



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월28일
(11) 등록번호 10-0984125
(24) 등록일자 2010년09월17일

(51) Int. Cl.
C07C 319/18 (2006.01) C07C 323/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7007069
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년10월14일
심사청구일자 2008년07월14일
(85) 번역문제출일자 2005년04월22일
(65) 공개번호 10-2005-0067423
(43) 공개일자 2005년07월01일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2003/004557
(87) 국제공개번호 WO 2004/037774
국제공개일자 2004년05월06일
(30) 우선권주장
02356211.9 2002년10월24일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US05637766 A1
US05705675 A1
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
아디제오 아일랜드 엘티디.
아일랜드, 더블린 1, 노쓰 울 키 25-28, 아이에프
에스씨
(72) 발명자
레, 파트릭
프랑스공화국, 에프-69006 리용, 뤼 페뜨 도르,
50
(74) 대리인
특허법인오리진

심사관 : 이지민

(54) 3-메틸티오프로판알 생산 방법

(57) 요약

본 발명은 3-메틸티오프로판알 생산 방법에 관한 것이다. 이 방법은 유기 염기를 포함하는 촉매의 존재하에 메틸 메르캅탄과 아크로레인을 포함하는 반응 매질을 반응시키는 3-메틸티오프로판알의 생성 방법으로서, 특히 유기 염기는 N-알킬 모르폴린 화합물인 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

유기 염기를 포함하는 촉매의 존재하에 메틸 메르캅탄과 아크로레인을 포함하는 반응 매질을 반응시키는 3-메틸 티오프로판알의 생성 방법에 있어서, 상기 유기 염기는 N-알킬 모르폴린 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매는 C_1 내지 C_6 알킬 모르폴린인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 촉매는 메틸 모르폴린 또는 에틸 모르폴린인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메틸 메르캅탄에 대한 유기 염기의 몰비는 0.0001 내지 0.05 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 메틸 메르캅탄에 대한 유기 염기의 몰비는 0.001 내지 0.01 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아크로레인에 대한 메틸 메르캅탄의 몰비는 0.9 내지 2 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 아크로레인에 대한 메틸 메르캅탄의 몰비는 1 내지 1.2 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매는 유기산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기산은 포름산, 아세트산, 프로판산 및 부탄산 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 유기산은 아세트산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 유기산에 대한 촉매의 몰비는 0.1 내지 2 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 유기산에 대한 촉매의 몰비는 0.2 내지 1 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
20 내지 70℃의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
30 내지 50℃의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
대기압하에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

(a) N-알킬 모르폴린 화합물인 유기 염기를 갖는 촉매와 3-메틸티오프로판알을 포함하는 생산 흐름을 형성하기 위하여, N-알킬 모르폴린 화합물인 유기 염기를 갖는 촉매의 존재하에 메틸 메르캅탄과 아크로레인을 포함하는 반응 매질을 반응시키는 제1 단계와, (b) 촉매의 존재하에 상기 생산 흐름을 시안화수소와 반응시켜 2-하이드록시-4-(메틸티오)부탄니트릴을 생산하는 제2 단계를 포함하는 2-하이드록시-4-(메틸티오)부탄니트릴의 생산 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 3-메틸티오프로판알 생산 방법에 관한 것으로, 특히 N-알킬 모르폴린에 기초한 촉매를 사용하여 3-메틸티오프로판알을 생산하는 방법에 관한 것이다. 3-메틸티오프로판알(이하 MTPA라 함)은 메티오닌과 메티오닌의 수산화 유사체(hydroxy analogue)인 2-하이드록시-4-(메틸티오)부탄산(이하 HMTBN라 함) 생산의 중간 생성물로 잘 알려져 있다. 특히, 메티오닌은 동물 사료 혼합물에 사용되는 필수 아미노산이다. 메티오닌의 수산화 유사체는 메티오닌의 공급원을 제공하며 동물 사료 보충물에 메티오닌 보충제로 널리 사용된다.

배경기술

- [0002] MTPA는 아크로레인과 메틸 메르캅탄을 촉매 반응시킴으로써 공업적 규모로 생산된다. 종래 공업적 방법에서는, 액체 혹은 가스 아크로레인과 액체나 가스 메틸 메르캅탄은 올레핀/메르캅탄 첨가 반응 촉매로 작용하는 적절한 유기 염기와 액상의 MTPA를 포함하는 반응기로 주입된다. 이 반응은 액상에서 일어난다. 아크로레인과 메틸 메르캅탄 사이의 반응을 위한 종래 유기 염기 촉매는 피리딘, 헥사메틸렌테트라아민, 트리에틸아민, N-메틸디페네틸렌 및 N-에틸-3,3'-디페닐디프로필아민과 같은 아민류를 포함한다. 올레핀/메르캅탄 첨가 반응 촉매는 MTPA와 아크로레인의 중합반응을 저해하고 생산물 수율을 증가시키기 위하여 전형적으로 아세트산과 같은 유기산과 결합한다. HMTBN은 이어서, 아크로레인과 메틸 메르캅탄 사이의 반응을 촉매를 위해 사용되는 유기 염기를 포함할 수 있는 적절한 첨가 반응 촉매 존재하에, MTPA와 시안화수소 사이의 첨가 반응에 의하여 생산된다. 메티오닌은, 고압에서 HMTBN을 다량의 암모니아와 반응시켜 2-아미노-4-(메틸티오)부탄니트릴을 생산하고 이어서 무기산을 사용하여 그 생성물을 가수분해 함으로써 생산될 수 있다. 달리, 메티오닌은, HMTBN을 탄산암모늄과 반응시켜 히단토인(hydantoin)을 형성하고 이어서 염기로 히단토인을 가수분해 함으로써 생산될 수 있다. 메티오닌 수산화 유사체는 무기산을 사용하여 HMTBN을 가수분해함으로써 생산될 수 있다.
- [0003] 아크로레인과 메틸 메르캅탄 사이의 반응은 연속적 또는 배치(batchwise)방식으로 실행될 수 있다.
- [0004] 배치 방식에서, 아크로레인 증기나 액체는 상당한 몰 당량으로 메틸 메르캅탄에 첨가될 수 있다. 달리, 아크로레인과 메틸 메르캅탄은 화학양론적으로 정확히 등가의 첨가 속도로 MTPA를 포함하는 액상 반응 매질로 주입될 수 있다. 주어진 배치(batch)에 대한 반응 매질은 반응기에서 전(前) 배치로부터 MTPA가 조금 남겨진 채로 주어진 배치에 제공된다. 그러므로, 배치 반응기는, 아크로레인과 메틸 메르캅탄이 배치 순환의 상당한 부분을 넘는 상당히 일정한 비율로 주입되고, 반응 생성물은 다음 배치를 위하여 조금씩 남겨지면서 반응기로부터 주기적으로 인출되는 반-연속 모드에서 작동될 수 있다.
- [0005] 완전히 연속적 방식은 미국특허 4,225,516, 미국특허 5,352,837, 미국특허 5,744,647 및 미국특허 6,320,076에 기술되어 있다. 연속 반응은 아크로레인 증기와 메틸 메르캅탄을 합류 또는 역류 가스/액체 접촉 구역에서 흐르는 MTPA 반응 매질로 주입함으로써 실행된다. 달리, 최초 반응은 반응 혼합물이 순환하는 외부 냉각기를 가지는 혼합 탱크 냉각기에서 수행될 수 있다. 만약 반응이 최초 가스/액체 접촉 구역에서 남은 시간 동안 완결되지 않는다면, 반응하지 않은 아크로레인과 메틸 메르캅탄을 포함하는 MTPA 반응 매질은 반응을 완결하기 위하여 두번째 반응기(예를 들어, 플러그 흐름 반응기 또는 배치 홀딩 탱크)로 보내진다. 바람직하게는, 이러한 반응의 반응 온도는 반응 영역 어디에서도 70℃를 넘지 않는다.
- [0006] MTPA의 공업적 생산을 위한 올레핀/메르캅탄 첨가 촉매는 바람직하게 MTPA의 전환과 수율, 반응 속도와 MTPA 반응 중 및 MTPA 반응 생성물의 연속적인 저장 중 생성물의 순도를 낮추거나 고분자량의 부산물을 생성하는 등의 원치 않는 부반응(side reaction)을 촉매하는 경향을 포함하는 몇가지 특징에 기초하여 평가된다. 또한, 이러한 촉매들은 바람직하게 HMTBN을 생산하기 위한 MTPA와 시안화수소 사이의 반응을 촉매하는데 유용하며 그 결과 첨가 촉매를 포함하는 MTPA 반응 생성 혼합물은 순도에 영향을 미치지 않으면서 HMTBN 생산을 위하여 시안화수소로 직접적으로 처리될 수 있다. 따라서 저장을 위해 얻어진 MTPA의 전환과 수율, 반응 속도 및 안정성을 개선하는 것은 산업적 규모에서 항상 주요 관심사항이다. MTPA를 생산하기 위해 사용되는 촉매는 HMTBN을 생산하기 위하여 MTPA와 시안화수소 사이의 반응을 촉매할 수 있어야 한다. 이러한 개선은 특히 MTPA가 산업적 규모에서 준비되는 경우 시간과 비용을 더욱 더 절약할 수 있다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0007] 우리는 종래에는 MTPA를 생산하기 위한 올레핀/메르캅탄 첨가 촉매로 사용되리라 인식되지 않았던 어떤 유기 염기의 사용이 상기의 이점들을 제공할 수 있다는 것을 알았다.
- [0008] 따라서, 본 발명은 유기 염기를 포함하는 촉매의 존재하에 메틸 메르캅탄과 아크로레인을 포함하는 반응 매질의 반응을 포함하는 3-메틸티오프로판알을 생산하는 방법으로서, 특히 상기 유기 염기가 N-알킬 모르폴린 화합물인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0009] 특정 촉매의 사용은 99%가 넘는 생산 수율의 공업적 생산 방법을 제공하며, 이는 상기 종래의 방법에서 얻어지는 생산물 수율을 상당히 개선하는 것이다. 또한, MTPA를 생산하기 위한 본 발명에 따른 촉매의 사용으로 저장을 위해 획득된 MTPA의 반응 속도와 안정성 역시 개선되었다.
- [0010] 본 발명의 방법은 촉매의 존재하에 반응 매질에서 메틸 메르캅탄과 아크로레인의 반응을 포함한다. 본 방법의

촉매는 N-알킬 모르폴린 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 모르폴린 화합물은 C₁ 내지 C₆ 알킬 모르폴린이며, 더 바람직하게는 메틸 모르폴린이다.

- [0011] N-알킬 모르폴린 화합물은 메틸 메르캅탄과 아크로레인 사이의 반응에 효과가 있을 만큼 충분한 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 메틸 메르캅탄에 대한 N-알킬 모르폴린 화합물의 몰비는 0.0001 내지 0.05이며, 더 바람직하게는 0.001 내지 0.01이다.
- [0012] 메틸 메르캅탄과 아크로레인을 포함하는 반응 매질은 촉매와 접촉하게 된다. 아크로레인에 대한 메틸 메르캅탄의 몰비는 바람직하게는 0.9 내지 2이며, 더 바람직하게는 1 내지 1.2이다. 두가지 반응물은 분리되어 또는 혼합되어 반응 챔버에 주입될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 방법에 이용되는 촉매는 단독으로 챔버내에 존재할 수 있으며 적어도 하나의 부가 요소와 결합될 수도 있다. 촉매에 유기산을 첨가하는 것이 바람직하다. 적절한 유기산은 포름산, 아세트산, 프로핀산 그리고 부탄산을 포함한다. 바람직한 산은 아세트산이다. 유기산이 존재할 때, 그 산의 양은 산에 대한 N-알킬 모르폴린의 몰비가 0.1 내지 2인 것이 적절하며, 바람직하게는 0.2 내지 1이다.
- [0014] 두가지 반응물에 첨가하여, 반응 매질은 또한 생산 흐름(product stream)에서 분리되어 재순환할 수 있는 소량의 반응 생성물, MTPA를 포함할 수 있다. MTPA가 존재한다면, 그 농도는 5 내지 99% w/w가 적당하다.
- [0015] 본 발명의 방법은 20 내지 70℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 사이의 온도에서 실행될 수 있다. 그 반응은 대기압 또는 더 높은 압력에서 실행될 수 있다. 바람직하게는, 그 반응은 대기압에서 실행된다.
- [0016] 본 발명의 방법은 어떤 적절한 반응기에서 실행될 수 있고, 배치(batch)방식이나 연속적 또는 반-연속적 방식으로 실행될 수 있다.
- [0017] 상기 방법의 생산 흐름(product stream)은 MTPA와 촉매를 포함한다. 그 후 MTPA는 2-하이드록시-4-(메틸티오)부탄니트릴을 생산하는데 사용될 수 있다. 본 방법의 특별한 이점은 생산 흐름이 촉매 조성물을 분리하도록 처리될 필요가 없다는 것이다. 생산 흐름은 전처리 과정없이 시안화수소과 접촉할 수 있다.
- [0018] 그러므로, 본 발명의 다른 면에 따르면 (a) N-알킬 모르폴린 화합물인 유기 염기를 갖는 촉매와 3-메틸티오프로판알을 포함하는 생산 흐름을 형성하기 위하여, N-알킬 모르폴린 화합물인 유기 염기를 갖는 촉매의 존재하에 메틸 메르캅탄과 아크로레인을 포함하는 반응 매질을 반응시키는 제1 단계와, (b) 촉매의 존재하에 상기 생산 흐름을 시안화수소와 반응시켜 2-하이드록시-4-(메틸티오)부탄니트릴을 생산하는 제2 단계를 포함하는 2-하이드록시-4-(메틸티오)부탄니트릴의 생산 방법이 제공된다.
- [0019] 이 방법의 제1 단계의 특징은 상기에서 언급한 것과 같다. 그 후 생산 흐름은 촉매를 제거하는 부가 처리없이 바로 사용될 수 있다. HMTBN을 생산하기 위한 MTPA와 시안화수소 사이의 촉매 반응은 잘 알려져 있고, 본 발명의 실행에서 이 반응은 채용된 다양한 생산 조건하에 특별한 제한을 가하지 않고 어떤 적절한 형태로 실행될 수 있다. MTPA의 생성물은 연속적 혹은 배치방식 반응 시스템에서 시안화수소와 반응할 수 있다. 바람직하게는, 시안화수소는 MTPA와 비하여 2% 조금 넘는 몰량으로 존재한다. 이 반응은 바람직하게는 30 내지 70℃, 더 바람직하게는 50 내지 70℃ 사이의 온도에서 실행된다. 제1 단계에서와 같이, 이 방법의 제2 단계는 대기압 또는 이보다 높은 압력에서 실행될 수 있다. 제2 단계는 대기압에서 실행되는 것이 바람직하다.
- [0020] MTPA와 시안화수소는 반응을 효과적으로 촉진시키기 위하여 충분한 양의 촉매의 존재하에 반응되어야 한다. 본 방법의 제2 단계를 위해 필요한 촉매는 제1 단계의 촉매, 즉 N-알킬 모르폴린일 수 있다. 사실상 제2 단계에서 사용되는 촉매는 제1 단계에서 사용된 것과 같은 촉매일 수 있다. 몇몇 촉매 시스템을 위하여, 아크로레인과 메틸 메르캅탄 사이의 반응 중 존재하는 것보다 더 많은 양의 촉매가 반응 중 채용될 수 있다. 제1 단계와 제2 단계에서 같은 촉매가 사용될 때, 초과 분량의 촉매는 반응의 초기, 즉 제1 단계에서 에 반응기로 주입될 수 있다. 이는 MTPA와 시안화수소 사이의 반응을 효과적으로 촉매하기 위하여 촉매가 중간 반응 생성물에 충분히 존재하도록 하기 위한 것이다. 바람직하게는, 제2 단계를 위한 촉매는 제2 단계 중, 즉 시안화 반응을 더 촉진하기 위하여 시안화수소를 주입하기에 바로 앞서 주입된다. 촉매를 첨가한다. 달리, 첨가된 촉매는 종래의 유기 염기 촉매(예를 들어, 피리딘, 트리에틸아민, 헥사메틸렌테트라아민 등)를 포함할 수 있다.
- [0021] 제1 단계에서 얻어진 생산 흐름은 0.001 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.7 중량%의 첨가 촉매를 포함할 수 있으며, 추가분의 촉매가 중간 반응 혼합물에 주입된 후에, 중간 반응 생성물은 적절하게는 0.02 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%의 첨가 촉매를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 방법에 의해 생산된 HMTBN은 여기서 참조되는 미국특허 No. 4,524,077 또는 미국특허 No. 4,912,257에 개시된 바와 같은 종래의 방법에 의하여 정화 없이 바로 메티오닌의 수산화 유사체로 변환될 수 있다. 미국특허 No. 4,524,077의 방법을 이용하는 경우 HMTBN은 황산에서 가수분해되고, 사실상 물과 혼합되지 않는 용매를 사용하여 수해물로부터 수산화 유사체 생성물이 추출되며, 수증기 증류로 85 내지 90 중량%의 메티오닌 수산화 유사체 수용액이 추출된다. 미국특허 No. 4,912,257의 방법에서는, 수해물은 암모니아에 의해 중화될 수 있고, 2개의 층으로 분리되며, 유기층은 85 내지 90%의 메티오닌 수산화 유사체 수용액을 생성하기 위하여 증발되고 필터링된다.

[0023] 이하, 본 발명을 첨부된 실시예를 참조하여 설명한다.

실시예

[0026] 실시예1 : 속도 효율의 연구

[0027] 다음의 실시예는 본 발명에 따른 올레핀/메르캡탄 촉매(촉매1)의 수율과 속도 효율을 종래의 촉매들(촉매1A)과 비교하여 평가한다.

[0028] MTPA 40g(7.09mmol)과 아크로레인(순도 97%) 0.41g이 40℃로 가열된 밀폐 반응기에 주입되었다. 그 후 반응기의 온도는 40℃로 유지되었다. 그 후 액체 메틸 메르캡탄(이하에서 MSH로 표기함) 0.4 ml(7.01 mmol)이 주사기를 이용하여 반응기에 첨가되었다. 60분의 기간동안 매 2분마다 0.1ml의 앨리퀀트(aliquots)가 추출되었고 아크로레인의 중량%를 측정하기 위하여 분석되었다. 잔류 아크로레인의 농도는 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 측정되었다. 2가지 다른 촉매가 다른 농도에서 연구되었다:

촉매 참조 번호	실험된 촉매	유기염기의 % (MSH의 무게대비)	대응하는 몰비 (유기염기/MSH)
1	N-메틸모르폴린(NMM) /아세트산 (몰비율 1/2에서)	0.015	0.00342
1A	피리딘(Pyr.) /아세트산 (몰비율 1/2에서)	0.015	0.00317
1A	피리딘(Pyr.) /아세트산 (몰비율 1/2에서)	0.5	0.12495

[0030] 그 결과는 도 1,2에 도시되어 있다.

[0031] 도 1은 반응촉매로 N-메틸모르폴린-아세트산(촉매1)을 MSH의 0.015중량%로 사용하는 것이 반응촉매로 피리딘-아세트산(촉매1A)을 MSH의 0.015중량%로 사용하는 것에 비하여 아크로레인의 소비와 반응속도를 상당히 증가시킴을 보여준다.

[0032] 도 2는 반응촉매로 N-메틸모르폴린과 아세트산을 MSH의 0.015중량%로 사용하는 것이 반응촉매로 피리딘-아세트산을 MSH의 0.5중량%로 사용하는 것에 비하여 속도 면에서 더 효과적인 것을 보여준다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 촉매의 사용이 종래의 촉매에 비하여 MTPA 생산 시간을 상당히 줄이고 이로 인해 반응기의 크기도 축소시킬 수 있음을 보여준다. 산업적 관점에서, 이러한 결과는 MTPA의 생산비용을 감소시켜준다. 또한 본 발명에 따른 촉매를 사용함으로써 적은 양의 촉매를 사용하여 반응물의 전환을 향상시키는 것으로 나타났다.

[0033] 실시예2 : 반응물의 전환과 수득된 생성물의 품질

[0034] 반응물의 전환과 수득된 생성물의 품질은 유기산이 없을때(촉매 2.1 및 2.3)또는 있을때(촉매 2.2 및 2.4)에 2가지 다른 알킬 모르폴린을 사용하여 측정되었다. 비교 실험이 다시 유기산이 없을때(촉매 2A 및 2C)와 있을때(2B 및 2D) 피라딘과 이미다졸을 사용하여 실행되었다.

[0035] 실험되는 촉매에는 알킬 메르캡탄에 대한 유기 염기의 몰비 0.00342로 0.41g의 아크로레인(순도 97%)과

40g(7.09 mmol)의 MTPA가 혼합되었다. 이 혼합물은 격막 뚜껑이 있는 10 ml의 유리병안에서 초과 메틸 메르캅탄 (아크로레인에 비한 5 내지 10 중량%)과 혼합되었다. 메틸 메르캅탄은 메르캅탄 유리병과 반응 유리병 모두의 드라이 아이스 냉각에 의하여 전환되었다.

[0036] 반응은 40℃에서 실행되었다. 약 30분 경과 후에, 반응 유리병은 제거되었고 잔류 아크로레인의 농도는 HPLC를 사용하여 측정되었다. 유리병에 남아있는 반응 혼합물의 샘플은 혼합물의 고분자량 올리고머(불순물)의 양을 측정하기 위하여 가스 크로마토그래피에 의해 분석되었다.

[0037] 그 결과가 표 1에 제공되어 있다.

표 1

측매의 참조번호	MTPA 측매	아크로레인 (w/w %)	고분자량 올리고머 (w/w %)
2.1	N-메틸모르폴린	0.23	0.88
2.2	N-메틸모르폴린/ 아세트산	0.32	0.29
2.3	N-에틸모르폴린	0.28	0.91
2.4	N-에틸모르폴린/ 아세트산	0.42	0.38
2A	피리딘	0.86	1.86
2B	피리딘/아세트산	0.52	1.35
2C	이미다졸	0.75	1.13
2D	이미다졸/아세트산	0.63	1.82

[0039] 이러한 결과는 본 발명에 따른 측매(측매 2.1 내지 2.4)로 생성된 MTPA 반응 혼합물이 종래의 측매(측매 2.A 내지 2.D)로 생성된 MTPA 반응 혼합물에 비하여 저농도의 아크로레인(MTPA로의 더 높은 전환을 나타냄)과 적은 양의 고분자량 올리고머(최소한의 부반응 및 이에 따른 수득된 생성물의 품질향상을 나타냄)를 포함한다.

[0040] 실시예3: 수득된 MTPA의 안정성

[0041] 본 발명에 따른 측매(측매3)를 가지고 생성된 MTPA의 안정성이 종래의 측매(측매 3.A 및 3.B)를 가지고 생성된 MTPA의 안정성과 비교되었다.

[0042] 상기 실시예1에 따라 생산된 MTPA는 50℃에서 저장 안정성이 테스트 되었다. 비교를 위하여, 아세트산과 혼합된 트리에틸아민과 피리딘을 사용하여 만들어진 MTPA도 또한 저장 안정성을 평가하기 위하여 50℃에서 숙성되었다. 저장중 MTPA의 안정성 테스트를 위하여, 30g의 알데히드 생성물이 유리병에 배치되었고 50℃로 유지되는 오븐으로 옮겨졌다. 생성물 샘플은 약 42일과 60일 후에 병으로부터 추출되었고 평가를 위해 가스 크로마토그래피로 분석되었다. 그 결과는 표 2에 요약되어 있다.

표 2

측매 참조 번호	측매(몰비율)	42일 후 고분자량 올리고머 (W/W %)	60일 후 고분자량 올리고머 (W/W %)
3	N-메틸모르폴린 /아세트산(2/1)	3.78	3.79
3.A	피리딘/아세트산 (2/1)	4.92	5.96
3.B	트리에틸아민 /아세트산(2/1)	4.35	6.35

[0044] 이 표는 본 발명에 따른 측매를 사용하여 생성된 MTPA가 종래의 측매를 사용하여 생성된 MTPA보다 더 안정적인 것을 보여준다.

[0045] 실시예4 : HMTBN의 합성

[0046] 알데히드 반응 촉매를 위하여 아세트산과 결합한 N-메틸 모르폴린(몰비 2/1)을 사용하는 실시예1로부터 얻어진 생성물은 생산 흐름을 시안화수소과 반응시킴으로써 HMTBN으로 변환되었다. MTPA 40.5g(0.388 mol)과 물 26.4g 이 150ml의 덮개가 있는 유리 반응기에 섞이면서 유입되었다.

[0047] 매질은 불균질이다. 온도가 20℃로 증가되고 그 온도에서 유지된다. pH는 4.7 내지 5.5 였다. 질량이 30%인 시안화수소 수용액 36.60g이 유입 깔대기를 사용하여 가능한 한 빨리 도입되었다. 반응 매질의 온도는 일시적으로 68℃까지 올라갔다. 반응 매질의 온도 수준은 재킷을 통하여 뜨거운 유체를 5분 동안 순환시킴으로써 유지되었다. pH는 반응을 통하여 5로 유지되었다. 냉각된 니트릴 반응물의 샘플은 MTPA에 대한 HMTBN의 수율이 측정하기 위하여 그리고 혼합물의 고분자량 올리고머의 양을 측정하기 위하여 액체 및 가스 크로마토 그래피에 의해 분석되었다. 이 샘플은 단지 0.02%의 MTPA와 0.4%의 고분자량 올리고머를 포함하였다. 본 발명에 따라 생성된 HMTBN의 수율은 99%보다 더 크다.

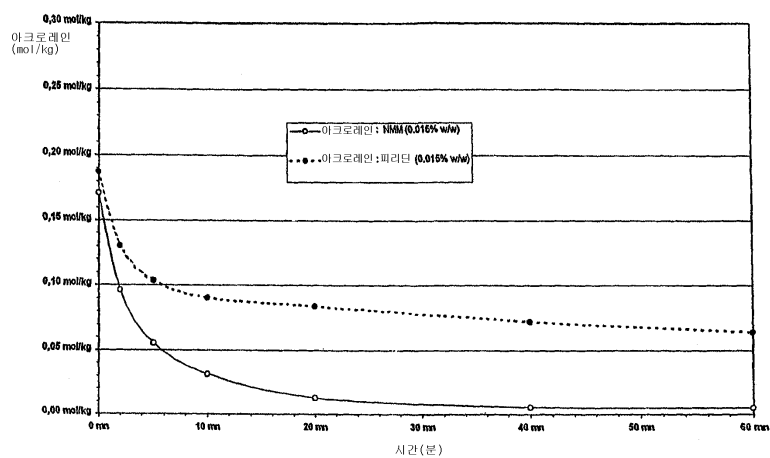
도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 반응촉매로 N-메틸모르폴린-아세트산(촉매1)을 MSH의 0.015중량%로 사용하는 것이 반응촉매로 피리딘-아세트산(촉매1A)을 MSH의 0.015중량%로 사용하는 것에 비하여 아크로레인의 소비와 반응속도를 상당히 증가시킴을 보여준다.

[0025] 도 2는 반응촉매로 N-메틸모르폴린과 아세트산을 MSH의 0.015중량%로 사용하는 것이 반응촉매로 피리딘-아세트산을 MSH의 0.5중량%로 사용하는 것에 비하여 속도 면에서 더 효과적인 것을 보여준다.

도면

도면1



도면2

