(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 51/06

(11) 공개번호 특1996-0034154
(43) 공개일자 1996년10월22일

(21) 출원번호 특1996-0005910
(22) 출원일자 1996년03월07일
(30) 우선권주장 95-78211 1995년03월08일 일본(JP)
95-181075 1995년06월22일 일본(JP)
(71) 출원인 다이셀 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 고지마 아끼로
일본국 590 오사까후 사까이시 덴뽀쪼 1반지
(72) 발명자 가와베 마사또
일본국 효고껭 671-12 히메지시 요베꾸 가미요베 500-446
야마모또 게니찌
일본국 효고껭 671-12 히메지시 아보시꾸 신자이께 940
마쯔오까 가즈유끼
일본국 나라껭 639-02 기따가쯔라기군 간마끼쪼 요네야마다이 3쪼메 4방 16고
(74) 대리인 김성택, 주성민

심사청구 : 없음

(54) 카르복실산의 제조 방법

요약

본 발명의 방법에 있어서, 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물은 무기산이나 다른 산성 촉매, 또는 알칼리 금속 수산화물이나 다른 염기성 촉매의 존재 하에 가수분해되고, 부생되는 산성 촉매의 암모늄염이나 생성되는 카르복실산과 염기와의 염은 전기투석되어서, 산과 암모니아 또는 수성 암모니아가 형성되거나, 염기와 암모니아가 형성된다. 수득된 산 또는 염기는 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 가수분해용 촉매로서 재순환될 수 있고, 수득된 암모니아는 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 질소원으로서 재사용된다. 이와 같은 아미드 화합물은 니트릴 화합물을 산화망간의 존재 하에 수화시킴으로써 제조될 수 있다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

카르복실산의 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 2실 전기투석기의 일례를 나타낸 개략 구성도, 제2도는 3실 전기투석기의 일례를 나타낸 개략 구성도, 제3도는 본 발명의 제조 방법의 실시양태를 나타낸 제조 공정 흐름도.

본 건은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

(1) (a)산성 촉매의 존재 하에 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물을 가수분해시켜서 카르복실산 및 산성 촉매의 암모늄염을 형성시키는 단계, 또는 (b) 염기성 촉매의 존재 하에 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물을 가수분해시켜서 카르복실산과 염기와의 염, 및 암모니아 또는 수성 암모니아를 형성시키는 단계, 및 (2a) 부생된 산성 촉매의 암모늄염을 전기투석시켜서 산 및 암모니아 또는 수성 암모니아를 형성시키

는 단계, 또는 (2b) 생성된 카르복실산과 염기와의 염을 전기투석시켜서 카르복실산과 염기를 형성시키는 단계로 이루어진 카르복실산의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (A) (i) 생성된 산을 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 가수분해 단계에서 사용되는 촉매로 재사용하는 단계, 및 (ii) 생성된 암모니아 또는 수성 암모니아를 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 질소 공급원으로 재사용하는 단계로부터 선택된 하나 이상의 단계를 포함하거나, (B)(i) 생성된 염기를 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 가수분해 단계에서 사용되는 촉매로 재사용하는 단계, 및 (ii) 생성된 암모니아 또는 수성 암모니아를 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 질소 공급원으로 재사용하는 단계로부터 선택된 하나 이상의 단계를 포함하거나, 또는 (C) (i) 산화망간의 존재 하에 니트릴 화합물을 수화시켜서 대응하는 아미드 화합물을 형성시키는 수화 단계, (ii)상기 수화 단계에서 수득된 아미드 화합물을 염기의 존재 하에 가수분해시켜서 대응하는 카르복실산의 염과 암모니아를 형성시키는 가수분해 단계, 및 (iii) 상기 가수분해 단계에서 수득된 카르복실산의 염을 전기투석시켜서 대응하는 카르복실산 및 염기를 형성시키는 전기투석 단계를 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, (i) 전기투석에 의해 형성된 산 또는 염기를 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 가수분해 단계에서 사용되는 촉매로 재사용하고, (ii) 가수분해성 전기투석에 의해 형성된 암모니아 또는 수성 암모니아를 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 질소원으로 재사용하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 전기투석이 쌍극성 막, 및 양이온 교환막 및 음이온 교환막으로부터 선택된 하나 이상의 막을 포함하는 이온 교환 막을 사용하여 행해지는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 니트릴 화합물이 시아노히드린 화합물인 카르복실산의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 염기의 pKa값이 6 이상인 카르복실산의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 염기가 알칼리 금속의 수산화물인 카르복실산의 제조 방법.

청구항 8

(A)니트릴 화합물 또는 아미드 화합물을 무기산의 존재 하에 가수분해시키는 단계, 가수분해 단계에서 부생된 무기산의 암모늄염을 전기투석시키는 단계, 전기투석 단계에서 수득된 무기산을 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 가수분해 단계로 재순환시키는 단계, 및 전기투석 단계에서 생성된 암모니아를 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 질소원으로 재순환시키는 단계로 이루어지거나, 또는 (B) 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물을 알칼리 금속의 수산화물의 존재 하에 가수분해시키는 단계, 가수분해 단계에서 생성된 카르복실산의 알칼리 금속염을 전기투석시켜서 카르복실산 및 알칼리 금속의 수산화물을 형성시키는 단계, 상기 전기투석단계에서 수득된 알칼리 금속의 수산화물을 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 가수분해 단계로 재순환시키는 단계, 및 상기 전기투석 단계에서 수득된 암모니아를 니트릴 화합물 또는 아미드 화합물의 질소원으로 재순환시키는 단계로 이루어진 카르복실산의 제조 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, (C) 공정이 수화 단계(i)의 반응 혼합물을 유기 용매로 추출하여 아미드 화합물을 함유하는 추출 유기층을 가수분해 단계(ii)에 공급하는 아미드 추출 단계(iv)를 더 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 (C) 공정이 가수분해 단계(ii)에서 생성된 암모니아를 니트릴 화합물의 질소원으로 재순환시키는 암모니아 재순환 단계(vi)를 더 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 재순환 단계가, 암모니아를 메탄 가스로 스트링핑시키는 단계, 수득된 암모니아와 메탄의 가스상 혼합물로부터 시안화수소를 형성시키는 단계, 및 수득된 시안화수소를 니트릴 화합물의 반응물로 이용하는 단계를 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, 상기 (C) 공정이, 전기투석 단계(iii)에서 생성된 카르복실산과 물을 함유하는 혼합물을 추출하는 카르복실산 추출 단계(vi), 상기 추출 단계에서 생성된 카르복실산을 유기 용매로부터 분리하는 분리단계, 및 상기 분리 단계에서 수득된 유기 용매를 카르복실산 추출 단계 또는 아미드 추출 단계에서 사용되는 추출제로 재순환시키는 재순환 단계를 더 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 13

제9항 또는 제12항에 있어서, 알콜, 케톤, 알데히드, 에스테르 및 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된

1종 이상의 소수성 유기 용매가 추출용 유기 용매로 사용되는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 14

제2항에 있어서, 상기 (C)공정이 전기투석 단계(iii)에서 생성된 염기를 가수분해 단계(ii)에서 사용되는 염기로 재사용하는 단계(vii)를 더 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 15

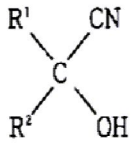
(i) 산화망간의 존재 하에 시아노히드린 화합물을 수화시켜서 대응하는 히드록시아미드를 형성시키는 수화 단계, (ii)상기 수화 단계(i)에서 수득된 히드록시아미드를 알칼리 금속 수산화물의 존재 하에 가수분해시켜서 대응하는 히드록시카르복실산의 알칼리 금속염 및 암모니아를 형성시키는 가수분해 단계, (v) 상기 가수 분해 단계(ii)에서 수득된 히드록시카르복실산의 알칼리 금속염 및 암모니아를 함유하는 혼합물을, 암모니아와, 히드록시카르복실산의 알칼리 금속염을 함유하는 수층으로 분리하는 분리 단계, (iii) 상기 분리 단계(v)에서 수득된 수층을, 쌍극성 막, 및 양이온을 교환막 및 음이온 교환막으로부터 선택된 하나 이상의 막을 포함하는 전기투석기를 사용하여 전기투석시켜서 히드록시카르복실산 및 알칼리 금속 수산화물을 형성시키는 전기투석단계, 상기 분리 단계(v)에서 수득된 암모니아를 시아노히드린 화합물의 반응물로서 사용되는 시안화수소의 제조 단계로 재순환시키는 재순환 단계, 및 전기투석 단계(iii)에서 수득된 알칼리 금속 수산화물을 가수분해 단계(ii)로 재순환시키는 재순환 단계로 이루어진 카르복실산의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, (iv) 유기 용매를 상요하여 수화 단계(i)에서 수득된 반응 혼합물로부터 히디록시아미드를 추출하는 아미드 추출 단계, (vii) 전기투석 단계(iii)에 수득된 히드록시카르복실산과 물을 함유하는 혼합물로부터 히드록시카르복실산을 추출하는 카르복실산 추출 단계, 및 (viii) 카르복실산 추출 단계(vii)에서 수득된 유기층으로부터 히드록시카르복실산을 회수하는 카르복실산 회수 단계로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단계를 더 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 시아노히드린 화합물이 하기식(Ⅰa)로 나타내는 화합물인 카르복실산의 제조 방법.



(Ia)

상기 식에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 또는 치환체를 가질 수 있는 탄화수소기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2는 인접하는 탄소원자와 함께 고리를 형성할 수 있지만, 단 R^1 및 R^2는 동시에 수소원자이지는 않다.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 시아노히드린 화합물이 R^1 및 R^2 가 각각 C_{1-12}알킬기, C_{2-12} 알케닐기, C_{2-12} 알케닐기, C_{3-10}시클로알킬기, C_{6-14} 아릴기 또는 C_{7-10} 아랄킬기인 식(Ⅰa)의 화합물인 카르복실산의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 시아노히드린 화합물이 2-히드록시-4-메틸티오부탄니트릴인 카르복실산의 제조 방법.

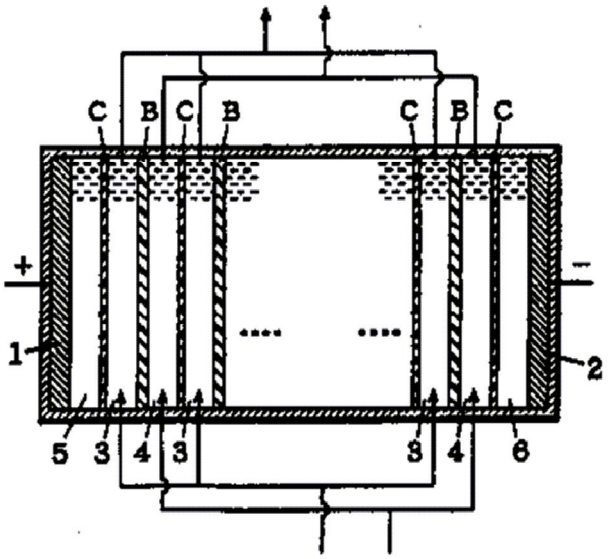
청구항 20

제15항에 있어서, (ix) 아미드 추출 단계(iv)에서 수득된 수층을 수화 단계(i)로 재순환시키는 재순환 단계, (x) 액체 분리에 의하여 분리 단계(v)에서 수득된 수층을 분리하고, 수득된 유기층을 아미드 추출 단계(iv)로 재순환시키는 재순환 단계, (xi) 카르복실산 추출 단계(vii)에서 수득된 수층을 가수분해 단계(ii)로 재순환시키는 재순환 단계, 및 (xii) 카르복실산 추출 단계(vii)에서 수득된 유기층으로부터 유기 용매를 회수하고, 이 유기 용매를 카르복실산 추출 단계(vii) 또는 아미드 추출 단계(iv)에서 사용되는 추출제로 재사용하는 재순환 단계로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단계를 더 포함하는 카르복실산의 제조 방법.

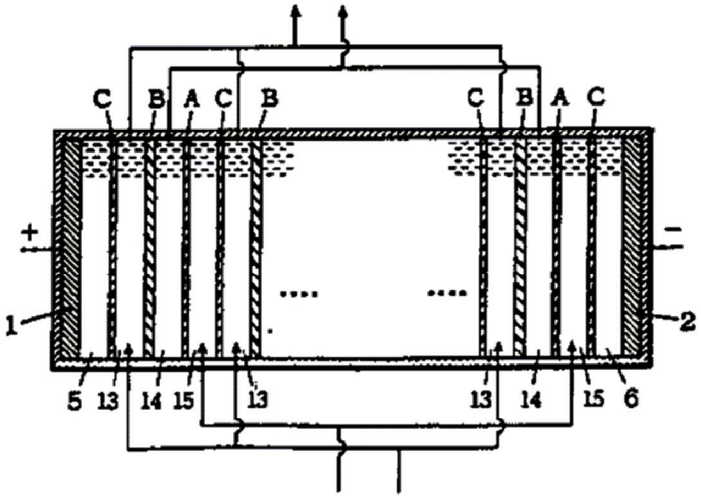
※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.

도면

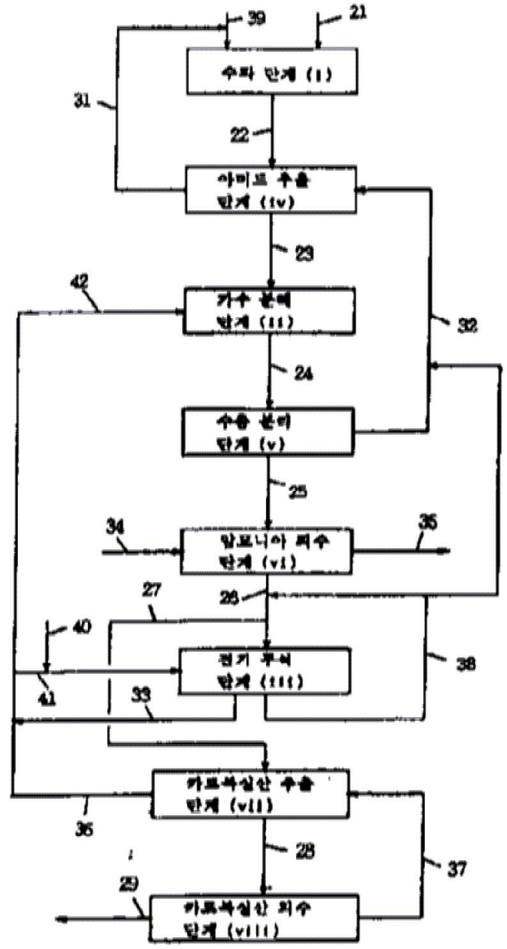
도면1



도면2



도면3


39
21
수파 단계 (i)
31
22
아미프 추출
단계 (iv)
23
42
카수 분해
단계 (ii)
32
24
수용 분리
단계 (v)
25
34
암모니아 회수
단계 (vi)
35
27
26
40
정기 부여
단계 (iii)
38
41
33
카프락실산 추출
단계 (vii)
36
28
37
29
카프락실산 회수
단계 (viii)