진 종류탑으로 분리한다.

압력 : 50~80Kpa

온도 : 탑상부 : 60~70°C

탑하부 : 90~100°C

제품의 구성 :

a) 탑성부의 남은 것

i-C₄-알데하يد 99.9중량%

n-C₄-알데하يد 0.1중량%

b) 탑하부의 유출물

i-부타놀 0.2중량%

n-부타날 97.8중량%

n-부타놀

i-부타놀 1.0중량%

알돌

고비점성분

n-부타날의 알돌화

n-부타날 : 1000부분

가성소다 수용액 : 10부분(20중량%)

체류시간 : 3분

알데하يد 및 가성소다액을 혼합펌프로 유도해 거기서 혼합하고 뒤로 연결된 혼합구간에 도입된다. 온도는 130~150°C이다. 혼합구간을 떠난 뒤에 제품 혼합물을 냉각하고 약 60°C에서 상 분리를 실시한다.

약 1-2중량%의 가성소다를 가진 분리된 수상은 알돌로 되돌려주고 93중량%보다 많은 2-에칠헥사놀을 가진 유기상은 수소첨가에 공급한다.

2-에칠헥사놀의 2-에칠헥사놀에의 수소첨가 불포화 알데히드의 2-에칠헥사놀에의 수소첨가는 연속하는 두개의 공정에서 이루어진다. 우선 조잡한 2-에칠헥사놀은 가열해서 제조에 들어가 이중에서 그 2-에칠헥사놀은 증발하고 고정배치에 수소첨가 촉매를 써서 수소첨가가 된다. 본 실시예에서는 매개체로서 이산화규소를 가진 동촉매 CU 60/350I 사용되는 이것은 등 약60중량% 및 이상화규소 약 10중량%를 함유한다.

온도 : 140-160°C

부피.공간속도 : 0.4(액체제품의 부피/촉매의 부피 × 시간)

압력 : 선택한 온도에 달림

제 2수소 첨가공정은 바람직한 것은 액상중에서 전 촉매량에 대해서 약55-60중량%의 닉켈을 가진 닉켈 함유 촉매 Ni 55/5를 써서한다.

매개체로서는 이산화규소 약 30중량%를 사용한다. 수소첨가 촉매는 헥스트사의 시판제품이다.

온도 : 120-140°C

압력 : 2-2.5Mpa

부피.공간속도 : 0.8-1.1

계속해서 종류하여 정제하는 것은 다 아는 방법이고 3개의 종류탑을 써서한다.

제 1탑에서 2-에칠헥사놀보다 얇은 비점의 성분이 분리되고 제 2탑에서 탑상부로부터 순수한 2-에칠헥사놀의 얻어지고 제 3탑은 다시 사용가능한 후에 나오는 제품의 분리에 사용된다.

수취률은 n-부타날에 대해서 이론치의 97.74%이다.

그러나 이 n-부타날을 알돌로 만드는데 사용하기 전에 높은 비점 성분과 분리하고 앞에 말한 예와 같은 작업을 할 경우는 n-부타날에 대해서 단순히 이론치의 96.77%의 수취률을 얻을 수 있는 것에 지나지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

프로펜을 일산화탄소 및 수소와 로듐 및 유기 포스핀을 함유하는 촉매의 존재에서 반응시켜 n-부타날과 i-부타날을 분리하고 n-부타날은 2-에칠헥사놀에다 알돌로 되게하고 2-에칠헥사놀을 수소첨가해서 2-에칠헥사놀로 만들어 종류함으로서 2-에칠헥사놀을 제조하는 방법에 있어서 프로펜을 로듐 및 살포화된 트리아릴포스핀을 함유하는 물에 용해한 촉매가 있는 대서 반응시켜 반응혼합물로부터 n-부타날보다 저비점의 성분을 종류로 분리하고 주로n-부타날로 되어 있는 종류 찌거리를 알카리수용액이 있는 데서 알돌화하고, 발생하는 2-에칠헥사놀을 우선 기상중에서 계속해서 액상중에서 고정 배치의 수소첨가촉매를 써서 수소와 반응시켜서 2-에칠헥사놀로 만드는 것을 특징으로 하는 2-에칠헥사놀의 제조법.

청구항 2

청구범위 제 1항에 있어서 프로펜과 일산화탄소 및 수소와의 반응을 온도 50-140°C, 암력 1.1-30Mpa로 둘대 살포화된 트리아릴포스핀의 몰(mol)비는 1 : 3-1 : 300 그리고 유기상 대 수상의 체량비는 1 : 1-1 : 100에서 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

청구범위 제 1항 또는 제 2항에 있어서 n-부타날보다 저비점의 성분의 분리가 이른단이 100-120을 가진 종류탑속에서 하고 n-부타날보다 고비점의 성분을 함유하는 모든 n-부타날을 그 종류탑의 밑바닥에서 따내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

청구범위 제 3항에 있어서 수용액에 대해서 0.5-중량 5%의 알카리를 가진 LiOH, NaOH 또는 KOH의 수용액의 있는 곳에서 알돌이 되게 하고 온도는 100-170°C 및 N-부타날 함유 종류 찌거기의 체류 시간은 0.2-5분인것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

청구범위 제 1항에 알돌화된 생성물 2-에칠헥사놀을 기상증에서 동이 함유된 촉매를 써서 온도 110-180°C 및 0.05-0.5Mpa에서 수소를 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

청구범위 제 5항에서 동을 함유한 촉매가 전촉매량에 대해서 40-75중량%의 동을 함유 하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

청구범위 제 1항에서 기상 수소첨가를 떠난 반응 혼합물을 액상중에서 닉켈을 함유한 촉매를 사용하

여 온도 100~180°C 및 압력 1~10Mpa에서 후에 수소를 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

청구범위 제 7항에서 액상중의 수소첨가에 사용되는 촉매가 전촉매량에 대해서 40~70중량%의 닉켈을 함유하는 것을 특징으로 하는 제조방법.