(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0084257
(43) 공개일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 57/07 (2006.01) *C07C 57/075* (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01) *C07C 57/04* (2006.01)
C07B 35/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7013829
(22) 출원일자(국제) 2012년10월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년05월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/061791
(87) 국제공개번호 WO 2013/063191
국제공개일자 2013년05월02일
(30) 우선권주장
61/551,496 2011년10월26일 미국(US)

(71) 출원인
노보머, 인코포레이티드
미국 14850 뉴욕주 이타카 스위트 198 댄비 로드 950
(72) 발명자
포셀리 리차드 브이.
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 댄비 로드 950 노보머 인코포레이티드
파머 제이 제이.
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 댄비 로드 950 노보머 인코포레이티드
라포인트 로버트 이.
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 댄비 로드 950 노보머 인코포레이티드
(74) 대리인
장훈

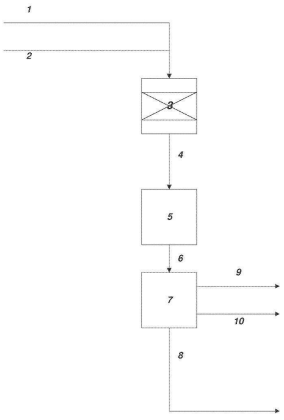
전체 청구항 수 : 총 41 항

(54) 발명의 명칭 **에폭사이드로부터의 아크릴레이트의 생성방법**

(57) 요 약

본 발명의 방법은 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 공급 원료 스트림을 제공하는 단계; 제공된 에폭사이드의 적어도 일부가 베타 락톤으로 전환되는 것을 달성하기 위한 제1 반응 구역에서 공급 원료 스트림을 금속 카보닐과 접촉시키는 단계; 알파 베타 불포화산, 알파 베타 불포화 에스터, 알파 베타 불포화 아마이드 및 선택적으로 치환된 폴리프로피오락톤 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 베타 락톤을 전환시키는 조건을 받는 제2 반응 구역으로 제1 반응 구역으로부터의 배출물을 보내는 단계; 및 알파-베타 불포화 카복실산, 알파-베타 불포화 에스터, 알파-베타 불포화 아마이드 또는 폴리프로피오락톤을 포함하는 최종 생성물을 분리시키는 단계를 포함한다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

아크릴산을 합성하는 방법으로서,

에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

상기 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 상기 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 카보닐화 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

상기 카보닐화 생성물 스트림을 제2 반응 구역으로 보내, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 것을 촉매하는 촉매와 접촉시키는 단계;

상기 제2 반응 구역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

상기 생성물 스트림으로부터 아크릴산을 분리하는 단계를 포함하는, 아크릴산의 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 카보닐화 생성물 스트림이 상기 제2 반응 구역으로 유입되기 전에 상기 카보닐화 생성물 스트림에 물을 첨가하는 단계를 더 포함하는, 아크릴산의 합성방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 에틸렌 옥사이드의 베타 프로피오락톤으로 상기 전환은 가스상 반응(gas phase reaction)인 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속 카보닐 화합물은 화학식 $[QM_y(CO)_w]^x$를 가지되,

Q는 임의의 리간드 또는 하나 이상의 리간드이고, 존재할 필요가 없으며;

M은 금속 원자이고;

*y*는 1과 6을 포함하는 1 내지 6의 정수이며;

*w*는 안정한 금속 카보닐을 제공하는 것과 같은 수이고;

*x*는 -3과 +3을 포함하는 -3 내지 +3의 정수인 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 카보닐 화합물은 음이온성 금속 카보닐을 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 음이온성 금속 카보닐 화합물은 $[Co(CO)_4]^-$, $[Ti(CO)_6]^{2-}$, $[V(CO)_6]^-$, $[Rh(CO)_4]^-$, $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Ru(CO)_4]^{2-}$, $[Os(CO)_4]^{2-}$, $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$, $[Tc(CO)_5]^-$, $[Re(CO)_5]^-$ 및 $[Mn(CO)_5]^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 모이어티를 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 음이온성 금속 카보닐 화합물은 $[Co(CO)_4]^-$를 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 음이온성 금속 카보닐 화합물은 $[Rh(CO)_4]^-$를 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 금속 카보닐 화합물은 중성 금속 카보닐 화합물을 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 중성 금속 카보닐 화합물은 $Ti(CO)_7$; $V_2(CO)_{12}$; $Cr(CO)_6$; $Mo(CO)_6$; $W(CO)_6$; $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$ $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$ $Os(CO)_5$ $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ $Fe_3(CO)_{12}$ $Fe_2(CO)_9$ $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Ir_4(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$ 및 $Ni(CO)_4$로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 중성 금속 카보닐 화합물은 $Co_2(CO)_8$을 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 금속 카보닐 화합물은 고체를 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 금속 카보닐 화합물은 고체 상에 담지된 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 고체 담지체(solid support)는 무기 고체 및 중합체 담지체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 고체 담지체는 실리카, 유리, 알루미나, 지르코니아, 규조토, 금속 산화물, 금속 염, 세라믹, 점토, 몰레큘러 시브, 다공질 규조토 및 이산화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 고체 담지체는 실리카겔, 알루미나 및 유리로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 공급 원료 스트림 내 상기 일산화탄소 대 에틸렌 옥사이드의 비는 약 1:1 내지 약 100:1인 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 공급 원료 스트림 내 상기 일산화탄소 대 에틸렌 옥사이드의 비는 약 10:1 초과인 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 공급 원료 스트림은 약 20atm 내지 약 200atm에서 상기 제1 반응 구역에 제공되는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 공급 원료 스트림은 약 50℃ 내지 약 200℃의 온도에서 상기 제1 반응 구역에 제공되는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 제2 반응 구역 내 상기 촉매는 산을 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 산은 인산을 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 산은 고체산 촉매를 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 카보닐화 생성물 스트림은 가스 스트림으로서 상기 제2 반응 구역에 제공되는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 카보닐화 생성물 스트림은 베타 프로피오락톤과 일산화탄소의 혼합물을 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 카보닐화 생성물 스트림은 미반응 에틸렌 옥사이드가 본질적으로 없는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 상기 아크릴산을 분리시키는 단계는 상기 아크릴산을 축합하는 단계를 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 에틸렌 가스를 산화시켜 상기 에틸렌 옥사이드 공급 원료 스트림을 제공하는 단계를 더 포함하는, 아크릴산의 합성방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 에틸렌 가스를 산화시키는 단계는, 상기 에틸렌의 적어도 일부가 에틸렌 옥사이드로 전환되는 적합한 촉매의 존재 중에 에틸렌 산화 반응기 내에서 산소와 에틸렌을 접촉시키는 단계, 상기 에틸렌 산화 반응기로부터 가스 에틸렌 옥사이드 스트림을 회수하는 단계; 및 상기 가스 에틸렌 옥사이드 스트림을 일산화탄소와 합하여 상기 공급 원료 스트림을 제공하는 단계를 포함하는 것인, 아크릴산의 합성방법.

청구항 30

아크릴레이트 에스터를 합성하는 방법으로서,

에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

상기 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 상기 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

베타 프로피오락톤을 포함하는 상기 생성물 스트림에 C_{1-8} 알코올을 첨가하는 단계;

베타 프로피오락톤 및 상기 C_{1-8} 알코올을 포함하는 상기 생성물 스트림을 제2 반응 구역으로 보내, 상기 베타 프로피오락톤 및 상기 C_{1-8} 알코올을 대응하는 아크릴산 에스터로 전환시키는 것을 촉매하는 촉매와 접촉시키는 단계;

상기 제2 반응 구역으로부터 아크릴산 에스터 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

상기 생성물 스트림으로부터 아크릴산 에스터를 분리시키는 단계를 포함하는, 아크릴레이트 에스터의 합성방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 C_{1-8} 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 뷰탄올, 헥산올 및 2-에틸 헥산올로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 아크릴레이트 에스터의 합성방법.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 C_{1-8} 알코올은 메탄올을 포함하는 것인, 아크릴레이트 에스터의 합성방법.

청구항 33

제30항에 있어서, 상기 C_{1-8} 알코올은 뷰탄올을 포함하는 것인, 아크릴레이트 에스터의 합성방법.

청구항 34

폴리프로피오락톤을 합성하는 방법으로서,

에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

상기 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 상기 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

베타 프로피오락톤을 포함하는 상기 생성물 스트림을, 적합한 용매 및 중합 촉매를 수용하고 있는 중합 반응기에 보내는 단계;

상기 중합 반응기로부터 폴리프로피오락톤 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

상기 생성물 스트림으로부터 폴리프로피오락톤을 분리하는 단계를 포함하는, 폴리프로피오락톤의 합성방법.

청구항 35

폴리-3-하이드록시뷰티레이트를 합성하는 방법으로서,

거울상체 풍부 프로필렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

상기 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 프로필렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 뷰티로락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

베타 뷰티로락톤을 포함하는 상기 생성물 스트림을, 용매 및 중합 촉매를 수용하고 있는 중합 반응기에 보내는 단계;

상기 중합 반응기로부터 폴리-3-하이드록시뷰티레이트 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

상기 생성물 스트림으로부터 폴리-3-하이드록시뷰티레이트를 분리하는 단계를 포함하는, 폴리-3-하이드록시뷰티레이트의 합성방법.

청구항 36

제30항, 제34항 및 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 카보닐 화합물은 고체를 포함하는 것인 합성방법.

청구항 37

제30항, 제34항 및 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 카보닐 화합물은 고체 상에 담지된 것인 합성방법.

청구항 38

제30항, 제34항 및 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고체 담지체는 무기 고체 및 중합체 담지체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 합성방법.

청구항 39

제30항, 제34항 및 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고체 담지체는 실리카, 유리, 알루미나, 지르코니아, 규조토, 금속 산화물, 금속 염, 세라믹, 점토, 몰레큘러 시브, 다공질 규조토 및 이산화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 합성방법.

청구항 40

아크릴산을 합성하는 방법으로서,

에틸렌 스트림을 제공하는 단계;

상기 에틸렌 스트림을 촉매의 존재 중에 산소와 접촉시켜 에틸렌 옥사이드 스트림을 제공하는 단계;

상기 에틸렌 옥사이드 스트림에 일산화탄소를 첨가하여 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

상기 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 상기 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 카보닐화 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

상기 카보닐화 생성물 스트림을 제2 반응 구역으로 보내, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 것을 촉매하는 촉매와 접촉시키는 단계;

사기 제2 반응 구역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

상기 생성물 스트림으로부터 아크릴산을 분리하는 단계를 포함하는, 아크릴산의 합성방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 상기 에틸렌 옥사이드는 상기 산화단계와 상기 제1 반응 구역 사이에서 실질적으로 가스상인 채로 있는 것인, 아크릴산의 합성방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학합성 분야에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 에폭사이드 공급 원료의 카보닐화에 의한 아크릴산 및 그의 유도체의 통합된 생산방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 베타 락톤은 큰 산업적 잠재력을 가지는 화학적 화합물의 종류이다.

[0003] 예를 들어, 베타 락톤(예를 들어, 베타 프로피오락톤(beta propiolactone: BPL))은 3-하이드록시프로피온산 및 그의 에스터, 프로판다이올, 아크릴산, 아크릴레이트 에스터 및 아마이드, 숙신 무수물, 숙신산, 뷰탄다이올, 폴리프로피오락톤 생분해성 중합체, 및 기타를 포함하는 가치있는 화학적 유도체를 생산하기 위한 반응이 시행될 수 있다. 또한 그 자체가 의학적 제품을 멸균하기 위한 전문 소독약으로서 일부 산업적 용도를 가진다.

[0004] 그러나, 베타 프로피오락톤은 선택적이며 고수율 방식으로 제조하는 것이 어려웠기 때문에, 그리고 개연성 있는 인간 발암물질이 되는 것으로 발견되었기 때문에, 이런 고도로 관심있고, 반응성인 화학적 중간체의 사용은 제한된다. 다르게는 아크릴산 및 그의 에스터의 제조와 같은 경제적으로 매력있는 과정을 나타낸 일부 이전의 상업적 적용은 다른 대안을 위하여 중단되었다. 아크릴산 제조의 경우에, 산업은 프로필렌 산화로 전환되었다. 여러 해 동안, 프로필렌은 저비용 공급원료였고, 아크릴산에 대한 대안의 경로는 관심이 거의 없었다. 그러나, 프로필렌 생산은 석유 정제에 단단히 매여있기 때문에, 그의 가격은 원유 가격에 따라 변동을 거듭한다. 프로필렌 이용가능성은 정제 석유 산업에서 다른 생성물에 대한 요구에 의해 추가로 영향을 받는다. 결과로서, 프로필렌 가격은 최근에 급격하게 상승되었다. 이런 동력은 아크릴산에 대한 대안의 경로에서 관심을 촉발시켰다. 아크릴산에 대한 공급 원료로서 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide: EO)의 사용은 점점 더 매력적인데, EO가 천연가스 생산으로부터 공급된 저렴한 에틸렌으로부터 유도될 수 있기 때문이다. EO 카보닐화는 우수한 수율 및 선택성으로 베타 프로피오락톤을 제공하지만, 이 독성 화학물질을 작동하고, 운송하는 것의 문제는 여전히 남아있다.

[0005] 베타 뷰티로락톤 및 다른 관심있는 락톤 화학물질 중간체를 포함하는 유사한 락톤의 분류 중 단지 하나의 예인, 베타 프로피오락톤의 독특한 화학적 특성의 이점을 취하기 위해, 베타 프로피오락톤의 정제 또는 분리가 회피되는 통합 과정을 개발하는 것이 바람직하다.

[0006] 따라서, 본 발명의 넓은 목적은 베타 락톤을, 그의 중간체 분리 없이, 일부 분류의 락톤의 위험에 대한 잠재적 노출을 회피하는 목적으로 통합된 생산 및 전환을 제공하는 한편, 동시에 경제적으로 유리한 생산 과정을 제공하는 것이다.

[0007] 상업적으로, 베타 프로피오락톤은 과거에 케톤과 포름알데하이드의 반응에 의해 생산되었다. 케톤의 생산은 감압 하에 트라이에틸포스페이트의 존재에서 아세트산의 고온(700 내지 750℃) 열해리에 기반한다. 이런 케톤 공정은 기계적으로 복잡하며, 고에너지 집약적이고, 대기에 대한 원치않는 배출의 공급원이 된다. 분리시킨 후, 고반응성 단량체 케톤은 알데하이드와 반응되어 보통 프리델-크래프트(Friedal-Craft) 촉매로서 지칭되는 염화알루미늄 촉매의 존재에서 베타 락톤을 형성할 수 있다.

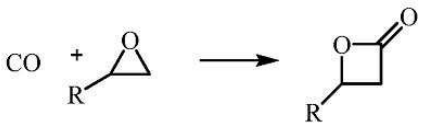
[0008] 케톤과 포름알데하이드의 반응은 베타 프로피오락톤을 수득한다. 아세트알데하이드와의 반응은 베타 뷰티로락톤을 생산하는 한편, 크로톤알데하이드와의 반응은 폴리에스터를 형성한 다음, 솔브산으로 열분해된다. 염화알루미늄 그 자체는 무수 염화알루미늄과 물 또는 염기의 잠재적으로 격렬한 반응을 포함하는 그의 사용에서 다수의 위험을 가진다. 이 매우 활성인 촉매는 또한 원하는 락톤 생성물로부터 분리되고 제거되어야 하는 다수의 원치않는 부산물의 형성을 초래하는데, 이 부산물은 추가적인 작동 문제 및 노동자 노출에 대한 추가적인 기회를 야기한다. 염화알루미늄 프리델 크래프트 촉매의 사용에 의한 일반적 문제는 종종 그것이 반응에서 소모되며, 회수 및 재생이 매우 어렵고, 보통 사용 후 파괴되어야 하는데, 이는 다량의 부식성 폐기물을 만든다는 것이다.

[0009] 따라서, 대응하는 에폭사이드, 특히 베타 프로피오락톤의 경우에 에틸렌 옥사이드의 카보닐화에 의해 베타 락톤 및 더 구체적으로는 베타 프로피오락톤인 중간체의 생산을 위한 더 양호한 공정에 의존하는 것이 유리하다.

발명의 내용

[0010] 특정 실시형태에서, 본 발명은 다수의 가능한 가치있는 유도체의 일 예로서, 예를 들어 베타 프로피오락톤의 아크릴산으로 전환과 함께 에틸렌 옥사이드의 카보닐화에 의해 베타 락톤 유도체 생성을 통합하는 것에 의한 베타 락톤(예를 들어, 베타 프로피오락톤)의 유도체의 생성방법을 제공한다. 특정 실시형태에서, 본 발명은 별개의 중간체 생성물로서 베타 프로피오락톤을 분리하기 위한 필요 없이 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소의 아크릴산 및 그의 에스터로의 전환을 위한 통합된 공정을 제공한다.

[0011] 에틸렌 옥사이드와 같은 에폭사이드에 적용된다면, 카보닐화는 에폭사이드 고리의 동시 개방을 초래하며, 카보닐 (C=O) 작용기의 형태에서 탄소의 첨가는 일반적 반응에 의한 베타 프로피오락톤의 형성을 초래한다.

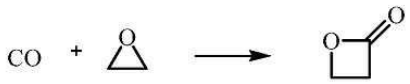
[0012] 

[0013] 예는 하기를 포함한다:

프로필렌 옥사이드 + CO → 베타 뷰티로락톤



에틸렌 옥사이드 + CO → 베타 프로피오락톤

[0014] 

[0015] 에폭사이드의 카보닐화는 금속 카보닐, 가장 흔하게는 VIII족 카보닐 및 특히 코발트의 카보닐에 의해 보통의 온도 및 압력에서 촉매될 수 있다. 카보닐화 반응은 균일(즉, 가용성) 촉매 복합체, 또는 이종(즉, 고체 담지체(solid support) 상에 고정된 활성 코발트 카보닐) 촉매를 지니는 액체상 내에서 수행될 수 있다. 반응은 또한 코발트 촉매의 이종 담지 형태를 사용하여 증기상에서 실행될 수 있다.

[0016] 목적이 아크릴산 또는 아크릴레이트 에스터의 생성이라면, 베타 프로피오락톤은 각각 열분해 또는 알코올분해가 실시된다. 일례는 140 내지 180℃ 및 25 내지 250bar에서 베타 프로피오락톤을 인산과 반응시켜 아크릴산을 정

량적으로 형성한다 -- 이 반응은 때때로 물에 의해 촉매된다. 알코올의 존재에서 동일 반응이 실행된다면, 대응하는 아크릴레이트 에스터가 직접적으로 형성된다. 베타 프로피오락톤의 열분해는 사실 1957년 내지 1974년에 정제된 아크릴산 및 그의 에스터의 약 35,000톤/년의 셀라니즈 코포레이션(Celanese Corporation) 생산을 위한 기반으로서 사용되었다. 그 예에서, 베타 프로피오락톤은 포름알데하이드와 케톤의 반응 생성물로부터 처음으로 분리되었으며, 최종 아크릴산 또는 아크릴레이트 에스터 생성물의 고순도 필요조건이 중간체 베타 프로피오락톤의 정제를 높은 특이도로 지시하기 때문에, 위험한 중간체의 작업자 노출 및 환경 방출의 잠재력을 지닌다.

[0017] 본 발명은 적절한 카보닐화 및 열분해 공정 및 두 반응 단계를 직접 연결시키는 조건을 선택함으로써 중간체 락톤을 분리하는 것과 관련된 위험 및 비용을 제거할 수 있게 한다.

[0018] 특정 실시형태에서, 본 발명의 공정은 또한 에틸렌 옥사이드의 형성에 적접 통합될 수 있고, 따라서 이 독성 및 잠재적으로 폭발성인 중간체의 분리 및 저장을 회피한다. 특정 실시형태에서, 본 발명의 공정은 제1 반응 구역에서 에틸렌 옥사이드로 전환되는 에틸렌 가스에 의해 공급되고, 제1 구역으로부터의 에틸렌 옥사이드는 그 다음에 카보닐화가 일어나는 제2 반응 구역으로 공급되어 BPL을 수득하고, 제2 반응 구역으로부터의 배출물은 그 다음에 BPL이 아크릴산 또는 관련된 아크릴레이트 유도체로 전환되는 제3 단계로 공급된다.

[0019] 특정 실시형태에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 아크릴산의 합성방법을 제공한다:

[0020] 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0021] 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 카보닐화 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

[0022] 카보닐화 생성물 스트림을 제2 반응 구역으로 보내, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 것을 촉매하는 촉매와 접촉시키는 단계;

[0023] 제2 반응 구역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

[0024] 생성물 스트림으로부터 아크릴산을 분리하는 단계.

[0025] 다른 실시형태에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 폴리프로피오락톤의 합성방법을 제공한다:

[0026] 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0027] 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키 단계;

[0028] 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림을, 적합한 선택적 용매 및 중합 촉매를 수용하고 있는 중합 반응기에 보내는 단계;

[0029] 중합 반응기로부터 폴리프로피오락톤 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

[0030] 생성물 스트림으로부터 폴리프로피오락톤을 분리하는 단계.

[0031] 다른 실시형태에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 폴리-3-하이드록시뷰티레이트의 합성방법을 제공한다:

[0032] 거울상체 풍부 프로필렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0033] 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 프로필렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 뷰티로락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환되시키는 단계;

[0034] 베타 뷰티로락톤을 포함하는 생성물 스트림을, 선택적 용매 및 중합 촉매를 수용하고 있는 중합 반응기에 보내는 단계;

[0035] 중합 반응기로부터 폴리-3-하이드록시뷰티레이트 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

[0036] 생성물 스트림으로부터 폴리-3-하이드록시뷰티레이트를 분리하는 단계.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 담지된 촉매를 사용하여 에폭사이드로부터 베타 락톤을 생성하기 위한 공정 도식을 도시한 도면;

도 2는 카보닐 반응기 하류의 미반응 공급원료를 포획하기 위한 공급과 함께 담지된 촉매를 사용하여 에폭사이

드로부터 베타 락톤을 생성하기 위한 공정 도식을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 구체적 작용기 및 화학적 용어의 정의는 이하에 상세하게 기재된다. 본 발명의 목적을 위해, 화학 원소는 문헌[Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed] 표지 내부의 CAS 버전 주기율표에 따라 확인되며, 구체적 작용기는 일반적으로 그것에 기재된 바와 같이 정의된다. 추가적으로 유기 화학의 일반적 원칙뿐만 아니라 구체적 작용 모이어티 및 반응성은 문헌[*Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987]에 기재되어 있으며, 이들 각각의 전문은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0039] 본 발명의 특정 화합물은 하나 이상의 비대칭 중심을 포함할 수 있으며, 따라서 다양한 입체이성질체 형태, 예를 들어 거울상체 및/또는 부분입체이성질체로 존재할 수 있다. 따라서 본 발명의 화합물 및 이의 조성물은 개개의 거울상체, 부분입체이성질체 또는 기하학적 이성질체의 형태일 수 있거나 또는 입체이성질체의 혼합물 형태일 수 있다. 특정 실시형태에서, 본 발명의 화합물은 거울상체적으로 순수한 화합물이다. 특정 실시형태에서, 거울상체 또는 부분입체이성질체의 혼합물이 제공된다.

[0040] 더 나아가, 본 명세서에 기재된 바와 같은 특정 화합물은 달리 표시되지 않는다면 Z 또는 E 이성질체로서 존재할 수 있는 하나 이상의 이중결합을 가질 수 있다. 본 발명은 다른 이성질체가 실질적으로 없는 개개의 이성질체로서 및 대안적으로 다양한 이성질체의 혼합물, 예를 들어 다양한 이성질체의 혼합물, 예를 들어 거울상체의 라세미 혼합물로서 화합물을 추가적으로 포함한다.

[0041] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "이성질체"는 임의의 및 모든 기하학적 이성질체를 포함한다. 예를 들어, "이성질체"는 본 발명의 범주에 속하는 바와 같은 *시스*- 및 *트랜스*-이성질체, *E*- 및 *Z*-이성질체, *R*- 및 *S*-거울상체, 부분입체이성질체, (D)-이성질체, (L)-이성질체, 이들의 라세미 혼합물 및 이들의 다른 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 입체이성질체는, 일부 실시형태에서 하나 이상의 대응하는 입체이성질체가 실질적으로 없이 제공될 수 있고, 또한 "입체화학적으로 풍부한" 것으로 언급될 수 있다.

[0042] 특정 거울상체가 바람직한 경우, 일부 실시형태에서 반대의 거울상체가 실질적으로 없이 제공될 수 있으며, 또한 "광학적으로 풍부한"으로서 언급될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 "광학적으로 풍부한"은 화합물이 하나의 거울상체의 유의하게 더 큰 비율까지 구성되는 것을 의미한다. 특정 실시형태에서, 화합물은 바람직한 거울상체의 적어도 약 90중량%까지 구성된다. 다른 실시형태에서, 화합물은 바람직한 거울상체의 적어도 약 95%, 98% 또는 99%까지 구성된다. 바람직한 거울상체는 키랄 고압 액체 크로마토그래피(high pressure liquid chromatography: HPLC) 및 키랄 염의 형성 및 결정화를 포함하는 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 라세미 혼합물로부터 분리되고, 비대칭 합성에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 문헌[Jacques, et al, *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., et al, Tetrahedron 33:2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* p. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)]을 참조한다.

[0043] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "할로" 및 "할로겐"은 플루오르(플루오로, -F), 염소(클로로, -Cl), 브롬(브로모, -Br) 및 요오드(요오도, -I)로부터 선택된 원자를 지칭한다.

[0044] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "지방족" 또는 "지방족 기"는 직쇄(즉, 미분지), 분지 또는 사이클릭(융합, 브릿지 및 스피로 융합 폴리 사이클릭을 포함)일 수 있는 탄화수소 모이어티를 의미하며, 완전히 포화될 수 있거나 또는 불포화이지만, 방향족은 아닌 하나 이상의 단위를 함유할 수 있다. 달리 구체화되지 않는다면, 지방족 기는 1 내지 30개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 지방족 기는 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 지방족 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 지방족 기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 지방족 기는 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 지방족 기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 지방족 기는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 지방족 기는 1 내지 2개의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 지방족 기는 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 및 알키닐기, 및 이의 혼성체, 예컨대 (사이클로알킬)알킬, (사이클로

알케닐)알킬 또는 (사이클로알킬)알케닐을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "불포화"는 모이어티가 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 가진다는 것을 의미한다.

[0046] 단독으로 또는 더 큰 모이어티의 부분으로서 사용되는 용어 "사이클로지방족", "카보사이클" 또는 "카보사이클릭"은 본 명세서에 기재된 바와 같은 3 내지 12원을 갖는 포화 또는 부분적으로 불포화된 사이클릭 지방족 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 고리 시스템을 지칭하되, 지방족 고리 시스템은 상기 정의되고, 본 명세서에 기재된 바와 같이 선택적으로 치환된다. 사이클로지방족 기는 사이클로프로필, 사이클로뷰틸, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸, 사이클로헵테닐, 사이클로옥틸, 사이클로옥테닐, 및 사이클로옥타다이엔일을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 일부 실시형태에서, 사이클로알킬은 3 내지 6개의 탄소를 가진다. 용어 "사이클로지방족", "카보사이클" 또는 "카보사이클릭"은 또한 하나 이상의 방향족 또는 비방향족 고리에 융합된 지방족 고리, 예컨대 데카하이드로나프틸 또는 테트라하이드로나프틸을 포함하며, 여기서 라디칼 또는 부착 지점은 지방족 고리 상에 있다. 특정 실시형태에서, 용어 "3- 내지 8-원 카보사이클"은 3- 내지 8-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 카보사이클릭 고리를 지칭한다. 특정 실시형태에서, 용어 "3- 내지 14-원 카보사이클" 및 "C_{3-14} 카보사이클"은 3- 내지 8-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 카보사이클릭 고리, 또는 7- 내지 14-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 폴리 사이클릭 카보사이클릭 고리를 지칭한다. 특정 실시형태에서, 용어 "C_{3-20} 카보사이클"은 3- 내지 8-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 카보사이클릭 고리, 또는 7- 내지 20-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 폴리 사이클릭 카보사이클릭 고리를 지칭한다.

[0047] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "알킬"은 하나의 수소 원자의 제거에 의해 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 모이어티로부터 유도된 포화, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 달리 구체화되지 않는다면, 알킬기는 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알킬기는 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알킬기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 알킬기는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알킬기는 1 내지 2개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, 아이소-뷰틸, sec-뷰틸, sec-펜틸, 아이소-펜틸, tert-뷰틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, sec-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-운데실, 도데실 등을 포함한다.

[0048] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "알케닐"은 하나의 수소 원자의 제거에 의해 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 모이어티로부터 유도된 1가의 기를 의미한다. 달리 구체화되지 않는다면, 알케닐기는 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 알케닐기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 알케닐기는 2 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알케닐기는 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알케닐기는 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알케닐기는 2 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알케닐기는 2개의 탄소 원자를 함유한다. 알케닐기는, 예를 들어 에테닐, 프로페닐, 뷰테닐, 1-메틸-2-뷰텐-1-일 등을 포함한다.

[0049] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "알키닐"은 하나의 수소 원자의 제거에 의해 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 모이어티로부터 유도된 1가의 기를 지칭한다. 달리 구체화되지 않는다면, 알키닐기는 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 알키닐기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 실시형태에서, 알키닐기는 2 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알키닐기는 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알키닐기는 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알키닐기는 2 내지 3개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알키닐기는 2개의 탄소 원자를 함유한다. 대표적인 알키닐기는 에티닐 , 2-프로피닐 (프로파길, 1-프로피닐 등을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0050] "아랄킬", "아랄콕시" 또는 "아릴옥시알킬"에서와 같은 거대 모이어티의 부분으로서 또는 단독으로 사용되는 용어 "아릴"은 전체 5 내지 20개의 고리 원을 갖는 모노사이클릭 및 폴리 사이클릭 고리 시스템을 지칭하되, 시스템 내 적어도 하나의 고리는 방향족이고, 시스템 내 각각의 고리는 3개 내지 12개의 고리 구성원을 함유한다. 용어 "아릴"은 용어 "아릴 고리"와 상호호환적으로 사용될 수 있다. 본 발명의 특정 실시형태에서, "아릴"은, 이하로 제한되는 것은 아니지만, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라실 등을 포함하고, 하나 이상의 치환체를 함유할 수 있는 방향족 고리 시스템을 지칭한다. 또한 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 방향족 고리가 하나 이상의

추가적인 고리, 예컨대 벤조푸라닐, 인다닐, 프탈리미딜, 나프티미딜, 페난트리이디닐 또는 테트라하이드로나프틸 등에 융합되는 기는 용어 "아릴"의 범주 내에 포함된다. 특정 실시형태에서, 용어 "6- 내지 10-원 아릴" 및 "C_{6-10} 아릴"은 페닐 또는 8- 내지 10-원 폴리 사이클릭 아릴 고리를 지칭한다. 특정 실시형태에서, 용어 "6- 내지 12-원 아릴"은 페닐 또는 8- 내지 12-원 폴리 사이클릭 아릴 고리를 지칭한다. 특정 실시형태에서, 용어 "C_{6-14} 아릴"은 페닐 또는 8- 내지 14-원 폴리 사이클릭 아릴 고리를 지칭한다.

[0051] 거대 모이어티, 예를 들어 "헤테로아랄킬"또는 "헤테로아랄콕시"의 부분으로서 또는 단독으로 사용되는 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는 5 내지 14개의 고리 원자, 바람직하게는 5, 6 또는 9개의 고리 원자를 가지며; 사이클릭 배열에서 공유되는 6, 10 또는 14π 전자를 가지고; 탄소 원자에 추가로 1 내지 5개의 헤테로원자를 가지는 기를 지칭한다. 용어 "헤테로원자"는 질소, 산소 또는 황을 지칭하며, 질소 또는 황의 어떤 산화된 형태, 및 염기성 질소의 어떤 4급화된 형태를 포함한다. 헤테로아릴기는 티에닐, 푸라닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트라이아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 아이소티아졸릴, 티아디아졸릴, 피리딜, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 인돌리지닐, 퓨리닐, 나프트리디닐, 벤조푸라닐 및 프테리디닐을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는 또한 헤테로방향족 고리가 하나 이상의 아릴, 사이클로지방족 또는 헤테로사이클릴 고리에 융합된 기를 포함하며, 여기서 라디칼 또는 부착지점은 헤테로방향족 고리 상에 있다. 비제한적 예는 인돌릴, 아이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 다이벤조푸라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 아이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, *4H*-퀴놀리지닐, 카바졸릴, 아크리디닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로아이소퀴놀리닐 및 피리도[2,3-b]-1,4-옥사진-3(4H)-온을 포함한다. 헤테로아릴기는 모노- 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로아릴"은 용어 "헤테로아릴 고리", "헤테로아릴기" 또는 "헤테로방향족"과 상호호환적으로 사용될 수 있으며, 이 용어 중 어떤 것은 선택적으로 치환된 고리를 포함한다. 용어 "헤테로아랄킬"은 헤테로아릴에 의해 치환된 알킬기를 지칭하되, 알킬 및 헤테로아릴 부분은 독립적으로 선택적으로 치환된다. 특정 실시형태에서, 용어 "5- 내지 10-원 헤테로아릴"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 가지는 5- 내지 6-원 헤테로아릴 고리 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 가지는 8- 내지 10-원 바이사이클릭 헤테로아릴 고리를 지칭한다. 특정 실시형태에서, 용어 "5- 내지 12-원 헤테로아릴"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 헤테로아릴 고리 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 8- 내지 12-원 바이사이클릭 헤테로아릴 고리를 지칭한다.

[0052] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릭 라디칼" 및 "헤테로사이클릭 고리"는 상호호환적으로 사용되며, 포화 또는 부분적으로 불포화되고, 탄소 원자에 더하여, 하나 이상의, 바람직하게는 1 내지 4개의 상기 정의한 바와 같은 헤테로원자를 갖는 안정한 5- 내지 7-월 모노사이클릭 또는 7- 내지 14-원 바이사이클릭 헤테로사이클릭 모이어티를 지칭한다. 헤테로사이클의 고리 원자에 대한 언급에서 사용될 때, 용어 "질소"는 치환된 질소를 포함한다. 예로서, 산소, 황 또는 질소로부터 선택된 0 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 포화 또는 부분적으로 불포화된 고리에서, 질소는 N(3,4-다이하이드로-2*H*-피롤릴에서와 같음), NH(피롤리디닐에서와 같음) 또는 $^{+}$NR(N-치환된 피롤리디닐에서와 같음)일 수 있다. 일부 실시형태에서, 용어 "3- 내지 7-원 헤테로사이클릭"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택되는 1 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 7-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리를 지칭한다. 일부 실시형태에서, 용어 "3- 내지 8-원 헤테로사이클"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택되는 1 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리를 지칭한다. 일부 실시형태에서, 용어 "3- 내지 12-원 헤테로사이클릭"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 7- 내지 12-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 폴리 사이클릭 헤테로사이클릭 고리를 지칭한다. 일부 실시형태에서, 용어 "3- 내지 14-원 헤테로사이클"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 7- 내지 14-원 포화 또는 부분적으로 불포화된 폴리 사이클릭 헤테로사이클릭 고리를 지칭한다.

[0053] 헤테로사이클릭 고리는 안정한 구조를 초래하는 어떤 헤테로원자 또는 탄소 원자에서 그의 현수기에 부착될 수

있고, 고리 원자 중 어떤 것은 선택적으로 치환될 수 있다. 이러한 포화 또는 부분적으로 불포화된 헤테로사이클릭 라디칼의 예는 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티에닐, 피롤리디닐, 피롤리도닐, 피페리디닐, 피롤리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로아이소퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 옥사졸리디닐, 피페라지닐, 다이옥사닐, 다이옥솔라닐, 다이아제피닐, 옥사제피닐, 티아제피닐, 모폴리닐, 및 퀴뉴클리디닐을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릴 고리", "헤테로사이클릭기", "헤테로사이클릭 모이어티" 및 "헤테로사이클릭 라디칼"은 본 명세서에서 상호호환적으로 사용되며, 또한 헤테로사이클릴 고리가 하나 이상의 아릴, 헤테로아릴, 또는 사이클로지방족 고리, 예컨대 인돌리닐, *3H*-인돌릴, 크로마닐, 페난트리디닐, 또는 테트라하이드로퀴놀리닐에 융합된 기를 포함하며, 여기서 라디칼 또는 부착지점은 헤테로사이클릴 고리 상에 있다. 헤테로사이클릴기는 모노- 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로사이클릴알킬"은 헤테로사이클릴로 치환된 알킬기를 지칭하되, 알킬 및 헤테로사이클릴 부분은 독립적으로 선택적으로 치환된다.

[0054] 본 명세서에 사용된 바와 같은 "부분적으로 불포화된"은 적어도 하나의 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 고리 모이어티를 지칭한다. 용어 "부분적으로 불포화된"은 다수의 불포화 부위를 갖는 고리를 포함하는 것으로 의도되지만, 본 명세서에 정의되는 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴 모이어티를 포함하는 것으로 의도되지 않는다.

[0055] 당업자는 본 명세서에 기재된 바와 같은 합성 방법이 다수의 보호기를 이용할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "보호기"는 특정 작용 모이어티, 예를 들어 O, S 또는 N이 원한다면 다작용성 화합물 내 다른 반응 부위에서 선택적으로 수행되는 반응을 가리거나 또는 차단하거나 허용하는 것을 의미한다. 일부 실시형태에서, 보호기는 예상된 반응에 대해 안정한 보호된 물질을 제공하도록 양호환 수율로 선택적으로 반응되며; 보호기는 바람직하게는 용이하게 입수가능한, 바람직하게는 다른 작용기를 공격하지 않는 비독성 시약에 의해 선택적으로 제거될 수 있고; 보호기는 분리가능한 유도체를 형성하며(더 바람직하게는 새로운 입체중심의 생성 없이); 보호기는 반응의 추가 부위를 회피하기 위한 최소의 추가적인 작용성을 가질 것이다. 비제한적 예의 방법에 의해, 하이드록실 보호기는 메틸, 메톡실메틸(MOM), 메틸티오메틸(MTM), *t*-뷰틸티오메틸, (페닐다이메틸실릴)메톡시메틸(SMOM), 벤질옥시메틸(BOM), *p*-메톡시벤질옥시메틸 (PMBM), (4-메톡시페녹시)메틸(*p*-AOM), 구아야콜메틸(GUM), t-뷰톡시메틸, 4-펜테닐옥시메틸(POM), 실록시메틸, 2-메톡시에톡시메틸(MEM), 2,2,2-트라이클로로에톡시메틸, 비스(2-클로로에톡시)메틸, 2-(트라이메틸실릴)에톡시메틸(SEMOR), 테트라하이드로피라닐(THP), 3-브로모테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로티오피라닐, 1-메톡시사이클로헥실, 4-메톡시테트라하이드로피라닐(MTHP), 4-메톡시테트라하이드로티오피라닐, 4-메톡시테트라하이드로티오피라닐 S,S-다이옥사이드, 1-[(2-클로로-4-메틸)페닐]-4-메톡시피페리딘-4-일(CTMP), 1,4-다이옥산-2-일, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티오푸라닐, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-옥타하이드로-7,8,8-트라이메틸-4,7-메타노벤조푸란-2-일, 1-에톡시 에틸, 1-(2-클로로에톡시)에틸, 1-메틸-1-메톡시에틸, 1-메틸-1-벤질옥시 에틸, 1-메틸-1-벤질옥시-2-플루오로에틸, 2,2,2-트라이클로로에틸, 2-트라이메틸실릴에틸, 2-(페닐셀레닐)에틸, t-뷰틸, 알릴, p-클로로페닐, p-메톡시페닐, 2,4-다이나이트로페닐, 벤질, p-메톡시벤질, 3,4-다이메톡시벤질, o-나이트로벤질, p-나이트로벤질, p-할로벤질, 2,6-다이클로로벤질, p-사이아노벤질, p-페닐벤질, 2-피콜릴, 4-피콜릴, 3-메틸-2-피콜릴 N-옥시도, 다이페닐메틸, p,p'-다이나이트로벤즈하이드릴, 5-다이벤조수베릴, 트라이페닐메틸, α-나프틸다이페닐메틸, p-메톡시페닐다이페닐메틸, 다이(p-메톡시페닐)페닐메틸, 트라이(p-메톡시페닐)메틸, 4-(4'-브로모페나사이클로옥시페닐)다이페닐메틸, 4,4',4"-트라이(4,5-다이클로로프탈리미도페닐)메틸, 4,4',4 " -트라이(레불리노일옥시페닐)메틸, 4,4',4"-트라이(벤조일옥시페닐)메틸, 3-(이미다졸-1-일)비스(4',4"-다이메톡시페닐)메틸, 1,1-비스(4-메톡시페닐)-1'-피레닐메틸, 9-안트릴, 9-(9-페닐)잔테닐, 9-(9-페닐-10-옥소)안트릴, 1,3-벤조다이티올란-2-일, 벤즈이소티아졸릴 S,S-다이옥시도, 트라이메틸실릴(TMS), 트라이에틸실릴(TES), 트라이아이소프로필실릴(TIPS), 다이메틸아이소프로필실릴(IPDMS), 다이에틸아이소프로필실릴 (DEIPS), 다이메틸헥실실릴, t-뷰틸다이메틸실릴(TBDMS), t-뷰틸다이페닐실릴 (TBDPS), 트라이벤질실릴, 트라이-p-자일릴실릴, 트라이페닐실릴, 다이페닐메틸실릴 (DPMS), t-뷰틸메톡시페닐실릴(TBMPS), 포메이트, 벤조일포메이트, 아세테이트, 클로로아세테이트, 다이클로로아세테이트, 트라이클로로아세테이트, 트라이플루오로아세테이트, 메톡시아세테이트, 트라이페닐메톡시아세테이트, 페녹시아세테이트, p-클로로페녹시아세테이트, 3-페닐프로피오네이트, 4-옥소펜타노에이트(레불리네이트), 4,4-(에틸렌다이티오)펜타노에이트(레불리노일다이티오아세탈), 피발로에이트, 아다만토에이트, 크로토네이트, 4-메톡시크로토네이트, 벤조에이트, p-페닐벤조에이트, 2,4,6-트라이메틸벤조에이트(메시토에이트), 알킬 메틸카보네이트, 9-플루오레닐메틸 카보네이트(Fmoc), 알킬 에틸 카보네이트, 알킬 2,2,2-트라이클로로에틸 카보네이트(Troc), 2-(트라이메틸실릴)에틸 카보네이트(TMSEC), 2-(페닐설포닐) 에틸 카보네이트(Psec), 2-(트라이페닐포스피노)에틸 카보네이트(Peoc), 알킬 아이소뷰틸 카보네이트, 알킬 비닐 카보네이트 알킬 알릴 카보네이트, 알킬 p-나

이트로페닐 카보네이트, 알킬 벤질 카보네이트, 알킬 p-메톡시벤질 카보네이트, 알킬 3,4-다이메톡시벤질 카보네이트, 알킬 o-나이트로벤질 카보네이트, 알킬 p-나이트로벤질 카보네이트, 알킬 S-벤질 티오카보네이트, 4-에톡시-1-나프트틸 카보네이트, 메틸 다이티오카보네이트, 2-요오도벤조에이트, 4-아지도뷰티레이트, 4-나이트로-4-메틸펜타노에이트, o-(다이브로모메틸)벤조에이트, 2-포밀벤젠설포네이트, 2-(메틸티오메톡시)에틸, 4-(메틸티오메톡시)뷰티레이트, 2-(메틸티오메톡시메틸)벤조에이트, 2,6-다이클로로-4-메틸페녹시아세테이트, 2,6-다이클로로-4-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)페녹시아세테이트, 2,4-비스(1,1-다이메틸프로필)페녹시아세테이트, 클로로다이페닐아세테이트, 아이소뷰티레이트, 모노숙시노에이트, (E)-2-메틸-2-뷰테노에이트, o-(메톡시카보닐)벤조에이트, α-나프토에이트, 나이트레이트, 알킬 N,N,N',N'-테트라메틸포스포로다이아미데이트, 알킬 N-페닐카바메이트, 보레이트, 다이메틸포스피노티오일, 알킬 2,4-다이나이트로페닐설페네이트, 설페이트, 메탄설포네이트(메실레이트), 벤질설포네이트 및 토실레이트(Ts)를 포함한다. 대표적인 보호기는 본 명세서에서 상술되지만, 그러나, 본 개시내용은 이들 보호기로 제한되는 것으로 의도되지 않고; 오히려 다양한 추가적인 동등한 보호기가 상기 기준을 사용하여 용이하게 확인되고, 본 개시내용의 방법에서 이용될 수 있다는 것이 인식될 것이다. 추가적으로, 다양한 보호기는 문헌[Greene and Wuts](이하 참조)에 의해 기재되어 있다.

[0056] 본 명세서에 기재되는 바와 같이, 본 발명의 화합물은 "선택적으로 치환된" 모이어티를 함유할 수 있다. 일반적으로, 용어 "치환된"은 용어 "선택적으로"가 앞에 있든 그렇지 않든, 지정된 모이어티의 하나 이상의 수소가 적합한 치환체로 대체된다는 것을 의미한다. 달리 표시되지 않는다면, "선택적으로 치환된" 기는 해당 기의 각각의 치환가능한 위치에서 적합한 치환체를 가질 것이고, 임의의 주어진 구조에서 하나 이상의 위치가 구체화된 기로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있을 때, 치환체는 모든 위치에서 동일 또는 상이할 수 있다. 본 발명에 의해 생각되는 치환체의 조합은 바람직하게는 안정하거나 또는 화학적으로 실현가능한 화합물의 형성을 초래하는 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "안정한"은 그의 생성, 검출 및 특정 실시형태에서 그의 회수, 정제 및 본 명세서에 개시된 목적 중 하나 이상을 허용하는 조건을 받을 때 실질적으로 변경되지 않는 화합물을 지칭한다.

[0057] "선택적으로 치환된" 기의 치환가능한 탄소 원자 상에서 적합한 1가 치환체는 독립적으로 할로겐; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; R°로 치환될 수 있는 $-(CH_2)_{0-4}Ph$; R°로 치환될 수 있는 $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$; R°로 치환될 수 있는 -CH=CHPh; $-NO_2$; -CN; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR-$, SC(S)SR°; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$; $-C(S)NR^\circ_2$; $-C(S)SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$, $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$; $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(O)C(O)R^\circ$; $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$; $-C(NOR^\circ)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)2R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$; $-S(O)_2NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$; $-N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(NH)NR^\circ_2$; $-P(O)_2R^\circ$; $-P(O)R^\circ_2$; $-OP(O)R^\circ_2$; $-OP(O)(OR^\circ)_2$; SiR°_3; $-(C_{1-4}$ 직선 또는 분지형 알킬렌)O-N(R°)$_2$; 또는 $-(C_{1-4}$ 직선 또는 분지형 알킬렌)C(O)O-N(R°)$_2$이되, 각각의 R°는 이하에 정의되는 바와 같이 치환될 수 있고, 독립적으로 수소, C_{1-8} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 5 내지 6원 포화, 부분적으로 불포화된, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 아릴 고리이거나, 또는 상기 정의에도 불구하고, R°의 2개의 독립적 경우는 그의 개재된 원자(들)과 함께 취해져서 이하에 정의되는 바와 같이 치환될 수 있는, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 12-원 포화, 부분적으로 불포화, 또는 아릴 모노- 또는 폴리사이클릭 고리를 형성한다.

[0058] R° 상의 적합한 1가 치환체(또는 그의 개재 원자와 함께 2개의 독립적 경우에 의해 형성되는 고리)는 독립적으로 할로겐, $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$, -(할로$R^\bullet$), $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$, $-(CH2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$; -O(할로$R^\bullet$), -CN, $-N_3$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$, $-NO_2$, $-SiR^\bullet_3$, $-OSiR^\bullet_3$, $-C(O)SR^\bullet$, $-(C_{1-4}$ 직선 또는 분지형 알킬렌)C(O)O$R^\bullet$ 또는 $-SSR^\bullet$이되, 각각의 $R^\bullet$는 미치환이거나 또는 "할로"가 앞에 있는 경우 하나 이상의 할로겐으로만 치환되며, C_{1-4} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 5- 내지 6-원 포화, 부분적으로 불포화, 또는 질

소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택되는 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 아릴 고리로부터 독립적으로 선택된다. R° 의 포화 탄소 원자 상의 적합한 2가 치환체는 =O 및 =S를 포함한다.

[0059] "선택적으로 치환된" 기의 포화 탄소 원자 상의 적합한 2가 치환체는 =O, =S, = NNR^*_2, = $NNHC(O)R^*$, =$NNHC(O)OR^*$, =$NNHS(O)_2R^*$, =NR^*, =NOR^*, $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$ 또는 $-S(C(R^*_2))_{2-3}S-$를 포함하되, R^*의 각각의 독립적 경우는 수소, 이하에 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 C_{1-6} 지방족 또는 미치환된 5-6-원 포화, 부분적으로 불포화, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 아릴 고리로부터 선택된다. "선택적으로 치환된" 기의 인접한 치환가능한 탄소에 결합된 적합한 2가의 치환체는 $-O(CR^*_2)_{2-3}O-$를 포함하되, R^*의 각각의 독립적 경우는 이하에 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 수소, C_{1-6} 지방족, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 미치환 5- 내지 6-원 포화, 부분적으로 불포화 또는 아릴 고리로부터 선택된다.

[0060] R^*의 지방족 기 상의 적합한 치환체는 할로겐, $-R^\bullet$, -(할로$R^\bullet$), -OH, $-OR^\bullet$, -O(할로$R^\bullet$), -CN, -C(O)OH, $-C(O)OR^\bullet$, $-NH_2$, $-NHR^\bullet$, $-NR^\bullet_2$ 또는 $-NO_2$를 포함하되, 각각의 $R^\bullet$는 미치환이거나 또는 "할로"가 앞에 있는 경우 하나 이상의 할로겐으로만 치환되며, 독립적으로 C_{1-4} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 포화, 부분적으로 불포화 또는 아릴 고리이다.

[0061] "선택적으로 치환된" 기의 치환가능한 질소 상의 적합한 치환체는 $-R^\dagger$, $-NR^\dagger_2$, $-C(O)R^\dagger$, $-C(O)OR^\dagger$, $-C(O)C(O)R^\dagger$, $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$, $-S(O)_2R^\dagger$, $-S(O)_2NR^\dagger_2$, $-C(S)NR^\dagger_2$, $-C(NH)NR^\dagger_2$, 또는 $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$를 포함하되; 각각의 $R^\dagger$는 독립적으로 수소, 이하에 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 C_{1-6} 지방족, 미치환된 -OPh, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 미치환된 5- 내지 6-원 포화, 부분적으로 불포화 또는 아릴 고리이거나, 또는 상기 정의에도 불구하고, $R^\dagger$의 두 독립적 경우에, 그의 개재 원자(들)와 함께 취해져서 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 미치환된 3- 내지 12-원 포화, 부분적으로 불포화, 또는 아릴 모노- 또는 바이사이클릭 고리를 형성한다.

[0062] $R^\dagger$의 지방족 기 상의 적합한 치환체는 독립적으로 할로겐, $-R^\bullet$, -(할로$R^\bullet$), -OH, $-OR^\bullet$, -O(할로$R^\bullet$), -CN, -C(O)OH, $-C(O)OR^\bullet$, $-NH_2$, $-NHR^\bullet$, $-NR^\bullet_2$, 또는 $-NO_2$이되, 각각의 $R^\bullet$은 미치환되거나 또는 할로"가 앞에 있는 경우 하나 이상의 할로겐으로만 치환되며, 독립적으로 C_{1-4} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 포화, 부분적으로 불포화 또는 아릴 고리이다.

[0063] 본 발명자는 유기 화합물에 일산화탄소를 첨가하고, 이에 의해 하나의 탄소 원자만큼 유기 물질 분자를 증가시키는 반응을 '카보닐화'로 지칭한다. 더 나아가, 얻어진 화합물은 C=O 카보닐 작용기를 함유한다.

[0064] **특정 실시형태의 상세한 설명**

[0065] 일 양태에서, 본 발명은 에폭사이드의 아크릴산 유도체 및 폴리에스터로 전환을 위한 통합된 공정 및 방법을 포함한다. 다른 양태에서, 본 발명은 에폭사이드의 아크릴산 유도체 및 폴리에스터로 전환을 달성하는데 적합한 시스템을 제공한다.

[0066] **I. 본 발명의 방법**

[0067] 특정 실시형태에서, 본 발명은 에폭사이드의 아크릴레이트 및 관련된 생성물로 전환을 위한 방법을 포함한다. 특정 실시형태에서, 해당 방법은 하기 단계:

[0068] i) 에폭사이드 및 일산화탄소를 포함하는 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0069] ii) 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역에서 금속 카보닐과 접촉시켜, 제공된 에폭사이드의 적어도 일부를 베타

락톤으로 전환시키는 단계;

[0070] iii) 제1 반응 구역으로부터의 배출물을 제2 반응 구역으로 보내, 베타 락톤이 알파 베타 불포화산, 알파 베타 불포화 에스터, 알파 베타 불포화 아마이드 및 선택적으로 치환된 폴리프로피오락톤 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 전환되는 조건에 적용시키는 단계; 및

[0071] iv) 알파-베타 불포화 카복실산, 알파 베타 불포화 에스터, 알파-베타 불포화 아마이드 또는 폴리프로피오락톤을 포함하는 최종 생성물을 분리하는 단계를 포함하되,

[0072] 여기서, 공급 원료 스트림의 조성물, 금속 카보닐의 정체, 제1 반응 구역으로부터의 배출물의 조성, 제2 반응 구역 내 조건의 동일성 및 분리 방식은 본 명세서에서 이하에 그리고 본 명세서의 분류 및 하위분류에서 정의되는 바와 같다.

[0073] 이하의 부문은 해당 방법의 각 단계 및 각 단계를 달성하는데 이용되는 조건을 더욱 완전하게 기재한다.

[0074] Ia) 공급원료 스트림

[0075] 제1 반응 단계(즉, 에폭사이드 공급 원료 스트림에 의해 공급되는 단계)는 또한 본 명세서에서 카보닐화 단계로서 지칭된다. 이 단계의 목적은 단계 내로 공급된 에폭사이드를 카보닐화에 의해 베타 락톤으로 전환시키는 것이다.

[0076] 상기 주목한 바와 같이, 공급 원료 스트림은 에폭사이드 및 일산화탄소를 함유한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 C_{2-20} 지방족 또는 방향족 에폭사이드를 포함한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 C_{2-12} 지방족 에폭사이드를 포함한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-뷰틸렌 옥사이드, 2-뷰틸렌 옥사이드, 1-헥스렌 옥사이드, 1-옥트렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 에폭사이드를 포함한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 에틸렌 옥사이드를 포함한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 프로필렌 옥사이드를 포함한다.

[0077] 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 에폭사이드 및 일산화탄소를 함유하는 가스 혼합물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 몰비는 약 1:1 내지 약 10,000:1의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 몰비는 약 5000:1이고, 약 2500:1이며, 약 2000:1이고, 약 1500:1이며, 약 1000:1이고, 약 500:1이며, 약 1:500이고, 약 200:1이며, 약 100:1이고, 약 50:1이며, 약 20:1이고, 약 10:1이며, 약 5:1 또는 약 1:1이다. 일부 실시형태에서, 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 다른 반응 조건에 기반하여 선택되며, 따라서 반응은 경제적 및 시간 실현 가능한 방식으로 진행된다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 1:1 내지 약 100:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 1:1 내지 약 1000:1이다. 일부 실시형태에서,공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 10:1 내지 약 1000:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 10:1 내지 약 10,000:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 100:1 내지 약 1000:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 10:1 내지 약 1000:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 10:1 내지 약 500:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 10:1 내지 약 100:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 10:1 내지 약 50:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 20:1 내지 약 200:1이다. 일부 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 일산화탄소 대 에폭사이드의 비는 약 50:1 내지 약 200:1이다.

[0078] 특정 실시형태에서, 가스 공급 원료 스트림은 에틸렌 옥사이드(EO) 및 일산화탄소(CO)를 포함한다. 특정 실시형태에서, 혼합물이 에틸렌 옥사이드의 이슬점을 초과하도록, 가스 EO/CO 스트림은 온도, 압력 및 EO:CO 가스비에서 제공된다. 특정 실시형태에서, 가스 EO/CO 혼합물은 에틸렌 옥사이드보다 더 큰 부분압의 일산화탄소를 포함한다. 특정 실시형태에서, EO/CO 가스 공급 원료 스트림은 에틸렌 옥사이드가 계속 가스상(gas phase)에 있게 되는 온도 및 압력에서 유지되도록 가열된다. EO/CO 공급 원료 스트림이 가스 상태인 채로 있게 되는 조성, 온도 및 압력을 결정하는 것은 당업자의 능력 내에 있으며, 이들 혼합물은 실험적으로 또는 에틸렌 옥사이드의 상태도를 참고로 하여 결정될 수 있다.

[0079] 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 하나 이상의 추가적인 성분을 추가로 포함한다. 특정 실시형태에서, 추가적인 성분은 에폭사이드 또는 그의 유도체의 화학 반응에서 직접 침전되지 않는 희석제를 포함한다. 특정 실

시형태에서, 이러한 희석제는 하나 이상의 비활성 기체(예를 들어, 질소, 아르곤, 헬륨 등) 또는 휘발성 유기 분자, 예컨대 탄화수소, 에터 등을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 공급 스트림은 수소, 미량의 이산화탄소, 메탄, 및 산업적 일산화탄소 스트림에서 보통 발견되는 다른 화합물을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 공급 스트림은 에폭사이드의 다양한 최종 생성물로 전환에 수반되는 공정 중 하나 이상에서 직접적 또는 간접적 화학 작용을 가질 수 있는 물질을 추가로 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 이러한 작용성 물질은 휘발성 금속 카보닐 화합물(예를 들어, $HCo(CO)_4$) 등), 양자성 화합물(예를 들어, 물 또는 알코올) 및 안정제(예를 들어, 아민 염기, 인 화합물 등)을 포함할 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0080] 추가적인 반응물질은 일산화탄소와 다른 가스의 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 일산화탄소는 수소와의 혼합물(예를 들어, 합성가스(Syngas))에서 제공된다. 일산화탄소 및 수소의 비는 1:1, 1:2, 1:4, 1:10, 10:1, 4:1 또는 2:1을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는 임의의 비일 수 있다. 일산화탄소 공급원은 특히 나무 가스, 발생로 가스, 석탄 가스, 도시가스, 제조가스, 하이가스(hygas), 다우슨 가스 또는 수성 가스를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 일부 실시형태에서, 일산화탄소는 상부 대기압에서 제공된다. 일산화탄소의 양은 에폭사이드 출발 물질의 베타 락톤으로 효율적인 전환을 달성하기 위해 공급되어야 한다.

[0081] 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 본질적으로 산소가 없는 것을 특징으로 한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 본질적으로 물이 없는 것을 특징으로 한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림은 본질적으로 산소 및 물이 없는 것을 특징으로 한다.

[0082] 특정 실시형태에서, 상기 기재된 공정의 단계 i)에서 제공된 공급 원료 스트림은 에틸렌 옥사이드를 포함한다. 특정 실시형태에서, 공급 원료 스트림 내 에틸렌 옥사이드는 에틸렌의 가스상 산화로부터 직접 얻어진다. 이 실시형태는 독성이며, 폭발성인 에틸렌 옥사이드를 분리하고, 저장하며 수송하는 필요를 회피한다는 점에서 유리하다. 특정 실시형태에서, 에틸렌 옥사이드는 생성된 바와 같은 가스상에서 유지되며, 액체로 축합되는 일 없이 카보닐화 단계로 공급된다. 따라서, 특정 실시형태에서, 본 발명은 에틸렌 가스의 아크릴산 또는 그의 유도체로 전환을 위한 방법을 포함하며, 해당 공정은 하기 단계를 포함한다:

[0083] 에틸렌을 산화 단계로 공급하여 에틸렌 옥사이드를 포함하는 반응 스트림을 생성하는 단계(바람직하게는 은의 존재에서 O_2에 의한 산화와 같은 공지된 상업적 반응을 사용함);

[0084] 제2 단계에서 금속 카보닐 화합물의 존재에서 에틸렌 옥사이드-함유 스트림을 일산화탄소와 접촉시켜 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림을 제공하는 단계; 및

[0085] 아크릴산, 아크릴레이트 에스터, 아크릴아마이드, 및 폴리프로피오락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 최종 생성물로 전환되는 조건에 적용시키는 전환 단계로 베타 프로피오락톤-함유 생성물 스트림을 보내는 단계.

[0086] 특정 실시형태에서, 에틸렌 옥사이드 공급 원료 스트림은 우선 물을 제거하도록 처리된다. 특정 실시형태에서, 에틸렌 옥사이드 공급 원료 스트림은 우선 이산화탄소를 제거하도록 처리된다. 특정 실시형태에서, 방법은 일산화탄소를 에틸렌 옥사이드 스트림에 첨가하는 단계를 포함한다. 특정 실시형태에서, 일산화탄소의 이런 첨가는 에틸렌 옥사이드 스트림이 카보닐화 단계로 들어가기 전에 행해진다.

[0087] Ib) 촉매

[0088] 상기 주목한 바와 같이, 제1 반응 단계는 적어도 하나의 금속 카보닐 화합물을 포함한다. 전형적으로, 단일 금속 카보닐 화합물이 제공되지만, 특정 실시형태에서, 2 이상의 금속 카보닐 화합물의 혼합물이 제공된다. 바람직하게는, 제공된 금속 카보닐 화합물은 에폭사이드를 고리 개방할 수 있고, 얻어진 금속 탄소 결합 내로 일산화탄소의 삽입을 용이하게 한다. 이 반응성을 지니는 금속 카보닐 화합물은 당업계에 잘 공지되어 있으며, 실험실 실험뿐만 아니라 하이드로포밀화와 같은 산업적 공정에서 사용된다.

[0089] 일부 실시형태에서, 공정의 카보닐화 단계에서 금속 카보닐 화합물은 화학식 $[QM_y(CO)_w]^x$를 지니는 화합물을 포함하며, 여기서:

[0090] Q는 임의의 리간드 또는 하나 이상의 리간드이고, 존재할 필요가 없으며;

[0091] M은 금속 원자이고;

[0092] *y*는 1과 6을 포함하는 1 내지 6의 정수이며;

[0093] w는 안정한 금속 카보닐을 제공하는 것과 같은 수이고;

[0094] x는 -3과 +3을 포함하는 -3 내지 +3의 정수이다.

[0095] 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 화합물이 화학식 $[QM_y(CO)_w]^x$를 가지는 경우, M은 Ti, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Zn, Al, Ga 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시형태에서, M은 Co이다.

[0096] 특정 실시형태에서, 카보닐화 단계 내 금속 카보닐 화합물은 9족 금속 카보닐을 포함한다. 특정 실시형태에서, 9족 금속 카보닐 화합물은 $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{16}$, $Ir_4(CO)_{12}$ 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특정 실시형태에서, 금속 카보닐은 코발트 화합물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 9족 금속 카보닐 화합물은 모이어티 $Co(CO)_4^-$를 포함한다.

[0097] 특정 실시형태에서, 제공된 금속 카보닐 화합물은 음이온성 금속 카보닐 모이어티를 포함한다(즉, x는 음의 정수이다). 다른 실시형태에서, 제공된 금속 카보닐 화합물은 중성 금속 카보닐 화합물(즉, x는 0임)을 포함한다. 특정 실시형태에서, 제공된 금속 카보닐 화합물은 금속 카보닐 수소화물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 제공된 금속 카보닐 화합물은 하나 이상의 반응 성분, 첨가제 또는 고체 담지체와 인시츄로 반응하는 사전 촉매로서 작용하여 처음에 제공된 화합물과 상이한 활성종을 제공한다. 이러한 사전 촉매는 주어진 반응에서 활성종이 확실하게 알려져 있지 않을 수도 있다는 인식 때문에 본 발명에 의해 구체적으로 포함되며, 따라서, 인시츄로 이러한 반응종의 확인은 그 자체가 본 발명의 정신 또는 교시로부터 벗어나지 않는다.

[0098] 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 화합물이 음이온성 금속 카보닐 종을 포함하는 경우, 금속 카보닐 종은 화학식 $[QM_y(CO)_{w*}]^{z-}$을 가지며, 여기서 Q, M 및 y는 상기 및 본 명세서에 기재된 분류 및 하위분류에 정의된 바와 같고, w^*는 안정한 음이온성 금속 카보닐을 제공하는 것과 같은 정수이며, z는 1 내지 3의 정수이다.

[0099] 특정 실시형태에서, 음이온성 금속 카보닐 종은 주기율표의 5, 7 또는 9족 금속의 일음이온성 카보닐 복합체 또는 주기율표의 4 또는 8족으로부터의 금속의 이음이온성 카보닐 복합체를 포함한다. 일부 실시형태에서, 음이온성 금속 카보닐 화합물은 코발트 또는 망간을 함유한다. 일부 실시형태에서, 음이온성 금속 카보닐 화합물은 로듐을 함유한다. 적합한 음이온성 금속 카보닐 화합물은 $[Co(CO)_4]^-$, $[Ti(CO)_6]^{2-}$, $[V(CO)_6]^-$, $[Rh(CO)_4]^-$, $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Ru(CO)_4]^{2-}$, $[Os(CO)_4]^{2-}$, $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$, $[Tc(CO)_5]^-$, $[Re(CO)_5]^-$ 및 $[Mn(CO)_5]^-$을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 특정 실시형태에서, 음이온성 금속 카보닐은 $[Co(CO)_4]^-$를 포함한다. 일부 실시형태에서, 2 이상의 음이온성 금속 카보닐 복합체의 혼합물은 카보닐화 단계에 존재할 수 있다.

[0100] $[QM_y(CO)_{w*}]^{z-}$에 대한 용어 "안정한 음이온성 금속 카보닐을 제공하는 것과 같은"은 $[QM_y(CO)_{w*}]^{z-}$가 분석 수단, 예를 들어 NMR, IR, X-레이 결정학, 라만 분광학 및/또는 전자스핀공명(EPR)에 의해 특성규명가능한 종이거나, 또는 인시츄에서 형성된 적합한 양이온 또는 종의 존재에서 촉매 형태로 분리될 수 있다는 것을 의미하는 것으로 본 명세서에서 사용된다. 안정한 금속 카보닐 복합체를 형성할 수 있는 금속은 존재할 수 있는 선택적 리간드 Q의 수 및 특성 및 복합체 상의 전하와 함께, 배위되는 일산화탄소에 대해 이용가능한 부위의 수 및 그에 따라 w^*의 값을 결정하는 공지된 조절 능력 및 다핵 복합체를 형성하는 경향을 가진다 것이 이해되어야 한다. 전형적으로, 이러한 화합물은 "18-전자 규칙"에 따른다. 이러한 지식은 합성에 속하는 당업자의 이해 및 금속 카보닐 화합물의 특성규명 내에 있다.

[0101] 제공된 금속 카보닐 화합물이 음이온성 종인 경우의 실시형태에서, 하나 이상의 양이온이 또한 필수적으로 존재하여야 한다. 본 발명은 이러한 양이온의 정체에 대해 특정 제약을 두지 않는다. 특정 실시형태에서, 음이온성 금속 카보닐 화합물과 결합된 양이온은 주기율표의 1족 또는 2족으로부터의 것과 같은 단순한 금속 양이온을 포함한다(예를 들어, Na^+, Li^+, K^+, Mg^{2+} 등). 다른 실시형태에서, 제공된 음이온성 금속 카보닐 화합물과 결합된 양이온은 전이 금속 또는 전이 금속 복합체이다. 다른 실시형태에서 제공된 음이온성 금속 카보닐 화합물과 결합된 양이온은 유기 양이온이다. 특정 실시형태에서 제공된 음이온성 금속 카보닐 화합물과 결합된 양이온은 오늄염과 같은 벌키한 비친전자성 양이온(예를 들어, Bu_4N^+, PPN^+, Ph_4P^+ Ph_4As^+등)이다. 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 음이온은 양성자화된 질소 화합물과 결합된다. 일부 실시형태에서, 음이온성 금속 카보닐 화합물과 결합

된 양이온은 카보닐화 반응 구역에 존재하는 고체를 포함하거나 또는 결합된다. 이들 고체는 이하에 더욱 완전하게 기재되는 것과 같은 무기 재료 또는 중합체 재료를 포함할 수 있다.

[0102] 특정 실시형태에서, 제공된 금속 카보닐 화합물은 중성 금속 카보닐을 포함한다. 특정 실시형태에서, 이러한 중성 금속 카보닐 화합물은 화학식 $QM_y(CO)_{w'}$를 가지며, 여기서 Q, M 및 y는 상기 및 본 명세서에 기재된 분류 및 하위분류에 정의된 바와 같고, w'는 안정한 중성 금속 카보닐을 제공하는 것과 같은 정수이다. 특정 실시형태에서, 중성 금속 카보닐은 화학식 $QM(CO)_{w'}$를 가진다. 특정 실시형태에서, 중성 금속 카보닐은 화학식 $M(CO)_{w'}$를 가진다. 특정 실시형태에서, 중성 금속 카보닐은 화학식 $QM_2(CO)_{w'}$를 가진다. 특정 실시형태에서, 중성 금속 카보닐은 화학식 $M_2(CO)_{w'}$를 가진다. 특정 실시형태에서, 중성 금속 카보닐은 $M_3(CO)_{w'}$를 가진다. 특정 실시형태에서, 중성 금속 카보닐은 화학식 $M_4(CO)_{w'}$를 가진다.

[0103] 특정 실시형태에서, 중성 금속 카보닐은 $Ti(CO)_7$; $V_2(CO)_{12}$; $Cr(CO)_6$; $Mo(CO)_6$; $W(CO)_6$ $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, 및 $Re_2(CO)_{10}$ $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$ 및 $Os(CO)_5Ru_3(CO)_{12}$, 및 $Os_3(CO)_{12}Fe_3(CO)_{12}$ 및 $Fe_2(CO)_9Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Ir_4(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$, 및 $Ni(CO)_4$로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0104] 특정 실시형태에서, 상기 기재한 금속 카보닐 화합물 중 어떤 것의 일산화탄소 리간드 중 하나 이상은 리간드 Q로 대체된다. 특정 실시형태에서, 리간드 Q는 존재하며 포스핀 리간드를 나타낸다. 특정 실시형태에서, Q는 존재하며, 사이클로펜타다이에닐 (cp) 리간드를 나타낸다.

[0105] 특정 실시형태에서, 본 발명의 반응 시스템 및 방법은 금속 카보닐 수소화물을 포함한다(대안적으로 하이드리도 금속 카보닐 화합물로서 지칭됨). 특정 실시형태에서, 이러한 화합물은 금속 카보닐 수소화물로서 제공된다. 다른 실시형태에서, 금속 카보닐 수소화물은 수소 가스와, 또는 당업계에 공지된 방법을 사용하여 양성자성 산과 반응에 의해 인시츄로 만들어진다(예를 들어, 본 명세서에 전문이 참조로서 포함되는 문헌[*Chem. Rev.*, 1972, 72 (3), pp 231-281 DOI:10.1021/cr60277a003] 참조).

[0106] 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 수소화물(인시츄로 제공되거나 또는 만들어진 바와 같음)은 $HCo(CO)_4$, $HCoQ(CO)_3$, $HMn(CO)_5$, $HMn(CO)_4Q$, $HW(CO)_3Q$, $HRe(CO)_5$, $HMo(CO)_3Q$, $HOs(CO)_2Q$, $HMo(CO)_2Q_2$, $HFe(CO_2)Q$, $HW(CO)_2Q_2$, $HRuCOQ_2$, $H_2Fe(CO)_4$ 또는 $H_2Ru(CO)_4$ 중 하나 이상을 포함하며, 여기서 각각의 Q는 독립적으로 상기 및 본 명세서의 분류 및 하위분류에서 정의되는 바와 같다. 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 수소화물(인시츄로 제공되거나 또는 만들어진 바와 같음)은 $HCo(CO)_4$를 포함한다. 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 수소화물(인시츄로 제공되거나 또는 만들어진 바와 같음)은 $HCo(CO)_3PR_3$을 포함하며, 각각의 R은 독립적으로 선택적으로 치환된 아릴기, 선택적으로 치환된 C_{1-20} 지방족 기, C_{1-10} 알콕시기 및 선택적으로 치환된 페녹시기이다. 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 수소화물(인시츄로 제공되거나 또는 만들어진 바와 같음)은 $HCo(CO)_3cp$를 포함하며, cp는 선택적으로 치환된 사이클로펜타다이에닐 리간드를 나타낸다. 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 수소화물(인시츄로 제공되거나 또는 만들어진 바와 같음)은 $HMn(CO)_5$를 포함한다. 특정 실시형태에서, 금속 카보닐 수소화물(인시츄로 제공되거나 또는 만들어진 바와 같음)은 $H_2Fe(CO)_4$를 포함한다.

[0107] 특정 실시형태에서, 상기 기재된 금속 카보닐 화합물 중 어떤 것에 대해, M'는 전이 금속을 포함한다. 특정 실시형태에서, 상기 기재된 금속 카보닐 화합물 중 어떤 것에 대해, M은 주기율표의 5족(Ti) 내지 10족(Ni)으로부터 선택된다. 특정 실시형태에서, M은 9족 금속이다. 특정 실시형태에서, M은 Co이다. 특정 실시형태에서, M은 Rh이다. 특정 실시형태에서, M은 Ir이다. 특정 실시형태에서, M은 Fe이다. 특정 실시형태에서, M은 Mn이다.

[0108] 특정 실시형태에서, 하나 이상의 리간드 Q는 제공된 금속 카보닐 화합물에 존재한다. 특정 실시형태에서, Q는 포스핀 리간드이다. 특정 실시형태에서, Q는 트라이아릴 포스핀이다. 특정 실시형태에서, Q는 트라이알킬 포스핀이다. 특정 실시형태에서, Q는 포스파이트 리간드이다. 특정 실시형태에서, Q는 선택적으로 치환된 사이클로펜타다이에닐 리간드이다. 특정 실시형태에서, Q는 cp이다. 특정 실시형태에서, Q는 cp*이다.

[0109] 특정 실시형태에서, 에폭사이드/일산화탄소 스트림이 공급되는 반응 구역은 고체 금속 카보닐 화합물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 반응 구역은 고체 담지된 금속 카보닐 화합물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 고체 담지된 금속 카보닐 화합물은 VIII 족 금속 카보닐을 포함한다. 특정 실시형태에서, VIII 족 금속 카보닐 화합물은 $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{16}$, $Ir_4(CO)_{12}$ 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특

정 실시형태에서, 고체 담지된 금속 카보닐은 코발트 화합물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 고체 담지된 금속 카보닐은 모이어티 $Co(CO)_4^-$를 포함한다. 특정 실시형태에서, 코발트 화합물은 $Co_2(CO)_8$ 또는 그것으로부터 유도된 화합물이다. 특정 실시형태에서, 고체 담지된 금속 카보닐은 적합한 금속염으로부터 인시츄로 형성된다. 특정 실시형태에서, 고체 담지된 금속 카보닐은 고체 담지체 상에 흡착된 금속 또는 금속 염이 처리된 다음, 금속 또는 염의 적어도 일부가 금속 카보닐 화합물로 전환되는 적합한 조건 하에 일산화탄소로 처리되는 것으로부터 초래된 화합물이다. 특정 실시형태에서, 고체 담지된 금속 카보닐은 고체 담지체 상에 흡착된 코발트 금속 또는 코발트 염이 처리된 다음, 코발트 또는 코발트 염의 적어도 일부가 코발트 카보닐 화합물로 전환되는 적합한 조건 하에 일산화탄소로 처리되는 것으로부터 초래된 화합물이다.

[0110] 제1 반응 구역 내 금속 카보닐 농도는 특히 제한되지 않지만, 전환율과 선택도 사이의 균형에 비추어 고체 담지체 용적의 입방 센티미터 당 금속 카보닐의 약 0.005mmol 내지 약 20mmol의 범위에 있을 수 있다. 특정 실시형태에서, 0.1mmol 내지 5mmol 금속 카보닐은 고체 담지체의 cc당 존재한다.

[0111] 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역은 다른 재료 및/또는 첨가제, 예컨대 금속염, 산, 염기, 루이스 염기성 유기 화합물 루이스 산성 유기 화합물 루이스 산성 금속 화합물 등을 포함한다. 특정 실시형태에서, 이러한 첨가제는 이러한 첨가제가 없는 시스템에서 수행되는 반응에 비해 에폭사이드 카보닐화 반응의 속도를 증가시킨다. 특정 실시형태에서, 첨가제는 알루미늄 염을 포함한다. 특정 실시형태에서, 첨가제는 아연 염을 포함한다. 특정 실시형태에서, 첨가제는 전이 금속 염을 포함한다. 특정 실시형태에서, 첨가제는 포스피린, 살렌 등을 포함하는 금속 리간드 복합체를 포함한다. 특정 실시형태에서, 첨가제는 고분자량 알코올, 유기산 또는 아민을 포함한다. 특정 실시형태에서, 첨가제는 고체 담지된 재료를 포함한다. 특정 실시형태에서, 첨가제는 고체 담지된 금속 화합물, 알코올, 유기산 또는 아민 또는 오늄 염을 포함한다.

[0112] 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 고체 담지체는 무기 재료를 포함한다. 다수의 적합한 무기 담지체는 당업계에 공지되어 있으며, 당업자는 이 목적에 적합한 재료를 인식할 것이다. 특정 실시형태에서, 적합한 무기 고체 담지체는 실리카, 유리, 알루미나, 지르코니아, 규조토, 금속 산화물, 금속 염, 세라믹, 점토, 몰레큘러 시브, 다공질 규조토, 이산화티타늄 등을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 고체 담지체는 실리카겔을 포함한다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 고체 담지체는 알루미나를 포함한다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 고체 담지체는 유리를 포함한다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 고체 담지체는 세라믹을 포함한다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 고체 담지체는 규조토를 포함한다.

[0113] 다른 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 고체 담지체는 중합체 담지체를 포함한다. 적합한 중합체 담지체는 당업계에 공지되어 있고, 당업자는 이 목적에 적합한 재료를 인식할 것이다. 특정 실시형태에서, 중합체 담지체는 폴리스타이렌, 다이비닐벤젠, 폴리비닐피리딘, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 이들의 조합 또는 유도체를 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 중합체 담지체는 양이온 교환수지를 포함한다. 특정 실시형태에서, 중합체 담지체는 음이온 교환 수지를 포함한다.

[0114] *카보닐화 반응 조건 및 작동*

[0115] 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 카보닐화 반응은 가스상에서 적어도 부분적으로 작동된다. 이들 실시형태에서, 에폭사이드 및 일산화탄소는 주입구에서 가스로서 반응기 내로 공급되고, 베타 락톤을 함유하는 생성물 스트림은 반응기 배출구로부터 제거된다. 특정 실시형태에서, 베타 락톤 스트림은 또한 가스상에서 제거된다. 특정 실시형태에서, 에폭사이드 및 일산화탄소는 가스로서 반응기 내로 공급되고, 베타 락톤 스트림은 액체상에서 제거된다. 이들 실시형태에서, 금속 카보닐 화합물은 고체 또는 고체 담지된 화합물로서 존재할 수 있다(불균일 촉매).

[0116] 카보닐화 반응 조건은 에폭사이드의 베타 락톤으로 전환을 달성하기 위한 다수의 인자에 기반하여 선택된다. 온도, 압력 및 반응 시간은 반응 속도 및 효율에 영향을 미친다. 추가적으로, 서로에 대한 및 촉매에 대한 반응물의 비는 반응 속도 및 효율을 달성한다.

[0117] 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 카보닐화는 용액상 중에서 작동된다. 이들 실시형태에서, 에폭사이드 및 일산화탄소는 주입구에서 반응기 내로 공급되고, 베타 락톤을 함유하는 생성물 스트림은 반응기 배출구로부터 가스 스위핑(sweeping) 또는 휘발을 통해 제거된다. 이러한 반응기는 비등 반응기 설계 및 당업계에서 이용가능한 작동 변수로서 작동될 수 있다. 이들 실시형태에서, 금속 카보닐 화합물은 용매 중에 용해된 가용성 화합물(균일 촉매)로서 존재할 수 있거나 또는 고체 또는 고체 담지체 화합물(이종 촉매)로서 존재할 수 있다. 반응물

은 가스 또는 액체 또는 이들의 조합으로서 공급될 수 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역이 용액상 중에서 작동되는 경우, 반응 구역은 고비등 유기 용매와 같은 고비등 반응 매질을 포함하거나 또는 베타 락톤으로서 반응 구역 내에 남아있는 이온성 액체는 반응기 배출구로부터 제거될 수 있다.

[0118] 제1 반응 구역은 양의 일산화탄소 압력 하에 작동된다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 일산화탄소 부분압은 약 0.5atm 내지 약 500atm의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 일산화탄소 부분압은 약 0.5atm 내지 약 350atm의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 일산화탄소 부분압은 약 5 내지 약 100atm의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 일산화탄소 부분압은 약 10 내지 약 50atm, 약 5 내지 약 20atm, 약 1 내지 약 10atm, 또는 약 5 내지 약 50atm의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.5atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.5atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 250atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 300atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 250atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다.

[0119] 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역은 하나 이상의 일산화탄소 주입구를 포함할 수 있다(즉, 에폭사이드 공급 원료 스트림 내 에폭사이드와 혼합되어 도입될 수 있는 일산화탄소와 독립적인 일산화탄소 공급원). 특정 실시형태에서, 에폭사이드 및 일산화탄소는 별개의 주입구를 통해 제1 반응 구역에 도입된다. 일부 실시형태에서, 반응 압력은 일산화탄소에 의해 완전히 공급된다. 예를 들어, 반응물 및 촉매는 대기압에서 또는 진공 하에 반응기에 채워지고, 일산화탄소는 반응 압력으로 압력을 증가시키기 위해 반응기에 첨가된다. 일부 실시형태에서, 모든 반응물은 반응 압력에서 반응기에 공급된다.

[0120] 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역은 주위 내지 약 400℃의 온도 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역은 약 50℃ 내지 약 250℃의 온도 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 온도는 약 40℃ 내지 약 200℃의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 온도는 약 50℃ 내지 약 150℃의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 온도는 약 100℃ 내지 약 220℃의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 온도는 약 60℃ 내지 약 120℃의 범위에 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 온도는 약 40℃ 내지 약 80℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 100℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 150 ℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 250 ℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 250℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 300℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 200℃ 내지 300 ℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 반응물 및 촉매는 표준 온도에서 반응기에 공급된 다음, 반응기에서 가열된다. 일부 실시형태에서, 반응물은 반응기에 유입되기 전 사전가열된다.

[0121] 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 카보닐화는 가스상에서 조작된다. 이들 실시형태에서, 에폭사이드 및 일산화탄소는 가스상에 공급되고, 반응에서 생성된 베타 락톤은 가스 스위핑을 통해 제거된다. 특정 실시형태에서, 촉매는 고체 또는 고체 담지된다. 일반적으로, 가스상 반응은 반응물 또는 촉매에 대해 임의의 용매가 없다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 가스상은 주로 일산화탄소 및 에폭사이드 기질을 포함할 수 있는 한편, 다른 실시형태에서, 추가적인 가스 또는 희석제가 또한 존재할 수 있다. 특정 실시형태에서, 이러한 희석제는 질소, 수소, 탄화수소 가스 등을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 공기는 본질적으로 산소가 없다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 공기는 본질적으로 물이 없다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 공기는 본질적으로 물 및 산소가 없다.

[0122] 일부 실시형태에서, 카보닐화 반응은 연속적 작동에서 수행된다. 반응물은 제1 반응 구역에 연속적으로 공급된다. 일부 실시형태에서, 반응기는 가스 비말동반 임펠러를 포함한다. 반응물은 표준 온도 및 압력에서 반응기에 공급될 수 있고, 그 다음에 일단 반응기에서 반응 조건으로 가열되거나 또는 압력이 가해질 수 있다. 반응기 그 자체는 연속적으로 교반된 탱크 반응기 또는 관 모양 반응기를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는, 연속적 작동

에 도움이 되는 어떤 반응기일 수 있다. 일부 실시형태에서, 반응기는 단열 반응기 및/또는 등온 반응기이다. 일부 실시형태에서, 반응기 압력은 일정하다. 일부 실시형태에서, 반응기 압력은 반응이 진행됨에 따라 변한다. 일부 실시형태에서, 반응기 온도는 반응이 진행됨에 따라 변한다. 일부 실시형태에서, 반응은 배취(batch) 작동에서 수행된다. 당업자는 온도, 압력, 촉매비, 반응물의 농도, 촉매 및 용매를 인식할 것이고, 유속은 모두 주어진 반응 결과를 달성하도록 최적화되거나 또는 변할 수 있다.

[0123] 일부 실시형태에서, 반응은 반응 역학 및 또는 반응 조건에 기반하여 가능한 완전하게 에폭사이드의 베타 락톤으로 반응을 완전하게, 거의 완전하게 하기에 충분한 시간의 기간 동안 유지된다. 일부 실시형태에서, 반응 시간은 반응기 내 체류시간으로서 확립된다. 반응은 반응기 온도 또는 압력을 감소시키고, 특정 반응물을 회수하거나 또는 퀀칭 화합물을 도입함으로써 중단될 수 있다. 반응은 에폭사이드에서 베타락톤으로의 임의의 지점 또는 임의의 백분율 전환에서 중단될 수 있으며, 예를 들어 반응은 에폭사이드의 50%가 베타락톤으로 전환될 때 중단될 수 있다.

[0124] 해당 방법의 일 실시형태에서, 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드를 포함하는데, 이는 실리카겔, 알루미나, 제올라이트 또는 중합체 재료로 이루어진 담지체 상에서 50℃ 내지 200℃의 온도 및 10atm 내지 200atm의 압력에서 일산화탄소와 조합되고, 코발트계 촉매 또는 예비촉매, 예컨대 다이코발트 옥타카보닐, 코발트 나이트레이트, 코발트 아세테이트, 코발트 클로라이드 또는 유사한 화합물을 거쳐서 반응되어 베타 프로피오락톤을 생성한다. 과량의 일산화탄소와 함께 실행되는 반응은 에틸렌 옥사이드의 거의 전체적인 소모를 초래할 수 있다. 더 적은 휘발성 베타 프로피오락톤은 축합에 의해 미반응 일산화탄소 증기 스트림으로부터 분리된 후, 다음 단계로 직접 공급될 수 있다. 다른 대안에서, 카보닐화 반응이 에틸렌 옥사이드의 완전한 소모를 실행한다면, 생성물 베타 프로피오락톤을 함유하는 일산화탄소의 전체 배출 혼합물은 가스상에서 다음 단계로 직접 공급될 수 있다.

[0125] 특정 실시형태에서, 일련의 단계에서 공정의 제1 반응 구역을 작동시키는 것이 바람직할 수 있다. 하나의 이러한 실시형태에서, 제1 반응 구역(예를 들어, 카보닐화)은 다수의 개개 반응 구역 내로 분리되되, 각각의 반응 구역은 공급 스트림 내 에폭사이드의 베타 락톤으로 부분적 전환을 달성한다. 하나의 반응 구역을 나가는 미반응 에폭사이드 및 일산화탄소는 그 다음에 다음 반응 구역의 주입구로 공급된다. 특정 실시형태에서, 일 단계에서 형성된 베타 락톤은 다음 단계의 공급 전에 반응 스트림으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거된다. 이런 방법에서, 에폭사이드 공급 원료의 소모와 락톤 유래 부산물의 형성간에 균형이 달성될 수 있는데, 일부 조건 하에 더 높은 전환은 바람직하지 않은 부산물의 더 큰 형성을 야기하기 때문이다. 특정 실시형태에서, 반응기 내에서 개개의 반응 구역은 다음 반응 구역으로 유입되기 전, 락톤이 축합되고 반응 스트림으로부터 분리되는 더 낮은 온도 구역에 의해 분리된다. 특정 실시형태에서, 이러한 반응기 내 개개 반응 구역은 크기가 감소되므로, 각 단계는 미반응 에폭사이드가 공급된 사전 단계를 나가는 미반응 에폭사이드의 분획을 효율적으로 수용하기 위한 크기로 된다. 특정 실시형태에서, 카보닐화 반응 구역은 2 내지 20개의 개개 반응 단계를 포함하다. 실시형태에서, 락톤이 단계 간에 분리되는 경우, 얻어진 다수의 락톤 스트림은 공정의 락톤 전환 단계로 각각 공급될 수 있거나, 또는 그것들은 하나의 스트림으로 합쳐질 수 있다.

[0126] *카보닐화 반응 생성물*

[0127] 상기 기재한 바와 같이, 카보닐화 반응의 1차 반응 생성물은 베타 락톤이다. 추가적으로, 생성물 스트림은 다른 반응 분산물, 미반응된 반응물뿐만 아니라 촉매 및 용매를 함유할 수 있다. 일부 실시형태에서, 미반응된 반응물은 에폭사이드 또는 일산화탄소를 포함한다. 이와 같이, 반응은 완료까지 진행되지 않을 수 있고, 부분적 반응으로 고려될 수 있다.

[0128] 일부 실시형태에서, 미반응 에폭사이드의 양은 잠재적 카보닐화 반응 부산물인 숙신 무수물의 형성을 방지하는 데 충분하다. 특정 이론에 의해 구속되지 않고, 모든 에폭사이드가 소모되지 않는다면 베타-락톤을 숙신 무수물로 전환하는 제2 반응은 진행되지 않는다는 것이 추측된다. 따라서, 미반응된 채로 배출된 에폭사이드의 남아있는 백분율은 숙신 무수물의 형성을 방지하는 것으로 나타난다. 일부 실시형태에서, 생성물 스트림은 약 5% 미만 에폭사이드, 약 3% 미만 에폭사이드, 약 1% 미만 에폭사이드 또는 약 0.1%미만을 함유한다. 모든 백분율은 몰 기준, 중량 기준 또는 용적 기준으로 적용가능하며, 반응 조건마다 지시될 수 있다는 것을 주의한다.

[0129] 일부 실시형태에서, 부산물 형성은 숙신 무수물의 형성을 포함한다. 일부 실시형태에서, 부산물 형성은 다음의 화합물 중 하나 이상의 형성을 포함한다: 크로톤알데하이드, 아크릴산, 1,4 다이옥산, 아크릴산 다이머 및 트라이머, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2,5 헥산다이엔알, 3-옥사카프로락톤, 다이에틸렌 글라이콜 모노아크릴레이트, 3-하이드록시프로피온산, 다이에틸렌 글라이콜 다이아크릴레이트, 5-발레로악톤 및/또는 2,6-다이메틸-1,3-다이옥산-4-올.

[0130] *락톤 전환*

[0131] *일반론*

[0132] 본 발명의 공정의 다음 단계에서, 카보닐화 반응 구역으로부터의 배출물은 제2 반응 구역 내로 공급되며, 베타 락톤은 알파 베타 불포화산, 알파 베타 불포화 에스터, 알파 베타 불포화 아마이드 및 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 전환되는 조건에 놓인다. 제2 반응 단계는 대안적으로 본 명세서에서 베타 락톤 전환 단계로서 지칭된다.

[0133] 카보닐화 단계로부터 초래되는 베타 락톤 스트림은 제2 반응 구역 내 락톤 전환 단계로 진행된다. 락톤 전환 단계는 이하에서 더욱 상세하게 논의된다. 베타-락톤 스트림은 선택적으로 락톤 전환 단계 전에 다수의 방법에서 처리될 수 있다. 이 공정은 스트림을 가열, 냉각 또는 압축하는 단계; 스트림을 액체상태로 축합하는 단계 및 액체쪽으로 운반하는 단계; 중합 억제제를 스트림에 첨가하는 단계; 선택된 성분을 액체 상태로 축합하는 단계 및 남아있는 가스 성분 쪽으로 운반하는 단계; 선택된 성분을 액체 상태로 축합하는 단계 및 액화된 성분 쪽으로 운반하는 단계; 스트림을 스크러빙하여 불순물을 제거하는 단계; 락톤 전환 반응을 위한 반응물/촉매를 첨가하는 단계; 및 이들 중 2 이상의 어떤 조합을 포함할 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0134] 특정 실시형태에서, 베타 락톤은 그것을 액체로 축합함으로써 제1 반응 구역을 나간 생성물 스트림에서 더 휘발성인 성분으로부터 우선 분리된다. 이는 생성물 스트림을 냉각하고/하거나 압력을 증가시킴으로써 용이하게 달성된다. 다른 실시형태에서, 카보닐화 단계의 전체 배출물은 어떤 분리 단계 없이 제2 반응 단계로 운반된다. 이 실시형태는 모든 에폭사이드가 소모된다면 특히 적용가능하며, 이 경우에 카보닐화 단계를 나가는 생성물 스트림은 본질적으로 베타 락톤 및 일산화탄소를 포함한다(그것이 공급물에 존재하거나 또는 인시츄로 만들어진다면, 다른 가스 또는 휘발성 화합물과 선택적으로 혼합됨).

[0135] 락톤 전환 단계 다음으로 전환하면, 상기 논의한 베타-락톤 스트림은 제2 반응 구역 쪽으로 운반되어 이하에 더욱 상세하게 기재된 몇몇 최종 생성물 중 어떤 것에 대해 그것에 함유된 베타락톤을 전환시킨다. 상기 논의한 바와 같이, 일부 실시형태에서, 베타-락톤 스트림은 카보닐화 단계 사이에 추가적인 공정 단계가 시행될 수 있고, 가스로서 또는 액체로서 공정의 락톤 전환 단계로 유입될 수 있다. 락톤 전환 단계 그 자체는 가스상 또는 액체상 중 하나에서 수행될 수 있으며, 다른 것과 섞이지 않고, 또는 담체 가스, 용매 또는 다른 희석제의 존재에서 수행될 수 있다.

[0136] 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 연속적 유동 형식에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 가스상 내 연속적 유동 형식에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 액체상 내 연속적 유동 형식에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 배취 또는 준배취 형식에서 액체상 내에서 수행된다. 락톤 전환 단계는 다양한 조건 하에 수행될 수 있다. 특정 실시형태에서, 반응은 베타 락톤의 최종 생성물로 전환에서 하나 이상의 단계를 용이하게 하는 하나 이상의 촉매의 존재에서 수행될 수 있다.

[0137] 특정 실시형태에서, 베타-락톤 전환 단계는 5%미만의 에폭사이드를 함유하는(베타 락톤에 비해) 공급 스트림에 의해 공급된다. 특정 실시형태에서, 베타-락톤 전환 단계는 2% 미만의 에폭사이드를 함유하는 공급 스트림에 의해 공급된다. 특정 실시형태에서, 베타-락톤 전환 단계는 1% 미만의 에폭사이드, 0.5% 미만의 에폭사이드, 0.25% 미만의 에폭사이드, 0.1% 미만의 에폭사이드, 또는 0.05% 미만의 에폭사이드를 함유하는 공급 스트림에 의해 공급된다. 특정 실시형태에서, 베타-락톤 전환 단계는 미반응 에폭사이드를 본질적으로 함유하지 않는 공급 스트림에 의해 공급된다. 모든 백분율은 몰 기준, 중량 기준 또는 용적 기준으로 적용가능하며, 반응 조건마다 지시될 수 있다는 것을 주의한다.

[0138] 특정 실시형태에서, 베타 락톤 전환 단계는 고체 촉매를 포함하며, 전환은 적어도 부분적으로 가스 단계에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 베타 락톤 전환 단계에서 고체 촉매는 고체산 촉매를 포함한다. 특정 실시형태에서, 베타 락톤은 액체로서 도입되며, 고체 촉매와 접촉되고, 카복실산(예를 들어, 아크릴산) 또는 산 유도체(예를 들어, 아크릴산 유도체)는 가스 스트림으로서 제거된다. 다른 실시형태에서, 베타 락톤은 가스로서 도입되며, 고체 촉매와 접촉되고, 아크릴산 또는 아크릴산 유도체는 가스 스트림으로서 제거된다. 구체적 실시형태에서, 베타 프로피오락톤과 물의 혼합물은 고체산 촉매와 접촉되고, 가스 아크릴산은 반응 구역으로부터 회수된다. 특정 실시형태에서, 베타 프로피오락톤과 저급 알코올의 혼합물은 고체산 촉매와 접촉되고, 가스 아크릴레이트 에스터는 반응 구역으로부터 회수된다.

[0139] 특정 실시형태에서, 상기 공정은 공정 내 각 후속 단계가 이전의 단계로부터의 본질적으로 모든 배출물을 이용할 수 있도록 공급 속도, 반응 속도 및 반응기 크기가 조정되는 것을 특징으로 한다. 특정 실시형태에서, 해당

방법은 에틸렌 및 산소 공급 속도 및/또는 비, 에틸렌 산화 구역 반응 온도, 일산화탄소 공급 속도, 카보닐화 단계 온도, 카보닐화 단계 반응 압력, 락톤 전환 단계로 유입되는 하나 이상의 반응물의 공급 속도, 락톤 전환 단계의 온도 및/또는 압력, 및 이들 변수 중 어떤 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 시스템 변수를 조절하는 하나 이상의 단계를 포함한다. 특정 실시형태에서, 시스템 변수의 이 조절은 각 단계의 단위 시간 당 전환율이 이전 단계의 전환율과 매치되도록 수행되고, 따라서 이전 단계의 배출물은 후속 단계를 공급하는데 직접 사용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 해당 방법은 하나 이상의 단계로부터 배출물을 분석하여 그의 함량을 평가하는 하나 이상의 단계를 포함한다. 특정 실시형태에서, 이러한 분석 단계는 분광학(예를 들어, 적외선 분광법, 핵자기공명 분광법, 자외선 또는 가시광선 분광법 등), 크로마토그래피(예를 들어, 가스 또는 액체 크로마토그래피)를 수행하는 단계를 포함한다. 특정 실시형태에서, 이러한 분석은 배출물의 화학적 조성물에 대한 실시간 데이터를 제공하는 플로우-스루(flow-through) 또는 정지 유동 모드에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 이러한 데이터는 상기 기재한 시스템 변수 중 하나 이상의 조절하기 위한 자극을 제공하는데 사용된다.

[0140] *카복실산 생성*

[0141] 특정 실시형태에서, 베타 락톤 전환 단계의 생성물은 알파 베타 불포화 카복실산 또는 에스터이다. 베타 락톤이 각각 카복실산(예를 들어, 아크릴산) 또는 에스터(예를 들어, 아크릴레이트 에스터)로 열분해 또는 알코올분해가 시행될 수 있는 방법에 대해 가능한 다수의 선택사항이 있다. 일 실시형태에서, 베타 프로피오락톤은 구리 금속, 구리 염 또는 다른 촉매를 선택적으로 포함하는 가열된 인산을 함유하는 반응기에 직접 공급되어 원치않는 부산물의 형성을 회피하기 위해 지속적으로 제거되는 아크릴산 증기를 생성한다. 아크릴산의 형성은 300℃만큼 높은 온도에서 대기, 상부 대기 또는 하부 대기압에서 실행될 수 있다. 생성된 아크릴산은 그 다음에 축합되고, 당업계에 공지된 방법 중 어떤 것에 의해 정제된다. 베타 락톤이 카복실산으로 전환되는데 유용한 추가적인 화합물은 황산, 염화아연, 황산수소나트륨, 붕산, 붕산 무수물, 오산화인뿐만 아니라 금속 촉매, 예컨대 산화알루미늄, 산화철, 산화티타늄 등을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 추가로, 수산화칼슘, 산화마그네슘, 붕사(borax), 인산2나트륨 등을 포함하는 염기성 촉매가 사용될 수 있다.

[0142] 특정 실시형태에서, 촉매로서 작용되는 물이 이 공정에 첨가될 수 있다. 이론에 의해 구속되거나 또는 본 발명의 범주를 제한하는 일 없이, 물은 베타 락톤을 개방하여 베타 하이드록시 산 중간체를 형성함으로써 이 전환에 도움을 주고, 그 다음에 원하는 알파 베타 불포화 산을 제공하도록 탈수되며, 물을 재생할 수 있는 것으로 믿어진다. 물은 제2 반응 구역에 유입되기 전 베타 락톤 스트림에 첨가될 수 있고, 또는 제2 반응 구역에 존재할 수 있다(또는 독립적으로 첨가됨). 특정 실시형태에서, 베타 프로피오락톤의 아크릴산으로 전환은 미국특허 제3,176,042호, 제2,485,510호, 제2,623,067호, 제2,361,036호에서 개시된 것과 같은 방법을 사용하여 수행되며, 이들 각각은 본 명세서에 참조로서 포함된다. 다른 실시형태에서, 아크릴레이트 생성은 염기 촉매될 수 있다. 예를 들어 문헌[*Journal of Organic Chemistry*, 57(1), 389-91(1992)] 및 그의 참고문헌을 참조하며, 이것의 전문은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0143] 당업계에 공지된 다수의 촉매가 사용될 수 있거나 또는 이 단계를 위해 적합하게 될 수 있다. 일부 실시형태에서, 조건은 미국특허 제2,352,641호; 제2,376,704호; 제2,449,995호; 제2,510,423호; 제2,623,067호; 제3,176,042호, 및 영국특허 제GB 994,091호에 기재된 황산, 인산 또는 이의 에스터와 같은 탈수제와의 반응을 포함하며, 이들 각각의 전문은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0144] 다른 실시형태에서, 락톤은 할로겐 화합물과 반응하여 베타 할로산, 베타 할로 에스터 또는 베타 할로산 할로겐화물을 수득할 수 있고, 그 다음에 탈수 할로겐화 및/또는 가용매 분해가 시행되어 대응하는 아크릴산 또는 아크릴 에스터를 얻을 수 있다. 특정 실시형태에서, 미국 특허 제2,422,728호(본 명세서에 참조로서 포함됨)에 개시된 조건은 이 목적에서 사용된다.

[0145] 유사하게, 몇몇 방법은 베타 락톤을 알파 베타 불포화 에스터로 전환하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 대부분의 방법은 베타 락톤 전환 단계에서 알코올을 사용하여(또는 알코올이 이 단계에 공급되기 전 베타 락톤 스트림에 첨가됨), 베타락톤의 베타 하이드록시 에스터, 또는 베타 알콕시산으로의 고리 개방을 용이하게 하는데, 이들 둘 다 알파 베타 하이드록시 에스터로 전환될 수 있다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 알코올의 존재에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 C_{1-20} 알코올의 존재에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 C_{1-8} 알코올의 존재에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환 단계는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 뷰탄올, 헥산올 및 2-에틸-헥산올로 이루어진 군으로부터 선택된 알코올의 존재에서 수행된다. 일부 실시형태에서, 사용된 알코올은 헵틸 알코올, 옥틸 알코올, 노닐 알코올, n-데실 알코올, n-운데실 알코올, 세틸 알

코올, n-도데실 알코올, n-테트라데실 알코올 및 다른 1차 알코올이다. 추가로, 다른 알코올, 예를 들어 예를 들어, sec-뷰틸 알코올, tert-뷰틸 알코올, 알릴 알코올, 베타-에톡시-에틸 알코올, 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에터, 사이클로헥사놀, 푸르푸릴 알코올 벤질 알코올, 및 상기 기재한 것 중 특히 에틸렌 글라이콜이 베타 프로피오락톤 전환 단계에서 사용될 수 있다.

[0146] 베타 락톤 전환은 일반적으로 촉매의 존재에서 수행된다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 베타 락톤은 탈수 촉매의 존재에서 알코올과 반응된다. 예시적인 탈수 촉매는 산화금속(예를 들어, 산화알루미늄, 산화티타늄), 제올라이트, 실리카 및 특히 알루미노 실리케이트를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 전형적으로, 이러한 전환은 액상에서 수행되며, 생성물 에스터는 증류에 의해 분리된다.

[0147] 일부 실시형태에서, 베타 락톤 전환은 촉매로서 활성탄에 의해 수행되어 알파 베타 불포화 에스터를 생성한다. 일부 실시형태에서, 베타 락톤은 가스상에서 및 활성탄 촉매를 거쳐서 알코올과 반응되어 에스터를 생성한다. 활성탄은 임의의 형태, 예를 들어 분말, 과립, 압출, 비드, 다른 구성요소(예를 들어, 요오드, 은, 금속성 양이온 등)로 함침으로 공급될 수 있다.

[0148] 일부 실시형태에서, 반응은 중합체의 형성을 방지하기 위한 중합 억제제를 포함할 수 있다. 예시적인 중합 억제제는 구리, 구리염, 하이드로퀴논, 망간, 망간염, 크로뮴 및 크로뮴 염을 포함한다.

[0149] 상기 기재한 바와 같이, 베타 락톤 전환 단계는 알파 베타 불포화 카복실산 또는 에스터가 원하는 생성물일 때, 다양한 온도 및 압력 범위 내에서 작동될 수 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 약 300℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 50℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 100℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 100℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 250℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 250℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 300℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 200℃ 내지 300℃의 범위에 있다.

[0150] 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 250atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 300atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 250atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다.

[0151] 출원인은 각각 본 명세서에 참조로서 포함되는 미국특허 제2,466,501호, 제2,376,704호는 베타 락톤으로부터 알파 베타 불포화 에스터를 생성하는 방법을 기재한다는 것을 주목한다.

[0152] *불포화 아마이드*

[0153] 대안적으로, 암모니아 또는 유기 아민은 알파 베타 불포화 아마이드로 전환될 수 있는 베타 하이드록시 아마이드로 베타 락톤의 고리 개방을 용이하게 하도록 이 단계에서 존재할 수 있다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환은 아크릴아마이드를 생성하기 위해 암모니아의 존재에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 락톤 전환은 N-치환된 아크릴아마이드 유도체를 생성하기 위해 C_{1-20} 아민의 존재에서 수행된다. 예시적인 아민은 메틸 아민, 에틸 아민, 프로필 아민, 뷰틸 아민, 아밀 아민, 및 다이알킬 아민을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 일부 실시형태에서, 아민 및 베타 락톤을 둘 다 수중에서 가용성이다.

[0154] 상기 기재한 바와 같이, 베타 락톤 전환 단계는 알파 베타 불포화 아마이드가 원하는 생성물일 때, 다양한 온도 및 압력 범위 내에서 작동될 수 있다. 일부 반응은 발열반응이며, 따라서 더 낮은 온도뿐만 아니라 반응 온도를

제어하기 위한 충분한 열 전달은 유용하다. 상기 기재한 바와 같이, 알파 베타 불포화 아마이드가 원하는 생성물일 때, 베타 락톤 전환 단계는 다양한 온도 및 압력 범위 내에서 작동될 수 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 약 300℃의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 50℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 100℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 100℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 250℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 250℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 300℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 200℃ 내지 300℃의 범위에 있다.

[0155] 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 250atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 300atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 250atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다.

[0156] 출원인은 본 명세서에 전문이 참조로서 포함되는 미국특허 제2,548,155호가 베타 락톤으로부터 알파 베타 불포화 아마이드를 생성하는 방법을 기재한다는 것을 주목한다.

[0157] *중합*

[0158] 본 발명의 다른 실시형태에서, 카보닐화 단계로부터의 베타 락톤은 중합 촉매를 포함하는 후속 단계로 공급된다. 이는 베타 락톤을 조작하고, 수송할 필요 없이 폴리(3-하이드록시 뷰티레이트)(P-3HB) 및 폴리(프로피오락톤)과 같은 생분해성 폴리에스터를 생성하는 기회를 제공한다. 다수의 촉매가 락톤(예컨대 카프로락톤 및 베타 락톤)의 고리 개방 중합에 대해 공지되어 있다. 임의의 이러한 촉매가 본 공정에서 사용될 수 있다.

[0159] 본 명세서에 개시된 방법의 고리 개방 중합 단계에 적합한 촉매는, 예를 들어 문헌[Journal of the American Chemical Society (2002), 124(51), 15239-15248 Macromolecules, vol. 24, No. 20, pp. 5732-5733, Journal of Polymer Science, Part A-1, vol. 9, No. 10, pp. 2775-2787; Inoue, S., Y. Tomoi, T. Tsuruta & J. Furukawa; Macromolecules, vol. 26, No. 20, pp. 5533-5534; Macromolecules, vol. 23, No. 13, pp. 3206-3212; Polymer Preprints (1999), 40(1), 508-509; Macromolecules, vol. 21, No. 9, pp. 2657-2668; 및 Journal of Organometallic Chemistry, vol. 341, No. 1-3, pp. 83-9]; 및 미국특허 제3,678,069호, 제3,169,945호, 제6,133,402호; 제5,648,452호; 제6,316,590호; 제6,538,101호; 및 제6,608,170호에 개시되어 있다. 이들 각각의 전문은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0160] 특정 실시형태에서, 베타 락톤 전환 단계가 베타 락톤을 중합하는 단계를 포함하는 경우, 해당 단계는 선택적으로 하나 이상의 용매의 존재에서 베타 락톤을 중합 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다. 적합한 용매는 탄화수소, 에터, 에스터, 케톤, 나이트릴, 아마이드, 설폰, 할로겐화된 탄화수소 등을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 특정 실시형태에서, 용매는 형성된 중합체가 반응 매질 중에 가용성이도록 선택된다.

[0161] 특정 실시형태에서, 베타 락톤 전환 단계가 베타 락톤을 중합하여 폴리에스터를 형성하는 단계를 포함하는 경우, 해당 단계는 연속적 중합을 포함한다. 이러한 연속적 중합은 중합체 또는 중합체 용액이 그것이 형성되는 본질적으로 동일한 속도에서 회수되도록 연속적 교반 탱크 반응기 또는 플러그 유동 반응기에서 수행될 수있다. 락톤의 폴리에스터로의 중합은 알코올, 아민, 폴리올, 폴리아민 및 특히 다이올을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는 다수의 중합 개시제에 의해 수행될 수 있다. 추가적인 다양한 촉매는 금속(예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 아연, 알루미늄, 티타늄, 코발트 등), 금속 산화물, 알칼리- 및 알칼리토금속의 탄산염, 붕산염, 다양한 금속의 실리케이트를 포함하지만, 이들로 제한되지 않는 중합 반응에서 사용될 수 있다.

[0162] 상기 기재된 바와 같이, 베타 락톤 전환 단계는 폴리에스터가 원하는 생성물일 때, 다양한 온도 및 압력 범위 내에서 작동될 수 있다. 상기 기재된 바와 같이, 베타 락톤 전환 단계는 알파 베타 불포화 카복실산 또는 에스터가 원하는 생성물일 때, 다양한 온도 및 압력 범위 내에서 작동될 수 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 약 300℃의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 50℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 100℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 0℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 100℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 50℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 150℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 200℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 100℃ 내지 250℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 250℃. 일부 실시형태에서, 온도는 약 150℃ 내지 300℃의 범위에 있다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 200℃ 내지 300℃의 범위에 있다.

[0163] 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 0.01atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 10atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 1atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 50atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 10atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 100atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 50atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 200atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 100atm 내지 약 250atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 300atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 200atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 압력은 약 250atm 내지 약 500atm(절대)의 범위에 있을 수 있다.

[0164] 출원인은 본 명세서에 전문이 각각 참조로서 포함되는 미국특허 제3,169,945호 및 제3,678,069호는 베타 락톤으로부터 폴리에스터를 생성하는 방법을 기재한다는 것을 주목한다.

[0165] *구체적 통합 실시형태*

[0166] 상기 기재한 개념 및 상세한 설명을 조합하여, 본 발명은 다음의 방법을 포함한다:

[0167] 다음의 단계를 포함하는 아크릴산의 합성방법:

[0168] 1) 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0169] 2) 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키 단계;

[0170] 3) 선택적으로 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림에 물을 첨가하는 단계;

[0171] 4) 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림을 제2 반응 구역으로 보내, 베타 프로피오락톤을 아크릴산으로 전환시키는 것을 촉매하는 촉매와 접촉시키는 단계;

[0172] 5) 제2 반응 구역으로부터 아크릴산 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

[0173] 6) 생성물 스트림으로부터 아크릴산을 분리하는 단계.

[0174] 하기 단계를 포함하는 아크릴레이트 에스터의 합성 방법:

[0175] 1) 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0176] 2) 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

[0177] 3) 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림에 C_{1-8} 알코올을 첨가하는 단계;

[0178] 4) 베타 프로피오락톤 및 C_{1-8} 알코올을 포함하는 생성물 스트림을 제2 반응 구역으로 보내, 베타 프로피오락톤 및 C_{1-8} 알코올을 대응하는 아크릴산 에스터로 전환시키는 것을 촉매하는 촉매와 접촉시키는 단계;

[0179] 5) 제2 반응 구역으로부터 아크릴산 에스터 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

[0180] 6) 생성물 스트림으로부터 아크릴산 에스터를 분리시키는 단계.

[0181] 하기 단계를 포함하는 폴리프로피오락톤의 합성방법:

[0182] 1) 에틸렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0183] 2) 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물 및 에틸렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

[0184] 3) 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림을, 적합한 용매 및 중합 촉매를 수용하고 있는 중합 반응기에 보내는 단계;

[0185] 4) 중합 반응기로부터 폴리프로피오락톤 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

[0186] 5) 생성물 스트림으로부터 폴리프로피오락톤을 분리하는 단계.

[0187] 특정 실시형태에서, 아크릴산, 아크릴레이트 에스터 또는 폴리프로피오락톤의 합성을 위한 상기 방법은 에틸렌을 산화시켜 에틸렌 옥사이드를 제공하는 단계 (1) 전에 추가적인 단계를 포함한다. 특정 실시형태에서, 이러한 단계는 에틸렌의 적어도 일부가 에틸렌 옥사이드로 전환되는 적합한 촉매의 존재 중에 에틸렌 산화 반응기 내에서 산소와 에틸렌을 접촉시키는 단계, 에틸렌 산화 반응기로부터 가스 에틸렌 옥사이드 스트림을 회수하는 단계; 및 가스 에틸렌 옥사이드 스트림을 일산화탄소와 합하여 공급 원료 스트림을 제공하는 단계의 하위단계들을 포함한다.

[0188] 특정 실시형태에서, 아크릴산, 아크릴레이트 에스터 또는 폴리프로피오락톤의 합성을 위한 상기 방법에서, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림을 다음 반응 단계로 보내는 단계는 가스로서 베타 프로피오락톤을 공급하는 단계를 포함한다. 특정 실시형태에서, 베타 프로피오락톤을 포함하는 생성물 스트림을 다음 반응 단계로 보내는 단계는 액체로서 베타 프로피오락톤을 공급하는 단계를 포함한다.

[0189] 하기 단계를 포함하는 폴리-3-하이드록시뷰티레이트의 합성방법:

[0190] 1) 프로필렌 옥사이드 및 일산화탄소를 포함하는 가스 공급 원료 스트림을 제공하는 단계;

[0191] 2) 공급 원료 스트림을 제1 반응 구역으로 보내, 금속 카보닐 화합물과 접촉시켜, 프로필렌 옥사이드의 적어도 일부를, 베타 뷰티로락톤을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 단계;

[0192] 3) 베타 뷰티로락톤을 포함하는 생성물 스트림을, 적합한 용매 및 중합 촉매를 수용하고 있는 중합 반응기에 보내는 단계;

[0193] 4) 중합 반응기로부터 폴리-3-하이드록시뷰티레이트 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및

[0194] 5) 생성물 스트림으로부터 폴리-3-하이드록시뷰티레이트를 분리시키는 단계.

[0195] 특정 실시형태에서, 폴리-3-하이드록시뷰티레이트의 합성을 위해 상기 방법에서 제공된 공급 원료 스트림은 거울상체 풍부 프로필렌 옥사이드를 포함한다.

[0196] 특정 실시형태에서, 아크릴산, 아크릴레이트 에스터, 폴리프로피오락톤, 또는 폴리-3-하이드록시뷰티레이트의 합성을 위한 상기 방법에서, 제1 반응 구역 내 금속 카보닐 화합물은 코발트 카보닐 화합물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 제1 반응 구역 내 금속 카보닐 화합물은 로듐 카보닐 화합물을 포함한다.

[0197] II) 본 발명의 시스템

[0198] 다른 양태에서, 본 발명은 아크릴산 또는 아크릴산 유도체의 합성을 위한 시스템을 제공한다. 특정 실시형태에서, 시스템은 하기를 포함한다:

[0199] 에폭사이드 공급원 및 일산화탄소 공급원에 의해 공급되는 주입구를 포함하는 제1 반응기; 하나 이상의 금속 카보닐 화합물을 포함하는 촉매층; 및 베타 락톤을 포함하는 배출구 스트림을 제공하는 반응기 배출구; 및 제1 반응 구역의 배출구 스트림에 의해 공급되는 주입구를 포함하는 제2 반응기; 물 및 베타락톤이 반응되어 알파 베타 불포화 산을 제공하는, 산 촉매를 포함하는 촉매층; 및 알파 베타 불포화산을 포함하는 생성물 스트림을 제공하는 반응기 배출구.

[0200] 특정 실시형태에서, 상기 시스템 내 제2 반응기는 물 주입구를 추가로 포함한다. 특정 실시형태에서, 상기 시스

템은 제2 반응기의 생성물 스트림에 의해 공급되는 주입구 및 액체 알파 베타 불포화산 생성물이 회수되는 배출구를 지니는 컨덴서를 추가로 포함한다.

[0201] 다른 실시형태에서, 본 발명은 아크릴산 에스터의 합성을 위한 시스템을 제공한다. 특정 실시형태에서, 시스템은 하기를 포함한다:

[0202] 에폭사이드 공급원 및 일산화탄소 공급원에 의해 공급되는 주입구; 하나 이상의 금속 카보닐 화합물을 포함하는 촉매층; 및 베타 락톤을 포함하는 배출구 스트림을 제공하는 반응기 배출구를 포함하는, 제1 반응기; 및

[0203] 제1 반응 구역의 배출구 스트림에 의해 공급되는 제1 주입구; C_{1-8} 알코올이 공급되는 제2 주입구, 알코올 및 베타 락톤이 반응되어 알파 베타 불포화 에스터를 제공하는 촉매를 포함하는 촉매층; 및 알파 베타 불포화 에스터를 포함하는 생성물 스트림을 제공하는 반응기 배출구를 포함하는, 제2 반응기.

[0204] 다른 실시형태에서, 본 발명은 폴리에스터의 합성을 위한 시스템을 제공한다. 특정 실시형태에서, 시스템은 하기를 포함한다:

[0205] 에폭사이드 공급원 및 일산화탄소 공급원에 의해 공급되는 주입구; 하나 이상의 금속 카보닐 화합물을 포함하는 촉매층; 및 베타 락톤을 포함하는 배출구 스트림을 제공하는 반응기 배출구를 포함하는, 제1 반응기; 및

[0206] 제1 반응 구역의 배출구 스트림에 의해 공급되는 제1 주입구; 중합 촉매 및 용매를 포함하는 촉매 용액, 및 폴리에스터 중합체의 용액을 포함하는 생성물 스트림을 제공하는 반응기 배출구를 포함하는, 제2 반응기.

[0207] 상기 기재된 공정의 선택적이지만, 비제한적인 배치의 일부를 도 1 및 2에 나타낸다.

[0208] 도 1에서, 일산화탄소*(1)* 및 에폭사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드*(2)*)는 혼합되고, 담지된 촉매(예를 들어, 코발트 촉매)를 함유하는 카보닐화 반응기*(3)*에 공급된다. 당업자가 인식하는 바와 같이, 반응기의 배치는 수용된 용기 등의 내에 위치된 촉매층 또는 촉매 충전관을 포함하는, 다양한 형태를 취할 수 있다. 열전달, 온도 및 압력 제어 등을 위한 공급은 포함되지는 않지만, 당업자가 인식하는 바와 같이 어떤 반응기 시스템 설계의 필수적 부분이라는 것이 상술된다.

[0209] 생성물 가스*(4)*는 미반응 일산화탄소 및 생성물 베타 락톤(예를 들어, 베타 프로피오락톤)을 함유한다. 특정 작동 방식에서, 반응은 매우 과량의 일산화탄소에 의해 실행되며, 배출물 가스*(4)*는 잔여 미반응 에폭사이드를 함유하지 않는다(또는 부수적 양만을 함유함).

[0210] 그 다음에 배출물 가스*(4)*는 베타 락톤(예를 들어, 베타 프로피오락톤)의 카복실산(예를 들어, 아크릴산)으로 전환을 위한 적합한 촉매를 함유하는 열분해 반응기*(5)*에 직접 공급된다. 예를 들어, 열분해 반응기는 아크릴산이 생성되는 적합한 온도 및 압력에서 뜨거운 인산/촉매 용액을 함유하는 용기일 수 있다. 산이 형성된다면, 이는 증기 생성물로서 제거되는데, 이는 후속적으로 공지된 방법에 의해 주로 미반응 일산화탄소*(9)*, 및 당업계에 잘 공지된 방법에 의해 필요한 사항으로 추가로 정제되는 조질의 카복실산 생성물*(10)*을 함유하는 가스 스트림으로 분리된다. 대안적으로, 열분해 반응기는 고체 담지된 산과 같은 이종 촉매를 포함할 수 있으며, 카복실산(예를 들어, 아크릴산)으로 베타 락톤(예를 들어, 베타 프로피오락톤)의 전환은 실질적으로 가스상에서 락톤 및 카복실산에 의해 수행될 수 있다.

[0211] 열분해 반응기로부터 취해진 퍼지 스트림*(8)*은 무거운 부산물 및 소모된 촉매의 빌드업(buildup)을 방지하는 방법을 제공한다. 구성 촉매(도 1에 나타내지 않음)는 반응 매질을 보충하기 위해 주기적으로 첨가된다.

[0212] 도 2는 도 1과 유사한 다른 배치를 나타내지만, 당업자에게 잘 공지된 공정 장치를 사용하여 축합 단계*(5)*에 의해 카보닐화 반응기*(3)*와 열분해 반응기*(8)* 사이의 미반응 일산화탄소 및 에폭사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드)*(6)*에 대한 공급을 포함한다. 이 경우에, 카보닐화 반응기*(3)* 내 일산화탄소(1)와 에틸렌 옥사이드*(2)*의 반응은 반드시 에틸렌 옥사이드의 완전한 반응으로 진행되지는 않는다. 축합된 베타 락톤(예를 들어, 베타 프로피오락톤)*(7)*은 도 1의 배치에서 설명된 것과 유사한 방식으로 아크릴산으로 전환을 위해 열분해 반응기*(8)*에 직접 공급된다. 전형적인 이러한 공정에서와 같이, 여전히 가스 생성물*(12)*의 퍼지 및 필요한 사항으로 추가 정제를 위한 조질의 아크릴산*(13)*의 분리 및 무거운 부산물 및 소모된 촉매*(11)*의 퍼지를 위한 공급이 있다.

[0213] 도 1 및 2는 단지 예시적이지만, 본 발명의 가능한 배치의 도시를 제한하지 않는다.

[0214] 본 발명의 이점은 이 전반적인 경로를 이용하기 위한 이전의 노력과 관련된 개인의 또는 환경적 피해에 대한 가능성 없이 효율적인 방식으로 천연 가스, 오일, 석탄, 바이오매스 또는 폐기물을 포함하는, 임의의 다수의 공급 원료로부터 유래될 수 있는 일산화탄소로부터 아크릴산 및 아크릴 에스터와 같은 귀중한 산업적 생성물을 생성

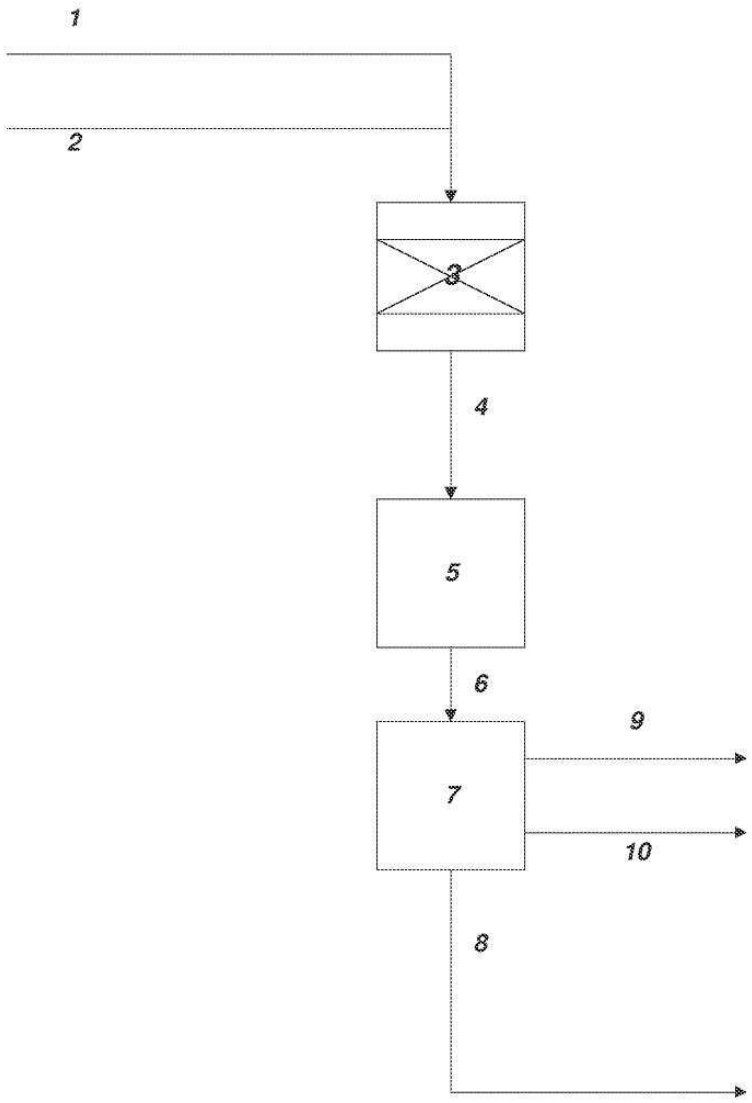
하는 능력을 포함한다.

[0215] **다른 실시형태**

[0216] 앞서 언급한 것은 특정한 본 발명의 비제한적 실시형태의 기재였다. 따라서, 기재된 본 명세서의 발명의 실시형태는 단지 본 발명의 원칙의 적용을 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 예시된 실시형태의 상세한 설명에 대한 본 명세서의 언급은 그 자체가 본 발명에 대해 필수적인 것으로 간주되는 해당 특징을 열거하는 특허청구범위를 제한하는 것으로 의도되지 않다.

도면

도면1



도면2

