

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07C 319/04 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0067902

C07C 321/04 (2006.01)

(43) 공개일자 2006년06월20일

C07C 319/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0123736

(22) 출원일자 2005년12월15일

(30) 우선권주장 102004060320.0 2004년12월15일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 액티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자
 크리스티안 뮐러
 독일 68167 만하임 네카르프로메나데 25
 마르쿠스 베버
 독일 67061 루드빅스하펜 문덴하이머 슈트라쎄 158
 에크하르트 슈트뢰퍼
 독일 68163 만하임 칼-쿤츠-벡 9
 폐로니카 블로카
 독일 68163 만하임 곤타르트슈트라쎄 4
 위르겐 파데를
 독일 68549 일페샤임 에딩어 벡 10

(74) 대리인 김진희
강승옥

심사청구 : 없음

(54) 터울의 제조

요약

본 발명은 20 내지 150°C의 온도 및 1 내지 40바의 압력에서 황화수소를 C₆-C₂₀ 올레핀의 이중 결합에 첨가함으로써 알킬 터울을 제조하는 방법으로서, 반응이 하나 이상의 유기 액체 산의 존재 하에 수행되는 방법, 및 황화수소를 C₆-C₂₀ 올레핀의 이중 결합에 첨가하여 알킬 터울을 제조함에 있어서의 선택도 및/또는 반응 속도를 증가시키기 위한 촉매로서의 유기 액체 상의 용도에 관한 것이다.

내포도

도 1

색인어

황화수소, C6-C20 올레핀, 알킬 티올

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에 있어서, 황화수소 기체를 주입하여 반응이 개시된 후, 반응 시간의 함수로서 측정된 반응 진행을 도시한다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 황화수소를 올레핀의 이중 결합에 첨가함으로써 알킬 티올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

탄소수 10 내지 30의 알킬 티올은 공지된 화합물이다. 알킬 티올류 또는 이들 화합물의 혼합물은, 통상적으로 황화수소 (H_2S)를 올레핀에 산-촉매작용의 전기치환적으로 첨가함으로써 수득된다. 마르코브니코브(Markovnikov) 법칙에 따라, 이중 결합 상에 3개 이상의 알킬 치환기를 가지는 올레핀으로부터 3차 티올이 형성되고, 선형 올레핀으로부터 2차 티올이 형성된다.

2차 티올은 향료, 유흥제 제형물의 성분, 및 에폭시 수지용 경화제로서의 용도를 가진다. 또한, 그것은 유리하게 계면활성 화합물의 제조에서의 중간체로서 사용된다.

3차 티올은 중합에서, 특히 비닐 단량체의 유리 라디칼 중합, 예를 들어 부타디엔, 스티렌, 카르복실화 스티렌, 아크릴산, 아크릴로니트릴, 아크릴 에스테르, 비닐 에스테르 또는 이들의 혼합물의 중합에서 몰 질량 조절제로서 사용된다.

문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 제6판, 2000, Electronic Release(Wiley VCH Verlag GmbH, 독일 바인하임, 2000)]은 서두 "Thiols and Organic Sulfides", 포인트 1.3, "Production of Aliphatic Thiols" 하, 포인트 1.3.2 "From Alkenes" 하에서 알킬 메르캅탄을 제조하기 위한 공지 방법의 총론을 제공한다. 산 촉매 하에 황화수소와 반응하여 tert-도데실 메르캅탄을 생성하는 통상적 올레핀 혼합물은 삼량체화 이소부텐 및 사량체화 프로펜이다. 양자 모두는 이전에 음이온성 계면활성제의 제조를 위해 비교적 다량으로 사용된 고분자 알켄의 공지 혼합물이다. 촉매의 선택에 있어, 촉매는 올리고머 또는 중합체가 그 위에 누적될 경우 불활성화되어, 더 빈번한 촉매 변화를 필요로 하고, 이로써 공정의 경제적 중요성을 저해할 수 있기 때문에, 사용된 올레핀 또는 올레핀 혼합물이 선택된 촉매에 대한 지나치게 높은 중합 경향을 가지지 않음을 확실히 해야 한다.

문헌[P. Bapseres, Chim. Ind. (프랑스, 파리) 90 (1963), p. 358 ff.]은 촉매로서의 삼불화붕소 또는 삼염화알루미늄의 존재 하에 -40°C 에서 사량체성 프로펜 및 황화수소로부터 tert-도데실 티올을 제조하는 방법을 개시한다. 문헌[J. F. Franz 및 K. I. Glass, Chem. Eng. Prog. 59 (7), 1963. p. 68 ff.]은 삼불화붕소 촉매의 존재 하에 49 내지 71°C 에서 사량체성 프로펜 및 황화수소로부터 tert-도데실 티올을 제조하는 방법을 교시한다.

EP 0122654는 제올라이트 촉매의 존재 하에 40 내지 140°C 의 온도 및 10 내지 100bar 의 압력에서 탄소수 10 내지 22의 2차 티올을 제조하는 방법을 개시한다.

GB 625 646은 필요에 따라 황산 또는 인산으로 활성화되는 점토 촉매를 이용하여 삼량체성 이소부텐에 황화수소를 첨가하는 방법을 개시한다.

US 3,214,386은 탄소수 9 내지 16의 올레핀에 대한 황화수소의 첨가에 있어서의 촉매로서의 인산, 삼불화붕소 및 탄소수 1 내지 5의 알코올의 혼합물의 용도를 교시한다.

종래 기술의 방법들에서, 이온 교환 수지 및 제올라이트와 같은 고체 산, 또는 인산, 삼불화불소 및 알코올의 혼합물이 이 중 결합에 대한 황화수소의 첨가 시의 촉매로서 사용된다.

고체 화합물의 촉매로서의 사용의 결점은 다음과 같다:

- 고체(세공) 내에서의 운송 공정은 종종 속도 결정 반응 단계를 구성한다. 다량의 촉매를 갖는 큰 반응기가 그 결과이다.
- 이온 교환 수지는 열적으로 민감하고, 발열 반응으로 인해 반응성 부위로부터의 일정한 제열을 필요로 한다. 이는 고가의 복잡 디자인, 예를 들어 관 번들 반응기의 형태의 결과를 가진다.
- 이온 교환 수지는 기계적으로 민감하고, 단지 고정층에서만 상당한 마모없이 사용될 수 있다.
- 제올라이트는 매우 급속히 산성 작용을 소실하고, 반응기 외에서, 예를 들어 500°C에서, 고가이고 불편한 방식으로 재생되어야 한다.
- 제올라이트 분말은 매우 고가이고 불편한 방식으로 반응 혼합물로부터 제거되어야 하는 수 마이크로미터 범위 내의 매우 작은 입자로 부분적으로 구성된다. 제거가 반응기 외부에서 일어날 경우, 촉매는 또한 재순환되어야 한다.
- 제올라이트 분말을 기재로 하는 성형체로 구성된 고정층은 기계적으로 인열되고, 한편 액체는, 예를 들어 유동한다(작은 입자의 결점에 대해 하기 참고).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 황화수소를 올레핀의 이중 결합에 첨가함으로써 알킬 티올을 제조하는 방법으로서, 고체 산성 촉매를 사용함에 따른 상기 결점을 피할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적은, 20 내지 150°C의 온도 및 1 내지 40바의 압력에서 황화수소를 C₆-C₂₀ 올레핀의 이중 결합에 첨가함으로써 알킬 티올을 제조하는 방법으로서, 반응이 하나 이상의 유기 액체 산의 존재 하에 수행되는 방법에 의해 달성된다.

본 발명에 따른 방법에서, C₆-C₂₀ 올레핀, 바람직하게는 C₆-C₁₈ 올레핀, 더욱 바람직하게는 C₁₀-C₁₆ 올레핀, 가장 바람직하게는 C₁₂ 올레핀이 사용된다. 상이한 탄소수 및/또는 상이한 치환 패턴을 갖는 올레핀의 혼합물, 또는 균일한 올레핀을 사용하는 것이 가능하다. 이 올레핀 또는 올레핀의 혼합물은, 예를 들어 파라핀 왁스의 분해, 에텐의 올리고머화 또는 헥센의 복분해에 의해 수득될 수 있다. 수득된 생성물은 대부분 선형 구조를 가지고, 한편 프로펜 및/또는 부텐의 올리고머화에 의해 수득되는 올레핀은 분지형이다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 올레핀은 분자 당, 하나 이상의 이중 결합(들)을 가질 수 있다. 모노올레핀으로 공지된, 분자 당, 하나의 이중 결합을 갖는 올레핀을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있는 올레핀은 말단 이중 결합을 갖는 α-올레핀일 수 있거나, 이중 결합이 또한 탄화수소 내부에 존재할 수 있다.

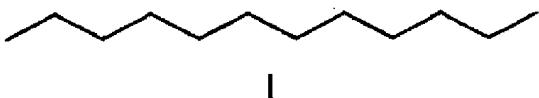
그러한 선형 내부 올레핀이, 예를 들어 파라핀의 염소화-탈염소화, 파라핀 탈수소화, 및 α-올레핀 이성체화에 의해 수득될 수 있다. 제조 방법의 결과로서, 사용될 수 있는 올레핀 또는 올레핀 혼합물은 불순물, 예를 들어 방향족 화합물 및/또는 포화 탄화수소를 3 중량% 이하의 분율로 포함할 수 있다. 이 불순물은 본 발명에 따른 방법에 영향을 주지 않는다.

올레핀은 선형이거나 탄소 주체를 따라 하나 이상의 알킬 치환기를 가질 수 있다. 이중 결합이 말단이거나 2개의 치환기를 가지는 올레핀이 본 발명에 따른 방법에 사용될 경우, 2차 티올이 수득되는데, 이는 즉 -SH 관능기를 갖는 탄소 원자가 2개의 다른 탄소 원자에 결합됨을 가리킨다. 이중 결합 상에 3개 이상의 치환기를 갖는 올레핀이 사용될 경우, 3차 티올이 수득되며, 이는 즉 -SH 관능기를 갖는 탄소 원자가 3개의 다른 탄소 원자에 결합됨을 가리킨다. 3차 알킬 티올은 본 발명에 따른 방법에 의해 우선적으로 제조된다.

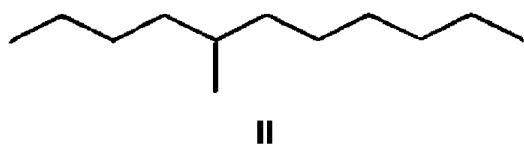
본 발명에 따른 방법에서 탄소수 12의 올레핀을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다. 제조 방법의 결과로서, 사용된 올레핀 성분은 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하의 분율로 탄소수 12가 아닌 올레핀에 의한 오염을 가질 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있는 도데센은 특히 바람직하게 하기 화합물로부터 유도되는 하나 이상의 올레핀에 상응한다.

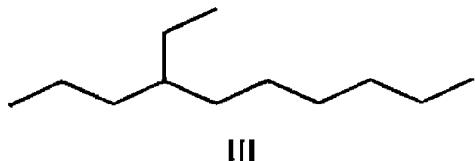
n-도데칸으로부터 유래된 올레핀(I)



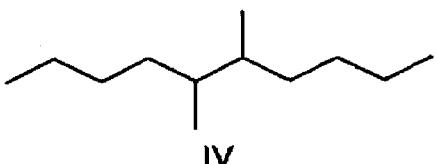
5-메틸-n-운데칸으로부터 유래된 올레핀(II)



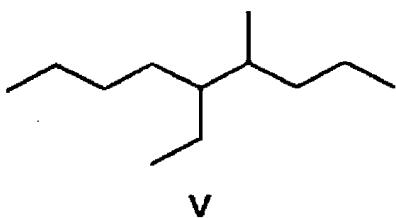
4-에틸-n-데칸으로부터 유래된 올레핀(III)



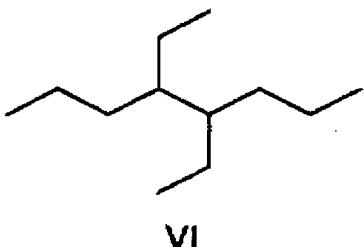
5,6-디메틸-n-데칸으로부터 유래된 올레핀(IV)



5-에틸-6-메틸-n-노난으로부터 유래된 올레핀(V)



및 4,5-디에틸-n-옥탄으로부터 유래된 올레핀(VI)



"유래된 올레핀"은 탈수소화, 즉 인접 탄소 원자로부터의 2개 산소 원자의 제거로 이 탄소 원자들 간에 이중 결합을 형성하면서, 탄소 골격은 그대로 불변상태로 유지시킴으로써 문제의 알칸으로부터 형식적 의미로 형성되는 올레핀을 가리킨다. (예를 들어, 하기 구체화되는 바와 같은) 그러한 혼합물의 통상적 제조 방법, 및 올레핀과 황화수소의 반응 모두에서 이중 결합이 탄소 사슬을 따라 이동하기 때문에, 이중 결합의 위치를 정확히 특정화하는 것이 불가능할 뿐만 아니라 필요하지 않다. 산성 촉매의 존재 하에 올레핀에 황화수소를 첨가하는 것은, 이중 결합이 탄소 사슬 내에 존재하도록 하는 방식과 달리 형성될 수 있을지라도 가역적 반응이다. 총괄컨대, 탄소 골격 내의 이중 결합의 위치, 및 이에 따른 티올기의 위치는 이용된 조건에 따라, 열동력학적 또는 역학적 조절을 받을 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서, 10 중량% 이상, 바람직하게는 12 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 13 중량 이상, 및 18 중량% 이하, 바람직하게는 16 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이하의 n-도데칸 유래의 올레핀(I),

25 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 34 중량 이상, 및 40 중량% 이하, 바람직하게는 38 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 36 중량% 이하의 5-메틸-n-운데칸으로부터 유래된 올레핀(II),

25 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 32 중량 이상, 및 40 중량% 이하, 바람직하게는 38 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 34 중량% 이하의 4-에틸-n-데칸으로부터 유래된 올레핀(III),

2 중량% 이상, 바람직하게는 4 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 중량 이상, 및 8 중량% 이하, 바람직하게는 7 중량% 이하의 5,6-디메틸-n-데칸으로부터 유래된 올레핀(IV),

5 중량% 이상, 바람직하게는 6 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 8 중량 이상, 및 12 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하의 5-에틸-6-메틸-n-노난으로부터 유래된 올레핀(V),

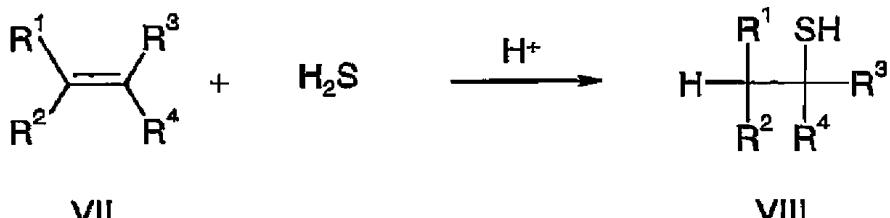
1 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상, 및 5 중량% 이하, 바람직하게는 4 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3.5 중량% 이하의 4,5-디에틸-n-옥탄으로부터 유래된 올레핀(VI), 및

5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하의 기타 탄화수소(단, 성분들의 분율의 합은 100 중량%임)를 포함하는 탄화수소 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

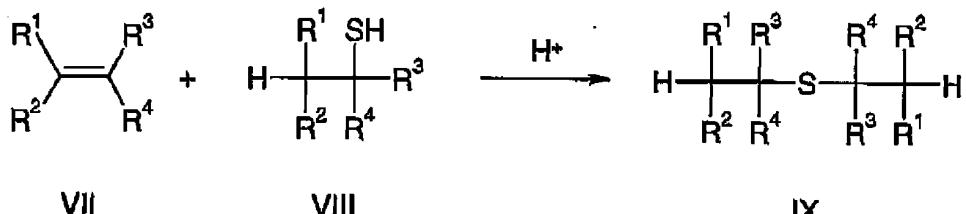
본 발명에 따른 방법에 의해 도데센 및 황화수소로부터 우선적으로 tert-도데실 티올이 제조된다. 삼차 도데실 티올에 부가하여, 일차 및/또는 이차 도데실 티올도 또한 존재할 수 있다.

사용된 올레핀의 형태(시스- 또는 트랜스-형태 이성화)는 중요하지 않다. 일반적으로, 올레핀은 주로 이성체의 열동력학적으로 예정되는 상대적 안정성에 상응하는, 올레핀이 수득된 그 형태(또는 형태 이성체들의 혼합물의 형태)로 사용된다.

올레핀(VII)과 황화수소의 반응은 일반적으로 하기 반응식에 따라 진행된다:



반응 동안에 형성된 알킬 티올(VIII)은 추가 동등량의 올레핀(VII)과 더 반응하여, 상응하는 티오에테르(IX)를 형성할 수 있다:



종래 기술의 방법에 비한 본 발명에 따른 방법의 한 이점은, 상응하는 알킬 티올(VIII)이 상당량으로 형성되는 티오에테르(IX)없이 올레핀 및 황화수소로부터 선택적으로 형성된다는 것이다.

본 발명에 따른 방법은 20 내지 150°C, 바람직하게는 30 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 35 내지 90°C의 온도에서 수행된다.

본 발명에 따른 방법은 표준압 초과의 압력에서 수행된다. 이 압력은, 황화수소, 불활성 기체, 예를 들어 질소 또는 희가스, 또는 황화수소 및 불활성 기체의 혼합물을 주입함으로써 생성된다. 상기 기체를 주입한 후, 방법은 1 내지 40바, 바람직하게는 5 내지 20바, 더욱 바람직하게는 7 내지 15바의 압력에서 수행된다.

본 발명에 따른 방법은 올레핀과 황화수소의 반응이 하나 이상의 유기 액체 산의 존재 하에 수행된다는 점에서 종래 기술에 명시된 방법과 상이하다.

고체 산에 비한 유기 액체 산의 사용의 중요한 이점은 다음과 같다:

- 보다 높은 산 강도 및 산 부위 밀도로 인해, 현저히 더 빠른 반응 속도가 관찰되고, 그 결과 그에 상응하여 반응 부피가 더 작다. 종래 기술의 방법과 비교 시, 반응 부피가 작을수록 반응기 내의 매우 독성인 물질인 황화수소의 양이 더 작게 된다.
- 반응 혼합물 안팎으로의 열 전달은, 예를 들어 혼합 펌프 및 노즐에서 관련 액체의 혼화성으로 인해, 문제를 제기하지 않는다. 대조적으로, 고체는 기계적으로 민감하고, 인열되며, 초미세 고체 입자의 형태로 반응기로부터 방출된다.

본 발명에 따른 방법은 임의의 유기 액체 산의 존재 하에 수행될 수 있다. 바람직한 유기 액체 산은 총 탄소수 1 내지 12의 지방족 카르복실산이다. 탄화수소 라디칼은 선형이거나 분지형, 포화이거나 불포화일 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있는 카르복실산은 1 내지 4개, 바람직하게는 1 또는 2개의 카르복실산 작용기를 가진다.

본 발명에 따른 방법에 있어, 총 탄소수 7 내지 15의 방향족 카르복실산이 또한 사용될 수 있다. 이는 1 내지 4개, 바람직하게는 1 또는 2개의 카르복실산 판능기를 가진다.

특히 바람직한 다른 한 구현예에서, 화학식 (X):

[화학식 X]



(식 중에서, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬 라디칼, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 분지형, 포화 알킬 라디칼이다)의 알킬술폰산이 본 발명에 따른 방법에 사용된다. 이 알킬 라디칼은 또한 치환기, 예를 들어 불소 원자에 의해 일-, 이- 또는 삼치환될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 있어, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 에탄술폰산 및 프로판술폰산으로 구성된 군으로부터 선택되는 산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 메탄술폰산을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

올레핀의 이중 결합(들)에 대한 황화수소의 첨가에서 촉매로서 유기 액체산을 사용하는 경우, 뛰어난 선택도 및 높은 반응 속도가 달성된다.

본 발명에 따른 방법에 있어, 언급된 적당한 산은 바람직하게 비희석된 채로 사용된다.

반응 혼합물에 어떠한 용매도 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 방법은 바람직하게 실질적으로 용매의 부재 하에 수행된다.

유기 액체산은 바람직하게 반응 혼합물 내에 불용성이므로, 2개의 액체 상이 존재한다.

액체 산과 함께 하나 이상의 적당한 올레핀을 반응 용기에 도입하여 그것들을 혼합함으로써 본 발명에 따른 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 적당한 반응 용기는 당업자에게 공지되어 있다. 특히 적당한 반응 용기는 회전 대칭 혼합 체임버 및 그 안에 회전 구동되는 혼합 회전자를 가지는 반응 혼합 펌프일 수 있다. 2개 이상의 성분들의 특히 양호한 혼합을 달성하기 위해, 각 성분에 대해 하나 이상의 유입 오리피스가 제공된다. 그러한 혼합 펌프는 예를 들어, DE 422 0239에 개시되어 있다.

본 발명에 따른 방법에 있어, 산:올레핀의 몰비($n(\text{산})/n(\text{올레핀})$)는 바람직하게 0.1 내지 10, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5, 가장 바람직하게는 0.8 내지 3이다.

본 발명에 따른 방법은 바람직하게 완전 불활성화 반응기에서 수행된다. 이러한 취지로, 예를 들어, 기질을 첨가하기 전에, 반응기 내에 존재하는 공기-함유 기체 상을 불활성 기체에 대해 교환한다. 이 교환은 반응 용기 내의 압력을 저하(진공화)하고 불활성 기체를 주입하면서, 반복적으로, 예를 들어 2회 또는 3회 수행될 수 있다. 기체 교환은 마찬가지로, 불활성 기체를 주입하고 후속하여 표준압으로 탈압하면서, 반복적으로, 예를 들어 2회 또는 3회 수행될 수 있다. 사용된 불활성 기체는 예를 들어, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 및 이들 중 2가지 이상의 혼합물의 군으로부터 선택된 기체일 수 있다.

반응은, 전환율이 일반적으로 70% 초과, 바람직하게는 80% 초과, 더욱 바람직하게는 85% 초과일 때까지 수행된다. 생성물은 당업자에게 공지된 방법에 의해, 예를 들어 상 분리 및/또는 추출에 의해 단리되고, 적당한 경우, 예를 들어 증류에 의해 정제될 수 있다. 적당한 경우, 반응 후에 생성물 용액 중에 존재하는 산을 적당량의 하나 이상의 염기를 첨가함으로써 중화시킬 수 있다. 적당한 염기가 당업자에게 공지되어 있고; 예는 고체 또는 용해된 형태의 수산화칼륨 및/또는 수산화나트륨을 포함한다.

본 발명에 따른 방법은 연속적, 반연속적 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 한 구현예에서, 본 발명에 따른 방법은 연속적으로 수행될 수 있고, 이는 즉 생성물이 연속적으로 제거되고, 기질이 그 소비에 따라 연속적으로 공급되어, 존재하는 모든 물질들의 일정한 농도가 반응 용기 내에 평균적으로 존재함을 가리킨다. 연속적 절차에 적당한 반응 용기가 당업자에게 공지되어 있다. 예는, 바람직하게 각 경우에 2개 액체 상의 혼합을 위해 높은 혼합 에너지 유입을 가지는, 관형 반응기, 교반 반응기, 순환 반응기이다. 특히 적당한 반응 용기는 예를 들어 DE 422 0239에 개시된 바와 같은 반응 혼합 펌프일 수 있다.

다른 한 구현예에서, 본 발명에 따른 방법은 반연속적으로 수행될 수 있으며, 이는 즉 기질이 혼합되고, 반응이 개시되며, 형성된 생성물이 예를 들어 증류에 의해 연속적으로 제거됨을 가리킨다.

배치식 절차에서, 관련 기질이 혼합되고, 반응이 개시되며, 반응 완료 시에 반응 혼합물 전체는 적당한 방법, 예를 들어 증류에 의해 워크업된다.

본 발명은 또한 황화수소의 C_6-C_{20} 올레핀, 바람직하게는 도데센의 이중 결합으로의 첨가로 알킬 티올, 바람직하게는 tert-도데실 티올을 제조함에 있어 선택도 및/또는 반응 속도를 증가시키기 위한 촉매로서의 유기 액체 상의 용도에 관한 것이다.

적당한 유기 산은 이미 상기 특정되었다. 화학식 (X):

[화학식 X]

$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$

(식 중에서, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬 라디칼, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 분지형, 포화 알킬 라디칼이다)의 알킬술폰산이며 이는 치환기, 예를 들어 불소 원자에 의해 일-, 이- 또는 삼치환될 수 있다)의 알칸술폰산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 메탄술폰산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않으면서 더욱 상세하게 본 발명을 설명한다.

실시예

실시예 1: 본 발명에 따른 방법

10.6 g의 메탄술폰산 및 40.3 g의 도데센을 깔대기를 통해 계 내에 도입한다. 계를 폐쇄한 후, 반응 혼합 펌프를 작동시키고(회전 속도: 2800 분⁻¹), 펌프 헤드를 포함하는 자켓형 디자인으로 제조된 전체의 펌핑되는 순환계는 40°C의 개시 온도로 조정된다. 황화수소 기체를 주입하여 총 압력을 14바로 조정함으로써 반응을 개시한다. 반응 진행을 반응 시간의 함수로서 측정한다(도 1 참고). 이러한 취지에서, 샘플을 3-방식 텁으로 계로부터 취한다. 플랜트의 액체 충전 수준이 반응 혼합 펌프가 건조하지 하도록 하는 정도로 떨어지지 않도록 하며, 이는 즉 실험 개시 시의 최소 충전 수준을 초과하는 액체의 양이 취해진 모든 샘플들의 양의 합에 적어도 상응해야 함을 가리킨다. 샘플링 텁에서의 감압, 및 회수된 액체 샘플을 통한 질소의 후속 통과는, 용해된 황화수소가 빠져 나오도록 한다. 후속하여, 유기상에 용해된 메탄술폰산(w = 0.2%)을 수산화 나트륨 용액으로 중성화한다. 산이 방출된 유기 액체 상을 기체 크로마토그래피로 분석하고, 여기에서 반응물(올레핀), 주요 생성물(티올) 및 2차 성분(티오에테르)이 구별될 수 있다. 결과가 표 1에 열거되어 있다.

[표 1]

| t(분) | 전환율(%) | 선택도(%) | 수율(%) |
|------|--------|--------|-------|
| 0 | 3.81 | 27.81 | 1.06 |
| 1 | 27.98 | 89.57 | 25.06 |
| 2 | 55.53 | 94.73 | 52.61 |
| 3 | 58.02 | 95.47 | 55.39 |
| 5 | 59.78 | 95.98 | 57.38 |
| 10 | 68.04 | 96.33 | 65.54 |
| 30 | 81.78 | 97.20 | 79.49 |
| 240 | 89.56 | 97.75 | 87.55 |

실시예 2: 메탄술폰산과 황산의 비교를 위한 배치식 교반 용기 실험

각종 액체 산 촉매들을 시험하기 위한 배치식 실험을, 스파징 교반기, 배풀 및 가열가능한 자켓이 장착된 교반 오토클레이브(V=0.3 L)에서 수행한다.

반응기를 폐쇄하기 전에 도데센 및 액체 산을 도입한다. 후속하여, 반응기 내용물을 원하는 반응 온도로 가열하고, 반응기의 공기 함유 기체 상을, 교반기 작동자를 운용하면서 10바의 질소를 반복 주입하고 각 경우에 표준 압력으로 탈압함으로써 교체한다. 황화수소를 도입하기 전에, 교반기를 스위치-오프시켜, 3회 H₂S(g)를 주입하는 동안에 매우 적은 양의 황화수소가 용액 중에 들어가도록 하고, 후속하여 탈압시킨다. 이어서, 황화수소를 마지막으로 계 내에 주입하여 원하는 반응 압력으로 조정하고, 오토클레이브의 교반기를 그 직후에 가동시킨다. 실험 과정 중, 반응기의 H₂S 공급 라인이 개방되도록 유지시켜, 반응한 일정량의 황화수소를 반응계에 후속하여 공급할 수 있다. 이 실험들은 시간에 대한 H₂S 소비, 및 액체 상의 기체 크로마토그래피 분석에 의해 정량적으로 또한 정성적으로 모두 평가한다.

60 g의 도데센을 이용하여, 80°C의 온도, 및 10바의 H₂S 압력, 및 1600 분⁻¹의 교반기의 회전 속도로 각기 실험을 수행한다. 결과가 표 2에 열거되어 있다.

[표 2]

| 실험 | 산 | m(산) (g) | n(산)/n(올레핀) | 시간(분) | GC 분석 결과(종량%) |
|----|---|----------|-------------|-------|---------------|
|----|---|----------|-------------|-------|---------------|

| | | | | | 도데센 | 티올 | 티오에테르 |
|---|------------------------------------|------|------|----|------|------|-------|
| 1 | H ₂ SO ₄ | 93.8 | 2.69 | 45 | 45.1 | 3.2 | 51.7 |
| 2 | CH ₃ -SO ₃ H | 40.0 | 1.17 | 36 | 2.5 | 91.7 | 5.8 |

표 2에서의 결과는, 메탄술폰산에 비해 황산으로는, 현저히 더 높은 몰 사용량에도 불구하고, 높은 전환율이 달성되지 않음을 보여준다. 또한, 황산을 사용할 경우, 형성된 티올의 양의 대부분이 더 반응하여, 티오에테르 후속 생성물이 생성되고, 한편 메탄술폰산과의 반응은 선택적으로 상응하는 티올 화합물을 제공한다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 본 발명은 20 내지 150°C의 온도 및 1 내지 40바의 압력에서 황화수소를 C₆-C₂₀ 올레핀의 이중 결합에 첨가함으로써 알킬 티올을 제조하는 방법으로서, 반응이 하나 이상의 유기 액체 산의 존재 하에 수행되는 방법이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

20 내지 150°C의 온도 및 1 내지 40바의 압력에서 황화수소를 C₆-C₂₀ 올레핀의 이중 결합에 첨가함으로써 알킬 티올을 제조하는 방법으로서, 하나 이상의 유기 액체 산의 존재 하에 반응을 수행하는 것을 포함하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 반응이 30 내지 100°C의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, C₆-C₁₈ 올레핀이 사용되는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 삼차 알킬 티올이 제조되는 것인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 도데센 및 황화수소로부터 tert-도데실 티올이 제조되는 것인 방법.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 산이 총 탄소수 1 내지 12의 유기 카르복실산, 및 하기 화학식 X의 알킬술폰산으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법:

화학식 X



식 중에서, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬 라디칼이다.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 산이 메탄술폰산인 방법.

청구항 8.

황화수소의 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{20}$ 올레핀의 이중 결합으로의 첨가로 알킬 티올을 제조함에 있어 선택도 및/또는 반응 속도를 증가시키는 방법으로서, 유기 액체 산을 촉매로서 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 산이 메탄술폰산인 방법.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, 황화수소를 도데센에 첨가함으로써 tert-도데실 티올을 제조하는 것인 방법.

도면

도면1

