(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 31/20
B01J 25/02
B01J 31/02

(45) 공고일자 1996년04월16일
(11) 공고번호 특1996-0004879

(21) 출원번호	특1989-0701176	(65) 공개번호	특1989-7001515
(22) 출원일자	1989년06월27일	(43) 공개일자	1989년12월20일
(86) 국제출원번호	PCT/US 88/003638	(87) 국제공개번호	WO 89/03814
(86) 국제출원일자	1988년10월19일	(87) 국제공개일자	1989년05월05일

(30) 우선권주장 113,049 1987년10월27일 미국(US)
(71) 출원인 이스트만 코닥 컴퍼니 존 디. 후써
미합중국, 뉴욕 14650, 로체스터, 343 스테이트 스트리트

(72) 발명자 모리스, 돈 레온
미합중국, 텍사스 75602, 롱뷰, 706 노엘 드라이브

(74) 대리인 목돈상, 목영동

심사관 : 이윤원 (책자공보 제4417호)

(54) 기체로 세정된 반응기를 이용하여 트리에틸아민 촉매 존재에서 네오펜틸 글리콜을 제조하는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

기체로 세정된 반응기를 이용하여 트리에틸아민 촉매 존재에서 네오펜틸 글리콜을 제조하는 방법

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 네오펜틸 글리콜의 제조방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

네오펜틸 글리콜(이후에 "NPG")은 윤활제, 플라스틱, 표면 피복물 및 합성 수지와 같은 여러가지 유용한 생성물의 제조에 대해 중요한 출발물질이다. NPG는 이소부티르알데하이드와 포름알데하이드의 알돌 축합을 실행한 다음 축합 생성물인 하이드록시피브알데하이드의 수소첨가에 의해 일반적으로 제조되었다. 이 반응에 사용된 알돌 촉매의 하나의 형태는 탄산나트륨 같은 알칼리 금속-함유 촉매이다.

그러나, 이러한 촉매는 수소첨가전에 제거되어야 하는 다량의 바람직하지 않은 카복실산 염을 함유하는 축합 생성물을 생성한다.

부가적으로, 나트륨에 기초한 알돌 촉매의 사용으로 라네이 니켈같은 수소첨가 촉매의 효과가 위태롭게 될 수 있다. 라네이 니켈 수소첨가 촉매를 성공적으로 사용하려면, 촉매의 불활성화 또는 니켈 촉매에 해가 될 포름알데하이드로의 하이드록시피브알데하이드 분해를 막기위해 수소첨가전에 나트륨을 제거하는 것이 필요하다.

이소부티르알데하이드와 포름알데하이드의 알돌 축합 생성물을 제조하는데 유용한 기타 촉매는 U. S. 특허 제3,808,280호에 기재된 것과 같은 3차 아민이다. 3차 아민의 사용으로 NPG 이소부티레이트 및 이소부티르알독산 같은 낮은 정도의 부산물과 함께 고수율의 원하는 하이드록시피브알데하이드가 제공되었을지라도, NPG 생성물에 대한 수소첨가 전에 부산물을 하이드록시피브알데하이드로부터 탈거해야 하는데, 왜냐하면 부산물이 수소첨가시 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올(TMPD) 및 이소부탄올같은 불순물을 형성하며 이것을 최후의 NPG 생성물로부터 제거하는 것이 매우 어렵기 때문이다. 부가적으로, 알돌 축합반응으로 제조된 하이드록시피브알데하이드 크루드(crude) 생성물의 수소첨가는 4, 000psig 같은 고압 또는 과량의 부산물 형성이 결과되는 고압에서 실행되어야 한다. 이러한 부산물 형성은 주로 잔류하는 3차 아민 촉매가 하이드록시피브알데하이드크루드 생성물에 존재하여 수소첨가동안 이것의 분해를 일으켜 더 낮은 총 NPG 생성물과 이소부탄올 같은 원치않은 증가된 불순물인 분해산물을 생성하기 때문에 일어난다.

동시에, 잔류하는 3차 아민 촉매와 분해산물은 수소첨가 촉매를 빠르게 불활성화시키거나 이것에 유해하다.

지금까지는, 이러한 많은 부산물의 형성을 막기위해, 수소첨가 전에 잔류하는 촉매 및 분해산물을 제거하거나 또는 고압하에서 수소첨가를 행하는 것이 필요하였다.

그러므로 NPG의 수율을 최대화하고 원치않는 불순물의 형성을 최소화할 수 있는 방법이 바람직하다. 또한 고압에서 반응을 행할 필요없이 최소의 단계로 상기 제조방법을 행하는 것이 바람직하다.

[발명의 요약]

촉매 잔사가 없도록 하이드록시피브알데하이드 크루드 생성물을 먼저 탈거시킴없이 및 수소첨가에 고압이 필요함 없이 3차 아민 촉매로 생성된 하이드록시피브알데하이드의 수소첨가로 고수율의 네오펜틸 글리콜을 얻을 수 있음이 발견되었는데 단, 상기 수소첨가는 라네이 니켈 촉매를 이용해 수소 기체로 세정된 반응기 내에서 행해진다. 이러한 수소첨가 반응에 설계된 기체로 세정된 반응기를 사용하므로써 원하는 고수율이 성취됨을 알았는데, 왜냐하면 이것이 수소첨가 동안 반응기로부터 3차 아민 촉매를 함유하는 잔사를 빠르게 탈거시키기 때문이다. 이러한 탈거 작용은 반응기내 3차 아민 촉매 잔사를 매우 낮은 농도로 유지시켜 하이드록시피브알데하이드의 분해를 최소화하고 하이드록시피브알데하이드로부터 NPG의 수율을 더 크게한다. 이런 이유 및 다른 선행 업계의 방법에 대해, 본 발명의 방법은 고수율의 NPG를 생성하게하여 수소첨가전에 크루드 하이드록시피브알데하이드 생성물을 정제할 필요없이 및/또는 고압하에서 수소첨가를 실행할 필요없이 부산물의 형성을 감소시킨다.

본 발명의 방법은 두개의 기본적인 부분으로 바람직하게 실행되는데, 즉 먼저 이소부티르알데하이드와 포름알데하이드가 트리알킬아민 촉매의 존재에서 반응하여 축합 반응이 일어나 하이드록시피브알데하이드가 생성된 다음 NPG를 얻기 위해 하이드록시피브알데하이드가 라네이 니켈 촉매 존재의 수소 기체로 세정된 반응기내에서 수소첨가된다. 연속적으로 작동되도록 설계된 반응기를 이용해 본 방법을 실행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 첫번째 단계는 포름알데하이드와 C_1-C_4 트리알킬아민(TAA)이 공급된 알돌 반응기내에서 바람직하게 실행된다. 가장 바람직한 TAA는 트리에틸아민(TEA)이다. 사용된 알돌 반응기는 바람직하게 시약을 혼합시키는 "펌프 어라운드(pump around)"반응기이다.

바람직하게 30-50% 수성 용액으로 반응기에 공급되는 포름알데하이드와 수성 용액내 이들 성분을 반응시키는 것이 바람직하다. 이소부티르알데하이드는 액체로서 펌프되며, 원한다면, 반응기내에 주입되기 전에 TAA 촉매와 혼합될 수 있다. 이소부티르알데하이드 대 포름알데하이드의 비율은 1 : 1 내지 약 1.5 : 1로 유지되어야 하며 이것은 알돌 반응기에 대한 공급 속도를 조절함에 의해 실행될 수 있다. 필요한 TAA 촉매의 양은 변할 수 있지만 TAA 촉매의 전체양은 일반적으로 반응 혼합물의 약 0.1-2%를 구성한다.

알돌 축합반응은 약 80℃-100℃의 온도에서 실행되며 반응물이 액체 형태로 유지되도록 15-25psig의 질소압력이 사용된다. 일반적으로 약 1/2시간 내지 약 1시간의 체류시간이 축합반응을 행하는데 충분하다. 알돌 반응기의 효율을 증가시키기 위해 알돌 반응기내에 단 (stage)을 만들 수 있다.

포름알데하이드는 알돌 반응기내에서 95%-100%의 효율로 하이드록시피브알데하이드로 전환되며 이 반응기에서 생성된 하이드록시피브알데하이드는 약간의 반응하지 않은 이소부티르알데하이드 뿐 아니라 약간의 사용되지 않은 TAA 촉매 및 TAA-함유 잔사같은 기타 물질을 함유할 것이다. 이것들의 대부분은 알돌 반응기로 성분을 다시 보내도록 설비된 회수 컬럼의 사용을 포함하는 증류에 의해 용액으로부터 바람직하게 제거된다.

그럼에도 불구하고, 알돌 축합반응의 크루드 하이드록시피브알데하이드 생성물은 트리알킬암모늄 포르메이트, 하이드록시피발일 하이드록시피발레이트, NPG 이소부티레이트, 이소부티르알데하이드, 트리알킬암모늄 하이드록시피발레이트 및 트리알킬암모늄 이소부틸레이트 같은 TAA-함유 잔사 및 미량이지만 중요한 양의 TAA와 함께 대부분 하이드록시피브알데하이드 (약 60%-80%) 및 물(약 10%-35%)일 것이다.

TEA가 TAA촉매로서 사용될때, TEA-함유 잔사는 트리에틸암모늄 포르메이트, 트리에틸암모늄 하이드록시발레이트 및 트리에틸암모늄 이소부티레이트 같은 화합물을 함유할 것이며 트리에틸암모늄 포르메이트가 대부분을 차지한다. 크루드 하이드록시피브알데하이드 생성물내 TAA 및 TAA-함유 잔사의 양은 특징적으로 약 1중량%까지이다.

이렇게 얻은 하이드록시피브알데하이드 크루드 생성물이 본 발명의 두번째 단계로 가게된다. 이러한 두번째 단계는 본 발명에서 첫번째 단계와 분리해서 생각될 수 있다. 하이드록시피브알데하이드 크루드 생성물이 수소 기체로 세정된 반응기내에 주입된다.

특허청구의 범위 및 본원에 사용된 바와 같은 "수소 기체로 세정된 반응기"라 함은 수소가 어느 주어진 속도로 반응기를 통해 흐르도록 설계된 반응기를 의미한다.

바람직하게, 수소가 반응기의 아랫쪽으로 들어가 윗쪽으로 나온다. 반응기내에 액체 수준은 수소 기체의 탈거 작용에 의해 실질적으로 일정한 수준으로 유지되어야 한다. 라네이 니켈 수소첨가 촉매가 액체 크루드 하이드록시피브알데하이드에 주입된다.

라네이 니켈 촉매는 부식성의 니켈 알루미늄 합금으로부터 알루미늄을 침출시킴에 의해 제조된 매우 활성적인 수소첨가 촉매이다. 활성화된 촉매는 니켈 표면에 수소가 흡수되기 때문에 발화성 (pyrophoric)이다.

반응 효율을 증가시키기 위해 몰리브데늄같은 여러 금속을 함침시킴에 의해 이 촉매는 때때로 촉진된다. 이런 형태의 촉매가 Louis와 Mary Fieser에 의한 Reagents for Organic Synthesis, p. 723, Vol, 1, 1967, John Wiley and Sons, Inc에 기재되어 있다. 사용된 라네이 니켈 촉매의 양은 하이드

록시피브알데하이드의 약 0.1-약 20%로 다양하다. 라네이 니켈이 하이드록시피브알데하이드의 약 2-10중량%인 것이 특히 바람직하다.

촉진된 라네이 니켈 촉매가 사용될때, 바람직한 양은 하이드록시피브알데하이드의 약 0.5-8중량%이다.

기체로 세정된 반응기가 140°-180℃의 온도로 유지되고 약 40-120psig의 수소 압력이 사용되는 것이 바람직하다. 수소첨가 반응의 체류 시간은 약 1-6시간 범위이어야 한다. NPG, H_2O, TAA 및 TAA-함유 잔사를 반응기로부터 탈거하기에 충분한 흐름으로 수소 세정제가 유지된다.

일반적으로, 액체 반응 혼합물의 일정한 수준을 유지시키게 되면 질소-함유 생성물(TAA 및 TAA-함유 잔사를 포함)의 충분한 탈거를 위해 충분히 세정된다. 보통, 공급물 파운드 당 1시간에 1-1.5파운드의 H_2인 흐름 속도가 만족하다고 입증되었다. 액체 부피 대 새로운 공급물의 비율이 6 : 1 내지 1 : 1로 유지된다.

기체로 세정된 반응기 내부에 있는 액체내 질소-함유 잔사(TAA 및 TAA-함유 잔사 포함)의 농도는 특징적으로 0.1중량% 미만, 바람직하게 0.01중량% 미만이다.

놀랍게도, TAA 및 TAA-함유 잔사는 기체로 세정된 반응 혼합물의 액체상으로부터 빠르게 제거되며 세정 작용에 의해 저농도로 유지된다. 기체 스트림을 함유하는 반응 생성물이 증기/액체 분리기에 통과되며 액체-함유 크루드 NPG가 증류에 대해 회수된다. 크루드 NPG 액체 생성물은 60-70중량% NPG, 20-30중량% H_2O, 및 소량의 이소부탄올, 메탄올, TAA, TAA-함유 잔사, 하이드록시피발일, 하이드록시피발레이트 및 이소부티레이트를 함유할 것이다. 이런 크루드 NPG 생성물은 남아있는 어느 TAA를 카복실산염으로부터 없애고 어느 에스테르 부산물을 비누화시키기 위해 수산화나트륨으로 처리될 수 있다. 수산화나트륨을 약 90℃의 온도에서 NPG 100파운드 당 약 1파운드에 상당하는 양으로 공급되어야 한다. 이소부탄올, 메탄올, TAA 및 H_2O를 제거하기 위해 NPG 스트림이 760mmHg의 압력과 약 100℃의 온도에서 증류된다. NPG/H_2O 혼합물은 90mmHg-130mmHg의 압력과 140°-160℃의 온도에서 플래쉬(flash) 증류시킴에 의해 나트륨을 함유하는 염으로부터 더 증류될 수 있다. 필요하다면, 남아있는 H_2O를 제거하기 위해 증류를 더 행할 수 있다. 임의로 이소부티르알데하이드로부터 90%-95% 수율의 NPG 및 포름알데하이드로부터 88%-93% 수율의 NPG를 얻는다. NPG는 단지 2, 2, 4-트리메틸-1, 3-펜탄디올(TMPD)같은 미량의 불순물을 함유하며 128°-130℃의 용융점을 갖는다. 증류 방법으로 회수된 TAA 촉매는 알돌 반응에 다시 사용될 수 있다.

본 발명은 다음의 특정 실시예에서 더 설명된다.

[실시예 1]

네오펜틸 글리콜(NPG)의 연속 합성

본 실시예는 본 발명에 기술된 방법을 이용해 연속적으로 작동되도록 설계된 벤치-스케일(banch-scale) 알돌 반응기 내에서 NPG를 합성하는 것을 설명한다.

이소부티르알데하이드를 2중량%의 TEA와 혼합시킨 다음 알돌 반응기에 주입하였다. 포름알데하이드를 44% 수성 용액으로서 알돌 반응기에 주입하였다.

알돌 반응기는 체류 시간이 1시간이고 시약들을 혼합시키는 "펌프 어라운드"반응기이다. 알돌 반응기의 효율을 증가시키기 위해 알돌 반응기내에 단(stage)을 만들 수 있다. 알돌 반응기를 15psig의 질소압력(반응물을 액체로 유지시키는데 충분한 압력)하의 90℃에서 작동시켰다. 포름알데하이드를 알돌 반응기내에서 생성물로 90-100% 전환시켰다. 알돌 반응기에 공급하는 속도를 조절함에 의해 이소부티르알데하이드/포름알데하이드의 비율을 1.1/ 1 내지 1.2/1로 유지시켰다.

알돌 반응기에 남은 크루드 하이드록시피브알데하이드는 반응하지 않은 이소부티르알데하이드 및 사용되지 않은 TEA 촉매를 함유하여 이것을 이소부티르알데하이드 회수 컬럼에서 제거하여 공급물로서 알돌 반응기에 다시 보낸다. 메탄올은 포름알데하이드 용액에 존재하는 스트림내 불순물이다.

이소부티르알데하이드 회수 컬럼에 남은 크루드 하이드록시피브알데하이드는 27중량%의 물, 0.5-1.0중량%의 트리에틸암모늄포르메이트, 69중량%의 하이드록시피브알데하이드, 2중량%의 하이드록시피발일 하이드록시피발레이트(HPHP), 0.2중량%의 NPG 이소부티레이트 및 미량의 이소부티르알데하이드를 함유한다. 수소가 반응기의 아랫쪽으로 들어가 윗쪽으로 나오도록 설계된 기체로 세정된 수소첨가 반응기에 상기 물질을 공급하였다. 수소 기체의 탈기 작용에 의해 반응기내 액체를 일정한 수준으로 유지시켰다.

액체는 2-10중량%의 라네이 니켈을 함유하였다. 반응기를 40-120psig의 수소 압력 및 140°-180℃로 유지시켰다. 액체 부피 대 새로운 공급물의 비율을 6/1 내지 1/1로 유지시켰다. 반응기에 남은 기체 스트링을 증기/액체 분리기에 통과시켰다.

기체를 수소첨가 반응기에 재순환시키고 27중량% H_2, 2중량% 이소부탄올, 1중량% 메탄올, 0.5-1.0중량% TEA, 2중량% HPHP, 0.2중량% NPG 이소부티레이트 및 67중량% NPG로 구성되는 액체를 90℃에서 NPG 100파운드 당 1파운드 수산화나트륨으로 처리하였다.

다음에 크루드 NPG 스트림을 100℃ 및 760mmHg에서 증류시켜 이소부탄올, 메탄올, TEA, 및 H_2O를 제거하였다.

NPG/H_2O 혼합물을 150℃ 및 130mmHg에서 나트륨을 함유하는 염으로부터 플래쉬 증류시켰다. 마지막 증류로 H_2O를 제거하여 이소부티르알데하이드로부터 94% 수율 및 포름알데하이드로부터 91% 수율의 NPG를 얻었다. NPG는 0.3중량%의 TMPD 및 미량의 기타 불순물을 함유하였다. 이것은 128°-130℃의

용융점을 갖는다. 낮은 비등점의 생성물을 증류시켜 이소부탄올을 3.5%의 수율로 얻었다. 트리에틸아민을 알돌 반응에 다시 사용하였다.

[실시예 2]

기체로 세정하지 않는 하이드록시피브알데하이드의 수소첨가

실시예 1과 동일한 방법으로 제조되고 0.1중량%의 트리에틸암모늄 포르메이트를 함유하는 하이드록시피브알데하이드를 라네이 Ni상의 500psig 수소압력에서 수소첨가시켰다.

수소를 일정한 압력으로 유지시켰지만 반응기에 통과시켜 세정하지 않았다. 반응기를 140℃로 유지시켰다. 크루드 유기 생성물은 47.4% NPG, 26%의 반응하지 않은 하이드록시피브알데하이드, 26%의 하이드록시피발일 하이드록시피발레이트 및 8%의 이소부탄올을 함유하였는데 이것은 촉매가 활성을 잃었다는 것을 나타낸다.

트리에틸암모늄 포르메이트가 없는 하이드록시피브알데하이드를 이용한 대조 실행으로 3.8% 이소부탄올, 85% NPG, 및 5% 하이드록시파발일 하이드록시피발레이트를 함유하는 기체 유기 생성물을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

이소부티르알데하이드와 포름알데하이드를 트리알킬아민 촉매 존재하에서 반응시켜 하이드록시피브알데하이드로 구성되는 반응 생성물을 얻는 단계, 및 라네이(Raney) 니켈 촉매 존재하에 수소 기체로 세정된 반응기내에서 상기 하이드록시피브알데하이드를 수소첨가시키는 단계로 구성되는, 네오펜틸 글리콜의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 이소부티르알데하이드와 포름알데하이드를 수성용액내에서 반응시키는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 포름알데하이드를 30-50중량% 포름알데하이드로 구성되는 수성 용액으로서 상기 반응에 공급시키는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 트리알킬아민 촉매가 이소부티르알데하이드와 포름알데하이드 반응 혼합물의 0.1-2중량%를 구성하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 트리알킬아민 촉매가 트리에틸아민인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 트리알킬아민 촉매가 트리에틸아민인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 이소부티르알데하이드와 포름알데하이드의 반응이 80-100℃의 온도에서 실행되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 라네이 니켈 촉매가 하이드록시피브알데하이드의 0.1-20중량%를 구성하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 라네이 니켈 촉매가 몰리브데늄으로 촉진되는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 몰리브데늄으로 촉진된 라네이 니켈 촉매가 하이드록시피브알데하이드의 0.5-8중량%를 구성하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 수소첨가 반응이 40-100psig 수소 압력하의 140-180℃ 온도에서 1-6시간 동안 실행되는 방법.

청구항 12

반응기내 반응 혼합물을 일정한 수준으로 유지시키는데 충분한 수소 기체 세정제하의 반응기내에서 60-80중량%의 하이드록시피브알데하이드, 10-35중량%의 물 및 1중량%의 트리알킬아민과 트리알킬아민-함유 잔사로 구성된 공급 반응 생성물을 라네이 니켈 촉매 존재하에 수소첨가시키는 것으로 구성되는, 네오펜틸 글리콜의 연속 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 트리알킬아민 촉매가 트리에틸아민인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 반응 혼합물내 트리알킬아민과 트리알킬아민-함유 잔사의 농도가 0.01중량%인 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 반응 혼합물내 라네이 니켈 촉매의 농도가 하이드록시피브알데하이드의 0.1-20중량%를 구성하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 40-100psig의 수소압력하의 140-180℃의 온도에서 1-6시간 동안 실행되는 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 라네이 니켈 촉매가 몰리브데늄으로 촉진되고 하이드록시피브알데하이드의 0.5-8중량%의 양으로 존재하는 방법.