



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월28일
 (11) 등록번호 10-0798548
 (24) 등록일자 2008년01월21일

(51) Int. Cl.

C07C 29/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7012602
 (22) 출원일자 2002년09월24일
 심사청구일자 2006년01월16일
 번역문제출일자 2002년09월24일
 (65) 공개번호 10-2002-0096047
 (43) 공개일자 2002년12월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2001/003374
 국제출원일자 2001년03월23일
 (87) 국제공개번호 WO 2001/70657
 국제공개일자 2001년09월27일
 (30) 우선권주장
 10014646.5 2000년03월24일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP0373938A2
 EP0881203A1

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이준혁

(54) 레늄 함유 활성탄 지지 촉매상에서의 알코올의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 산화적으로 전처리된 활성탄상에 지지된, 촉매의 전체 중량에 대해 0.01 내지 50 중량%의 레늄 및 0 내지 20 중량%의 Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Cr 및 V로부터 선택된 추가 금속을 포함하는 촉매를 사용하는, 카르보닐 화합물의 촉매적 수소화에 의한 알코올의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

승크, 스텔판, 안드레아스

독일69115하이델베르크카이저스트라쎄59

불프-되링, 요아힘

독일67227프랑켄탈한스-파이-스트라쎄4

(81) 지정국

국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 미국

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일,
덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드,
이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투
칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

특허청구의 범위

청구항 1

지지체로서 산화적으로 전처리된 활성탄상의, 촉매의 전체 중량에 대해 0.01 내지 50 중량%의 레늄으로 구성되는 촉매를 사용하는 것을 포함하는, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 또는 그의 에스테르 또는 무수물, 또는 감마-부티롤라톤에서 선택되는 카르보닐 화합물의 촉매적 수소화에 의한 1,4-부탄디올의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 사용된 촉매가 지지체로서 산화적으로 전처리된 활성탄 상의, 촉매의 전체 중량에 대해 0.1 내지 20 중량%의 레늄으로 구성되는 것인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 촉매가 고정층으로 배열되는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화가 150 내지 300 bar 범위의 압력 및 50 내지 250 °C 범위의 온도하에 액상 중에서 수행되는 방법.

청구항 9

지지체로서 산화적으로 전처리된 활성탄상의, 촉매의 전체 중량에 대해 0.01 내지 50 중량%의 레늄으로 구성되는 촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 지지체로서 산화적으로 전처리된 활성탄상의, 촉매의 전체 중량에 대해 0.1 내지 20 중량%의 레늄으로 구성되는 촉매.

명세서

- <1> 본 발명은 에테르의 형성을 방지하면서 산화적으로 전처리된 활성탄상에 지지된 Re 함유 촉매상에서의 카르보닐 기를 함유하는 화합물의 수소화에 의한 알코올의 제조 방법에 관한 것이다.
- <2> 알코올의 산업적 제조는 빈번히 카르보닐기를 함유하는 출발 물질, 예컨대 알데히드, 케톤, 카르복실산, 카르복실산 무수물 및 에스테르를 사용하며, 이를 수소로 수소화시킨다.
- <3> 보다 최근에는 이와 관련하여 산화적으로 전처리된 활성탄 지지체를 사용하는 특히 활성인 촉매가 발견되었다. EP-A-0 848 991호는 예를 들어 말레산 또는 그의 에스테르를 수소화하여 부탄디올을 제공할 수 있는 팔라듐, 은, 레늄 및 철을 함유하는 촉매를 기재하고 있다. 100 내지 162°C에서 말레산을 수소화함에 있어서, 89.5%의 부탄디올에 대한 선택도가 달성된다. 에테르 부산물로서 5.6%의 테트라히드로푸란(THF)이 형성되어 수소화 반응의 성공이 저감된다. 이외에, 4%의 n-부탄올도 추가 부산물로서 형성된다.

- <4> US 5,698,749호는 VIII족 원소 및 적어도 레늄, 텉스텐 또는 몰리브덴을 산화적으로 전처리된 탄소 지지체상에 함유하는 촉매를 기재하고 있다. 특히, Pd/Re/C 또는 Pd/Re/Ag/C 촉매가 기재되어 있다. 이들 촉매를 사용하여, 수성 말레산의 수소화 도중 부탄디올에 부가하여 다시 THF가 형성된다. 여기서, 부탄디올은 92.8% 까지의 선택도로 얻어지나, THF가 여전히 1.6%의 양으로 형성되며 추가의 부산물인 n-부탄올이 4.6%의 양으로 형성된다.
- <5> 말레산 유도체의 수소화에서 수소화 금속 레늄 또는 백금이 THF 및 따라서 에테르를 형성하는 경향이 공지되어 있다 (예를 들어, A.F. Timofeev et al., Prikl. Khim. (Leningrad) 1981, 54 (2), 335-8, Chemical Abstracts 95: 80602 X 참조). 또한, 지지된 Pd/Re, Pt/Re 또는 Pt/Pd/Re 촉매의 사용에 대해 GB-A-1 551 741 호에 동일한 효과가 기재되어 있다.
- <6> 문헌 [H.S. Broadbent et al., J. Org. Chem. 24, 1847-1854(1959)]은 상당량의 THF가 형성되는 비지지된 금속 Re상에서 숙신산의 수소화를 기재하고 있다.
- <7> 그러나, 산업적 수소화 공정 중 부산물인 에테르의 방지는 그의 형성이 공정의 효율성을 감소시키기 때문에 바람직하다. 또한, 에테르는 때때로 목적하는 생성물로부터 분리하기가 어렵다. 게다가, 에테르, 예컨대 THF는 생물학적으로 분해되기 어렵기 때문에 심지어 소량으로도 수처리 플랜트로 더 이상 도입되지 않아야 하므로 상당한 폐기 비용을 초래한다.
- <8> 본 발명의 목적은 바람직하게는 에테르 형성 없이 높은 총 선택도로 카르보닐 화합물을 알코올로 수소화시킬 수 있는 레늄 촉매를 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명자들은 지지체로서 산화적으로 전처리된 활성탄상의, 촉매의 전체 중량에 대해 0.01 내지 50 중량%의 레늄 및 0 내지 20 중량%의 Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Cr 및 V로부터 선택된 1종 이상의 추가 금속을 포함하는 촉매가 수소화 반응에 사용되는 경우, 카르보닐 화합물을 촉매적으로 수소화시켜 에테르 형성 없이 상응하는 알코올을 제공할 수 있다는 사실로써 달성을 드디어 발견하였다.
- <10> 여기서, '에테르 형성 없이'의 의미는 에테르의 형성이 수소화 생성물의 0.5 % 이하의 양이어야 한다는 것을 의미한다. 에테르의 비율은 바람직하게는 0.2 % 미만, 특히 바람직하게는 0.1 % 미만이다.
- <11> 본 발명은 지지체로서 산화적으로 전처리된 활성탄상의, 촉매의 전체 중량에 대해 0.01 내지 50 중량%의 레늄 및 0 내지 20 중량%의 Zn, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Cr 및 V로부터 선택된 1종 이상의 추가 금속을 포함하는 촉매를 사용하는, 카르보닐 화합물의 촉매적 수소화에 의한 알코올의 제조 방법, 및 상응하는 촉매 및 카르보닐 화합물의 촉매적 수소화에 있어서의 그의 용도에 관한 것이다.
- <12> 추가 원소가 본질적으로 촉매의 활성 및 가수소분해 생성물에 대한 선택도를 변경할 수 있으나 이를 원소가 필수적인 것은 아니다.
- <13> 레늄의 비율 (금속으로서 계산함)은 촉매의 전체 중량에 대해 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 15 중량%이다.
- <14> 특히, 촉매는 지지체로서 산화적으로 전처리된 활성탄상의 레늄만으로 이루어진 촉매가 사용된다.
- <15> 촉매는 바람직하게는 고정층으로 배열된다.
- <16> 일반적으로, 적합한 활성탄은 상업적으로 시판되는 활성탄이다. 염소 및 황을 거의 함유하지 않으며 세공의 비율이 가능한 낮은 활성탄을 사용하는 것이 바람직하다. 활성탄의 산화적 처리는 통상적인 산화제를 사용하여 수행될 수 있다. 언급할 수 있는 예로는 질산, 과산화수소, 과붕산나트륨, 산소, 공기, 오존, 과황산암모늄, 차아염소산나트륨, 과염소산, 질산의 염, 예컨대 질산나트륨 또는 질산백금이 있다. 질산염, 과붕산나트륨, 과산화수소 및 공기가 바람직하다.
- <17> 산화제로 활성탄을 처리하는 것은 레늄 성분 또는 추가 촉매 성분의 도포 이전 또는 도중에 수행될 수 있다. 적합한 공정이 US 5,698,749호 및 EP-A-0 848 991호에도 기술되어 있다.
- <18> 사용되는 레늄 성분은 일반적으로 Re_2O_7 , ReO_2 , ReCl_3 , ReCl_5 , $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 또는 $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ 이다. Re_2O_7 을 사용하는 것이 바람직하다.
- <19> 바람직한 실시 양태에서, 레늄과 별도로 백금이 또한 촉매에 도포된다. 백금은 예를 들어 백금 분말, 산화물, 수화된 산화물, 질산염, 염화 백금(II) 또는 (IV), 헥사클로로백금산, 브롬화 백금(II) 또는 (IV), 요오드화 백

금(II), 시스- 또는 트랜스-디아민디클로로백금(II), 시스- 또는 트랜스-디아민테트라클로로 백금(IV), 디아민디니트로백금(II), 디클로로(에틸렌디아민)백금(II), 테트라민백금(II) 클로라이드 또는 테트라민백금(II) 클로라이드 수화물, 테트라민백금(II) 질산염, 테트라카이스(트리페닐포스핀)백금(0), 시스- 또는 트랜스-디클로로비스(트리에틸포스핀)백금(II), 시스- 또는 트랜스-백금(II) 비스(트리에틸포스핀)옥살레이트, 백금(IV) 비스(트리에틸포스핀)옥시드, 디클로로-(2,2'-6',2"-테르파리딘)백금(II) 이수화물, 시스-비스(아세토니트릴)백금 디클로라이드, 시스-비스(벤조니트릴)백금 디클로라이드, 백금(II) 아세틸아세토네이트, 백금(II) 1c.5c-시클로옥타디엔 클로라이드 또는 브로마이드, 바람직하게는 산화백금 또는 질산백금, 특히 바람직하게는 질산백금으로서 도포된다.

- <20> 활성 성분, 특히 Re는 각각의 경우 용해된 염의 수용액 또는 알코올 용액에 의한 하나 이상의 단계에서의 함침, 용해된 활성 성분의 산화성 또는 금속성 콜로이드 용액에 의한 함침, 수용액 또는 알코올 용액에 용해된 염의 하나 이상의 단계에서의 평형 흡착, 또는 전처리된 활성탄상에 용해된 산화성 또는 금속성 콜로이드의 평형 흡착에 의해 도포될 수 있다. 이들 방법에서, 활성 성분은 동시에 또는 연속적으로 활성탄에 도포될 수 있다. 각각의 경우 개별 함침 또는 평형 흡착 단계 사이에 건조 단계를 수행하여 용매를 제거한다. 활성 성분은 바람직하게는 염 수용액 또는 수성 산화성 콜로이드로 함침시킴으로써 단일 단계로 도포된다.
- <21> 함침 또는 평형 흡착 단계 후에 용매를 제거하기 위해, 함침된 촉매를 건조시킨다. 여기서 건조 온도는 30 내지 350 °C, 바람직하게는 40 내지 280 °C, 특히 바람직하게는 50 내지 150 °C이다.
- <22> 촉매는 통상 사용 전에 활성화된다. 이러한 목적으로 수소가 바람직하게 사용된다. 여기서 활성화 온도는 통상 100 내지 500 °C, 바람직하게는 130 내지 400 °C, 특히 바람직하게는 150 내지 350 °C이다.
- <23> 수소화는 50 내지 250 °C, 바람직하게는 60 내지 220 °C, 특히 바람직하게는 70 내지 190 °C, 더욱 바람직하게는 80 내지 140 °C에서 수행된다. 여기서 수소화는 3 내지 330 bar, 바람직하게는 20 내지 300 bar, 특히 바람직하게는 30 내지 300 bar 범위의 반응 압력에서 수행된다. 여기서 고정층상에서 액상 중 수소화 압력은 바람직하게는 150 bar 이상이고, 고정층상에서 기상 중 수소화 압력은 3 내지 100 bar, 혼탁액 중에서는 10 내지 90 bar이다.
- <24> 수소화에 적합한 출발 물질은 일반적으로 C-C 이중 또는 삼중 결합을 더 함유할 수 있는 카르보닐 화합물, 예컨대 알데히드, 카르복실산, 또는 이들의 에스테르 또는 무수물, 또는 락تون이다. 알데히드의 예로는 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 크로톤알데히드, 에틸헥산알, 노난알 및 글루코스가 있다. 카르복실산의 예로는 숙신산, 푸마르산, 말레산, 글루타르산, 아디프산, 6-히드록시카르복실산, 옥탄디온산, 도데칸디온산, 2-시클로도데실프로피온산, 및 포화 또는 불포화 지방산이 있다. 언급될 수 있는 에스테르로는 상기한 산들의 에스테르, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 에스테르가 있으며; 락تون, 예컨대 감마-부티롤락تون, 엘타-발레롤락تون 또는 카프롤락تون도 사용될 수 있다. 또한, 숙신산 무수물 또는 말레산 무수물과 같은 무수물도 사용 가능하다. 바람직한 출발 물질은 숙신산, 말레산, 아디프산, 2-시클로도데실프로피온산, 숙신산 무수물, 말레산 무수물 및 이들 산의 에스테르, 및 감마-부티롤락تون이다. 수득될 수 있는 생성물은 특히 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 2-시클로도데실프로판-1-올이다.
- <25> 수소화하려는 화합물은 회석제 없이, 또는 용액 중에서 수소화될 수 있다. 가능한 용매는 예를 들면, 수소화 생성물 그 자체 또는 반응 조건하에서 불활성인 물질, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올과 같은 알코올이다. THF 또는 에틸렌 글리콜 에테르와 같은 에테르도 적합하다. 특히 카르복실산의 수소화에서 바람직한 용매는 물이다. 수소화는 기상 또는 액상에서 하나 이상의 단계로 행할 수 있다. 액상에서의 경우, 혼탁 공정 및 고정층 공정 모두 가능하다. 발열 반응의 경우, 외부 냉각기 (예를 들어, 관형 반응기)에 의해 열을 제거할 수 있다. 특히 수소화가 생성물 재순환없이 행해지는 경우, 반응기 중에서 증발 냉각시키는 것도 가능하다. 생성물이 재순환되는 경우, 재순환 스트림 중에 응축기가 적합하다.
- <26> 수소화는 150 내지 300 bar 범위의 압력 및 80 내지 140 °C 범위의 온도하에 액상 중에서 수행되는 것이 바람직하다. 여기서, 촉매는 특히 고정층 형태로 사용된다.
- <27> 본 발명의 방법에서 수득한 알코올은 예를 들면, 용매 및 중간체로서 사용된다. 부탄디올과 같은 디올이 폴리에스테르 중의 디올 성분으로서 사용된다. 2-시클로도데실프로판-1-올은 목적하는 머스크향이다.
- <28> 본 발명에 따른 방법은 하기 실시예를 참조하여 더욱 상세히 설명된다. 수소화 생성물 중 개별 성분 함량은 가스 크로마토그래피로 측정하였다. 이들은 따로 표기하지 않는 한, 무용매 기준으로 계산되었다.

실시예

<29>

실시예 1:

<30>

20 g의 활성탄 (1 내지 3 mm 조각)을 65 % HNO_3 로 산화시키고, 120 °C에서 건조하였다. 이렇게 전처리된 18 g의 활성탄을 수용액으로서 5 g의 Re_2O_7 으로 함침시키고 120 °C에서 건조하였다. 이어서 상기 수득한 촉매를 수소 스트림으로 270 °C에서 40 시간 동안 상압에서 활성화시켰다. 이어서 25 ml의 활성화 촉매를 25 ml 용량의 반응기에 충전하였다. 생성물을 재순환시키지 않고 점적 방식으로 수소화를 수행하였으며, 공급 속도는 약 20 g/h이었다. 반응 압력은 220 bar였고, 시간당 대략 100 리터 (STP)의 수소가 도입되었다. 5 % 농도의 말레산 수용액을 174 °C의 온도에서 개시하였다. 27 시간의 실험 시간 후, 배출물은 약 96.5 %의 부탄디올 및 3.5 %의 n-부탄올을 포함하였다. 온도를 166 °C로 감소시킨 후, 45 시간의 전체 실험 시간 후에 수소화 배출물은 약 97.1 %의 부탄디올, 0.9 %의 감마-부티롤락톤 및 2 %의 n-부탄올을 포함하였다. 166 °C에서 55 시간의 총 운전 시간 후 공급물 중 말레산의 농도가 20 %로 증가된 후에, 95.7 %의 부탄디올, 2.5 %의 감마-부티롤락톤 및 1.5 %의 n-부탄올이 발견되었다. 전체 실험 시간에 걸쳐 수소화 배출물 중 THF는 검출되지 않았다.

<31>

실시예 2:

<32>

실시예 1과 유사하게, 20 g의 활성탄 (Epibon (등록 상표), Spezial, 루르기사 (Lurgi) 제조)을 HNO_3 로 전처리하고, 5 g의 Re_2O_7 및 15 g의 질산백금 용액 (= 2.5 % PtO_2)으로 함침시킨 후 건조시켰다. 이어서, 24 시간의 실험 시간 후 30 % 농도의 말레산 용액으로 교체한 것을 제외하면 실시예 1과 같이 공정을 계속하였다. 78 시간의 전체 실험 시간 후에, 약 100 °C의 반응 온도에서, 배출물 중 약 97.3 %의 부탄디올 및 2.5 %의 n-부탄올이 발견되었으나 THF는 검출되지 않았다.