



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0056020
 (43) 공개일자 2016년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/14 (2006.01) *B01J 31/14* (2006.01)
C07C 29/94 (2006.01) *C07C 33/025* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0155858
 (22) 출원일자 2014년11월11일
 심사청구일자 2014년11월11일

(71) 출원인
롯데케미칼 주식회사
 서울특별시 동작구 보라매로5길 51 (신대방동)
 (72) 발명자
이진규
 대전광역시 서구 청사로 65, 119동 303호 (월평3동, 황실타운아파트)
김경준
 경기도 화성시 영통로50번길 27, 105동 404호 (반월동, 두산위브아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **이소부텐올 제조방법**

(57) 요약

특정 원료 및 특정 촉매를 이용한 이소부텐올 제조방법이 개시된다. 본 발명은 수소화 촉매하에 메타크롤레인(methacrolein) 및 노르말 부탄올(n-butanol)을 수소화 반응시켜 이소부텐올(isobutenol)을 제조하는 방법을 제공한다.

(72) 발명자

유종철

대전광역시 유성구 가정로 65, 109동 701호 (신성동, 대림두레아파트)

서영중

대전광역시 유성구 가정로 43, 103동 804호 (신성동, 삼성한울아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

수소화 촉매하에 메타크롤레인(methacrolein) 및 노르말 부탄올(n-butanol)을 수소화 반응시켜 이소부텐올(isobutenol)을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수소화 촉매는 알루미늄 트리부톡사이드(aluminium tributoxide)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 알루미늄 트리부톡사이드는 비드 형태로 투입된 알루미늄이 반응 원료인 상기 노르말 부탄올과의 촉매 형성 반응으로 형성된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 메타크롤레인 1몰에 대하여 상기 노르말 부탄올이 1~40몰 및 상기 알루미늄 비드가 0.01~1몰 함량으로 포함된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 촉매 형성 반응은 100~140℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 수소화 반응은 20~200℃ 온도 및 0~100bar 조건에서 1~10시간 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 수소화 반응에서 반응 온도까지 60~200℃/시간 속도로 승온과 함께 콘덴서를 이용하여 환류를 지속시키는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이소부텐올 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 간단한 방법으로 고수율로 이소부텐올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알코올 화합물은 다양한 의약, 농약, 향료 또는 범용 화학품의 성분이나 합성 중간체 등으로 넓게 이용되고 있다. 알코올 화합물 제조방법으로 알데하이드 화합물을 수소화하여 알코올 화합물을 얻는 방법은 현재까지 유용한 방법으로 알려져 있고, 수소화 반응에 관계되는 다양한 촉매, 반응 형태의 제안이 이루어지고 있다. 알데하이드 화합물 중에서도 α, β-불포화 알데하이드를 선택적으로 수소화하고, 알릴 알코올류를 얻는 방법이 알려져 있다.

- [0003] 불포화 알데하이드는 동일 분자내에 관능기로서 탄소-탄소 이중결합과 카보닐기의 양자를 가지고 있지만, 한편의 관능기만을 선택적으로 환원시키는 것을 매우 곤란하다. 특히 이중결합과 카보닐기가 공액 관계에 있다. α, β -불포화 카보닐 화합물의 경우에는 카보닐기보다 알케닐기가 수소화되기 쉽기 때문에 포화 알데하이드 및 포화 알코올이 부생되고, 그 외에 축합 반응 등에 의해 다종의 부생성물이 존재하는 등 그 선택적 수소화는 한층 곤란하다.
- [0004] 아크롤레인 등의 α, β -불포화 알데하이드의 불포화 결합을 남긴 채로 알데하이드기를 선택적으로 수소화하여 α, β -불포화 알코올을 고수율로 제조하는 방법으로서 종래부터 많은 시도가 있었다. 직접적인 수소화 방법으로 종래 백금족의 귀금속을 촉매로 하는 방법(W.F.Tuley, R.Adams, J.Am.Chem.Soc. 47 3061(1925)) 등도 있지만, 비교적 고수율로 얻을 수 있는 촉매로서 동-카드뮴(미국 등록특허공보 제 2,763,696호), 은-아연(일본 공개특허공보 특개소47-13010호) 또는 은-카드뮴(일본 공개특허공보 특개소53-18506호)을 주성분으로 하는 촉매를 사용하는 방법 및 그 개량법(일본 공개특허공보 특개평1-159054호, 특개평1-1207041호) 등이 제안되고 있다. 그러나 이들 촉매는 수소화 반응에 있어 만족할 만한 높은 선택성을 나타내는 것이 아니고, 또한 고온 고압에서의 반응이 필요하고, 유해한 화합물을 함유하는 등의 이유로 안전상의 문제도 있다.
- [0005] 이러한 직접적인 수소화 방법을 대신하는 방법으로서 알코올을 수소원으로 하는 수소 이동 반응을 이용하여 불포화 알코올을 합성하는 시도로서 예를 들면, 산화마그네슘, 산화갈슘, 산화리튬 등의 알칼리 금속, 알칼리토금속류를 활성 성분으로 하는 촉매 등이 제안되고 있지만, 활성 및 선택도가 낮고 활성의 경시 변화도 크게 공업적으로 사용할 수 있는 수준에 미치지 못하고 있다. 또한 부산물로 올리고머가 다량 합성되고, 다량의 촉매나 별도의 중합방지제가 필요하는 등 가격 경쟁력이 취약하다. 한편 불포화 알코올 중 콘크리트 혼화제(VPEG)의 원료로 사용되는 이소부텐올(isobutenol, 2-methyl-2-propen-1-ol)의 경우 그 제조방법에 관하여 구체적으로 제시한 예는 찾기 어려워 이의 명확한 제조방법을 정립할 필요가 있다.
- [0006] [선행특허문헌]
- [0007] - 일본 공개특허공보 제1995-204509호(1995.08.08. 공개)
- [0008] - 일본 등록특허공보 제4174788호(2008.08.29. 등록)
- [0009] - 미국 등록특허공보 제5,874,649호(1999.02.23. 등록)
- [0010] - 미국 등록특허공보 제6,916,964호(2005.07.12. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서 본 발명은 상기 문제점을 해결하고자 안출된 것으로, 특정 원료 및 특정 촉매를 이용한 이소부텐올 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한 경제적인 원료 및 촉매를 사용하면서도 온화한 공정 조건에서 1회적 반응으로 고수율의 이소부텐올을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 수소화 촉매하에 메타크롤레인(methacrolein) 및 노르말 부탄올(n-butanol)을 수소화 반응시켜 이소부텐올(isobutenol)을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0014] 또한 상기 수소화 촉매는 알루미늄 트리부톡사이드(aluminium tributoxide)인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0015] 또한 상기 알루미늄 트리부톡사이드는 비드 형태로 투입된 알루미늄이 반응 원료인 상기 노르말 부탄올과의 촉매 형성 반응으로 형성된 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0016] 또한 상기 메타크롤레인 1몰에 대하여 상기 노르말 부탄올이 1~40몰 및 상기 알루미늄 비드가 0.01~1몰 함량으로 포함된 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0017] 또한 상기 촉매 형성 반응은 100~140℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.
- [0018] 또한 상기 수소화 반응은 20~200℃ 온도 및 0~100bar 조건에서 1~10시간 수행되는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

제공한다.

[0019] 또한 상기 수소화 반응에서 반응 온도까지 60~200℃/시간 속도로 승온과 함께 콘덴서를 이용하여 환류를 지속시키는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 이소부텐올을 제조방법으로서 메타크롤레인 및 노르말 부탄올을 원료로 하는 방법을 제공할 수 있다.

[0021] 또한 부산물인 올리고머의 생성을 최소화하고 별도의 중합방지제 첨가가 필요 없으며, 촉매를 경제적인 알루미늄 비드로부터 시작하여 이소부텐올의 합성까지 상대적으로 저온 및 상압 조건에서 1회적 반응을 통해 종료할 수 있어 생산성이 극적으로 향상된 이소부텐올 제조방법을 제공할 수 있다.

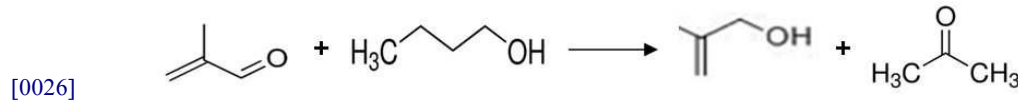
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0023] 본 발명은 이소부텐올 제조방법에 있어, 수소화 촉매하에 메타크롤레인(methacrolein) 및 노르말 부탄올(n-butanol)을 수소화 반응시켜 이소부텐올(isobutenol)을 제조하는 방법을 개시한다.

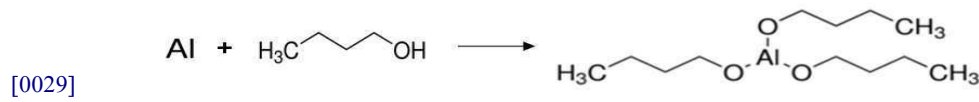
[0024] 상기 노르말 부탄올은 메타크롤레인과 반응 시 수소 주개(hydrogen donor) 역할과 용매 역할을 동시에 함으로써 반응 선택도를 향상시킬 수 있다. 노르말 부탄올과 메타크롤레인의 반응은 Meerwein-Ponndorf-Verley reduction 반응으로서 알루미늄계 촉매하에 하기 반응식 1과 같이 수행될 수 있다.

[0025] [반응식 1]



[0027] 상기 반응에서 사용되는 알루미늄계 촉매로 알루미늄 트리부톡사이드가 바람직하며, 알루미늄 트리부톡사이드는 하기 반응식 2와 같이 비드 형태의 알루미늄과 노르말 부탄올을 반응시켜 제조될 수 있다.

[0028] [반응식 2]



[0030] 이때 본 발명에서는 알루미늄 트리부톡사이드를 하기 반응식 2와 같이 별도 합성하여 메타크롤레인 및 노르말 부탄올 원료와 함께 수소화 반응기에 투입하여 반응시킬 수도 있으나, 특정 알코올 원료로서 노르말 부탄올을 채용함에 따라 반응기에서 알루미늄 비드와 노르말 부탄올을 반응시켜 알루미늄 트리부톡사이드 촉매를 합성한 후 동일한 반응기에 메타크롤레인 원료를 투입하여 수소화 반응을 수행하거나, 반응기에 메타크롤레인, 노르말 부탄올 및 알루미늄 비드를 함께 투입하여 알루미늄 트리부톡사이드 촉매 합성과 동시에 수소화 반응이 수행되도록 할 수도 있다. 한편 알루미늄 트리부톡사이드 촉매 합성은 100~140℃에서 수행되도록 하는 것이 바람직하다.

[0031] 메타크롤레인과 노르말 부탄올을 이용하여 알루미늄 트리부톡사이드 촉매하에 가열 반응을 통해 이소부텐올이 형성된다. 이러한 가열 반응에서 미반응 알코올 및 부반응물 생성을 최소화하고 반응 효율 또는 수율을 극대화하기 위해서는, 메타크롤레인 1몰에 대하여 노르말 부탄올 1~40몰 및 알루미늄 비드 0.01~1몰 비율로 혼합되도록 할 수 있고, 바람직하게는 메타크롤레인 1몰에 대하여 노르말 부탄올 2~10몰 및 알루미늄 비드 0.05~0.5몰 비율로 혼합되도록 할 수 있고, 가장 바람직하게는 메타크롤레인 1몰에 대하여 노르말 부탄올 3~7몰 및 알루미늄

높 비트 0.07~0.3몰 비율로 혼합되도록 할 수 있다.

[0032] 또한 반응 효율 또는 수율을 극대화하기 위해 메타크롤레인과 노르말 부탄올의 수소화 반응은 20~200℃, 바람직하게는 40~100℃ 온도에서 수행될 수 있고, 100bar 이하의 압력, 바람직하게는 10bar 이하, 더욱 바람직하게는 상압에서 수행될 수 있으며, 반응 시간은 1~10시간, 바람직하게는 2~8시간, 더욱 바람직하게는 3~6시간 조건으로 수행될 수 있다.

[0033] 상기 수소화 반응 시 반응 효율을 향상시키고 최종 생성물을 보다 높은 수율로 얻기 위해 반응 온도까지 적당한 승온 속도를 유지하면서 및 환류시킬 수 있다. 구체적으로 반응 온도까지 30~200℃/hr 속도로, 바람직하게는 50~100℃/hr 속도로 승온과 함께 콘덴서를 이용하여 환류를 지속시킬 수 있다.

[0034] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다.

[0035] **실시예 1**

[0036] 노르말 부탄올 1.4267몰 및 알루미늄 비트 0.0285몰을 반응기에 넣고 질소를 퍼지시켜 질소 분위기를 만든 후 믹싱시키면서 400℃/hr 속도로 120℃까지 가열하고, 그 온도에서 30분간 반응을 수행하여 알루미늄 트리부톡사이드 촉매를 합성하였다. 이후 반응기를 상온으로 냉각시키고 메타크롤레인 0.28몰을 주입한 후 60℃/hr 속도로 60℃까지 가열하고 그 온도에서 30분간 수소화 반응을 실시하여 이소부텐올을 제조하였다.

[0037] **실시예 2**

[0038] 실시예 1에서 수소화 반응을 1시간 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이소부텐올을 제조하였다.

[0039] **실시예 3**

[0040] 실시예 1에서 수소화 반응을 3시간 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이소부텐올을 제조하였다.

[0041] **실시예 4**

[0042] 실시예 1에서 수소화 반응을 5시간 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이소부텐올을 제조하였다.

[0043] 상기 실시예의 최종 반응 수율을 측정하고 하기 표 1에 나타내었다. 표 1에서 반응 수율은 노르말 부탄올을 분석기준물질로 하여 내부표준법(internal standard method)으로 측정하였다.

표 1

구분	반응시간 (hr)	전환율 (%)	선택도 (%)	수율 (%)
실시예 1	0.5	22.58	84.47	19.07
실시예 2	1	30.93	91.07	28.17
실시예 3	3	45.75	89.09	40.76
실시예 4	5	57.39	77.61	44.54

[0044]

[0045] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 메타크롤레인, 노르말 부탄올 및 알루미늄 비트를 원료로 하여 1회적 반응을 통해서도 높은 수율로 이소부텐올을 합성할 수 있고, 특히 반응 시간을 3시간 이상으로 조절할 경우 40% 이상의

높은 수율을 나타낸 것을 확인할 수 있다.

- [0046] 이상에서 설명한 본 발명의 바람직한 실시예들은 기술적 과제를 해결하기 위해 개시된 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 사상 및 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가 등이 가능할 것이며, 이러한 수정 변경 등은 이하의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.