



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월13일

(11) 등록번호 10-0757700

(24) 등록일자 2007년09월05일

(51) Int. Cl.

B01J 27/12(2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7007180

(22) 출원일자 2003년05월28일

심사청구일자 2005년11월29일

번역문제출일자 2003년05월28일

(65) 공개번호 10-2003-0061411

공개일자 2003년07월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2000/042398

국제출원일자 2000년11월30일

(87) 국제공개번호 WO 2002/43861

국제공개일자 2002년06월06일

(56) 선행기술조사문헌

US04503211A 1

(73) 특허권자

유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크
날러지 코포레이션미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 다우 센
터 2030

(72) 발명자

비다드토마스크레이그

미국웨스트버지니아주25302
찰스톤허드슨스트리트1909

킨브라이언테리

미국웨스트버지니아주25314찰스톤오텁로드1528

슬리드브래들리엘렌

미국웨스트버지니아주25143나트로크로쓰레인즈드
라이브#7604

(74) 대리인

이범래, 이병호, 장훈

심사관 : 이영재

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 안티몬 촉매 조성물의 제조방법, 당해 방법으로 제조한 안티몬 촉매 조성물 및 당해 안티몬 촉매 조성물을 사용하는 활성 수소 함유 유기 화합물의 알콕시화 방법

(57) 요약

본 발명은 화학식 1의 화합물 또는 이의 혼합물, 화학식 2의 착물 또는 이의 혼합물, 또는 이들 화합물과 착물의 배합물을 포함하는 신규한 활성 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 촉매 조성물은 알콕시화 반응을 촉진시키는 데 유용하다.

화학식 1

 $SbFX_m Y_{4-m}$

화학식 2

 $R-SbFX_m Y_{4-m}$

위의 화학식 1 및 화학식 2에서,

X는 음이온 잔기이고,

Y는 활성 수소 함유 화합물(들)의 탈양성자화에 의해 생성된 음이온(들)이며,

m은 0 내지 3이고,

R은 용매화 문자로서 작용하는 하나 이상의 중성 활성 수소 함유 화합물이다.

(81) 지정국

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

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

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

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

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

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

하나 이상의 불소를 함유하는, 하나 이상의 화학식 3의 중성 안티몬 전구체 화합물, 화학식 4의 중성 안티몬 전구체 화합물의 염, 또는 이들 중성 안티몬 전구체 화합물(들)과 이의 염과의 혼합물과, 물, 및 디올 및 폴리올을 포함하는, 탄소수 30 이하의 1급, 2급 및 3급 직쇄 및 측쇄 알콜로부터 선택된 활성 수소 함유 화합물을, 당해 활성 수소 함유 화합물을 탈양성자화하고 X로 표시되는 하나 이상의 음이온을 탈양성자화에 의해 생성되는 음이온 Y로 대체하기 위해 100°C 이상의 온도에서 접촉시킴을 포함하는, 화학식 1의 화합물 또는 이의 혼합물, 화학식 2의 착물 또는 이의 혼합물, 또는 이들 화합물과 착물의 배합물을 포함하는 활성 촉매 조성물의 제조방법.

화학식 1

$SbFX_mY_{4-m}$

화학식 2

$R-SbFX_mY_{4-m}$

화학식 3

$Sb(V)FX_4$

화학식 4

$M^{n+} [Sb(V)FX_5]_n^{n-}$

위의 화학식 1 내지 4에서,

X는 불소, 염소 및 이들이 조합된 그룹으로부터 선택된 음이온 잔기이고,

Y는 물, 및 디올 및 폴리올을 포함하는, 탄소수 30 이하의 1급, 2급 및 3급 직쇄 및 측쇄 알콜로부터 선택된 활성 수소 함유 화합물(들)의 탈양성자화에 의해 생성되는 음이온(들)이며,

m은 0 내지 3이고,

R은 용매화 분자로서 작용하는 하나 이상의 중성 활성 수소 함유 화합물이며,

Sb(V)는 +5 산화 상태의 안티몬이고,

Mⁿ⁺는 수소, 암모늄, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이고,

n은 1 내지 4이다.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

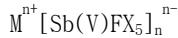
하나 이상의 불소를 함유하는, 하나 이상의 화학식 3의 중성 안티몬 전구체 화합물, 화학식 4의 중성 안티몬 전구체 화합물의 염, 또는 이들 중성 안티몬 전구체 화합물(들)과 이의 염과의 혼합물의 용액을, 물, 및 디올 및 폴리올을 포함하는, 탄소수 30 이하의 1급, 2급 및 3급 직쇄 및 측쇄 알콜로부터 선택된 활성 수소 함유 화합물을 탈양성자화하기 위해 100°C 이상의 온도로 가열된, 당해 활성 수소 함유 화합물(들)을 함유하는 반응기에 가하는 단계(a),

반응기에 에폭사이드를 가하는 단계(b),

반응기 함유물을 알콕실레이트 생성물을 생성하기 위해 60 내지 240°C의 온도에서 유지시키는 단계(c) 및 알콕실레이트 생성물을 회수하는 단계(d)를 포함하는, 활성 수소 함유 유기 화합물의 알콕시화 방법.

화학식 3

Sb(V)FX₄

화학식 4

위의 화학식 3 및 화학식 4에서,

Sb(V)는 +5 산화 상태의 안티몬이고,

X는 불소, 염소 및 이들이 조합된 그룹으로부터 선택된 음이온 잔기이며,

Mⁿ⁺는 수소, 암모늄, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

n은 1 내지 4이다.

청구항 19

삭제

청구항 20

제5항에 있어서, X가 불소이거나 불소와 염소가 조합된 그룹인, 활성 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 21

제5항에 있어서, Y가 탄소수 30 이하의 1급 또는 2급 직쇄 또는 측쇄 알콜 또는 이들이 조합된 그룹의 탈양성자화에 의해 생성되는 음이온인, 활성 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 촉매 전구체를 반응기에 가하기 전에, 에폭사이드가, 알콕시화될 수소 함유 유기 화합물과 배합되는, 활성 수소 함유 유기 화합물의 알콕시화 방법.

청구항 23

제18항에 있어서, 활성 수소 함유 유기 화합물이 탄소수 30 이하의 1급 또는 2급 직쇄 또는 측쇄 알칸올인, 활성 수소 함유 유기 화합물의 알콕시화 방법.

청구항 24

제18항에 있어서, 알칸올의 탄소수가 1 내지 6인, 활성 수소 함유 유기 화합물의 알콕시화 방법.

청구항 25

제18항에 있어서, 에폭사이드가 알킬렌 옥사이드인, 활성 수소 함유 유기 화합물의 알콕시화 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드인, 활성 수소 함유 유기 화합물의 알콕시화 방법.

청구항 27

제5항, 제20항 및 제21항 중의 어느 한 항에 따르는 방법으로 제조한, 화학식 1의 화합물 또는 이의 혼합물, 화학식 2의 착물 또는 이의 혼합물, 또는 이들 화합물과 착물의 배합물을 포함하는, 활성 촉매 조성물.

화학식 1**화학식 2**

위의 화학식 1 및 2에서,

X는 불소, 염소 및 이들이 조합된 그룹으로부터 선택된 음이온 잔기이고,

Y는 물, 및 디올 및 폴리올을 포함하는, 탄소수 30 이하의 1급, 2급 및 3급 칙제 및 측제 알콜로부터 선택된 활성 수소 함유 화합물(들)의 탈양성자화에 의해 생성되는 음이온(들)이며,

m은 0 내지 3이고,

R은 용매화 문자로서 작용하는 하나 이상의 중성 활성 수소 함유 화합물이다.

명세서

<1>

기술분야

<2>

본 발명은 고활성 안티몬 촉매 조성물의 제조방법, 및 알콕시화 생성물의 제조를 위한 에폭사이드와 활성 수소 함유 유기 또는 무기 화합물과의 선택적 부가 반응을 포함하는 화학 반응에서 있어서의, 예를 들면, 알킬렌 옥사이드를 사용한 저급 알콜의 알콕시화에 의한 알킬렌 글리콜 에테르의 제조에 있어서의 당해 고활성 안티몬 촉매 조성물의 용도에 관한 것이다.

<3>

배경기술

<4>

에폭사이드와 활성 수소 함유 유기 화합물과의 부가 반응을 촉진시키기 위한 촉매로서 각종 화합물들이 제안되었다. 예를 들면, 사실상 염기성이면서 반응 매질에 가용성인 화합물, 예를 들면, 주기율표 I족의 알칼리 금속(예를 들면, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘) 및 주기율표 II족의 알칼리 토금속(예를 들면, 칼슘, 스트론튬 및 바륨)의 가용성 염기성 염을 사용하는 방법이 문헌에 널리 기재되어 있다. 알칼리 금속 수산화물 및 알콕시화물은 오래전부터 글리콜 에테르의 상업적인 생산에 사용되어 왔다. 일반적으로, 이러한 염기성 촉매는 허용 가능한 소량의 부산물을 형성하나, 허용 가능한 활성을 제공하기에 충분한 양으로 사용되는 경우, 선택성(즉, 생성되는 2가, 3가 및 고급 알콕실레이트의 양과 비교한, 생성되는 모노-알콕실레이트의 양)이 다소 부족하기 때문에, 공정의 경제성을 증진시키기 위해서는 선택성을 높이는 것이 바람직하다.

<5>

또한, 반응 혼합물에 가용성인 강산성을 갖는 화합물이 에폭사이드와 하이드록실화 화합물, 예를 들면, 알콜과의 부가 반응을 촉매하는 데 사용될 수 있다는 것도 널리 공지되어 있다. 예를 들면, 미국 특허공보 제4,543,430호 및 오스트레일리아 특허공보 제538,363호에는 트리플산과 이의 각종 가용성 금속염이 알칸올과 에폭사이드와의 알콕시화 반응용 촉매로서 기재되어 있다.

<6>

알콕시화 반응을 촉매하는 데 유용한 것으로 선행 기술분야에 기재되어 있는 기타의 산 화합물에는 특정 루이스산 또는 프리델-크래프트 화합물이 포함된다. 예를 들면, 영국 특허공보 제796,508호와 미국 특허공보 제3,359,331호, 제4,188,311호, 제4,983,778호 및 제5,057,628호에는, 안티몬 할라이드, 특히 SbCl₅가 유용한 알콕시화 촉매인 것으로 기재되어 있다. 미국 특허공보 제5,210,323호에는 특정 루이스산과 착화된 SbBr₅ 및 SbCl₅를 알콕시화 반응 촉매로서 사용하는 것으로 기재되어 있다.

<7>

일반적으로, 유용한 알콕시화 촉매로서 선행 기술분야에 기재되어 있는 산 화합물은 매우 활성이 높으며 좁은 범위의 알콕시화 생성물을 제조하는 데 있어서의 선택성이 탁월한 것으로 인지된다. 그러나, 부식 및 불안정성 문제로 인해 이들 화합물의 대부분은 상업적으로 사용하기가 곤란하며, 알콕시화 촉매로서 사용하는 경우, 산화합물 그룹이 부반응을 촉진시켜 바람직하지 않은 부산물이 허용되지 않는 수준으로 형성되도록 하는 경향이 있다. 따라서, 산업 분야에서는 높은 활성, 우수한 선택성 및 부산물 형성 최소화를 함께 제공하는, 에폭사이드와 유기 또는 무기 화합물, 특히 알콜과의 부가 반응을 위한 촉매를 계속적으로 모색하고 있다.

<8>

발명의 요지

<9>

본 발명에 따라, 본 출원인은 특정 불소 함유 안티몬 화합물(및/또는 이의 수소염, 금속염 및 암모늄염)을 활성 수소 함유 화합물과 반응시키는 경우 광범위한 화학 반응에 유용한 신규한 활성 촉매 조성물이 수득됨을 밝혀내었다. 수득된 신규한 활성 촉매 조성물은 화학식 SbFX_mY_{4-m}의 화합물(여기서, m은 0 내지 3이다) 또는 이의 혼합물, 화학식 R-SbFX_mY_{4-m}의 착물 또는 이의 혼합물(여기서, m은 0 내지 3이다), 또는 이들 화합물과 착물의 배합물을 포함한다. 각각의 화학식에서, X는 음이온 잔기이고, Y는 활성 수소 함유 화합물(들)의 탈양성자화에 의해 생성된 음이온(들)이다. 촉매가 착물 또는 이의 혼합물인 경우, R은 용매화 문자로서 작용하는 하나 이상

의 중성 활성 수소 함유 화합물(들)이며, 탈양성자화되어 음이온 Y를 제공할 수 있는 화합물(들)을 포함할 수 있다.

<10> 신규한 활성 촉매 조성물은 일반적으로 화학 반응을 촉진시키는 데 유용하며, 특이하게도 광범위한 반응 온도 범위와 촉매 농도에 걸쳐 에폭사이드와 활성 수소 함유 유기 또는 무기 화합물, 특히 알칸올과의 부가 반응을 촉매하여 알콕시화 생성물을 기준의 공지된 촉매에 비해 선택성은 탁월하고 바람직하지 않은 부산물의 형성을 현저하게 적게 하면서 신속하게 수득하도록 하는 데 효과적이다.

발명의 상세한 설명

<12> 본 발명의 신규한 활성 촉매 조성물은 화학식 $SbFX_{m}Y_{4-m}$ 의 화합물(여기서, m은 0 내지 3이다) 또는 이의 혼합물, 화학식 $R-SbFX_{m}Y_{4-m}$ 의 착물 또는 이의 혼합물(여기서, m은 0 내지 3이다), 또는 이들 화합물과 착물의 배합물을 포함한다. 각각의 화학식에서, X는 음이온 잔기이고, Y는 활성 수소 함유 화합물(들)의 탈양성자화에 의해 생성된 음이온(들)이다. 촉매가 착물 또는 이의 혼합물인 경우, R은 용매화 분자로서 작용하는 하나 이상의 중성 활성 수소 함유 화합물(들)이며, 탈양성자화되어 음이온 Y를 제공할 수 있는 화합물(들)을 포함할 수 있다. X의 예로는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 토실레이트, 노실레이트, 메실레이트, 메탄 설포네이트 등을 포함한 설포네이트, 시아나이드 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

<13> 본 발명의 신규한 촉매 조성물은, 활성 수소 함유 화합물(여기서는 HY로 나타냄)의 탈양성자화를 야기시키고, 전구체 화합물(들)의 하나 이상 내지는 모든 음이온 잔기 X를 탈양성자화에 의해 생성된 음이온 Y로 치환시키기에 충분한 온도 및 시간 조건하에서, 하나 이상의 불소를 함유하는 화학식 $Sb(V)FX_4$ 의 중성 안티몬 전구체 화합물(이하, 중성 촉매 전구체라고 함)(여기서, Sb(V)는 +5 산화 상태의 안티몬이고, X는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 토실레이트, 노실레이트, 메실레이트, 메탄 설포네이트 등을 포함한 설포네이트, 시아나이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 통상적으로 선택되는 음이온 잔기이다) 1개 이상 또는 화학식 $M^{n^+}[Sb(V)FX_5]_n^{n^-}$ 의 중성 안티몬 전구체 화합물의 염(이하, 이온성 촉매 전구체라고 함)(여기서, Mⁿ⁺는 수소, 암모늄, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, n은 1 내지 4이다) 또는 이들 중성 안티몬 전구체 화합물(들)과 이의 염과의 혼합물을 활성 수소 함유 화합물과 접촉시켜 제조한다. 특히 유용한 중성 촉매 전구체 화합물은 오불화안티몬, 및 오불화안티몬과 오염소화안티몬의 혼합물을 함유하는 오할로겐화안티몬이다. 이온성 촉매 전구체를 사용하는 경우, 활성 촉매 조성물의 제조를 촉진시키기 위해서는 $M^{n^+}(X^-)_n$ 의 해리를 야기하는 데 적당한 시간 및 온도 조건이 활성 수소 함유 화합물의 탈양성자화보다 중요할 수 있다. 특히 유용한 이온성 촉매 전구체 화합물은 육불화안티몬산수소 및 육불화안티몬산수소 6수화물이다.

<14> 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 데 유용한 활성 수소 함유 화합물에는, 하나 이상의 X를 대신할 수 있는 음이온을 수득하기 위해 통상적으로 수 초 내지 수 일의 시간 내에 약 20 내지 약 200°C의 온도에서 촉매 전구체에 의해 탈양성자화될 수 있는 모든 화합물이 포함된다. 추가로, 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 데 유용한 활성 수소 함유 화합물은 또한 촉매 전구체 화합물 또는 착물(1) 및/또는 본 발명의 활성 촉매 조성물(2)에 대한 용매화 분자(들)로서 작용할 수도 있다. 본 발명의 활성 촉매 조성물을 제조하는 데 유용한 활성 수소 함유 화합물로서 적당한 것으로는, 예를 들면, 물, 1급, 2급 및 3급 알콜 및 티올, 카복실산, 치환되거나 치환되지 않은 폐놀 및 티오페놀, 이관능성 화합물, 예를 들면, 카테콜, 디올, 폴리올, 및 1급 및 2급 아민, 치환된 아릴 아민, 치환되지 않은 아릴 아민, 다관능성 아민(예를 들면, 에틸렌디아민, 디에틸렌테트라아민 및 폐닐렌디아민)을 포함한 유사 질소 함유 화합물이 포함된다. 사용할 수 있는 기타의 수소 함유 화합물에는 질소와 산소 또는 황과 산소 또는 질소와 황을 둘 다 함유하는 이관능성 화합물, 예를 들면, 2-아미노에탄올과 2-아미노티올 및 기타의 에탄올아민이 포함된다. 활성 촉매 부위와 유리하게 상호작용할 수 있는 중성 관능기를 함유하는 다관능성 수소 함유 화합물, 예를 들면, 2-알콕시에탄올, 2-(2-알콕시에톡시)에탄올, 오르토-알콕시페놀, 2-(2-3급 아미노에톡시)에탄올 및 오르토-3급 아미노페놀이 사용될 수도 있다. 제한하고자 하는 것이 아니라 예시하자면, 본 발명의 활성 촉매 조성물을 제조하는 데 유용할 수 있는 적합한 알콜에는 탄소수 30 이하의 1급 및 2급 직쇄 및 측쇄 알콜, 지환족 알콜, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 다가 알콜, 예를 들면, 펜타에리트리톨 및 글리세롤이 포함된다. 특히 유용한 촉매 조성물은 탄소수 30 이하의 1급 및 2급 직쇄 및 측쇄 알콜을 사용하여 수득할 수 있다. 또한, 활성 수소 함유 화합물은 본 발명의 촉매 조성물에 의해 촉진되는 알콕시화 반응에서 에폭사이드와 반응하는 활성 수소 함유 화합물과 동일하거나 상이할 수 있다.

<15> 본 발명의 촉매 조성물은 전구체 화합물 또는 착물을 활성 수소 함유 화합물과 접촉시켜 생성된 혼합물을 본 발

명의 활성 촉매 조성물을 형성하기에 충분한 시간 동안 승온으로 가열시켜 제조한다. 중성 촉매 전구체의 경우, 이러한 변형은 짧은 시간내에, 즉 즉시 내지 수 분내에 실온에서 수행할 수 있다. 이온성 촉매 전구체의 경우 이러한 변형을 수행하는 데 필요한 시간 및 온도는, 활성 수소 함유 반응물의 탈양성자화 이전에 $M^{n+}(X^-)_n$ 을 해리시키는 데 필요한 추가의 에너지로 인해, 중성 촉매 전구체에 대해 필요한 시간 및 온도보다 높을 수 있다. 반응하여 본 발명의 촉매를 생성할 수 있는 활성 수소 함유 화합물 및 각종 전구체 화합물 및 착물 때문에, 촉매가 형성되는 온도 및 시간은 상기한 범위내에서 상당히 변할 수 있다. 그러나, 당해 기술분야의 통상의 숙련가들은 반응 동안 유리된 HX의 양을 관찰함으로써 구성분의 각각의 조합에 대해 적당한 반응 조건을 용이하게 최적화할 수 있을 것이다.

<16> 본 발명의 촉매 조성물은 매우 낮은 농도로 사용되더라도 화학 반응을 효과적으로 촉진시킬 수 있기 때문에, 촉매 조성물을 제조하는 데 저농도의 촉매 전구체가 사용될 수 있어 HX가 매우 적게 생성된다. 따라서, 예를 들면, 알콕시화 반응에서, 본 발명의 활성 촉매 조성물을 형성하는 동안 유리되는 HX의 양이 알콕시화 반응에서 촉매적으로 활성화되기에 충분하지 않아 바람직하지 않은 부산물의 형성을 촉진시키지 않기 때문에, HX를 제거할 필요없이 활성 촉매 조성물을 동일 반응계에서 유리하게 형성할 수 있다.

<17> 오불화안티몬과 같은 특정 중성 촉매 전구체 화합물은 순수한 형태로 4량체이며 점성이 매우 높다. 이들은 또한 활성이 매우 높으며, 유리하게도 활성 수소 함유 화합물에 도입하기 전에 4량체를 해리시킬 수 있는 적당한 불활성 용매에 용해된다. 과불화된 탄화수소, 예를 들면, 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로데칼린 및 퍼플루오로벤젠이 용매로서 특히 유용한데, 그 이유는 이들이 4량체를 단량체로 분해하고 촉매 전구체와 할로겐 교환되지 않으며 활성 수소 함유 화합물로부터의 분리 및 제거에 대해 가변적인 비점 범위를 제공하기 때문이다.

<18> 오불화안티몬과 같은 특정 전구체 화합물과의 초기 반응시 과도한 반응 및 열 발생을 피하기 위해서는, 활성 수소 함유 화합물을 실온보다 낮은 온도 및, 경우에 따라, -100°C 정도로 낮은 온도로 냉각시켜야 한다. 불활성 용매를 제거 및 수거하기 위해서는, 초기 접촉 후, 촉매 전구체 화합물, 활성 수소 함유 화합물 및 불활성 용매의 혼합물을 진공하에 실온으로 가온시킬 수 있다. 이어서, 생성된 촉매 전구체 화합물과 활성 수소 함유 화합물과의 혼합물을 실온 이상으로 가열하여 본 발명의 활성 촉매 조성물의 형성을 지속시킬 수 있다. $M^{n+}(X^-)_n$ 에 의한 안정화로 인해 이온성 촉매 전구체는 단량체일 것으로 생각된다. 이러한 이유로 인해, 이들을 실온에서 활성 수소 함유 화합물에 직접 첨가할 수 있다. 이어서, 추후에 활성 수소 함유 화학종과 반응하여 본 발명의 활성 촉매 조성물을 형성하는 중성 촉매 전구체와 유사한 중간체 화학종을 수득하기 위해 $M^{n+}(X^-)_n$ 를 해리시키는데 추가의 에너지가 필요하다.

<19> 본 발명의 활성 촉매 조성물은, 본 발명의 활성 촉매 조성물을 제조하는 데 사용하기 위해 앞서 열거한 것들을 모두 포함하는 광범위한 활성 수소 함유 화합물의 알콕시화에 사용할 수 있다. 제한하고자 하는 것이 아니라 예시하자면, 본 발명의 방법을 사용하여 알콕시화될 수 있는 적당한 알콜에는 탄소수 30 이하의 1급 및 2급 직쇄 및 측쇄 알콜, 치환족 알콜, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 다가 알콜, 예를 들면, 펜타에리트리톨 및 글리세롤이 포함된다. 탄소수 1 내지 15의 1급 및 2급 알콜의 알콕시화가 본 발명의 알콕시화 방법의 바람직한 양태를 나타낸다. 에틸렌 글리콜 모노-1급 알킬 에테르를 제조하기 위한 저급 1급 알칸을, 예를 들면, 부탄올의 에톡시화, 에틸렌 글리콜 모노-2급 알킬 에테르를 제조하기 위한 저급 2급 알콜, 예를 들면, 4-메틸펜탄-2-올의 에톡시화, 에틸렌 글리콜을 제조하기 위한 물의 에톡시화 및 프로필렌 글리콜 모노-1급 알킬 에테르를 제조하기 위한 저급 1급 알콜, 예를 들면, 부탄올의 프로포록시화에서 특히 유용한 결과가 입증된다. 본 발명의 활성 촉매 조성물을 사용한 2급 알콜의 에톡시화는, 이것이 현재 실시되는 기술보다도 에톡실레이트 1몰에 대한 에폭사이드의 전환률이 훨씬 더 높고 선택성이 더 높다는 측면에서, 특히 중요하다.

<20> 알킬렌 옥사이드를 포함하는 다수의 에폭사이드, 예를 들면, 내부 및 말단 지방족 올레핀의 산화물 및 에피클로로하이드린의 산화물을 본 발명의 알콕시화에서 출발물질로서 사용할 수 있다. 적당한 에폭사이드의 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 글리시돌, 에피클로로하이드린, 사이클로헥센 옥사이드, 사이클로펜텐 옥사이드 및 스티렌 옥사이드가 포함되지만 이에 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 안티몬 촉매를 사용할 경우, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드와의 혼합물을 사용한 알콕시화 반응에서 특히 유용한 결과가 성취된다.

<21> 높은 활성으로 인해, 알콕시화 반응과 같은 화학 반응을 촉진시키는 데 사용되는 활성 촉매 조성물의 양은 선행 기술분야에 기재되어 있는 촉매 농도에 비해 적을 수 있으며, 이는 특정 촉매 종, 온도 및 기타의 공정 조건,

반응물의 비율 및 숙련가들이 추구하고자 하는 활성, 선택성 및 불순물 형성성 간의 바람직한 균형을 포함한 다수의 요인에 따라 변한다. 알콕시화 반응에서, 존재하는 활성 촉매 조성물의 농도는, 알콕시화되는 활성 수소 함유 화합물의 중량을 기준으로 하여, 전형적으로 안티몬 0.01 내지 50,000ppm, 보다 전형적으로는 안티몬 0.1 내지 500ppm일 수 있다. 안티몬 100ppm 미만 농도로 활성 촉매 조성물을 사용한 알콕시화 반응에서 탁월한 결과가 수득되었다.

<22> 본 발명의 방법이 수행될 수 있는 온도는 또한 장비 상황, 촉매 농도 및 반응기 압력과 같은 기타의 공정 조건 및 공정 작업자가 목표하는 바람직한 활성 및 선택성과 같은 각종 요인에 따라 변한다. 허용 가능한 공정 작업은 60 내지 240°C, 보다 전형적으로는 100 내지 200°C의 반응기 온도에서 수행할 수 있다. 저온, 예를 들면, 120°C 이하에서는 바람직하지 않은 부산물의 생성이 낮으며, 반응 온도를 180°C 이상으로 증가시킴에 따라서도 이들의 생성이 실제로 감소할 수 있다는 것이 본 발명의 활성 촉매 조성물 특유의 특성이다.

<23> 본 발명의 활성 촉매 조성물은 화학 반응기에 첨가하기 전에 제조되거나 이러한 반응기 속에서 동일 반응계에서 형성될 수 있다. 예를 들면, 알콕시화 반응에서, 활성 촉매 조성물은 촉매 전구체 화합물의 용액을 에폭사이드 화합물을 첨가하기 전 또는 후에 반응기 속에서 알콕시화시키고자 하는 활성 수소 함유 화합물에 첨가하여 반응기 함유물을 실온 이상에서 가열함으로써 동일 반응계 내에서 형성될 수 있다.

<24> 통상적으로, 촉매 전구체 모액은, 본 발명의 활성 촉매 조성물의 형성시, 유효 안티몬 농도가 정량 가능하도록 제조한다. 예를 들면, 본 발명의 바람직한 양태-부탄올의 에톡시화-에서, 부탄을 종의 2200ppm SbF₅ 또는 3700ppm HSbF₆ · 6H₂O는 유효 안티몬 농도가 약 1200 내지 1300ppm인 전구체 모액을 제공한다. 그후, 이러한 모액을 모액에 대한 활성 수소 함유 화합물의 중량비를 100:1로 하여 활성 수소 함유 화합물과 혼합하여, 약 12 내지 13ppm의 유효 안티몬 농도를 제공한다. 전구체 모액은 통상적으로, 수소 함유 화합물이 활성 촉매 조성물의 형성을 촉진시키기에 충분한 온도에 도달할 때에 도입된다.

<25> 본 발명의 활성 촉매 조성물을 사용하여 알콜을 에톡시화시키는 상업적 공정의 양태에서, 알콜을 5 내지 40종량 % 에틸렌 옥사이드와 함께 예열기/인터쿨러에 연속 공급할 수 있다. 이러한 스트림은 촉매 전구체 용액의 계량된 연속 스트림을 첨가하기 전에 예열되며, 촉매 전구체 용액의 유량은, 전체 반응기 공급물이 목적하는 속도, 선택성 및 부산물 형성에 따라 5 내지 100ppm의 유효 안티몬 농도를 함유하도록 조절된다. 촉매 전구체 스트림을 반응기에 도입하기 직전에 예열된 온도에서 알콜/에틸렌 옥사이드에 도입하면 활성 촉매 종의 즉각적인 형성이 촉진된다. 에톡시화 반응 자체의 발열성에 의해 추가의 열이 제공된다.

<26> 본 발명의 활성 촉매 시스템의 제조방법 및 알콕시화 반응에서의 이의 용도에 대해 하기 실시예에서 더욱 상세하게 예시된다.

실시예 1

<28> 본 발명의 5가지 활성 촉매 조성물을 다음과 같이 제조하였다.

촉매 A

<30> BuOH 100ml를 질소 퍼지하에 3구 환저 플라스크에 도입하여 -78°C로 냉각시켰다. 이어서, 퍼플루오로헥산 10ml에 용해시킨 SbF₅ 2.17g을 실린지를 사용하여 격막을 통해 가하였다. 그후, 생성된 용액을 실온으로 가온시키고, 할로겐화 용매를 제거 및 회수하기 위해 30mmHg의 압력하에서 1시간 동안 방치하였다. 이어서, 진공 및 질소 퍼지를 제거하고, 용액을 유리병으로 경사여과하여 촉매 전구체의 0.1M 모액을 수득하였다.

<31> 본 발명의 활성 촉매 조성물을 제조하기 위해, 상기의 모액 1g을 부탄을 9g과 혼합하여 이를 혼합물을 180°C로 가열한 부탄을 891g에 가하며, 이로써 안티몬 농도가 13ppm인 본 발명의 활성 촉매 조성물이 즉시 형성되었다.

촉매 B

<33> 모액 1g을 부탄을 9g과 혼합하여 이를 혼합물을 140°C로 가열한 부탄을 891g에 가하는 것을 제외하고는 촉매 A의 제조 공정을 반복하였다. 안티몬 농도가 13ppm인 활성 촉매 조성물이 즉시 형성되었다.

촉매 C

<35> 모액 1g을 부탄을 9g과 혼합하여 이를 혼합물을 100°C로 가열한 부탄을 891g에 가하는 것을 제외하고는 촉매 A의 제조 공정을 반복하였다. 안티몬 농도가 13ppm인 활성 촉매 조성물이 즉시 형성되었다.

<36> 촉매 D

<37> BuOH 100ml를 질소 퍼지하에 3구 환저 플라스크에 도입하였다. 플라스크를 실온에서 유지시키면서, H₂SbF₆ · 6H₂O 3.5g을 실린지를 사용하여 격막을 통해 가하였다. 그후, 용액을 유리병으로 경사여과하여 0.1M 모액을 수득하였다.

<38> 본 발명의 활성 촉매 조성물을 제조하기 위해, 상기의 모액 1g을 부탄을 9g과 혼합하여 이들 혼합물을 180°C로 가열한 부탄을 891g에 가하며, 이로써 안티몬 농도가 13ppm인 본 발명의 활성 촉매 조성물이 즉시 형성되었다.

<39> 촉매 E

<40> 모액 1g을 부탄을 9g과 혼합하여 이들 혼합물을 140°C로 가열한 부탄을 891g에 가하는 것을 제외하고는 촉매 D의 제조 공정을 반복하였다. 안티몬 농도가 13ppm인 활성 촉매 조성물이 즉시 형성되었다.

<41> 실시예 2

<42> 기계적 임펠러, 냉각 코일, 압력 변환기, 기상 및 액상 열전대 및 각종 가스 및 샘플링 포트가 장착된 2ℓ 용량의 오토클레이브 반응기에, 부탄을 891g을 충전하였다. 일단 충전하고 나면, 부탄을 N₂ 50psig로 3회 탈기시키고 N₂ 10psig는 반응기에 남겨두었다. 이어서, 반응기 함유물을 180°C의 온도로 되게 하였다.

<43> 액체 촉매 주입 장치를 사용하여 촉매 전구체 모액을 반응기에 도입하였다. 이러한 장치에 부탄을 9g과 함께, 촉매 A를 제조하는 데 사용되는 촉매 전구체 모액 1g을 충전하였다. 그후, 주입 장치의 함유물을 180°C의 온도로 가열한 반응기 함유물에 도입하면, 안티몬 농도가 13ppm인 활성 촉매가 즉시 형성되었다. 이어서, 에틸렌 옥사이드 90g을, 에틸렌 옥사이드를 반응기에 밀어넣기 위해 N₂ 400psig로 가압시킨 산화물 주입기를 통해 반응기에 충전하였다. 반응 온도는 180°C로 유지시켰다.

<44> 반응 수행 시간은 반응 반감기의 6배이며, 당해 실시예에서는 4.92분으로 측정되었다. 반응 반감기는 반응기 내의 압력이 에틸렌 옥사이드와 촉매를 반응기에 첨가한 후에 성취되는 최고 압력의 1/2로 떨어지는 데 소요되는 시간을 측정하여 결정하였다. 반응을 중단하기 위해, 반응기 가열기를 끄고 물이 전부 냉각 코일로 흐르게 하여 반응 혼합물이 실온으로 되도록 하였다. 일단 반응기가 냉각되면, 함유물을 무게를 미리 측정한 1/2gal. 저그(jug)로 배출시키고 GC 분석을 위해 샘플을 분리하였다. 글리콜 에테르 생성물 183.92g이 수득되었다.

<45> 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

<46> 실시예 3

<47> 반응기에 가해지는 촉매 전구체 용액의 양이 반응기 내의 촉매 농도가 6ppm으로 되도록 하는 양인 것을 제외하고는 실시예 2를 반복 수행하였다. 글리콜 에테르 생성물 182.84g이 수득되었다. 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

<48> 실시예 4

<49> 반응기 함유물을 140°C로 가열하고 반응을 140°C의 온도에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복 수행하였다. 글리콜 에테르 생성물 180.59g이 수득되었다. 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

<50> 실시예 5

<51> 반응기 함유물을 100°C로 가열하고 반응을 100°C의 온도에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복 수행하였다. 글리콜 에테르 생성물 186.96g이 수득되었다. 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

<52> 실시예 6

<53> 액체 촉매 주입 장치에 부탄을 9g과 함께, 촉매 D를 제조하는 데 사용되는 전구체 모액 1g을 충전하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복 수행하였다. 반응기에 가해지는 촉매 전구체 용액의 양은 반응기 내의 촉매 농도가 13ppm으로 되도록 하는 양이다. 글리콜 에테르 생성물 173.59g이 수득되었다. 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

<54> 실시예 7

<55> 반응기 함유물을 140°C로 가열하고 반응을 140°C의 온도에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 6을 반복 수행하였다. 글리콜 에테르 생성물 183.16g이 수득되었다. 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

<56> 실시예 8

<57> 반응기에서 촉매로서 트리플산(HOTf)을 16ppm 농도로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7을 반복 수행하였다. 글리콜 에테르 생성물 216.78g이 수득되었다. 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

<58> 실시예 9

<59> 반응을 100°C의 온도에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 8을 반복 수행하였다. 글리콜 에테르 생성물 216.40g이 수득되었다. 선택성 및 부산물에 대한 결과는 반응기 함유물의 GC 분석 결과를 근거로 하며, 이는 표 1에 기재되어 있다.

【표 1】

<60>

실시예	촉매 농도	반응 온도	반감기	선택성(1)	부산물(2)
2	13ppm	180°C	4.92분	15.36	0.10%
3	6ppm	180°C	19.91분	16.07	0.088%
4	13ppm	140°C	9.90분	14.72	0.18%
5	13ppm	100°C	13.3분	10.0	0.42%
6	13ppm	180°C	7.75분	15.95	0.012%
7	13ppm	140°C	27.66분	14.61	0.16%
8	16ppm	180°C	4.0분	8.9	1.56%
9	16ppm	100°C	40.15분	7.4	0.31%
(1) 2몰 부가물에 대한 1몰 부가물의 비					
(2) 생성물을 기준으로 한 중량%로서의 부산물					

<61>

표 1의 데이터는 실시예 2 내지 7에 나타낸 본 발명의 촉매 조성물이 실시예 8 및 9에 나타낸, 공지된 강한 양성자성 산 알콕시화 촉매인 트리플산과 비교하여, 보다 높은 반응 온도에서도 활성이 동일하거나 보다 우수하고 선택성이 훨씬 양호하며 바람직하지 않은 부산물 형성이 상당히 적다는 것을 명백히 보여준다.

<62>

실시예 10

<63>

기계적 임펠러, 냉각 코일, 압력 변환기, 기상 및 액상 열전대 및 각종 가스 및 샘플링 포트가 장착된 2ℓ 용량의 오토클레이브 반응기에, 물 891g을 충전하였다. 일단 충전하고 나면, 물을 N₂ 50psig로 3회 탈기시키고 N₂ 10psig는 반응기에 남겨두었다. 이어서, 반응기 함유물을 120°C의 온도로 되도록 하였다.

<64>

실시예 2에서 사용된 촉매 주입 장치에 1×10^{-2} M 수성 HSBF₆ 10g을 충전하였다. 장치의 함유물을 120°C의 온도로 가열한 반응기 함유물에 도입하여 안티몬 농도가 13ppm인 활성 촉매 조성물을 수득하였다. 이어서, 에틸렌 옥사이드 90g을, 에틸렌 옥사이드를 반응기에 밀어넣기 위해 N₂ 400psig로 가압시킨 산화물 주입기를 통해 반응기에 충전하였다. 반응 온도는 120°C로 유지시켰다.

<65>

반응 수행 시간은 반응 반감기의 6배이며, 당해 실시예에서는 3.09분으로 측정되었다. 반응을 중단하기 위해, 가열기를 끄고 물이 전부 냉각 코일로 흐르게 하여 반응 혼합물이 실온으로 되도록 하였다. 일단 반응기가 냉각되면, 반응기 함유물을 무게를 미리 측정한 1/2gal. 저그로 배출시키고 GC 분석을 위해 샘플을 분리하였다. 에틸렌 글리콜 생성물로의 전환률은, 에틸렌 옥사이드를 기준으로 하여, 100%이다. 글리콜 생성물 981g이 수득되었다. 디에틸렌 글리콜에 대한 에틸렌 글리콜의 비로서 측정한 생성물 선택성은 11.8인 것으로 측정되었으며

생성물에는 바람직하지 않은 부산물이 검지되지 않을 정도로 포함되어 있었다.

<66> 실시예 11

<67> 촉매 주입 장치 및 반응기에서 부탄올을 4-메틸펜탄-2-올로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복 수행하였다. 에틸렌 옥사이드 74g을 반응기에 가하였다. 반응 수행 시간은 반응 반감기의 6배이며, 당해 실시예에서는 16.83분으로 측정되었다. 글리콜 에테르 생성물 154.99g이 생성되었다. 디에틸렌 글리콜 에테르에 대한 모노에틸렌 글리콜 에테르의 비로서 측정한 선택성은 3.1인 것으로 측정되었다.

<68> 실시예 12

<69> 에틸렌 옥사이드 대신에 프로필렌 옥사이드 119g을 사용하여 이를 가열하기 전에 반응기에 부탄올 891g과 함께 가하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복 수행하였다. 반응 수행 시간은 67분이다. 글리콜 에테르 생성물 186.19g이 수득되었다. 디프로필렌 글리콜 에테르에 대한 모노프로필렌 글리콜 에테르의 비로서 측정한 생성물의 선택성은 15인 것으로 측정되었다.