(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 41/00

(11) 공개번호 특2000-0036149
(43) 공개일자 2000년06월26일

(21) 출원번호	10-1999-7002193
(22) 출원일자	1999년03월16일
번역문제출일자	1999년03월16일
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/04704 (87) 국제공개번호 WO 1998/12165
(86) 국제출원출원일자	1997년08월29일 (87) 국제공개일자 1998년03월26일
(81) 지정국	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드 국내특허 : 알바니아 오스트레일리아 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지야 헝가리 이스라엘 일본 대한민국 리투아니아 라트비아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터어키 우크라이나 미국 폴란드 루마니아 싱가포르
(30) 우선권주장	19637892.3 1996년09월17일 독일(DE)
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38
(72) 발명자	카난트,위르겐 독일데-67098바트뒤르크하임알텐바커스트라쎄19 뢰퍼,미카엘 독일데-67157바첸하임페가우어스트라쎄10
(74) 대리인	장수길, 김영

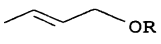
심사청구 : 없음

(54) 알콕시부텐의 제조 방법

요약

1,3-부타디엔 또는 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물을 화학식 ROH (I)의 알콜과 승온 및 승압하에서 브뢴스테드 산의 존재하에 반응시켜 화학식 (II) 및 (III)의 부가물의 혼합물을 수득하여 알콕시부텐을 제조하는 방법에 있어서, 반응을 물의 존재하에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서, 라디칼 R은 C_2-C_{20}-알킬, 알케닐, 시클로알킬 또는 시클로알케닐기(이들 각각은 치환되지 않거나 1 내지 2 개의 C_1-C_{10}-알콕시 또는 히드록시기로 치환될 수 있음), C_2-C_{10}-아릴기 또는 C_7-C_{11}-아랄킬기 또는 메틸기이다.

색인어

알콕시부텐, 1,3-부타디엔, 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물, 알콜, 물.

명세서

본 발명은 물의 존재하에 부타디엔에 알콜을 부가하여 알콕시부텐을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

1-알콕시부트-2-엔은 예를 들면, WO 95-19 334에 기재된 방법에 따라 n-부티르알데히드 및 n-부탄올을 제

조하는데 필요한 중간체이다.

알콜이 액체상으로 산 이온 교환제의 존재하에 1,3-부타디엔과 반응하여 상응하는 불포화 에테르를 생성할 수 있다는 것이 US 2 922 822 및 DE-A 25 50 902에 공지되어 있다. US 2 922 822에서, 이 반응은 아주 과량의 메탄올의 존재하에 수행되어 바람직하지 않은 디메틸 에테르의 형성을 증가시킨다. DE-A 25 50 902의 방법에 따라, 비닐시클로헥센이 이 반응에서의 주요 생성물로서 형성된다. EP-A 25 240에 따라, 1,3-부타디엔으로의 알콜의 부가는 유리하게는 극성, 비양성자성 용매의 존재하에 수행하고 이러한 용매는 차후 증류 제거되어야 한다. GB-A 943 160에 따라, 알콜의 부가는 구리염의 존재하에 브뢴스테드 산을 사용하여 수행된다. 특히 WO 95-19 334에서, 부타디엔 또는 부타디엔-함유 혼합물에 알콜의 부가가 우수한 수율로 자세히 기재되어 있다. (이 참고 문헌은 또한 3-알콕시부트-1-엔을 이성체화하여 1-알콕시부트-2-엔만을 제조하는 방법을 기재하고 있다.)

그러나, 이러한 방법은 항상 부타디엔 또는 디알킬 에테르의 다수의 이합체 또는 유도체를 형성하는데, 이들은 실질적으로 소용이 없거나 단지 소량만이 사용될 수 있어서, 산업 과정에서 피할수 없게 형성된 이러한 부산물의 대부분을 폐기시켜야 한다.

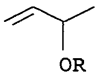
본 발명의 목적은 부타디엔에 알콜을 부가하여 알콕시부텐을 제조하는 방법에 있어서, 이러한 생성물을 증가된 선택성 및 수율로 제조하는 것을 가능하게 하는 추가의 개선점을 발견하는 것이다.

본 발명자들은 이러한 목적이 1,3-부타디엔 또는 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물을 화학식 ROH의 알콜 (I)과 승온 및 승압에서 브뢴스테드 산의 존재하에 반응시켜 화학식 (II) 및 (III)의 부가물의 혼합물을 수득하는 알콕시부텐의 제조 방법에 있어서, 개선점이 반응을 물, 예를 들면, 액체 반응 혼합물을 기준으로 20 중량% 이하의 존재하에 수행하는 것에 의해 성취됨을 발견하였다.

화학식 II



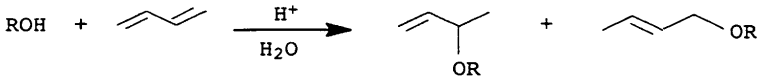
화학식 III



상기 식에서, 라디칼 R은 C_2-C_{20}-알킬, 알케닐, 시클로알킬 또는 시클로알케닐기(이들 각각은 치환되지 않거나 1 내지 2 개의 C_1-C_{10}-알콕시 또는 히드록시기로 치환될 수 있음), C_6-C_{10}-아릴기 또는 C_7-C_{11}-아랄킬기 또는 메틸기이다.

본 발명의 방법이 하기에 더 자세히 설명된다.

반응에서, 1,3-부타디엔 또는 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물을 하기 반응식에 따라 물 및 브뢴스테드 산의 존재하에 알콜 ROH (I)과 반응시켜 화학식 (II)의 1,4-부가물 및 화학식 (III)의 1,2-부가물을 수득한다. 생성된 1,4-부가물 (II)에서 이중 결합은 시스 또는 트랜스 배위일 수 있다. 부가물 (II) 및 (III)은 일반적으로 사용되는 반응 조건 및 촉매에 따라 1:1 내지 1:3의 몰비로 형성된다.



III II

반응에 사용되는 알콜 ROH (I)의 형태는 일반적으로 반응에서 중요하지 않다. 1급 또는 2급 알콜을 사용하는 것이 가능하지만, 1급 알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 지방족, 지환족, 방향족 또는 방향지방족(araliphatic) 알콜을 사용할 수 있지만, 지방족 또는 방향지방족 알콜을 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 본 발명의 방법에 사용되는 알콜 ROH (I)은 라디칼 R이 C_1-C_{20}-알킬기, C_2-C_{10}-알케닐기, 예를 들면, 부트-2-엔일기, 바람직하게는 C_1-C_4-알킬기, 특히 n-부틸기, C_1-C_{20}-시클로알킬기 또는 시클로알케닐기, C_6-C_{10}-아릴기, 바람직하게는 페닐기 또는 C_7-C_{11}-아랄킬기, 바람직하게는 벤질기인 것이다. 라디칼 R은 치환되지 않거나 C_1-C_{10}-알콕시 및(또는) 히드록시기와 같은 치환체로 치환될 수 있다. 따라서, 알콜 ROH (I)은 디올, 트리올 또는 알콕시 알콜일 수 있다. 이러한 치환체가 일반적으로 반응에 중요한 영향을 주지 않기 때문에, 비치환된 라디칼 R을 갖는 알콜 ROH (I)을 사용하는 것이 바람직하다. 물론, 보다 많은 수의 탄소 원자를 갖는 알콜을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 고급 알콜은 일반적으로 저급 알콜보다 더 비싸기 때문에, 대부분의 저급 알칸올 및 특히 부탄올이 경제적인 이유로 바람직하게 사용된다.

1,3-부타디엔 또는 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물에 알콜 ROH (I)을 부가하기 위해 사용되는 브뢴스테드 산은 할로겐화수소산, 예를 들면, 염화수소산, 황산, 인산, 과염소산, 플루오르화수소산, 테트라플루오로붕산, 메탄술폰산 또는 톨루엔술폰산과 같은 통상적인 비산화성 브뢴스테드 산이지만, 고체 브뢴스테드 산, 특히 유기 양이온 교환제를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 목적을 위해 유기 양이온 교환제는 분쇄된, 겔과 같은 또는 거대다공성 중합체성 매트릭스 (예를 들면, 술폰화 페놀-포름알데히드 수지, 술폰화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 술폰화 폴리스티렌, 폴리(퍼플루오로알킬렌)술폰산 또는 술폰화 석탄) 상에 술폰산, 인산 또는 카르복실기와 같은 브뢴스테드 산 관능기를 함유한 중합체성 고분자전해질이다. 이러한 양이온 교환제는 상표명 암버라이트 (Amberlite), 도웩스 (Dowex), 암버리스트 (Amberlyst), 레와티트 (Lewatit), 워파티트 (Wofatit), 페르무티트 (Permutit), 푸로라이트 (Prolite) 및 나피온 (Nafion)으로 시판되는 상품의 형태로 사용할 수 있다. 양이온 교환제는 유리하게는 양성자화된 형태, H^+ 형태로 사용된다. 적합한 유기 양이온 교환제의 예는 상품 등록상표 암버라이트 (Amberlite) 200, 암버라이트 (Amberlite) IR 120, 암버라이트 (Amberlite) IR 132 E, 레와티트 (Lewatit) SC 102, 레와티트 (Lewatit) SC 104, 레와티트 (Lewatit) SC 108, 레와티트 (Lewatit) SPC 108, 레와티트 (Lewatit) SPC 112, 레와티트 (Lewatit) SPC 118, 푸로라이트 (Purolite) CT 175, 푸로라이트 (Purolite) CT 171, 암버리스트 (Amberlyst) CSP 2 및 암버리스트 (Amberlyst) 15이다.

이들은 바람직하게는 고정상으로 배열되며, 액체 반응 혼합물은 이들을 통해 상류 또는 하류방향으로 흐른다. 촉매 고정상은 예를 들면, 튜브 반응기 또는 바람직하게는 반응기 캐스케이드에 놓을 수 있다. 또한, 반응물을 촉매상을 통해 가스 형태로 통과시키는 것도 가능하지만, 액체 상으로 통과시키는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔 또는 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물에 알콜 ROH의 부가를 연속적으로 또는 배취식으로 수행할 수 있다는 것이 자명하다.

알콜/1,3-부타디엔의 몰비는 넓은 범위에서 선택될 수 있다. 알콜 ROH/1,3-부타디엔의 몰비는 일반적으로 0.5:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 2.5:1 및 특히 바람직하게는 1.5:1 내지 2.5:1로 사용된다. 알콜 ROH (I)과 1,3-부타디엔 또는 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물의 반응은 일반적으로 20 내지 150 ℃, 바람직하게는 50 내지 120 ℃, 특히 70 내지 110 ℃ 및 일반적으로 1 내지 100 bar, 바람직하게는 3 내지 50 bar, 특히 5 내지 20 bar의 압력에서 수행된다. 더 높은 압력을 사용하는 것도 가능하다. 사용되는 반응 온도는 유리하게는 각 경우에 사용된 브뢴스테드 산 촉매용 예비 실험에서 최적화한다.

일반적으로, 알콜 ROH/1,3-부타디엔 혼합물을 0.01 내지 0.5 $g/cm^3 \cdot h$, 바람직하게는 0.02 내지 0.4 $g/cm^3 \cdot h$ 및 특히 바람직하게는 0.02 내지 0.05 $g/cm^3 \cdot h$의 공간 속도에서 고정상 촉매를 통과시킨다. 사용되는 알콜 및 부가물 (II) 및 (III)이 또한 용매로서 작용할 수 있기 때문에, 반응 혼합물에 용매를 첨가하는 것이 가능하지만 일반적으로 필요치 않다. 알콜 ROH/1,3-부타디엔 혼합물의 반응기내 잔류 시간은 일반적으로 1 내지 6 시간이고, 일반적으로 사용되는 반응 온도에 따라 다르다.

순수한 1,3-부타디엔 대신에, 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물을 원료로 사용하는 것도 가능하다. 이러한 탄화수소 스트림이 예를 들면, 스트림 분해장치내 C_4 분획으로서 수득된다. 사용 전에 이러한 탄화수소 스트림으로부터 부분 수소첨가에 의해 존재하는 임의의 아세틸렌계 또는 알렌계 탄화수소를 제거하는 것이 유리하다(Weissermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 3rd Edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988). 이어서, 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 스트림을 순수한 1,3-부타디엔과 유사한 방법으로 넣을 수 있다. 유리하게는, 이러한 탄화수소 스트림에 존재하고 반응 중에 반응하지 않는 포화 또는 모노올레핀계 탄화수소는 반응 생성물로부터, 예를 들면, 가스/액체 분리기에 의해 제거된다.

놀랍게도, 물의 부가가 선택성을 증가시키고 따라서, 수율을 증가시킨다는 것이 발견되었다.

알콕시부텐을 제조하기 위해, 물을 일반적으로 액체 반응 혼합물을 기준으로 20 중량% 내지 0.0001 중량%, 바람직하게는 10 내지 0.001 중량% 및 특히 바람직하게는 5 내지 0.01 중량% 비율로 반응 혼합물에 첨가한다. 반응을 배취식으로 수행하는 경우, 반응기를 물과 함께 기타 반응물로 초기에 충전시킬 수 있지만, 반응이 시작된 후에 반응기에 물을 계량 첨가하는 것이 또한 유리하다. 이러한 방법 중 어떤 것이 최종적으로 선택되는 지는 특정 경우에 사용되는 촉매와 사용되는 압력 및 온도 조건에 따라 다르다. 최적 과정은 유리하게는 특정 경우에 사용되는 촉매를 위한 예비 실험에서 결정된다. 유사한 방법으로 반응이 연속적으로, 예를 들면, 튜브 또는 캐스케이드 반응기에서 수행되는 경우, 물은 기타 반응물과 함께 넣거나 반응기내 반응물의 특정 잔류 시간 후에 개별적인 주입구를 통해 반응기에 계량 첨가될 수 있다. 본 발명의 방법의 추가의 실시 태양에서, 물을 반응 혼합물에 계량 첨가하는 대신에 습윤 이온 교환제를 사용하여 반응 혼합물에 첨가할 수 있고 필요한 경우, 새로운 물을 계량 첨가하거나 특정량의 물의 제거에 의해 물의 비율을 증가시키거나 저하시킬 수 있다.

실시예

<실시예 1> (물의 부재하에 반응)

0.3 L 교반 오토클레이브를 n-부탄올 65.7 g (0.89 몰), 및 미리 물과 아세톤으로 세척하고 질소 스트림하에서 건조시킨 등록상표 푸로라이트 (Purolite) CT 175 15.0 g (H^+ 형태)으로 충전시켰다. 이어서, 1,3-부타디엔 33.2 g (0.61 몰)을 반응기에 주입하였다. 90 ℃ 및 9 bar의 압력에서 10 시간 반응 시킨 후, 전환율 73 %, 즉 알콕시부텐의 총 수율 59.6 %에서 40.8 %의 3-부톡시부트-1-엔, 40.9 %의 1-부톡시부트-2-엔, 11.7 %의 부톡시옥타디엔 및 3.4 %의 디부틸 에테르의 선택성을 얻었다.

<실시예 2> (물의 존재하에 반응)

0.3 L 교반 오토클레이브를 n-부탄올 65.7 g (0.89 몰), 물 1.2 g, 및 미리 물과 아세톤으로 세척하고 질소 스트림하에서 건조시킨 등록상표 푸로라이트 (Purolite) CT 175 15.0 g (H^+ 형태)으로 충전시켰다. 이어서, 1,3-부타디엔 38.0 g (0.70 몰)을 반응기에 주입하였다. (정확한 측량이 주입 중 불가능하기 때문에, 부타디엔의 양이 실시예 1과 상이한 것은 우연이다.) 90 ℃ 및 9 bar의 압력에서 10 시간의 반응 시킨 후, 전환율 71 %, 즉 알콕시부텐의 총 수율 62.3 %에서 45.2 %의 3-부톡시부트-1-엔, 42.5 %의 1-부

톡시부트-2-엔, 5.9 %의 부톡시옥타디엔 및 1.1 %의 디부틸 에테르의 선택성을 얻었다.

(57) 청구의 범위

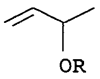
청구항 1

1,3-부타디엔 또는 부타디엔-함유 탄화수소 혼합물을 화학식 ROH (I)의 알콜과 승온 및 승압하에서 브뢴스테드 산의 존재하에 반응시켜 화학식 (II) 및 (III)의 부가물의 혼합물을 수득하는 알콕시부텐의 제조 방법에 있어서, 반응을 물의 존재하에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

<화학식 II>



<화학식 III>



상기 식에서, 라디칼 R은 C_2-C_{20}-알킬, 알케닐, 시클로알킬 또는 시클로알케닐기(이들 각각은 치환되지 않거나 1 내지 2 개의 C_1-C_{10}-알콕시 또는 히드록시기로 치환될 수 있음), C_2-C_{10}-아릴기 또는 C_7-C_{11}-아랄킬기 또는 메틸기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응이 액체 반응 혼합물을 기준으로 물 20 중량% 이하의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응이 액체 반응 혼합물을 기준으로 물 0.001 내지 10 중량%의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응이 액체 반응 혼합물을 기준으로 물 0.01 내지 5 중량%의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 사용되는 알콜 ROH (I)이 n-부탄올인 방법.