



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07C 29/90 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월04일 10-0734979 2007년06월27일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7008365	(65) 공개번호	10-2002-0062379
(22) 출원일자	2002년06월27일	(43) 공개일자	2002년07월25일
심사청구일자	2005년11월15일		
번역문 제출일자	2002년06월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/013328	(87) 국제공개번호	WO 2001/47850
국제출원일자	2000년12월28일	국제공개일자	2001년07월05일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아 공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 엔 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 그라나다, 벨리제, 모잠비크,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	19963442.4	1999년12월28일	독일(DE)
------------	------------	-------------	--------

(73) 특허권자	바스프 악티엔게젤샤프트 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38
-----------	---

(72) 발명자	데른바흐, 마티아스 독일 데-69221도젠하임임라이가르트12
----------	--------------------------------------

크라쎄, 데틀레프
독일 데-69121하이델베르그엑케너스트라쎄2

스탐머, 아킴

독일데-67251프라인샤임부트스퇴터스트라쎄6

하케,마티아스

독일데-68161만하임아르4,3

코흐,미카엘

독일데-67346스파이어세인트-구이도-스트라쎄6

슐쎄,게르하르트

독일데-67069루드빅샤펜올란트스트라쎄55

(74) 대리인

김영

장수길

(56) 선행기술조사문헌

EP0601571

심사관 : 이준혁

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 수소첨가에 의한 다가 알콜의 색지수 개선법

(57) 요약

본 발명은 다가 알콜, 특히 트리히드록시메틸프로판의 색지수가 수소첨가에 의해 현저히 개선될 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 수소첨가에 사용되는 알콜이 증류에 의해 미리 정제되는 것을 특징으로 한다. 수소첨가를 위한 통상적인 촉매가 촉매로 사용되며, 바람직하게는 구리, 니켈, 팔라듐 또는 루테튬이 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 네오펜틸 글리콜 및 펜타에리트리톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 다가 알콜을 증류에 의해 정제시킨 후, 얻어진 다가 알콜에 촉매의 존재하에서 수소첨가하는 것을 포함하는, 촉매적 수소첨가에 의한 상기 다가 알콜의 색지수 개선 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 다가 알콜이 무기 또는 유기 카니자로 (Cannizzaro) 방법 또는 수소첨가 방법으로부터 유래되는 것인 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 증류에 의해 정제된 다가 알콜의 순도가 95%를 초과하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 주기율표의 3 내지 12 족 금속 뿐만 아니라 이들 금속의 조합으로 된 불균일 촉매가 수소첨가에 사용되는 것인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 지지체 상에 도포된 막대형 또는 정제형의 촉매, 또는 유기 또는 무기 물질 또는 금속상의 막 촉매를 사용하는 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, Pd, Ru 또는 라니 니켈을 함유하는 막 촉매를 직물 형태로 사용하는 방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소첨가를 20 내지 300 °C의 온도, 1 내지 350 bar의 압력에서 수행하는 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 다가 알콜의 체류 시간이 5 분 내지 4 시간인 방법.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소첨가를 배치식으로 또는 연속적으로 수행하는 방법.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제1항에 있어서, 다가 알콜이 트리메틸올프로판인 방법.

청구항 12.

제2항 또는 제11항에 있어서, 다가 알콜이 수소첨가 방법으로부터 유래되는 방법.

청구항 13.

제4항에 있어서, 주기율표의 3 내지 12 족 금속이 Cu, Ni, Pd 또는 Ru인 방법.

청구항 14.

제4항에 있어서, 상기 불균일 촉매가 순수 금속 또는 그의 산화물 또는 황화물의 형태로 수소첨가에 사용되는 것인 방법.

청구항 15.

제5항에 있어서, 지지체가 Al_2O_3 또는 TiO_2 인 방법.

청구항 16.

제9항에 있어서, 수소첨가를 교반 탱크내에서 배치식으로 또는 관형 반응기내에서 액상 또는 살수 방법으로 연속적으로 수행하는 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 수소첨가에 의해 색지수가 낮은 다가 알콜을 수득하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

다가 알콜은 포름알데히드를 고급 CH-산성 알데히드와, 또는 물 및 아크롤레인 또는 2-알킬아크롤레인과 대규모로 축합 시킴으로써 수득된다. 이 반응은 두 주요 수순상 변형법에 따라 수행될 수 있다.

먼저, 소위 카니자로 (Cannizzaro) 방법이 있으며, 이는 무기 및 유기 카니자로 방법으로 더욱 세분된다. 무기 변형법에서는, 과량의 포름알데히드를 NaOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 같은 화학량론의 무기 염기의 존재하에 적절한 알칼알과 반응시킨다. 제2 단계에서, 제1 단계에서 형성된 디메틸올부탄알을 과량의 포름알데히드와 불균등화 반응에 의해 반응시켜 트리메틸 올프로판 및 사용된 염기의 포르메이트, 즉 소듐 또는 칼슘 포르메이트를 생성한다. 이러한 염의 생성은 불리한데, 이는 반응 생성물로부터의 분리가 용이하지 않으며, 1 당량의 포름알데히드가 손실되기 때문이다.

유기 카니자로 방법에서, 무기 염기 대신에 삼급 알킬아민을 사용하여 무기 염기를 사용했을 때보다 더 높은 수율을 얻는다. 트리알킬암모늄 포르메이트가 원치않는 부생성물로서 수득되므로, 여기서 다시 1 당량의 포름알데히드가 손실된다.

카니자로 방법의 단점은, 포름알데히드를 촉매량의 아민의 존재하에 적절한 알데히드와 반응시키고, 반응을 알킬올화 알데히드 단계에서 멈추도록 하는 소위 수소첨가 방법으로 방지할 수 있다. 포름알데히드의 분리 후, 상기 알킬올화 알데히드 이외에 소량의 상응하는 다가 알콜 및 형성된 알콜의 아세탈을 함유하는 반응 혼합물을 수소첨가 반응시켜 원하는 다가 알콜을 생성한다.

알데히드와 포름알데히드를 축합시킴으로써 수득가능한 알콜의 제조에 특별히 효과적인 한 방법이 WO 98/28253호에 기재되어 있다. 이 방법은 높은 수율을 제공하지만, 소량의 커플링 생성물의 생성이 동반된다. 이 방법은 고급 알데히드를 삼급 아민의 존재하에 2 내지 8 배량의 포름알데히드와 반응시키고, 생성된 반응 혼합물을 상기 완전 메틸올화 알칸알을 함유하는 한 용액 및 미반응 출발 물질을 함유하는 다른 용액의 두 용액으로 분리하는 것을 포함한다. 후자의 용액은 반응에 재순환된다. 분리는 수성상을 유기상으로부터 증류 또는 간단히 분리시킴으로써 수행된다. 생성물을 함유하는 용액을 촉매 및(또는) 열 처리시킴으로써 불완전 알킬올화 알칸알을 원하는 완전 메틸올화 화합물로 전환시킨다. 이 방법에서 형성된 부생성물을 증류에 의해 분리시키고, 생성된 탑저 생성물을 촉매적 수소첨가 반응시켜 다가 알콜을 생성한다.

기재된 방법에 의해 제조된 중요한 알콜의 예로는 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리메틸올에탄, 트리메틸올부탄 및 특히 트리메틸올프로판 (TMP)이 있다.

TMP는 폴리에스테르 및 폴리우레탄의 가교결합제로서 널리 사용되어 왔다. 그러나, 상업적으로 이용가능한 TMP의 등급은 아마도 불순물의 존재에 의한 두드러진 착색을 띤다. 이 착색은 많은 용도에 있어서 문제가 되지 않지만 가능한 한 색이 없는 TMP를 사용하는 것이 바람직한 용도도 있다. TMP의 색지수를 개선시키기 위한 다양한 방법이 문헌에 기재되어 있다.

US 3,097,245호에는 APHA 색지수가 50 내지 200인 트리메틸올프로판의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 색지수는 온도, 반응 시간, pH 및 출발 화합물의 농도에 관한 특정 반응 조건을 관찰함으로써 성취된다. 반응은 또한 이온교환 수지를 이용한 생성물 용액의 처리가 이어진다.

US 5,603,835호는 APHA 색지수가 100 미만인 TMP 제조 방법을 개시하고 있다. 이는 생성된 조 TMP 용액을 에테르 또는 에스테르로 추출하여 후처리함으로써 성취된다. 사용되는 TMP 용액은 일반적으로 카니자로 방법으로부터 유래된다.

상기 기재된 두 방법 모두는 비교적 고비용이라는 단점을 갖는데, 이는 특정 조건을 정확히 관찰해야 하고 이온교환수지를 첨가하거나 1 종 이상의 용매를 도입할 필요가 있기 때문이다.

문헌은 포름알데히드와 고급 알데히드를 축합하여 형성된 생성물의 수소첨가에 대한 단지 약간의 정보만을 함유한다.

DE-A-17 68 259호는 포름알데히드와 고급 알데히드를 반응시켜 다가 알콜을 생성하는 경우에 형성된 부생성물의 처리 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 주요 생성물로부터 이러한 부생성물을 분리한 후, 이를 수소첨가하여 비교적 다량의 대부분 지방족의 알콜을 생성하는 것을 포함한다.

SU-A 125 552호에 기재된 수소첨가 방법은 카니자로 방법에 의해 수득된 TMP를 정제하는 데 사용되며, 상기 TMP는 대략 30%의 TMP를 함유하는 수용액 형태의 조 물질, 또는 물 및 포르메이트가 제거된 대략 80%의 TMP를 함유하는 정제된 물질이다. 니켈, 아연, 몰리브덴 및 구리 촉매상 수소첨가는 증류 후 대략 98% 함량의 순수한 TMP를 생성한다. 사용되는 압력은 1 내지 250 bar, 바람직하게는 10 내지 200 bar이며, 온도는 20 내지 200 °C, 바람직하게는 100 내지 150 °C이다. 수득된 TMP는 비록 색지수가 언급되지는 않지만 무색이라고 한다.

그러나, 이 방법에 의해 얻을 수 있는 색지수의 개선은 많은 용도에 부적절한 것으로 발견되었다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 색지수가 낮은 다가 알콜, 특히 TMP를 수득할 수 있게 하는 방법을 제공하는 것이다. 본 방법에 의해 20 미만의 APHA 색지수가 성취되어야 한다.

본 발명의 발명자들은 이 목적이 수소첨가에 사용되는 다가 알콜을 증류에 의해 정제시킨 후, 제조하는 것을 포함하는, 상기 다가 알콜의 촉매적 수소첨가에 의한 색지수 개선 방법에 의해 성취된다는 것을 발견하였다.

본 발명에 따른 방법은 임의의 유래의 다가 알콜, 특히 TMP의 색지수를 개선시키는 데 사용될 수 있다. 수소첨가 방법으로부터 유래된 알콜을 사용할 수 있는 것과 마찬가지로, 유기 또는 무기 카니자로 방법으로부터 유래된 분획들을 본 발명에 따른 수소첨가에 사용하여 색지수를 개선시킬 수 있다. 그러나, 여기서 알콜이 미리 정제되어 있고 알콜의 순도가 적절한 범위이며 본 발명에 따른 방법에 의한 방법으로 색지수가 개선되는 것이 중요하다. 사용되는 다가 알콜이 수소첨가 방법으로부터 유래된 경우에 특히 양호한 결과가 성취되었다. 본 발명에 따르면 이러한 유래의 다가 알콜, 특히 TMP의 사용이 일반적으로 바람직하다.

이미 증류된 다가 알콜을 사용하는 경우에 증류에 의해 미리 정제되지 않은 알콜을 사용하여 성취된 색지수보다 훨씬 탁월한 색지수 개선을 성취할 수 있다는 것을 정립하게 되었다. 95%를 초과하는 알콜을 함유하는 용액을 사용하여 양호한 결과를 수득하였다.

TMP를 수소첨가에 사용하는 경우에, 98%를 초과하는 함량의 TMP 용액을 사용함으로써 특히 양호한 결과를 성취할 수 있다.

본 발명에 따른 수소첨가는 촉매량의 트리알킬아민의 존재하에 포름알데히드와 고급 알데히드를 축합시킨 후, 생성물을 수소첨가시킴으로써 생성할 수 있는 임의의 다가 알콜에 특히 적용가능하다. 특히 카보닐기의 α -위치에 산성 수소 원자를 갖는 임의의 알칸알이 적합한 고급 알데히드이다. 사용될 수 있는 출발 물질로는 탄소수 2 내지 24의 지방족 알데히드가 있으며, 이는 직쇄 또는 분지쇄이거나, 또는 지환족 기를 함유할 수도 있다. 다른 적합한 출발 물질로는 카보닐기의 α -위치에 메틸렌기를 함유하는 방향지방족 알데히드가 있다. 일반적으로, 탄소수 8 내지 24, 바람직하게는 탄소수 8 내지 12의 아르알킬알데히드, 예컨대 페닐아세트알데히드가 출발 물질로서 사용된다. 탄소수 2 내지 12의 지방족 알데히드가 바람직

하며, 예컨대 3-에틸-, 3-n-프로필-, 3-이소프로필-, 3-n-부틸-, 3-이소부틸-, 3-sec-부틸- 및 3-tert-부틸-부탄알 및 상응하는 n-펜탄알, n-헥산알 및 n-헵탄알, 4-에틸-, 4-n-프로필-, 4-이소프로필-, 4-n-부틸-, 4-이소부틸-, 4-sec-부틸- 및 4-tert-부틸-펜탄알, -n-헥산알 및 -n-헵탄알, 5-에틸-, 5-n-프로필-, 5-이소프로필-, 5-n-부틸-, 5-이소부틸-, 5-sec-부틸- 및 5-tert-부틸-n-헥산알 및 -n-헵탄알, 3-메틸헥산알 및 3-메틸헵탄알, 4-메틸펜탄알, 4-메틸헵탄알, 5-메틸헥산알 및 5-메틸헵탄알, 3,3,5-트리메틸-n-펜틸-, 3,3-디에틸펜틸-, 4,4-디에틸펜틸-, 3,3-디메틸-n-부틸-, 3,3-디메틸-n-펜틸-, 5,5-디메틸헵틸-, 3,3-디메틸헵틸-, 3,3,4-트리메틸펜틸-, 3,4-디메틸헵틸-, 3,5-디메틸헵틸-, 4,4-디메틸헵틸-, 3,3-디에틸헥실-, 4,4-디메틸헥실-, 4,5-디메틸헥실-, 3,4-디메틸헥실-, 3,5-디메틸헥실-, 3,3-디메틸헥실-, 3,4-디에틸헥실-, 3-메틸-4-에틸펜틸-, 3-메틸-4-에틸헥실-, 3,3,4-트리메틸펜틸-, 3,4,4-트리메틸펜틸-, 3,3,4-트리메틸헥실-, 3,4,4-트리메틸헥실- 및 3,3,4,4-테트라메틸펜틸알데히드가 바람직하고, C₂ 내지 C₁₂ n-알칸알이 특히 바람직하다.

본 발명의 구성에 포함되는 특히 바람직한 다가 알콜로는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 네오펜틸 글리콜이 있으며 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판이 매우 특히 바람직하다.

TMP의 색지수가 본 발명에 따른 방법에 의해 개선되는 경우에, 수소첨가 방법에 의해 제조된 고순도 (98% 초과)의 TMP를 예컨대 표제 "Process for the purification, by continuous distillation, of trimethylolpropane prepared by hydrogenation"의 독일 특허 출원 제 199 63 435.1호 (출원인: BASF AG)에 기재된 방법에 의해 수득할 수 있다. 이 방법에서, 수소첨가 후 수득된 조 생성물을 먼저 탈수시킨 후, 이로부터 물 및 다른 저비점 성분, 예컨대 메탄올, 트리알킬아민 또는 트리알킬암모늄 포르메이트를 증류에 의해 분리제거한다. 이러한 증류는 400 mbar 미만, 바람직하게는 20 내지 200 mbar의 압력, 200 °C 미만의 탑저 온도에서 짧은 체류 시간 동안 수행함으로써 생성된 트리알킬암모늄 포르메이트를 TMP와 단지 적은 정도로 반응시켜 TMP 포르메이트 및 트리알킬아민을 생성하도록 할 수 있다. 또한, 증류를 200 mbar 초과, 바람직하게는 400 mbar 초과의 압력, 140 °C를 초과하는 탑저 온도에서 긴 체류 시간 동안 수행함으로써 대부분의 TMP를 트리알킬암모늄 포르메이트와 반응시켜 TMP 포르메이트 및 트리알킬아민을 생성하도록 할 수도 있다.

그 후, 고비점 성분을 다음 단계에서 분리제거한다. 이는 210 내지 250 °C에서 이러한 온도에서 휘발성인 성분들을 탑저 생성물로부터 증류시킴으로써 수행된다. 따라서, 고비점 성분은 탑저 생성물 중에 남게 된다. 그 후, 수득된 저비점의 TMP-풍부 분획을 증류 (제1 증류 정제)에 의해 마무리 처리하여 원치않는 저비점 성분을 분리제거한다. 수득된 순수한 생성물을 제2 증류 정제시켜 특히 순수한 생성물을 수득할 수 있다.

상기 독일 특허 출원의 내용은 본 발명의 중요하고 필수적인 부분이며, 본 특허 출원에 참고문헌으로 포함된다.

본 특허 출원에 기재된 방법은 추가의 변형법을 가질 수 있다. 따라서, 예컨대 생성된 TMP 포르메이트를 적합한 아민, 바람직하게는 디알킬아민과 반응시켜 TMP 및 디알킬포름아미드를 생성하는 것이 가능하다. 이러한 방법은 표제 "Process for converting trimethylolalkane formate produced in the preparation of trimethylolalkane"의 독일 특허 출원 제 199 63 444.0호 (출원인: BASF AG)에 기재되어 있다.

또한, 산을 첨가하여 고비점 성분을 분해함으로써 TMP 및 다른 생성물을 생성하여 수율을 증가시키는 것이 가능하다. 이러한 방법은 표제 "Process for decomposing by-products formed in the synthesis of polyhydric alcohols"의 독일 특허 출원 제 199 63 437.8호 (출원인: BASF AG)에 기재되어 있다.

이러한 방식 또는 다른 방식의 증류에 의해 정제된 APHA 색지수 10 내지 500, 바람직하게는 20 내지 120의 TMP를 사용하여 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

본 발명에 따른 수소첨가는 APHA 색지수 10 미만의 다가 알콜, 특히 APHA 색지수 6 이하의 TMP의 생성을 가능하게 한다.

본 발명에 따른 수소첨가는 20 내지 300 °C, 바람직하게는 100 내지 180 °C의 온도, 1 내지 350 bar, 바람직하게는 1 내지 100 bar의 인가 압력에서 수행된다. 본 방법에서 사용되는 체류 시간은 5 분 내지 4 시간, 바람직하게는 10 분 내지 1 시간이다. 배치식 절차를 선택하는 것이 가능하며, 이는 바람직하게는 교반 탱크에서 수행된다. 또다른 동등하게 양호한 가능성은 수소첨가를 바람직하게는 관형 반응기내에서 액상 또는 살수 방법에 의해 연속적으로 수행하는 것이다.

본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매는 수소첨가에 일반적으로 사용되는 불균질 촉매이다. 이러한 촉매는 당업계의 숙련자에게 알려져 있으며 일반적으로 주기율표의 3 내지 12 족 금속, 예컨대 루테튬, 오스뮴, 이리듐, 망간, 백금, 팔라듐, 로

듐, 몰리브덴, 텅스텐, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 바나듐 및 아연 뿐만 아니라 이들 금속의 조합을 함유하며, 이들은 순수 금속 형태 또는 그의 화합물의 형태, 예컨대 산화물 또는 황화물 형태로 사용될 수 있다. 구리, 니켈, 루테튬 또는 팔라듐 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 촉매는 통상적인 지지체, 예컨대 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 또는 탄소 섬유에 도포될 수 있다. 생성된 지지 촉매는 임의의 알려진 형태, 예컨대, 막대형 또는 정제형으로 존재할 수 있다.

활성 성분이 적합한 직물에 도포된 상기 언급된 금속의 막 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 직물 재료로는 예컨대 편직물 또는 제직물 형태로 사용되는 유기 또는 무기 재료 또는 금속이 있다. 적합한 금속의 예는 EP-A-627 944호 및 EP-A-564 830호에서 찾을 수 있다. 바람직한 금속의 예로는 스테인레스 스틸 또는 칸탈이 있다. 활성 성분은 당업계의 숙련자에게 알려진 통상적인 방법, 예컨대 증착 또는 함침 방법으로 도포될 수 있다.

본 발명의 한 바람직한 실시양태는 알루미늄 및 니켈을 감압하에 적합한 지지체, 바람직하게는 스테인레스 스틸 지지체에 교차 증착하여 수득된 라니 니켈 막 촉매를 사용하며, 촉매 막 두께는 대략 $100 \mu m$ 이하이다. 또다른 가능성은 미리 제작된 라니 니켈 합금을 증착시키는 것이다. 이러한 촉매는 표제 "Film catalysts based on Raney alloys and processes for their preparation"의 특허 출원 제 199 63 443.2호 (출원인: BASF AG)에 기재되어 있다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시양태는 함침, 바람직하게는 EP-A-827 944호에 기재된 방법에 의해 제조된 팔라듐 막 촉매를 사용한다.

막 촉매는 높은 기계적 스트레스하에 마모되지 않고 이들의 활성이 감소되기 시작하는 경우에 양호한 재생성을 갖는 이점을 갖는다.

상기 기재된 불균일 촉매를 사용하는 본 발명에 따른 수소첨가는 고정층에서 수행되는 것이 바람직하며, 제1 반응기내에서 일회 통과로 반응을 수행하는 것이 유리하다는 것이 증명되었다. 일회 통과 반응기로서 작동하는 하류의 제2 반응기를 구비한 루프 반응기로서 작동하는 제1 반응기에서 수소첨가를 수행함으로써 동등하게 양호한 결과를 수득할 수 있었다. 각각의 경우에 액상 또는 살수 방법을 선택할 수 있다.

반응 후 통상적인 방식으로 용해 촉매를 제거하는 경우에, 예컨대 하류 증발기내에 불균일 수소첨가 촉매를 사용하는 것도 가능하다.

증류에 의해 미리 정제된 TMP의 본 발명에 따른 수소첨가는 또다른 용매를 첨가하거나 또는 첨가하지 않고 수행할 수 있다. 이러한 용매를 사용하는 경우에, 수소첨가에 사용되는 용액의 농도가 5 내지 95 중량%의 TMP 함량을 갖도록 첨가한다. 본 명세서에서 사용되는 용매는 알콜, 에테르, 탄화수소 또는 에스테르와 같은 저비점 유기 용매가 바람직하다. 바람직한 용매로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, 부탄올, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 및 에틸 아세테이트가 있다. 특히 바람직한 용매는 메탄올 및 테트라히드로푸란이다. 본 발명에 따른 수소첨가를 추가 용매의 존재하에 수행하는 경우에, 이 방법으로 수득된 TMP로부터 용매를 분리하기 위해 수소첨가 장치의 하류에 분리 장치가 포함된다. 통상적인 분리 장치로는 증류 컬럼, 경막 증발기 및 바람직하게는 강하 경막 증발기가 있다.

이제 본 발명에 따른 방법을 하기 실시예를 이용하여 설명할 것이다. 모든 실시예에 사용한 TMP는 하기와 같이 제조하였다.

실시예

전체 용량이 721이며 넘침관으로 상호연결된 가열가능한 교반 탱크 2 개로 이루어진 장치에 40% 수용액 형태의 갓 제조한 포름알데히드 수용액 (4300 g/h) 및 n-부티르알데히드 (1800 g/h)를 촉매로서 45% 수용액 형태의 갓 제조한 트리메틸아민 (130 g/h)과 함께 연속적으로 충전하였다. 반응기를 $40^\circ C$ 의 일정한 온도로 가열하였다.

배출물을 컬럼이 부착된 강하 경막 증발기의 탭정으로 직접 통과시켰으며 ($11 bar$ 에서의 과열 스팀), 이를 대기압하에 증류에 의해 n-부티르알데히드, 에틸아크롤레인, 포름알데히드, 물 및 트리메틸아민을 주로 함유하는 저비점 탭정 생성물 및 고비점 탭정 생성물로 분리시켰다.

탭정 생성물을 연속적으로 응축시키고, 상기 기재된 반응기로 재순환시켰다.

증발기로부터의 고비점 탐저 생성물 (대략 33.5 kg/h)을 갖 제조한 45% 수용액 형태의 트리메틸아민 촉매 (50 g/h)로 연속적으로 처리하고, 공부피가 121인 가열가능한 충전 관형 반응기로 운반하였다. 반응기를 40 °C의 일정한 온도로 가열하였다.

제2 반응기로부터의 배출물을 포름알데히드의 분리를 위한 또다른 증류 장치(11 bar에서의 과열 스팀)의 탐정으로 연속적으로 통과시키고, 이를 주로 에틸아크롤레인, 포름알데히드, 물 및 트리메틸아민을 함유하는 저비점 탐정 생성물 및 고비점 탐저 생성물로 분리시켰다. 저비점 탐정 생성물 (27 kg/h)을 연속적으로 응축시키고, 제1 교반 탱크로 재순환시키는 동시에 고비점 탐저 생성물을 수집하였다.

생성된 탐저 생성물은 물 이외에 주로 디메틸올부티르알데히드, 포름알데히드 및 미량의 모노메틸올부티르알데히드를 함유하였다. 그 후, 이 탐저 생성물을 연속적으로 수소첨가시켰다. 이는 반응 용액을 90 bar 및 115 °C에서 제1 반응기내 루프/살수 방법, 및 하류의 제2 반응기내 루프 방법에 의해 수소첨가함으로써 수행될 수 있었다. 촉매를 DE 198 09 418호의 D와 유사하게 제조하였다. 이는 24%의 CuO, 20%의 Cu 및 46%의 TiO₂를 함유하였다. 사용한 장치는 길이 10 m (내경: 25 mm)의 가열된 제1 반응기 및 길이 5.3 m (내경: 25 mm)의 가열된 제2 반응기로 이루어졌다. 루프 처리량은 액체 25 l/h였으며, 4 kg/h의 수소첨가 배출물에 상응하여 반응기 공급물을 4 kg/h로 조정하였다.

수소첨가 후, 컬럼의 탐저로부터 TMP를 배출시키고, 표제 "Process for the purification, by continuous distillation, of trimethylolpropane prepared by hydrogenation"의 독일 특허 출원 제 199 63 435.1호 (출원인: BASF AG)의 실시예 2 및 3에 기재된 방법에 따라 증류에 의해 마무리 처리하였다. 일부 실시예에 사용한 TMP를 제1 증류 정제 컬럼으로부터 취하였다 (등급 A). 다른 실시예에서 사용한 TMP는 제2 증류 정제 컬럼으로부터 유래되었다 (등급 B).

본 발명에 따른 방법에 의해 이미 수소첨가한 TMP는 색지수를 개선시키기 위해 바람직하게는 상이한 촉매를 사용하여 추가로 수소첨가할 수 있었다.

나타낸 APHA 색지수는 닥터. 랑게(Dr. Lange)사로부터의 LICO 200으로 측정하였다. 보다 나은 재생성을 위해, TMP 샘플을 순수한 형태로서 보다는 메탄올과의 50% 혼합물로서 측정하였다. 표준 수순은 각각의 경우에 2 회 측정을 수행하는 것이었다. 그 후, 수득된 값에 2를 곱하여 100% TMP 용액으로 전환시켰다. 이 방법은 APHA 최저치 6 이하의 색지수만을 측정할 수 있으므로, 이러한 값을 측정시 각각의 경우에 APHA 6 이하로 표시하였다.

<실시예 1>

APHA 색지수가 106이고 TMP 함량이 99.1%인 등급 A TMP를 수소첨가하였다. 관형 반응기내 0.5% Al₂O₃ 상 Pd로 이루어진 촉매 130 ml 상에서 액상 방법에 의해 수소첨가를 수행하였다. 온도는 120 °C, 압력은 20 bar였으며 공급량을 0.85 ml/분으로 조정하였다. 수소첨가 후 수득된 TMP의 APHA 색지수는 48이었다.

<실시예 2>

등급 A TMP를 온도 100 °C 및 압력 30 bar의 관형 반응기내 60% TiO₂ 상 CuO로 이루어진 촉매 (DE-A 198 09 418호에 따라 제조함) 130 ml 상에서 액상 방법에 의해 수소첨가하였다. 공급량은 1.00 ml/분으로 조정하였다. 수소첨가 후 수득된 TMP의 APHA 색지수는 34였다.

<실시예 3>

수순은 실시예 2에 기재된 바와 같았으며, 온도를 120 °C로 조정하였다. 수소첨가 후 수득된 TMP의 APHA 색지수는 24였다.

<실시예 4>

APHA 색지수가 106이고 TMP 함량이 99.1%인 등급 A TMP를 사용하였다. TMP를 50% 메탄올성 용액의 형태로써 30 bar의 압력 및 140 °C의 온도에서 1.0 ml/분의 공급량으로 60% CuO를 함유하는 Cu/TiO₂ 촉매 130 ml 상에서 액상 방법에 의해 수소첨가하였다. 수소첨가 후 수득된 생성물을 회전식 증발기상에서 메탄올 제거하여 APHA 색지수 6 이하의 TMP를 생성하였다.

<실시예 5>

수소첨가를 실시예 4에 기재된 바와 같이 수행하였으며, 공급량을 2.0 ml/분으로 조정하였다. 수소첨가 후 수득된 생성물의 APHA 색지수는 10이었다.

<실시예 6>

APHA 색지수가 84이고 TMP 함량이 99.1%인 등급 A TMP를 실시예 5에 기재된 바와 같이 수소첨가하였다. 수득된 수소첨가 배출물을 120 °C 및 20 mbar의 압력에서 강하 경막 증발기내에서 메탄올 제거하였다. 기체 크로마토그래피 분석에 따르면, 샘베이(Sambay) 배출물은 99.1%의 TMP 및 0.1% 미만의 메탄올을 함유하였다. 부분 응축시킨 탑정 생성물은 1.5%의 TMP를 함유하였다. 생성된 TMP의 APHA 색지수는 18이었다.

<실시예 7>

APHA 색지수가 64이고 TMP 함량이 99.1%인 등급 A TMP를 실시예 5에 기재된 바와 같이 수소첨가하였다. 수득된 수소첨가 배출물을 130 °C 및 대기압하에 강하 경막 증발기내에서 스트리핑 기체로서 N₂ 10 NI/h를 이용하여 메탄올 제거하였다. 기체 크로마토그래피 분석에 따르면, 샘베이 배출물은 99.1%의 TMP를 함유하였으며, 메탄올이 없었다. 0.7%의 TMP를 탑정 생성물에서 찾아내었다. 생성된 TMP의 APHA 색지수는 20이었다.

<실시예 8 내지 11>

순도 99.1%의 등급 A 또는 B TMP를 사용하였다. 수소첨가를 1400 분⁻¹으로 작동하는 기체 분산 교반기를 구비한 1.5 l 교반 장치내에서 수행하였다. 사용한 막 촉매를 하기의 표에 기재하였으며, 이들은 EP-A-827 944호에 따라 제조하였고 단일체 형태로 혼합시켰다. 이들은 물질 1.4767로 이루어진 금속 직물상에 함침시킨 후, 주름을 잡아 통상적인 넓이의 포장물을 형성하여 제조하였다. 용융 TMP 1300 g을 도입시키고, 적절한 온도로 전기적 가열한 후, 대기압하에 40 NI/h의 수소를 액상 TMP로 통과시켰다. 결과는 하기 표에 나타내었다.

실시예	촉매	금속 mg/m ²	피치 [mm]	RT [분]	온도 [°C]	CI (유리체) [APHA]	CI (생성물) [APHA]	사용한 TMP의 등급
8	Pd 1.4767	504	1.0	15	120	56	6 이하	B
9	Pd/Ni 1.4767	648 Pd 89 Ni	1.0	15	120	56	12	B
10	Pd 1.4767	494	1.0	15	120	78	18	A
11	Pd 1.4767	286	1.0	15	120	78	20	A

RT는 체류 시간임.

CI는 색지수임.

<실시예 12 내지 18>

출발 물질로서 사용한 TMP는 등급 B였으며 순도가 99.1%였다.

적절한 막 촉매 (단일체 형태)를 기체 분산 교반기 (1400 rpm)를 구비한 300 ml 교반 오토클레이브로 도입하였다. Pd 및 Ru 막 촉매를 EP 0 827 944호에 따라 금속 직물상에 함침시켜 제조한 후, 이를 말아서 단일체 포장물 (피치: 1.5 mm)을 형성하였다. 용융 TMP 245 g을 도입하고, 적절한 온도로 전기적으로 가열하고, 적절한 수소압을 인가하였다. 색지수 측정을 위해 샘플을 소정의 간격으로 취하였다.

실시예	촉매	금속 mg/m ²	RT [분]	온도 [°C]	압력 [bar]	CI (유리체) [APHA]	CI (생성물) [APHA]
12	Ru	578	60	140	30	42	16
13	Ru	578	60	140	1	42	34
14	Pd + Ru*	578	60	140	30	40	14
15	라니 Ni**	500	60	140	30	32	14
16	라니 Ni**	3630	60	140	10	38	6
17	라니 Ni**	3630	60	140	1	38	20
18	라니 Ni**	3630	15	140	20	38	8

*수소첨가시 Ru 및 Pd 막 촉매 모두를 혼합물로서 함께 사용하였음.

**표제 "Film catalysts based on Raney alloys and process for their preparation"의 독일 특허 출원 제199 63 443.2호 (출원인: BASF AG)의 실시예 1에 따라 라니 니켈 촉매를 수득하였다.

<실시예 19 내지 21>

실험을 1.4767 직물 상 Pd (504 mg 금속/m², 피치 1.5 mm)를 막 촉매로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 18과 유사하게 수행하였다. 상이한 TMP 등급을 실시예 12의 조건하에 수소첨가하였다.

실시예	출발 물질	TMP 함량	CI (유리체)	CI (생성물)
19	TMP (등급 B)	99.0%	38	16
20	탈수된 조 TMP*	83%	>600	>600
21	고비점 성분이 제거된 탈수된 조 TMP**	94%	>600	>600

*표제 "Improving the color index of polyhydric alcohols by continuous distillation"의 독일 특허 출원 제199 63 435.1호 (출원인: BASF AG)에 따라 탈수시키고, 물 및 저비점 성분을 분리시킨 후 취하였다.

**표제 "Improving the color index of polyhydric alcohols by continuous distillation"의 독일 특허 출원 제199 63 435.1호 (출원인: BASF AG)에 따라 탈수시키고, 물, 저비점 성분 및 고비점 성분을 분리시킨 후 취하였다.

본 실시예는 증류에 의해 미리 정제시킨 TMP 등급만이 수소첨가에 의한 색지수의 개선에 적합함을 나타내었다.

<실시예 22>

APHA 색지수가 120인 등급 A TMP를 실시예 16의 조건하에 수소첨가하였으며, 상기 수소첨가는 (10 bar 대신에) 30 bar에서 수행하였다. 수소첨가 후 수득된 TMP의 APHA 색지수는 18이었다.

<실시예 23 내지 24>

출발 물질로서 사용한 등급 B TMP의 APHA 색지수는 56이었으며 순도가 99.1%였다. 수소첨가를 8 개의 몰업 Pd/칸탈 막 촉매 삽입물로 충전된 관형 반응기내에서 수행하였다. TMP 용액을 액상 또는 살수 방법에 의해 촉매층 위로 통과시키고, TMP 반응 배출물의 일부를 반응기로 재순환시켰다 (루프 방법). 수소의 양은 20 내지 40 l/h였다.

안정 상태에 도달한 후, 샘플을 배출시켜 색지수를 측정하였다.

실시예	액상/살수	재순환된 양 [l/h]	H ₂ 의 양 [l/h]	공급량 [ml/분]	RT [분]	온도 [℃]	CI (생성물) [APHA]
23	LP	20	20	2.0	60	120	18
24	T	12	20	2.0	60	120	18

<실시예 25>

실험을 APHA 색지수 16의 등급 B TMP를 유리체로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 24와 유사하게 수행하였으며, 재순환된 양은 20 l/h였으며, H₂의 양은 60 l/h였다. 수소첨가는 APHA 색지수를 6 이하로 감소시켰다.