



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0076237
(43) 공개일자 2020년06월29일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/58 (2006.01) B01J 27/08 (2006.01)
C07D 303/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 45/58 (2013.01)
B01J 27/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0165138</p> <p>(22) 출원일자 2018년12월19일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86 (장교동)</p> <p>(72) 발명자
김지연
대전광역시 유성구 가정로 76
박정석
대전광역시 유성구 가정로 76
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 플러스</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **사이클로도데카논의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 사이클로도데카논의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 높은 전환율의 구현과 미반응물 및 반응 부생성물의 생성을 최소화할 수 있는 사이클로도데카논의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한 본 발명은 간소화된 공정 구성임에도 불구하고 높은 전환율 및 선택도를 구현하여 상업적으로 대량생산이 용이한 경제적인 라우로 락탐의 제조방법에 유용하게 활용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 49/413 (2013.01)

C07D 303/06 (2013.01)

(72) 발명자

박진호

대전광역시 유성구 가정로 76

송규호

대전광역시 유성구 가정로 76

명세서

청구범위

청구항 1

텅스텐 화합물, 인산 화합물 및 아민 화합물을 포함하는 촉매계 하에서,

사이클로도데센 및 과산화수소의 혼합물에 과산화수소를 추가 주입하면서 열을 가하여 에폭시화사이클로도데칸을 제조하는 단계; 및

알칼리금속 할라이드 촉매 하에서,

상기 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물의 분리 없이 전위반응을 통하여 사이클로도데카논을 제조하는 단계;를 포함하는 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

추가 주입되는 과산화수소는,

하기 관계식을 만족하도록 주입되는 것인, 사이클로도데카논의 제조방법:

[관계식]

$$50 \leq \text{In}_f \leq 150$$

$$1.0 \leq \text{In}_m \leq 3.0$$

상기 관계식에서,

In_f 은 추가 주입되는 과산화수소의 분당 주입 유량($\mu\text{l}/\text{min}$)이고,

In_m 은 사이클로도데센(A)과 추가 주입되는 과산화수소(B)의 몰비(B/A)이다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 혼합물은,

실질적으로 사이클로도데칸을 포함하지 않는 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 혼합물은,

상기 사이클로도데센 100중량부를 기준으로,

1 내지 10중량부의 과산화수소가 혼합된 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 텅스텐 화합물은,

텅스텐산, 텅스텐산의 염 또는 이들의 혼합물인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 인산 화합물은,

무기인산, 무기인산염, 유기인산 또는 이들의 혼합물인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 아민 화합물은,

3차 아민, 4차 암모늄염 및 이들의 혼합물인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 촉매계는,

상기 사이클로도데센 100중량부를 기준으로,

0.001 내지 10중량부로 포함되는 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 촉매계는,

상기 텅스텐 화합물(a), 인산 화합물(b) 및 아민 화합물(c)을 1:0.1~2.0:0.1~5.0 의 중량비로 혼합된 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 에폭시화사이클로도데칸을 제조하는 단계는,

50 내지 120℃의 온도조건에서 수행되는 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 전위반응은,

용매 없이 수행되는 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 알칼리금속 할라이드 촉매는,

상기 에폭시화사이클로도데칸 100중량부를 기준으로,

0.01 내지 10중량부로 포함되는 것인, 사이클로도데카논의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 사이클로도데센의 전환율 및 상기 에폭시화사이클로도데칸의 전환율은 90%이상인, 사이클로도데카논의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 사이클로도데카논의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 사이클로도데카논(CDON, cyclododecanone)은 라우로락탐(lauro lactam)의 제조를 위해 사용되며, 상기 라우로락탐은 엔지니어링 플라스틱 중 하나인 폴리아미드(예, 나일론-12, 나일론 6-12 등)를 제조하기 위한 모노머로 사용되는 유기 화합물이다.

[0004] 사이클로도데카논의 제조는 일반적으로 사이클로도데카트리엔(CDT, cyclododecanone)에서 출발해 수행될 수 있다. 구체적으로, 사이클로도데카논은 사이클로도데카트리엔에서 선택적 수소화 반응으로 사이클로도데센(CDEN, cyclododecene)을 제조한 후 사이클로도데센을 산화반응시켜 제조될 수 있다. 그러나, 상술된 사이클로도데카논의 제조방법에 따르면, 상당량의 부생성물(예, 사이클로도데카놀, 사이클로도데카다이올 등)이 발생하는 문제점을 갖는다.

[0005] 이에, 상술된 종래 기술의 문제점은 라우로락탐 제조를 위한 전체 프로세스 시스템을 구축하는 데 있어 불리한 영향을 미치는 바, 보다 효율적인 방안을 찾는 연구는 여전히 필요하다.

[0006] 이와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명자들은 사이클로도데카논의 제조방법에 대한 효율적인 방안을 연구를 심화하였다. 그 결과, 에폭시화사이클로도데센을 중간체로 하는 중간단계의 도입에서, 과산화수소의 첨가 형태를 조절함에 따라 현저하게 향상된 전환율 및 선택도로 사이클로도데카논을 제조할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 높은 전환율 및 선택도로 사이클로도데카논을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명의 목적은 과산화수소의 분해를 효과적으로 억제하여 과산화수소의 선택도를 높일 수 있는 사이클로도데카논의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한 본 발명의 목적은 보다 간소화된 공정 구성으로 경제성 있는 사이클로도데카논의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술된 목적을 위하여, 텅스텐 화합물, 인산 화합물 및 아민 화합물을 포함하는 촉매계 하에서, 사이클로도데센 및 과산화수소의 혼합물에 과산화수소를 추가 주입하면서 열을 가하여 에폭시화사이클로도데칸을 제조하는 단계; 및 알칼리금속 할라이드 촉매 하에서, 상기 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물의 분리 없이 전위반응을 통하여 사이클로도데카논을 제조하는 단계;를 포함하는 사이클로도데카논의 제조방법이 제공된다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 추가 주입되는 과산화수소는 하기 관계식을 만족하도록 주입되는 것일 수 있다.

[0014] [관계식]

[0015] $50 \leq In_f \leq 150$

[0016] $1.0 \leq In_m \leq 3.0$

[0017] [상기 관계식에서,

- [0018] In_f 은 추가 주입되는 과산화수소의 분당 주입 유량($\mu\text{l}/\text{min}$)이고,
- [0019] In_m 은 사이클로로데센(A)과 추가 주입되는 과산화수소(B)의 몰비(B/A)이다.]
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물은 실질적으로 사이클로로데칸을 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물은 상기 사이클로로데센 100중량부를 기준으로, 1 내지 10중량부의 과산화수소가 혼합된 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 텅스텐 화합물은 텅스텐산 및 텅스텐산의 염 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 인산 화합물은 무기인산, 무기인산염 및 유기인산 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 아민 화합물은 3차 아민, 4차 암모늄염 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 촉매계는 상기 사이클로로데센 100중량부를 기준으로, 0.001 내지 10중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 촉매계의 텅스텐 화합물(a), 인산 화합물(b) 및 아민 화합물(c)은 1:0.1~2.0:0.1~5.0 의 중량비로 혼합된 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 에폭시화사이클로로데칸을 제조하는 단계는 50 내지 120℃의 온도조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 전위반응은 용매 없이 수행되는 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 있어서, 상기 알칼리금속 할라이드 촉매는 상기 에폭시화사이클로로데칸 100중량부를 기준으로, 0.01 내지 10중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 따르면, 상기 사이클로로데센의 전환율 및 상기 에폭시화사이클로로데칸의 전환율은 90%이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따르면, 최종 생성물 중 반응 부생성물로 수득되는 사이클로로데카놀, 사이클로로데카다이올 등의 비율을 획기적으로 감소시킬 수 있고, 높은 전환율로 사이클로로데카논을 제조할 수 있다.
- [0033] 또한 본 발명에 따르면, 반응 부생성물 제거를 위한 분리·정제 공정 역시 불필요하다. 이에, 본 발명은 간소화된 공정 구성을 제공하여, 상업적으로 대량생산이 용이한 사이클로로데카논의 제조방법을 제공할 수 있다는 이점을 갖는다.
- [0034] 또한 본 발명에 따르면, 과산화수소의 첨가 형태를 조절하여 과산화수소 자체의분해를 효과적으로 억제하고, 과산화수소의 선택도를 높일 수 있다. 이에, 본 발명은 과산화수소 분해에 의한 폭발적인 반응을 방지하고 이에 의한 반응열을 효율적으로 제어하여, 공정 편의성을 높일 수 있다는 이점을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명에 따른 사이클로로데카논의 제조방법에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0038] 본 발명은 상술된 종래 기술의 문제점에 착안하여, 매우 경제적인 방법으로 높은 전환율 및 선택도를 구현할 수 있는 사이클로도데카논의 제조방법을 제안하고자 한다.
- [0039] 본 발명에 따르면, 높은 전환율을 구현하고, 최소화된 미반응물 및 반응 부생성물의 생성으로 추가의 분리·정제 단계를 수반하지 않아 공정 구성을 간소화할 수 있다. 또한 본 발명에 따르면, 촉매 활성을 극대화하고 과산화수소에 의한 폭발 위험성이 없는 안정적인 제조공정을 제공할 수 있다.
- [0040] 이에, 본 발명에 따르면 높은 전환율 및 선택도를 나타내는 물론 연속적으로 운전할 수 있는 간소화된 공정 구성으로 실제 산업에 적용되기에 매우 유리한 이점을 가질 수 있다.
- [0041] 본 발명은 언급한 바와 같이, 과산화수소의 첨가 형태를 조절함에 따라 예상치 못한 전환율 및 선택도의 향상을 확인함과 더불어, 알칼리금속 할라이드 촉매 하에서 수행되는 전위반응을 통해 효율적인 사이클로도데카논의 제조가 가능함을 확인하여 이를 제안하고자 한다.
- [0043] 이하, 본 발명의 사이클로도데카논의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법은 (1)텅스텐 화합물, 인산 화합물 및 아민 화합물을 포함하는 촉매계 하에서, 사이클로도데센 및 과산화수소의 혼합물에 과산화수소를 추가 주입하면서 열을 가하여 에폭시화사이클로도데칸을 제조하는 단계; 및 (2)알칼리금속 할라이드 촉매 하에서, 상기 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물로부터 전위반응을 통하여 사이클로도데카논을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물은 단계(1)에서 추가의 분리·정제 공정 없이 사용되는 것일 수 있다.
- [0046] 구체적으로, 본 발명에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 과산화수소의 첨가 형태는 상기 사이클로도데센 100중량부를 기준으로, 10중량부 이하의 과산화수소를 혼합한 혼합물을 포함하는 반응기 내 연속적으로 과산화수소를 추가 투입하는 형태일 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 전환율 및 선택도의 향상은 상술된 과산화수소의 첨가 형태에 따르나, 총 주입되는 과산화수소의 몰비(사이클로도데카논 기준)와 이를 주입하는 유량에 따라 그 효과가 놀랍도록 향상된다는 점에 본 발명은 주목된다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 추가 주입되는 과산화수소는 상술된 첨가 형태를 따르는 것을 특징으로 하며, 하기 관계식을 만족하도록 주입되는 경우 놀랍도록 향상된 전환율과 선택도를 구현할 수 있다.
- [0049] [관계식]
- [0050] $50 \leq In_f \leq 150$
- [0051] $1.0 \leq In_m \leq 3.0$
- [0052] [상기 관계식에서,
- [0053] In_f 는 추가 주입되는 과산화수소(B)의 유량($\mu\text{l}/\text{min}$)이고,
- [0054] In_m 은 사이클로도데센(A)과 추가 주입되는 과산화수소(B)의 몰비(B/A)이다.]
- [0055] 상기 In_f 는 구체적으로 60 내지 $140\mu\text{l}/\text{min}$, 보다 구체적으로 70 내지 $120\mu\text{l}/\text{min}$ 의 유량을 만족하는 것일 수 있다. 이때, 상기 In_f 는 0.1L 반응기를 기준하는 유량으로, 반응기의 용량의 증가에 따라 정량적으로 증가된 수치의 유량을 따를 수 있다.
- [0056] 일 예로, 추가 주입되는 과산화수소(B)는 반응 용액을 포함하고 있는 반응기에 상술된 유량으로 펌프를 통해 주입될 수 있다.
- [0057] 일 예로, 상기 과산화수소는 순수 과산화수소 또는 과산화수소 수용액 등일 수 있으며, 상기 과산화수소 수용액

은 30wt%, 34.5wt%, 50wt% 등의 농도의 것일 수 있다.

- [0058] 또한 상기 In_m 은 구체적으로 1.5 내지 2.5의 몰비(B/A), 보다 구체적으로는 2.0 내지 2.4의 몰비(B/A)를 만족하는 것일 수 있다.
- [0059] 상술된 관계식을 만족하지 않는 경우, 과량의 반응 부생성물 생성을 초래하고 과산화수소의 분해가 촉진되고 에폭시화에 대한 선택도(과산화수소의 선택도)가 저하되어, 불리한 효율을 보여 바람직하지 않다. 또한, 과량의 과산화수소의 공급은 공정 중 2개의 액체상 시스템의 계면온도를 높여 과산화된 형태의 반응 부생성물을 급격히 생성시켜 바람직하지 않다.
- [0060] 상술된 관계식을 만족하지 않는 경우 생성되는 반응 부생성물은 사이클로도데카놀, 사이클로도데카다이올 등일 수 있다. 이에, 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법의 출발물질인 상기 사이클로도데센 또는 사이클로도데센을 포함하는 혼합물은 실질적으로 사이클로도데칸을 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물은 상기 사이클로도데센 100중량부를 기준으로, 1 내지 10중량부의 과산화수소가 혼합된 것일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 8중량부, 보다 구체적으로는 1 내지 5중량부의 과산화수소가 상기 사이클로도데센과 혼합된 것일 수 있다. 상기 혼합물에 포함되는 소량의 과산화수소는 산화제로서의 목적이 아닌 촉매활성을 극대화하기 위한 용도이다. 이에, 상기 혼합물에 포함되는 과산화수소의 양이 상술된 범위를 벗어나는 경우, 촉매활성이 저하되어 바람직하지 않다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 촉매계에 포함될 수 있는 텅스텐 화합물은 텅스텐산 및 텅스텐산의 염 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0063] 상기 텅스텐 화합물의 일 예로는 삼산화텅스텐의 일수화물 형태 또는 이수화물 형태의 텅스텐산; 텅스텐산나트륨, 텅스텐산칼륨, 텅스텐산칼슘, 텅스텐산암모늄 등의 텅스텐산염; 등을 들 수 있다.
- [0064] 일 예로, 상기 촉매계에 포함되는 텅스텐 화합물이 상술된 텅스텐산을 포함하는 경우, 불균일 촉매계의 형태를 가질 수 있다.
- [0065] 일 예로, 상기 촉매계에서 포함되는 텅스텐 화합물이 상술된 텅스텐산염에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 경우, 균일 촉매계의 형태를 가질 수 있다.
- [0066] 일 예로, 상기 촉매계는 상술된 텅스텐산과 상술된 텅스텐산염을 동시에 포함하는 경우, 보다 향상된 전환율의 구현이 가능하여 좋다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 촉매계에 포함될 수 있는 상기 인산 화합물은 무기인산, 무기인산염 및 유기인산 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0068] 상기 인산 화합물의 일 예로는, 인산, 폴리 인산, 피로 인산 등의 무기인산; 인산나트륨, 인산칼륨, 인산암모늄, 인산수소나트륨, 인산수소칼륨, 인산수소암모늄, 인산2수소나트륨, 인산2수소칼륨, 인산2수소칼슘 등의 무기인산염; 모노메틸 인산, 디메틸 인산, 트리메틸 인산, 트리에틸 인산, 트리페닐 인산 등의 유기인산; 등을 들 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 촉매계에 포함될 수 있는 상기 아민 화합물은 3차 아민, 4차 암모늄염 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0070] 상기 아민 화합물은 트리메틸아민, 디메틸에틸아민, 디에틸메틸아민, 부틸디메틸아민, 디메틸이소프로필아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 트리아소아밀아민, 트리헥실아민, 트리헵실아민, 트리옥틸아민 및 트리-(2-에틸헥실)아민 등에서 선택되는 3차 아민; 및 도데실트리메틸 암모늄염, 헥사데실트리메틸 암모늄염, 옥타데실트리메틸 암모늄염, 메틸트리부틸 암모늄염 및 메틸트리옥틸 암모늄염 등에서 선택되는 4차 암모늄염; 등을 들 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 상기 에폭시화사이클로도데칸을 제조하는 단계(1)은 사이클로도데센을 포함하는 액체상 및 과산화수소 수용액을 포함하는 또 다른 액체상으로 이루어진 2개의 액체상 시스템에서 산화가 수행되며, 반응 종료 후 2개의 액체상 시스템이 빠르게 상분리가 일어나는 것이 좋다. 이에, 상기 촉매계에 포함되는 아민 화합물은 탄소수 7이상의 장쇄 알킬을 포함하는 것이 좋다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 촉매계는 상기 사이클로도데센 100중량부를 기준으로, 0.001 내지 10중량부로 포함되는 것일 수 있으며, 구체적으로는 0.01 내지 5중량부, 보다 구

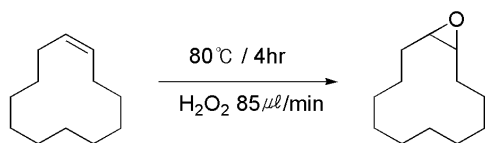
체적으로는 0.1 내지 1.0중량부로 포함될 수 있다.

- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 촉매계의 텅스텐 화합물(a), 인산 화합물(b) 및 아민 화합물(c)은 1:0.1~2.0:0.1~5.0 의 중량비(a:b:c)로 혼합된 것일 수 있다. 상기 중량비(a:b:c)는 구체적으로 1:0.5~1.5:0.5~3.0일 수 있으며, 보다 구체적으로 1:0.8~1.0:1.0~2.5일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 에폭시화사이클로도데칸을 제조하는 단계(1)는 50 내지 120℃의 온도조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0075] 일 예로, 상기 단계(1)은 60 내지 100℃의 온도조건에서 0.5 내지 12시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0076] 일 예로, 상기 단계(1)은 70 내지 90℃의 온도조건에서 2 내지 8시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0078] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 전위반응을 통한 사이클로도데카논을 제조하는 단계(2)는 알칼리금속 할라이드 촉매 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0079] 상기 알칼리금속 할라이드 촉매의 일 예로는, KI, NaI, LiI, NaCl, KCl, LiCl, NaBr, KBr 및 LiBr 등을 들 수 있으며, 이들 중 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0080] 상기 전위반응을 통한 사이클로도데카논을 제조하는 단계(2)는 용매 없이 수행되는 것일 수 있다. 또한 상기 단계(2)는 불활성 가스 분위기 하에서 수행되는 것이 좋다.
- [0081] 상기 불활성 가스는 통상의 것이라면 제한되지 않으며, 일 예로는 헬륨 가스, 아르곤 가스, 질소 가스, 네온 가스 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 가스일 수 있다.
- [0082] 또한 상기 전위반응을 통한 사이클로도데카논을 제조하는 단계(2)는 상술된 단계(1)로부터 수득된 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 정제되지 않은 반응 혼합물을 사용하는 것일 수 있다. 이를 통해, 상기 단계(2)는 향상된 전환율 및 선택도를 구현할 수 있다.
- [0083] 상기 단계(1)로부터 수득된 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물은 후속되는 단계(2)의 전환율 및 선택도에도 바람직한 영향을 미친다.
- [0084] 일 예로, 상기 단계(1)은 상기 사이클로도데센의 전환율이 90%이상일 수 있으며, 구체적으로는 95%이상 99.9%이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 98%이상 99.99%이하일 수 있다.
- [0085] 일 예로, 상기 단계(2)는 상기 에폭시화사이클로도데칸의 전환율이 90%이상일 수 있으며, 구체적으로는 95%이상 99.9%이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 98%이상 99.99%이하일 수 있다.
- [0086] 일 예로, 상기 단계(1)로부터 수득된 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물은 단계(1)이 완료된 후 추가의 분리·정제 공정을 수반하지 않으며, 후속되는 단계(2)를 연속 공정으로 진행할 수 있다. 이에, 본 발명은 보다 간소화된 공정을 제공할 수 있다.
- [0087] 상기 전위반응을 통한 사이클로도데카논을 제조하는 단계(2)는 상기 에폭시화사이클로도데칸 100중량부를 기준으로, 0.01 내지 10중량부로 포함되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 알칼리금속 할라이드 촉매는 0.1 내지 5중량부, 보다 구체적으로 0.5 내지 3중량부로 포함되는 것이 좋다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로도데카논의 제조방법에 있어서, 상기 전위반응을 통한 사이클로도데카논을 제조하는 단계(2)는 100 내지 300℃의 온도조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0089] 일 예로, 상기 단계(2)는 120 내지 250℃의 온도조건에서 0.5 내지 8시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0090] 일 예로, 상기 단계(2)는 150 내지 230℃의 온도조건에서 0.5 내지 6시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0091] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 사이클로도데카논의 제조방법은 라우로락탐 제조를 위한 중간단계로서 높은 전환율 및 선택도를 부여한다. 구체적으로, 상기 사이클로도데센을 통한 사이클로도데카논에 대한 전환율은 최소 90%이상에 달하며, 이와 같은 높은 전환율은 종래 기술 대비 현저한 전환율에 해당하는 것일 수 있다. 이와 같은 효과의 현저함으로 본 발명에 따른 사이클로도데카논의 제조방법은 라우로락탐의 상업화를 위한 프로세스 시스템으로의 적용에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

- [0093] 이하, 상술된 본 발명의 제조방법을 채용한 일 양태를 구체적으로 설명한다.
- [0094] 일 양태로, 상술된 사이클로도데카논의 제조방법은 라우로락탐 제조 시 반응 중간단계로 채용되는 것일 수 있다.
- [0095] 구체적으로, 라우로락탐의 제조방법은 (1)텅스텐 화합물, 인산 화합물 및 아민 화합물을 포함하는 촉매계 하에서, 사이클로도데센 및 과산화수소의 혼합물에 과산화수소를 추가 주입하면서 열을 가하여 에폭시화사이클로도데칸을 제조하는 단계; 및 (2)알칼리금속 할라이드 촉매 하에서, 상기 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물로부터 전위반응을 통하여 사이클로도데카논을 제조하는 단계; (3)상기 사이클로도데카논에서 가압모니아 산화반응으로 사이클로도데카논옥심을 제조하는 단계; 및 (4)상기 사이클로도데카논옥심에서 베크만 전위반응을 통해 라우로락탐을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 실시예에 따른 라우로락탐의 제조방법은, 상술된 본 발명의 사이클로도데카논의 제조방법을 채용함에 따라 최종 단계까지의 전환율에 탁월한 효과를 부여한다. 이때, 상기 최종 단계까지의 전환율은 상기 단계 (1) 내지 단계(4)를 포함하는 전단계(Total step)에서의 전환율을 의미한다.
- [0097] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 라우로락탐의 제조방법에 있어서, 최종 단계까지의 전환율은 90%이상으로 현저하게 향상된 전환율로 목적하는 라우로락탐을 제공할 수 있다.
- [0098] 상기 사이클로도데카논옥심을 제조하는 단계(3)은 에탄올을 포함하는 용매 상에서 암모니아; 과산화수소; 티타늄실리카라이트 등을 포함하는 촉매; 및 암모늄아세테이트 등을 포함하는 반응활성제;를 사이클로도데카논과 반응시켜 제조하는 것일 수 있다.
- [0099] 일 예로, 상기 단계(3)은 에탄올을 포함하는 용매에 사이클로도데카논, 촉매 및 반응활성제를 반응기 내에서 혼합한 후 반응기 내 1.3 내지 2.5 bar가 될때까지 암모니아 가스를 주입할 수 있다. 이후, 상기 반응기 내 과산화수소를 0.5 내지 3.5ml/min 유량으로 펌프를 통해 주입할 수 있다.
- [0100] 일 예로, 상기 단계(3)은 50 내지 100℃의 온도조건에서, 15 내지 70 분동안 수행될 수 있다.
- [0101] 본 발명의 일 실시예에 따른 라우로락탐의 제조방법에 있어서, 상기 사이클로도데카논옥심을 제조하는 단계(3)은 사이클로도데카논으로부터의 전환율이 99%이상일 수 있으며, 구체적으로 99 내지 99.99%일 수 있다.
- [0102] 상기 라우로락탐을 제조하는 단계(4)는 상술된 제조방법으로 제조된 사이클로도데카논옥심을 이용하여 통상의 베크만 전위반응을 통해 제조될 수 있다.
- [0103] 상기 베크만 전위반응은 염화시아누르(Cyanuric chloride) 등을 포함하는 주촉매와 염화아연(Zinc chloride) 등을 포함하는 조촉매를 혼합한 촉매계를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0104] 일 예로, 상기 단계(4)는 이소프로필사이클로헥산(Isopropylcyclohexane) 등을 포함하는 용매 상에서 70 내지 130℃의 온도조건에서, 1 내지 20분동안 수행될 수 있다.
- [0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 라우로락탐의 제조방법에 있어서, 상기 사이클로도데카논옥심을 제조하는 단계(4)는 사이클로도데카논옥심으로부터의 전환율이 99%이상일 수 있으며, 구체적으로 99 내지 99.99%일 수 있다.
- [0106] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 라우로락탐의 제조방법에 있어서, 상기 라우로락탐의 선택도는 99%이상일 수 있으며, 구체적으로 99 내지 99.99%일 수 있다.
- [0108] 이하 실시예를 통해 본 발명의 에폭시화사이클로도데칸을 중간체로 하는 중간단계를 포함하는 라우로락탐 제조를 위한 새로운 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0109] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0110] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 사용량의 단위는 g일 수 있다.

[0112] (실시예1)

[0113] 단계1. 에폭시화사이클로도데칸의 제조방법

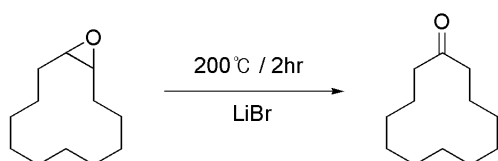


[0114]

[0115] 고속 교반 회분기(Batch) 반응기(100 ml)에 사이클로도데센 25 g, H_2WO_4 0.075 g, H_3PO_4 0.06 g, 트리-n-옥틸아민(Tri-n-octyl amine) 0.105 g, H_2O 1.4 g, 50wt% H_2O_2 1.02 g을 넣었다. 이후, 80°C에서 총 4시간동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응 동안 반응기 내용물을 1500rpm으로 교반시키면서, 펌프를 통해 분당 85 μ l의 과산화수소(50wt% in water)를 추가 주입시켰다.

[0116] 상기 제조방법에 따른 사이클로도데센의 전환율은 98.8%이고, 선택도는 99.9%이었다.

[0117] 단계2. 사이클로도데카논의 제조방법



[0118]

[0119] 글로브 박스(Glovebox)를 이용하여 비활성 조건(inert condition)에서 50 ml 둥근플라스크에 상기 단계1에서 수득된 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물 5 g, 리튬브로마이드(LiBr) 0.085 g을 넣었다. 이후, 질소 풍선을 만들어 플라스크에 연결시킨 후, 실리콘 오일이 담겨있는 오일배스(oil bath)에 넣고 200°C에서 총 2 시간동안 반응을 진행시켰다.

[0120] 상기 제조방법에 따른 에폭시화사이클로도데칸의 전환율은 99.5%이고, 선택도는 99.8%이었다.

[0122] (실시예2 내지 실시예6)

[0123] 하기 표1에 도시한 바와 같이, 과산화수소의 첨가량 및 첨가 형태를 조절하고 상기 실시예1과 유사한 방법으로 각 반응을 수행하였다.

[0124] 그 결과, 각 단계의 전환율 및 선택도는 하기 표2에 도시하였다.

표 1

[0125]

단계1.	혼합물 ¹⁾ (g)	과산화수소 ²⁾		
		유량(μ l/min)	총 주입량 ³⁾ (g)	In _m
실시예1	25:1.02	85	24.48	2.39
실시예2	25:0.1	85	24.48	2.39
실시예3	25:5.6	85	24.48	2.39
실시예4	25:40	45	12.96	2.53
실시예5	25:1.02	40	12.96	2.53
실시예6*	25:1.02	160	17.28	3.38

혼합물¹⁾: 사이클로도데센 및 50wt%과산화수소의 혼합물로, 각 성분의 사용량
 과산화수소²⁾: 추가 주입되는 과산화수소
 총 주입량³⁾: 추가 주입되는 과산화수소의 총 주입량(B)
 In_m: 사이클로도데센(A) 기준, (B)의 몰비(B/A)
 실시예6*: 반응시간이 1.5시간임.

표 2

[0126]

	전환율 ¹⁾	선택도 ²⁾
실시예1	99.5	99.8
실시예2	90.1	91.7
실시예3	90.3	90.3
실시예4	86.2	82.4
실시예5	90.2	90.0
실시예6	90.7	90.0
전환율 ¹⁾ 및 선택도 ²⁾ 는 단계2에 따른 에폭시화사이클로도데칸에 대한 의미범위임.		

[0127]

(실시예7)

[0128]

단계1. 에폭시화사이클로도데칸의 제조방법

[0129]

고속 교반 회분기(Batch) 반응기(100 ml)에 사이클로도데센 25 g, Na₂WO₄ 0.1 g, H₃PO₄ 0.06 g, 알리퀴트 336(cognis) 0.12 g, H₂O 1.4 g, 50wt% H₂O₂ 1.02 g 을 넣었다. 이후, 80℃에서 총 4시간동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응 동안 반응기 내용물을 1500rpm으로 교반시키면서, 펌프를 통해 분당 85μl의 과산화수소를 추가 투입시켰다.

[0130]

상기 제조방법에 따른 사이클로도데센의 전환율은 96.0%이고, 선택도는 98.1%이었다.

[0131]

단계2. 사이클로도데칸의 제조방법

[0132]

상기 단계1에서 수득된 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물을 이용하여, 상기 실시예1의 단계2와 동일한 방법으로 반응을 수행하였다.

[0133]

상기 제조방법에 따른 에폭시화사이클로도데칸의 전환율은 99.0%이고, 선택도는 99.3%이었다.

[0135]

(실시예8)

[0136]

단계1. 에폭시화사이클로도데칸의 제조방법

[0137]

고속 교반 회분기(Batch) 반응기(100 ml)에 사이클로도데센 25 g, H₂WO₄ 0.075 g, H₃PO₄ 0.06 g, 알리퀴트 336(cognis) 0.12 g, H₂O 1.4 g, 50wt% H₂O₂ 1.02 g 을 넣었다. 이후, 80℃에서 총 4시간동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응 동안 반응기 내용물을 1500rpm으로 교반시키면서, 펌프를 통해 분당 85μl의 과산화수소를 추가 투입시켰다.

[0138]

상기 제조방법에 따른 사이클로도데센의 전환율은 99.8%이고, 선택도는 98.8%이었다.

[0139]

단계2. 사이클로도데칸의 제조방법

[0140]

상기 단계1에서 수득된 에폭시화사이클로도데칸을 포함하는 반응 혼합물을 이용하여, 상기 실시예1의 단계2와 동일한 방법으로 반응을 수행하였다.

[0141]

상기 제조방법에 따른 에폭시화사이클로도데칸의 전환율은 99.2%이고, 선택도는 99.0%이었다.

[0143]

(비교예1)

[0144]

상기 실시예1과 동일한 방법으로 실시하되, 상기 실시예1의 단계1에서 사용된 과산화수소의 총 사용량을 초기 반응기에 혼합하여 반응을 수행하였다.

[0145]

이의 경우, 과산화수소에 의한 폭발적인 기체가 발생하며 온도가 상승하여 반응 중 반응을 종결해야만 했다.

[0147]

상기 실시예에서 확인된 바와 같이, 본 발명에 따르면 사이클로도데센으로부터 높은 전환율 및 선택도로 사이클

로도데카논을 제조할 수 있음을 확인하였다. 특히, 추가 주입되는 과산화수소의 유량 및 총 사용량이 상술된 관계식을 만족하는 경우, 전환율과 선택도에 놀랍도록 향상된 효과를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0148] 또한 상기 단계1에서 초기 반응기에 혼합되는 과산화수소의 양이 적을 경우, 촉매의 형성에 영향을 받아 전환율이 다소 저하될 수 있음을 확인하였다. 또한 상기 단계1에서 초기 반응기에 혼합되는 과산화수소의 양이 과량인 경우, 과산화수소의 총 사용량이 동일하다하여도 과산화수소의 분해에 의해 에폭시화에 대한 선택도가 저하되어 전체 전환율이 저하될 수 있음을 확인하였다.

[0149] 상기 실시예에서 확인된 바와 같이, 본 발명에 따르면 미반응물은 물론 반응 부생성물을 최소화하여, 반응 부생성물 제거를 위한 분리·정제 공정 역시 불필요하다. 이에, 본 발명은 간소화된 공정 구성을 제공하여, 상업적으로 대량생산에 유리하다.

[0150] 요컨대, 본 발명에 따르면 간소화된 공정 구성으로, 높은 전환율 및 선택도의 사이클로도데카논을 매우 경제적인 조건으로 제공할 수 있어, 라우로락탐의 상업화를 위한 프로세스 시스템으로의 적용에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0152] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0153] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.