

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C07C 233/04

(45) 공고일자 2000년03월 15일

(11) 등록번호 10-0249711

(24) 등록일자 1999년12월28일

(21) 출원번호	10-1993-0023267	(65) 공개번호	특1994-0011437
(22) 출원일자	1993년11월04일	(43) 공개일자	1994년06월21일

(30) 우선권 주장 92-298781 1992년11월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 오오히라 아키라

(72) 발명자 일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 2초메 5반 2고

우찌야마 다카코

일본국 니이가타켄 니이가타시 다투하마 신와리 182 미쓰비시가스가가쿠 가  
부시끼가이샤 니이가타켄큐쇼내

히구찌 히로후미

일본국 니이가타켄 니이가타시 다투하마 신와리 182 미쓰비시가스가가쿠 가  
부시끼가이샤 니이가타켄큐쇼내

(74) 대리인 남계영, 이후동

**심사관 : 권오식**

**(54)  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법**

**요약**

2산화망간을 주성분으로하는 촉매의 존재하에 아세톤시안히드린의 수화반응에 의해  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드를 합성함에 있어서 촉매층의 폐색현상을 방지하는 방법을 제시하는 것으로서 본 발명은 수화반응에 앞서 촉매를 환원액으로 전처리하는 것을 특징으로 하는 것이다.

**명세서**

[발명의 명칭]

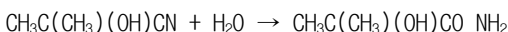
$\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 아세톤시안히드린의 수화반응에 의해  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드를 공업적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

$\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드는 메타크릴아미드나 메틸메타크릴레이트의 중간원료가 되는 공업적으로 유용한 물질이다.

아세톤시안히드린의 수화반응에 있어서 고체촉매로서 2산화망간을 사용하는 것은 공지된 것이다. 이들 공지법에 의하면  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드는 다음식에 의해 아세톤시안히드린과 물로부터 망간촉매의 존재하에 아주 적당하게는 아세톤용매의 공존하에 40-100℃에서 60-95%의 수율로  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드가 얻어지는 것으로 되어 있다.



그런데, 실제로 이들 공지의 망간촉매를 사용해서 수화반응을 행한 경우에는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 수율이 낮고 반응성적으로는 불충분하다.

또, 반응초기의 성적이 높은 경우에 있어서도 촉매의 활성은 시간과 함께 저하하고,  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 수율이 저하해 가는 등의 불합리가 있고, 공업적으로는 안정조업이라는 관점에서 큰 문제를 갖고 있다.

본 발명자들은 앞서 특정한 조건하에서 조제한 2산화망간을 주성분으로 하는 촉매(이하 「변성망간촉매」라 한다)가 유효한 것을 알아내어 일본국 특개평 3-93761로 개시했다. 그 조건에서 조제한 변성망간촉매는 대단히 활성이 높고, 촉매수명도 긴것이지만 변성망간촉매를 고체 액체 접촉 반응식의 고정상촉매로서 사용하면 반응조건에 따라서는 반응개시시로부터 비교적 초기의 단계에 있어서 촉매층전부의 입구 이후에서 백색결정이 석출되고, 촉매층이 폐색된다고 하는 문제가 발생하는 것이 판명되었다.

본 발명의 목적은 변성망간을 사용한 때의 이와 같은 촉매층의 폐색문제를 해결하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명자들은 상기한 촉매층의 폐색의 문제를 해결하고자 예의 검토 했다.

그 결과 변성망간촉매의 존재하에 아세톤시안히드린과 물로부터  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드를 합성하

는 반응에 있어서 반응개시 당초에 있어서 석출되는 백색결정이 물이나 유기용매에는 난용성인것 및 이 결정이 옥사아미드인 것을 알아냈다. 이 옥사아미드는 아세톤시안히드린으로 부터 분해되어 생성된 시안화수소가 산화되어서 디시안이 되고 다시 또, 수화되어서 생성되는 것으로 생각된다. 이와 같은 발견에 기초해서 다시 또, 검토를 계속한 결과 반응 개시전에 변성망간촉매를 환원액으로 전처리하으로써 촉매의 수화능력을 유지한 채로 산화능력을 약화시킨다고하는 방법을 채용하으로써 백색결정의 부생성을 억제할 수 있고, 폐색문제를 해소할수 있는 것을 알아내어 본 발명을 완성할 수가 있었다. 즉 본 발명은 2산화망간을 주성분으로 하는 촉매의 존재하에 아세톤시안히드린의 수화반응에 의해  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드를 합성함에 있어 촉매를 미리 환원액으로 처리하는 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법이다.

다음에 본 발명을 실시하기 위한 구체적 양태에 대해 설명한다.

본 발명에 있어서의 반응형식으로서의 공업적인 대량생산에 적합한 고정상촉매에 의한 유통반응방식이 채용된다. 고정상촉매로서의 변성망간 촉매는 과산인 채로 또는 정제 및 압출성형해서 사용된다.

본 발명의 환원액에 의한 변성망간촉매의 전처리는 반응기내의 촉매충전전에 별도로 실시해도 되지만 공업적으로는 촉매를 반응기에 충전후 원료액의 공급에 앞서서 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서의 촉매의 전처리제인 환원액으로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류나 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 등의 알데히드류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류 혹은 포름산이나 과산화수소 등의 환원성 물질이 유효하며, 이들 환원제는 단일이라도 되고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 되고, 어느 경우에도 물에 희석시켜서 사용할 수가 있다.

본 발명의 환원액에 의한 처리온도는 통상은 실온으로부터 80℃의 범위로 충분하지만 사용하는 환원액의 종류나 농도에 의해 정해지는 것이다.

또, 환원액에 의한 처리시간에 대해서는 특히 제한은 없으나 0.1-48시간의 범위가 공업적으로 실시하는 면에서 아주 적당하다.

본 발명의 아세톤시안히드린의 수화반응의 온도는 30-100℃, 바람직하게는 40-80℃의 범위이다. 30℃ 보다 낮은 온도에서는 반응속도가 적어지고, 100℃ 보다 높은 온도에서는 아세톤시안히드린의 분해에 의한 부생성물이 많아지기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명에서의 수화반응은 액상반응이며, 반응계가 액상으로 유지될수 있는 반응압력을 채용하는 것이 바람직하고 통상은 상압 또는 2kg/cm<sup>2</sup> G 이하의 가압으로 조작된다. 본 발명의 수화반응에 있어서는 통상 물이 과잉의 계에서 실시된다. 즉, 원료액중의 아세톤시안히드린의 비율은 10-60중량%, 바람직하게는 20-50 중량%이다. 또, 아세톤이 원료액중에 5-30중량% 존재하면 부반응인 아세톤시안히드린의 분해가 억제되고, 그 결과  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 수율이 증대한다고 하는 효과가 있다.

본 발명의 방법에 의하면 망간산화물을 주성분으로 하는 촉매의 존재하에서 아세톤시안히드린과 물로부터  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드를 합성하는 반응에 있어서 미리 촉매를 환원액으로 전처리 하므로써 옥사아미드의 부생성을 억제하고 촉매층의 폐색을 해소할수 있고, 그 공업적 의의는 극히 크다.

다음에 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명의 방법을 다시 더 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이들 실시예에 의해 그 범위가 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

1) 촉매조제 : 과망간산칼륨 66.4g을 물 580g에 용해시킨 액에 황산망간수용액(Mn으로서 14중량% 함유) 138.7g, 황산 제1주석 2.91g, 농황산 23.9g, 물 20g을 혼합한 액을 70℃에서 신속하게 첨가했다.

얻어진 침전을 90℃에서 3시간 숙성시킨후 여과하여 물 1ℓ로 4회 세정하고 110℃로 하루밤 건조시켜서 변성 2산화망간 68.2g을 얻었다.

2) 전처리 : 내경 10mm, 길이 20cm의 재킷부착 파이렉스 반응관에 상기에서 얻은 변성 2산화망간을 파쇄해서 30-60메시로 분류한 것을 4g을 충전해서 촉매로하고 재킷에는 50℃의 온수를 흘렸다.

다음에 충전한 촉매에 20중량% 아세톤수용액을 4g/hr의 비율로 12시간 공급했다.

3) 반응 : 아세톤시안히드린 40g, 물 50g, 아세톤 10g의 비율로 혼합한 원료용액을 유속 5g/hr으로 반응관 상부로부터 공급했다.

반응액중의 옥사아미드농도를 0.5시간 마다에 측정하바 반응개시후 2시간에서 최대치 500ppm에 달하고, 그후 차츰 감소해서 5시간 때에는 30ppm으로 저하했다. 촉매충전층에서의 백색결정의 석출은 확인 되지 않았다. 또, 반응개시후 5시간때에 반응액을 포집해서 분석하바  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 수율은 95% 였다.

5시간째 이후는 안정된 촉매성능을 갖고 장기에 걸쳐서 반응을 계속할수 있었다.

#### [비교예 1]

20중량% 아세톤수용액에 의한 전처리를 생략한것 이외는 실시예 1과 같은 조건에서 반응을 행했다.

그 결과 반응개시후 약 1시간에서 촉매충전부에 백색결정이 석출되기 시작하고 3시간에서 반응액의 흐름이 나빠지고 5시간 때에는 반응을 계속 시킬수 없게 되었다. 또, 물 및 반응액에 대한 50℃에서의 옥사아미드의 용해도를 측정한 결과 옥사아미드 농도 1000ppm에서는 결정 석출이 일어나 완전히 용해하지않는 것이 판명되었다. 따라서, 비교예 1에서는 1000ppm이상의 옥사아미드가 생기고 있었다고 추측된다.

#### [실시예 2-5]

아세톤수용액 대신에 다른 환원액으로 전처리한것 이외는 실시예 1과 같은 조건으로 반응을 행했다. 반응 개시후 2시간째의 반응액중의 옥사아미드 농도와 5시간째의  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드 수율과를 제1 표에 나타낸다.

어느 실시예에 있어서도 5시간째 이후는 안정된 촉매성능을 갖고 장기간에 걸쳐 반응을 계속시킬수 있었다.

[표 1]

실시 예	환 원 액	수용액 농 도	처리 온도	처리 시간	5시간째 HIBA수율	2시간째 옥사아미드 농 도
2	메탄올수용액	20중량%	50° C	4hr	93%	30ppm
3	포름알데히드수용액	5	30	10	89	50
4	포름산수용액	5	25	5	91	380
5	과산화수소수용액	5	25	5	95	500

(주) 표기의 HIBA는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드를 나타낸다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

2산화망간을 주성분으로 하는 촉매의 존재하에 아세톤시안하이드린의 수화반응에 의해  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드를 합성함에 있어서 촉매를 미리 환원액으로 처리하는 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 환원액이 알코올, 알데히드 및 케톤으로 된 군으로 부터 선택된 적어도 1종으로 된것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 3

제1항에 있어서, 환원액이 알코올, 알데히드 및 케톤으로 된 군으로 부터 선택된 적어도 1종으로 된 수용액인 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 환원액이 메탄올, 포름알데히드, 아세트알데히드 및 아세톤으로 된 군으로 부터 선택된 적어도 1종으로 된 것을 특징으로하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 5

제1항에 있어서, 환원액이 포름산 또는 포름산수용액인 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 6

제1항에 있어서, 환원액이 과산화수소수용액인 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 7

제1항에 있어서, 원료중에 상기한 아세톤시안하이드린 10-60중량% 및 아세톤 5-30중량%가 함유되는 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 8

제1항에 있어서, 촉매를 반응기에 충전후 환원액으로 처리하는 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

##### 청구항 9

제1항에 있어서, 환원액에 의한 처리온도가 실온으로부터 80℃인 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 환원액에 의한 처리시간이 0.1~48시간인 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 반응계가 액상으로 유지되는 압력하에서 촉매를 전처리하는 것을 특징으로 하는  $\alpha$ -히드록시이소부티르산아미드의 제조방법.