

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 29/56
C07C 33/03

(11) 공개번호 특 1999-0077804
(43) 공개일자 1999년 10월 25일

(21) 출원번호	10-1999-0008171
(22) 출원일자	1999년 03월 12일
(30) 우선권주장	19810669.6 1998년 03월 12일 독일(DE)
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38
(72) 발명자	키퍼, 마티아스 독일 69226 누쓰로호구텐베르크스트라쎄 5 지겔, 볼프강 독일 67117 림부르게르호프괴테스트라쎄 34베 테레, 외르크 독일 67550 보름스라인베르크스트라쎄 14 팔, 멜라니 독일 68307 만하임스피너라이스트라쎄 16 아퀼라, 베르너 독일 68309 만하임마이슈너베르크 35 쾨퍼-뤼더센, 울리히 독일 67063 루드빅샤펜로이슈너스트라쎄 18베 장수길, 김영
(74) 대리인	

심사청구 : 없음

(54) 프레놀의 이성질화에 의한 디메틸비닐카르비놀의 연속 제조 방법

요약

- a) 반응하는 동안 가능한 한 반응 혼합물 중에 액체 2상 혼합물이 형성되지 않도록 하고,
b) 2 이상의 환류비에서 형성되는 디메틸비닐카르비놀 (DMVC)을 증류 분리시켜서, 그 결과 반응탑으로부터의 증류물 중에 실질적으로 더 이상 프레놀이 존재하지 않도록 하며,
c) 반응 용적 및(또는) 시간당 첨가되는 프레놀의 양 및(또는) 반응 혼합물 중 양성자의 농도를, 반응 용적과 시간당 첨가되는 프레놀의 용적의 몫 $\times$ 반응 혼합물 중 양성자의 농도 (체류 시간 농도 계수로 정의함)가 $0.001 \text{ h} \cdot \text{mol} / \ell$ 내지 $1 \text{ h} \cdot \text{mol} / \ell$ 의 값을 갖도록 설정하는 것을 포함하는,

프레놀을 증류기에서 또는 정류탑의 저부에서 양성자산의 수용액과 연속적으로 반응시키면서 물과의 공비 혼합물 형태로 형성되는 DMVC를 증류 분리시킴으로써 디메틸비닐카르비놀 (DMVC)을 연속 제조하는 방법을 개시한다.

이에 대하여, 반응 혼합물로부터 부분 스트림을 연속적으로 취하여, 이를 상 분리 용기 상으로 통과시키고, 반응 과정 중에 형성된 수불용성이거나 단지 부분적으로 수용성인 소량의 유기 부산물을 완전히 또는 적어도 대부분 제거시키고, 수용액을 반응 용적으로 되돌려 보냄으로써, 너무 큰 프레놀 과량을 피하는 외에 반응 혼합물 중에 액체 2상 혼합물의 형성이 방지된다.

대표도

도 1

색인어

디메틸비닐카르비놀의 연속 제조 방법, 프레놀의 이성질화, 양성자산 촉매.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 방법의 별법의 개략도이다.

도 3은 8+/-1의 환류비(RR)에서 디메틸비닐카르비놀 (DMVC)의 수율에 대한 체류 시간 농도 계수 (RTCC)의 영향을 나타내는 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|-------------|---------------|
| 1: 이성질화 반응탑 | 2, 6: 상 분리 용기 |
| 3, 8: 증발기 | 4, 9: 응축기 |
| 5: 정적 혼합기 | 7: 정류탑 |

발명의 상세한 설명

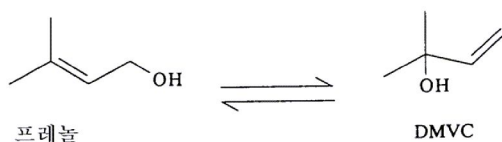
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 양성자산의 존재 하에 수용액 중에서 프레놀을 이성질화함으로써 디메틸비닐카르비놀을 연속 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

디메틸비닐카르비놀 (DMVC; 2-메틸-3-부텐-2-올)은 공업적 유기 화학에서 중요한 중간체이며, 특히 방향제의 제조에서 중간체로서 또는 그 밖에 비누 및 세제에서 첨가제로서 사용된다.

3-메틸-2-부텐-1-올 (프레놀)을 산 촉매 하에 이성질화시켜 DMVC를 합성할 수 있음은 공지되어 있다. 이러한 이성질화는 히드록실기의 1,3 이동에 상응하고, 이중 결합의 상응하는 이동은 하기 반응식에 나타난 바와 같다.



알릴 화합물에 대한 이중 결합과 치환체의 이러한 이동은 공지되어 있으며 일반적으로 알릴 전위 반응으로 칭한다. 알릴 알코올의 알릴 전위 반응은 평형 반응이다.

양성자산에 의해 촉매된 알릴 알코올의 이성질화에 대한 일반적인 개요는 예를 들면, 문헌[호우벤-베일(Houben-Weyl): 'Methoden der organischen Chemie', [Methods in Organic Chemistry], VI권, 1b, 페이지 528 이하 참조, Stuttgart, 1984]에서 찾을 수 있다. 이 문헌에서는 특히, 그러한 이성질화가 특히 간단한 방식으로 수행될 수 있으며, 말단 C=C 이중 결합을 갖는 3급 알릴 알코올로부터 내부 C=C 이중 결합을 갖는 상응하는 1급 알코올이 형성되는 것을 기술하였다.

이러한 지식을 갖고, 과거에는 DMVC (3급 알릴 알코올)의 이성질화는 특히 그의 이성체인 프레놀 (1급 알릴 알코올)을 제공하기 위해 공업적으로 사용되었다. 예를 들면, 두 화합물은 모두 방향제 산업에서 테르펜 계열의 알코올을 제조하기 위한 기재 물질로서 사용되었다. 초기의 널리 보급된 공업적 카르바이드-아세틸렌 화학에 기초하여, 디알킬알케닐카르비놀 (예를 들면, DMVC)은 1-알킨 (예를 들면, 아세틸렌)을 케톤 (예를 들면, 아세톤)을 사용하여 염기 유도 축합시키고, 삼중 결합을 이중 결합으로 후속적으로 수소첨가시킴으로써 쉽게 입수되었다. 오늘날, 아세틸렌은 비교적 귀하고 비싼 원료 물질이다. 대조적으로, 오늘날 일반적인 석유화학 원료를 기초로, 디알킬알켄과 같은 올레핀 (예를 들면, 이소부텐)은 쉽게 입수가능하다. 이들을 알데히드 (예를 들면, 포름알데히드)와 축합 반응시키고, 이중 결합을 후속적으로 이성질화시켜 처리하여, 프레놀 또는 프레놀 유도체 (예를 들면, 유기 라디칼로 치환된 프레놀)를 쉽게 제공할 수 있다. 따라서, 오늘날 산업에서는 1급 알릴 알코올인 프레놀로부터 3급 알릴 알코올인 DMVC를 제조하기 위해 사용할 수 있는 방법이 특히 요구되고 있다.

SU-A 181 090호에서는 3-메틸-1,3-부탄디올의 탈수에 의한 DMVC의 제조 방법을 기술하고 있으며, 여기에서, 촉매로서 무기산, 특히 황산을 1 중량% 미만의 농도 (0.7 이상의 pH에 상응함), 바람직하게는 0.3 내지 0.5 중량%의 농도로 사용한다. 이러한 바람직한 농도 범위는 1.0 내지 1.2의 pH 범위에 상응한다. 이 공개에서는 또한 이 방법에서 출발 물질로서 이성체 알코올 C₅H₈OH (3-메틸-3-부텐-1-올 및 프레놀)을 또한 사용할 수 있음을 교시하였다. 더욱이, 주어진 실시예는 개시된 방법을 수행하면 다량의 부산물이 생성되는 것을 보여주며, 이는 반응기로부터 불연속적으로 규칙적으로 제거하여야 한다. 3-메틸-1,3-부탄디올로부터 DMVC의 수율은 단지 70%이다. 프레놀을 출발 물질로 사용한 언급한 별법에 대한 수율 데이터는 제공되지 않았다. 유사하게, 산 농도, 반응 용적 및 신선한 프레놀의 도입 유속 사이의 상관 관계에 관한 정보가 없다.

문헌[J. Gen. Chem. USSR, 21 (1951), 페이지 1235 - 1241, 에이.아이. 레베데바(A. I. Lebedeva) 및 엘. 엘. 수코브스카야(L. L. Schukovskaya)]에 따라 30시간의 반응 시간 동안 이용된 반응 매질의 pH와 반응 온도에 대한 DMVC의 이성질화의 의존성에 대해 연구하였다. 저자들은 이용된 DMVC의 이성질화가 실온에서 1.29 이하의 pH에서만 일어난 것을 발견하였다. 1.32 이상의 pH에서, 실온 또는 비등수조 모두에서

DMVC의 이성질화는 관찰되지 않았다. 불연속 방법은 공업 규모로 경제적으로 활용할 수 없는 복잡한 작업이다.

문헌[Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser. 1946, 419 - 426, 아이.엔. 나짜로브 (I.N. Nazarov), 아이.엔. 아제르바예프 (I.N. Azerbaev) 및 브이.엔. 락체예바 (V.N. Rakcheeva)]에서는 디알킬비닐카르비놀, 즉, 3급 알릴 알코올의 상응하는 1급 알릴 알코올로의 이성질화 반응이 60 내지 100℃의 온도 범위에서는 0.1 중량% 강도의 황산의 영향 하에, 즉, 약 1.7의 pH에서 '매우 원활하게' 진행하지만, 실온에서는 이성질화 반응이 1 내지 5% 강도의 황산의 영향 하에, 즉, 약 0.7 이하의 pH에서 수행되는 것을 교시하였다. 이 공개는 또한 0.01%의 황산 농도의 경우에, 즉, 2.7의 pH에서 이성질화 반응 자체가 100℃의 온도에서 매우 서서히 진행되는 것을 교시하였다. 따라서, 알릴 알코올의 이성질화에 대한 모든 알려진 실시예는 높은 산 농도에서, 즉, 1.5 이하 또는 1 보다 상당히 낮은 pH에서 수행되었다. 기재된 방법은 DMVC의 경제적인 제조에는 부적합하다.

JP-A-54/061110호는 촉매로서 다량의 붕산을 사용하는 알릴 알코올의 이성질화 방법을 기술하였다. 0.1 내지 60 중량%, 특히, 1 내지 30 중량%의 붕산을 사용한다. 붕산 약 7 중량% 이상의 붕산 농도를 사용할 때에만 90% 이상의 전환이 성취되며; 더 많은 양의 붕산에서는 이성질화의 선택성이 급격하게 저하된다. 성취된 수율은 85% 미만이다. 사용된 반응탑의 유형과 이용된 환류비에 관한 정보는 제공되지 않았다. 실시예는 수득된 DMVC가 프레놀로 오염되었음을 보여준다. 기재된 작업은 매우 복잡하다. 프레놀로부터 DMVC를 경제적으로 제조하기 위해 기재된 방법을 사용하는 것은 불가능하다.

알릴 알코올의 이성질화를 위한 모든 공지 방법의 단점은 비교적 다량의 원하지 않는 부산물을 생산하는 것이다.

따라서, 프레놀로부터 순수한 DMVC를 간단하고, 저렴하며 매우 선택적인 방식으로, 그러나, 높은 공간-시간 수율로 연속 제조할 수 있는 신규한 방법이 여전히 필요하다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 a) 반응하는 동안 가능한 한 반응 혼합물 중에 액체 2상 혼합물이 형성되지 않도록 하고;

b) 2 이상의 환류비에서 형성되는 DMVC를 증류 분리시키며;

c) 반응 용적 및(또는) 시간당 첨가되는 프레놀의 양 및(또는) 반응 혼합물 중 양성자의 농도를, 반응 용적과 시간당 첨가되는 프레놀의 용적의 몫 $\times$ 반응 혼합물 중 양성자의 농도 (체류 시간 농도 계수로 정의함)가 $0.001 \text{ h} \cdot \text{mol}/\ell$ 내지 $1 \text{ h} \cdot \text{mol}/\ell$, 바람직하게는 $0.01 \text{ h} \cdot \text{mol}/\ell$ 내지 $0.15 \text{ h} \cdot \text{mol}/\ell$ 의 값을 갖도록 설정하는 것을 포함하는,

프레놀을 증류기에서 또는 정류탑의 저부에서 양성자산의 수용액과 연속 반응시키면서 물과의 공비 혼합물 형태로 형성되는 DMVC를 증류 분리시킴으로써 디메틸비닐카르비놀 (DMVC)을 연속 제조하는 방법을 제공한다.

가능한 한 반응 혼합물 중에 액체 2상 혼합물이 형성하지 않도록 할 때에만 부산물의 형성이 대부분 억제된다.

반응 혼합물 중에 액체 2상 혼합물의 형성을 방지하기 위해, 너무 많지 않은 양의 프레놀을 사용하는 것 이외에, 반응 용적내 반응 혼합물로부터 부분 스트림을 연속적으로 취하여, 이를 상 분리 용기 상으로 통과시키고, 그로부터 수불용성이거나 단지 부분적으로 수용성인 형성된 소량의 유기 물질을 완전히 또는 적어도 대부분 제거한 다음, 수용액상을 반응 용적으로 되돌려 보내는 것이 중요하다.

원하는 높은 DMVC 수율을 위한 중요한 인자는 2 이상의 환류비에서 형성되는 DMVC를 증류 분리하기에 충분히 높은 가열 용량의 존재이며, 그 결과 일반적으로 반응탑으로부터의 증류물 내에 실질적으로 프레놀이 존재하지 않게 된다.

DMVC를 2 내지 25, 바람직하게는 4 내지 20의 환류비에서 증류 분리하는 것이 유리하다.

탑정에서 수득된 증류물은 간단히 이를 단지 부분적으로 수산화성인 추출용제와 긴밀 접촉시키고 형성되는 유기상을 수용액상으로부터 분리시킴으로써 처리할 수 있다. 분리 제거된 수용액상은 유리하게는 즉시 반응 용적으로 되돌려 보내고, 특히 바람직하게는 이성질화 반응탑의 탑정에 환류물로서 침적된다.

생성된 유기상은 정류탑에서 간단한 방식으로 분리될 수 있으며, 소량의 DMVC, 물 및 추출용제의 혼합물은 그의 탑정에서 수득되며, 순수한 DMVC는 그의 증류기로부터 수득된다.

이성질화 반응은 특히 유리하게는 6 내지 40의 이론단을 갖는 반응탑에서 수행한다.

이성질화 반응탑 및 정류탑에 적합한 내부장치는 패키징, 상이하게 배열된 반응탑의 단, 또는 그렇지 않으면 금속판 또는 금속천으로 제조된 구조화된 패키징을 포함한다.

신규 방법은 반응 용적과 시간당 첨가되는 프레놀의 용적에 따라 양성자산의 수용액의 pH를 1.2 내지 3.5로 조정하는 경우 특히 유리하게 수행될 수 있다.

본 방법은 도 1에 개략적으로 도시하고 아래에 설명한다.

반응시킬 프레놀을 3 내지 55개, 바람직하게는 5 내지 50개, 특히 6 내지 40의 이론단을 포함하는 반응탑 1 (이성질화 반응탑)에 첨가하였다. 이를 바람직하게는 반응탑의 증류기에 첨가하지만, 또한 이 이성질화 반응탑의 저부에 첨가할 수도 있다. 몇몇 경우, 프레놀을 반응탑의 증류기에 부착된 용기 또는 기구에 첨가하는 것이 또한 양호할 수도 있다. 원하는 경우, 반응탑의 증류기는 보다 큰 반응 용적을

제공하도록 1 용기로 커질 수 있다.

반응탑 1의 증류기를 정확하게 측정된 농도의 양성자 (H^+ 이온)를 함유하는, 대부분 물로 이루어진 용액으로 충전시킨다. 양성자 농도는 용액의 pH를 측정함으로써 또는 적정에 의해 쉽게 결정할 수 있다. 몇몇 경우, 온라인 pH 미터의 설치가 유리하다. 본 발명에 따라, 양성자 농도는 체류 시간 농도 계수가 $0.001 h \cdot mol/l$ 내지 $1 h \cdot mol/l$, 특히 $0.005 h \cdot mol/l$ 내지 $0.25 h \cdot mol/l$ 이 되도록 설정되어야 하며, 체류 시간 농도 계수 (약자 RTCC)는 반응 용적과 시간당 첨가되는 프레놀의 용적의 몫 $\times$ 양성자의 농도로서 정의된다: 체류 시간 농도 계수 = (반응 용적/시간당 프레놀의 도입량) $\times$ 양성자의 농도 (mol/l).

본 발명의 목적에서, 반응 용적은 프레놀, 물 및 산이 접촉하여 DMVC로의 전위가 진행되는, 액체를 충전시킨 이성질화 반응탑의 용적을 평균하여 취한다. 반응탑의 증류기에 첨가된 산이 반응 조건 하에 비휘발성이면, 반응 용적은 일반적으로 연결된 증발기, 용기 및 파이프워크를 갖는 이성질화 반응탑의 증류기의 용적이다. 이 용적은 기구 및 파이프워크를 측정함으로써 쉽게 결정할 수 있다.

비휘발성 산이 반응탑의 증류기 상부에 첨가되거나 휘발성 산이 사용되는 경우, 이성질화 반응탑이 또한 반응 반응탑으로서 작용할 수 있고, 이 경우, 반응탑 몸체 내 액체가 부가적으로 반응 용적으로서 역할을 하며 상기 계산에 포함시켜야 한다.

설비내로 신선한 프레놀을 용량적으로 도입시키는 것은 설비를 통상의 측정 기구를 사용하여 간단하고 정확하게 결정할 수 있다.

양성자 농도가 너무 낮으면, 산 또는 산 혼합물 또는 완충제를 첨가하는 간단한 방식으로 이를 증가시킬 수 있다.

신규 방법에서, 체류 시간 농도 계수를 청구된 범위로 유지시키기 위해 반응 혼합물 중 요구되는 양성자 농도를 생성시킬 수 있는 실질적으로 임의의 양성자 산을 사용할 수 있으며, 이는 본 방법을 유리한 방식으로 수행하기 위한 전제조건이다. 예를 들면, 하기 나열한 산 또는 이들 산의 혼합물을 언급할 수 있다: 플루오르화수소산, 염산, 과염산, 브롬화수소산, 황산, 술폰산, 황산수소 이온의 염 (예를 들면, 황산수소칼륨 또는 황산수소나트륨), 질산, 인산 및 인산이수소 이온의 염 (예를 들면, 인산이수소칼륨 및 인산이수소나트륨). 사용할 수 있는 다른 산의 예는 포름산, 옥살산, 타르타르산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 아디프산 및 시트르산과 같은 더 강한 산이다. 그와 동시에, 산 작용성이 또한 존재하는 다염기 산의 염을 사용할 수 있다. 그 예는 옥살산일나트륨, 타르타르산일나트륨, 숙신산일나트륨, 아디프산일나트륨, 시트르산일나트륨, 시트르산이나트륨 또는 상응하는 칼륨 화합물과 같은 다염기 카르복실산의 알칼리 금속염이다. 이는 중합성 및 다관능성 산을 사용할 수 있는 것과 같다. 그러한 산은 산 이온 교환 수지라는 명칭으로 알려져 있고 쉽게 입수가능한 시판품이다. 고체 이온 교환 수지를 사용하는 경우, 반응탑 1에 부착된 루프 반응기에 고정층으로서 이들을 배열하는 것이 유리하다.

사용되는 양성자 산은 특히 유리하게는 염산, 황산, 질산 및 인산이고, 특히 인산이 유리하며, 이는 인산이 저렴하고 비부식성이기 때문이다.

양성자 농도가 너무 높으면 염기를 첨가하여 저하시킬 수 있다.

적절하게 수용액으로서 사용될 수 있는, 이용할 수 있는 염기의 예는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 또는 아민류, 예를 들면, 알킬아민, 또는 그렇지 않으면 이들 염기의 혼합물이다.

또한, 신규 방법에서 산을 그의 공역 염기와 혼합물, 즉, 완충제로서 사용하여 양성자 농도를 조절할 수도 있다. 반응을 위한 신규 pH 범위로 쉽게 조절할 수 있는 적합한 완충제 혼합물은 예를 들면, 인산/인산나트륨, 락트산/락트산나트륨, 시트르산/시트르산나트륨, 시트르산이나트륨/HCl, 프탈산수소칼륨/HCl 및 인산수소이나트륨/시트르산이다.

이성질화 반응탑 1의 작동 과정에 걸쳐, 수불용성이거나 실질적으로 수불용성인 부산물이 형성되지만 본 방법의 높은 선택성으로 인해 소량으로만 형성된다. DMVC의 수율과 순도를 최적화시키려는 경우 이들 부산물은 제거해야 한다. 이들은 바람직하게는 반응 혼합물로부터 일부를 추출하여 이를 상 분리 용기 2에 첨가함으로써 공정으로부터 제거된다. 여기에서, 상부상으로서 분리된 부산물은 제거되어 예를 들면, 연소에 의해 폐기된다. 부산물이 제거된 수용액상을 이성질화 반응탑 1로 되돌려 보낼 수 있다.

이성질화 반응탑의 증류기는 증발기 3을 통해 스팀을 사용하여 가열할 수 있고, 이성질화 반응탑의 탭정을 빠져나온 증기 (배출 스팀)는 응축기 4에서 응축된다. 형성되는 DMVC는 유리하게는 2 내지 25, 바람직하게는 4 내지 20의 환류비에서 증류 분리된다. 환류비는, 반응탑의 탭정에서 수득된 증류물이 프레놀을 함유하지 않도록 선택되어야 한다. 이는 기체 크로마토그래피 분석에 의해 또는 이성질화 반응탑 1의 온도 프로파일을 관찰함으로써 쉽게 확정할 수 있다.

이성질화 반응탑의 탭정에서 수득된 증기 (배출 스팀), 또는 응축에 의해 그로부터 수득된 증류물은 일반적으로 약 74 중량%의 DMVC, 약 25 중량%의 물 및 약 1 중량%의 이소프렌으로 이루어지며, 프레놀을 함유하지 않는다. 후처리하기 위해, 증류물을 소량의 물, DMVC, 이소프렌 및 추출용제로 이루어진 스트림과 혼합한다.

적합한 추출용제는 수불혼화성이거나 단지 부분적으로 수혼화성이며, 비점이 대기압에서 $30^\circ C$ 이상 $200^\circ C$ 미만, 바람직하게는 $120^\circ C$ 미만, 특히 $100^\circ C$ 미만인 유기 용매이다. 언급할 수 있는 그러한 추출용제의 예는 개열 사슬, 분지쇄 또는 환상 디알킬 에테르, 예를 들면, 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 3급-부틸 메틸 에테르 또는 3급-부틸 에틸 에테르; 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 이소프렌, 펜탄, 헥산, 시클로펜탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌; 또는 추출용제의 혼합물, 예를 들면, 경가솔린 또는 케로신이다. 2개의 스트림을 정적 혼합기 5에서 또는 그렇지 않으면 교반기를 사용하여 격렬하게 혼합하고, 혼합물을 상 분리 용기 6으로 도입한다. 분리되는 수용액상을 이성질

화 반응탑 1로 돌려 보낸다. 분리되는 유기상을 증발기 8와 응축기 9가 설치된 정류탑 7 (또한, 정제 반응탑으로도 칭함)으로 도입시키고, 물, DMVC 및 추출용제로 이루어진 하나의 스트림과 순수한 DMVC로 이루어진 하나의 스트림으로 분리시킨다. 추출용제를 함유하는 스트림을 이성질화 반응탑으로부터 수득된 증류물과 다시 합한다. 상 분리기 6에서 분리되는 유기상 중 추출용제의 농도는 1 중량% 내지 99 중량%, 특히, 20 중량% 내지 80 중량%이다.

신규 방법의 별법을 도 2에 개략적으로 도시하였다. 이 별법에서, 이성질화 반응탑으로부터 배출 스팀과 정제 반응탑으로부터 배출 스팀을 통상의 응축기 4에서 응축시킨다. 그 결과, 도 1에 도시된 응축기 9를 생략할 수 있다. 이성질화 반응탑에서 신규 환류비를 조정하기 위해, 스트림을 상 분리 용기 6의 유기상으로부터 취출하여 이성질화 반응탑의 탑정에 도입한다.

이성질화 반응탑 내 압력은 일반적으로 0.1 바아 내지 10 바아, 바람직하게는 0.8 바아 내지 1.5 바아이다.

이성질화 반응탑의 증류기 내의 온도는 유리하게는 45℃ 내지 180℃, 바람직하게는 90℃ 내지 110℃이다.

신규 방법을 이용하여 프레놀로부터 DMVC를 93.96% 까지의 매우 높은 선택도로 연속적으로 제조할 수 있다. 이러한 사실은 프레놀의 전환율이 100%이므로 더 놀랍다. DMVC의 후처리가 산업적으로 수행하기 매우 쉽더라도, 생산되는 DMVC의 순도는 특별히 높으며 대개 99% 이상이다. 본 방법은 단지 최소량의 통상의 기구를 필요로 하며, 보통 부식은 문제가 되지 않으므로 이는 스테인레스강과 같은 저렴하고 쉽게 입수가 가능한 재료로 제작할 수 있다. 본 방법은 단지 소량의 폐기물만을 형성시키며, 이는 쉽게 폐기될 수 있다. 사용할 수 있는 촉매는 소량의 저렴하고 쉽게 이용가능한 산, 특히 인산이다. 또한 매우 중요한 잇점은 균일한 선택성을 위해, 양성자 농도를 변화시키고(시킴)나 시간당 첨가되는 프레놀을 변화시키고(시킴)나 반응 용적을 변화시킴으로써 체류 시간 농도 계수를 상술한 범위 내에 유지시킴으로써 본 방법을 변동적인 양의 생성물에 맞추어 줄 수 있다는 점이다. 놀랍게도, 체류 시간 농도 계수가 증가함에 따라 수율이 최대치를 초과하는 것으로 밝혀졌다. 도 3은 예를 들면, 8+/-1의 환류비(RR)에서 DMVC의 수율에 대한 체류 시간 농도 계수 (RTCC)의 영향을 보여준다. pH를 조정함으로써, 프레놀의 도입량이 변할 때에도 이러한 최대치를 유지할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

실시예 1 내지 27 (도 1에 따른 방법을 이용한 연속 실험실 시험)

이성질화 기구 1의 반응 용적을 실험 출발시에 660ml의 물로 충전시키고, 인산을 첨가하여 표 1에 주어진 pH 또는 서술된 수소 이온 농도 (H^+ 농도)로 조정하였다. 반응탑의 증류기를 가열하여 비등시킨 다음, 프레놀을 도입시키기 시작하였다. 도입된 프레놀의 양 및 생산된 DMVC의 양을 칭량에 의해 연속적으로 결정하였다. 상 분리 용기 6에서 반응탑의 탑정에 추출용제로서 시클로헥산을 첨가하였다. 이성질화 반응탑 1의 탑정에서 상 분리기 6 내 시클로헥산의 농도는 30중량%이었다. DMVC의 수율은 유출되는 DMVC의 질량과 도입시킨 프레놀의 몫으로서 계산하였다. 수득된 DMVC의 순도는 기체 크로마토그래피로 결정하였다. 프레놀의 전환율은 100%이었다. 시험 시간은 48 시간 내지 96 시간이었다.

실시예 1 내지 27의 방법의 기본값을 표 1에 나타냈다.

실시예 28 내지 30 (도 2에 따른 별법을 이용한 연속 실험실 시험)

본 절차는, 사용되는 이성질화 반응탑 1의 증류기가 각각의 경우 3000ml의 반응 용적으로 충전되는 41개의 교반 용기이고, 도 2의 개략도에 상응하게 2개의 반응탑에 대해 하나의 통상의 응축기를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1 내지 27에 기재된 바와 같다.

유사하게, 방법의 기본값을 표 1에 제공하였다.

[표 1a]

질시예	pH	H ⁺ 농도 [mol/l]	포레놀 도입량 [ml/h]	반응 부피 [ml]	제분 시간 [h]	RTC 계수 [h·mol/l]	환류비	순환 스트림, 정류기 디센터 [l/h]	DMVC 수율	DMVC 순도
1	2.5	0.00316	117.6	660	5.61	0.0177	14.5	2.6	92.3%	99.2%
2	2.5	0.00316	117.6	660	5.61	0.0177	14.8	2.6	93.4%	99.3%
3	2.5	0.00316	117.6	660	5.61	0.0177	9.2	2.6	90.0%	99.5%
4	2.5	0.00316	117.6	660	5.61	0.0177	18.7	2.6	93.4%	99.1%
5	2.5	0.00316	117.6	660	5.61	0.0177	12.2	2.6	92.4%	99.2%
6	2.5	0.00316	117.6	660	5.61	0.0177	6.1	2.6	89.5%	99.4%
7	2.5	0.00316	117.6	660	5.61	0.0177	15.1	2.6	93.9%	99.3%
8	2.5	0.00316	235.3	660	2.81	0.0089	8.8	2.6	88.7%	99.7%
9	2.5	0.00316	235.3	660	2.81	0.0089	8.8	2.6	86.6%	99.0%
10	2.5	0.00316	235.3	660	2.81	0.0089	12.1	2.6	89.8%	98.6%
11	2.5	0.00316	235.3	660	2.81	0.0089	14.1	3.5	86.4%	98.2%
12	2.2	0.00631	235.3	660	2.81	0.0177	11.1	3.5	91.5%	98.5%
13	2.2	0.00631	235.3	660	2.81	0.0177	14.7	3.5	89.9%	98.5%
14	2.2	0.00631	235.3	660	2.81	0.0177	8.8	3.5	91.1%	99.1%
15	2.2	0.00631	235.3	660	2.81	0.0177	9.3	3.5	91.2%	99.0%
16	2.2	0.00631	235.3	660	2.81	0.0177	6.2	3.5	92.0%	99.2%

[표 1b]

실시예	pH	H ⁺ 농도 [mol/l]	프레놀 도입량 [ml/h]	반응 부피 [ml]	체류 시간 [h]	RTCC 계수 [h·mol/l]	환류비	순환 스트림, 정류기 디젠티 [l/h]	DMVC 수율	DMVC 순도
17	2.2	0.00631	235.3	660	2.81	0.0177	11.9	3.5	94.0%	98.8%
18	1.7	0.01995	176.5	660	3.74	0.0746	8.0	3.5	91.3%	99.5%
19	2.0	0.01000	176.5	660	3.74	0.0374	7.9	3.5	91.9%	99.4%
20	1.8	0.01585	176.5	660	3.74	0.0593	7.9	3.5	92.3%	99.1%
21	1.8	0.01585	176.5	660	3.74	0.0593	9.0	0.5	93.1%	99.0%
22	1.8	0.01585	176.5	660	3.74	0.0593	8.9	0.5	92.8%	99.1%
23	1.8	0.01585	176.5	660	3.74	0.0593	9.0	0.25	92.8%	99.1%
24	1.8	0.01585	176.5	660	3.74	0.0593	9.5	0.125	92.6%	98.9%
25	1.8	0.01585	176.5	660	3.74	0.0593	10.9	0.06	90.7%	99.2%
26	1.2	0.06310	176.5	660	3.74	0.2360	18.0	0.5	91.2%	99.1%
27	1.8	0.01585	176.5	660	3.74	0.0593	17.1	0.5	93.5%	99.1%
28	3.5	0.00032	117.6	3000	25.50	0.0081	16.1	2.6	92.5%	99.7%
29	3.5	0.00032	117.6	3000	25.50	0.0081	23.2	2.6	93.0%	99.7%
30	3.5	0.00032	117.6	3000	25.50	0.0081	23.1	2.6	93.4%	99.6%

실시예 31 (시험 공장(pilot-plant)의 시험)

본 실시예에서 사용된 기구는 높이 3.74 m의 슬퍼(Sulzer) BX 패키징으로 충전되고 환류 분할기가 설치된, 직경 0.2 m의 반응탑으로 이루어졌다. 액체 0.4 m³/h를 반응탑의 증류기로부터 제거하여 용적 0.06 m³의 상 분리 용기를 통과시켰고, 여기에서, 유기상을 분리시켰다. 수용액상을 반응탑의 증류기에 재도입시켰다. 증류기, 상 분리 용기 및 연결 파이프워크의 총 용적은 0.104 m³이었다. 반응탑의 증류기 내의 pH는 온라인 모니터하였고 2.20이었다. 그로부터 계산된 양성자 농도는 0.00631 mol/l이었다. 프레놀의 도입량은 10 l/h이었다. 따라서, 체류 시간 농도 계수(RTCC)는 0.0656 h·mol/l이었다. 환류비는 16이었다. 시험 동안 340kg의 프레놀을 기구에 첨가하였고 형성된 증류물을 수집하였다. 307kg의 DMVC를 수용액 중량의 74.9% 강도의 형태로 수득하였다. 따라서, DMVC의 수율은 이론상 약 90.3%이었고, 순도는 98.5%이었다 (무수물을 기초로 계산함).

발명의 효과

본 발명의 방법을 이용하여 양성자산의 존재 하에 수용액 중에서 프레놀을 이성질화함으로써 디메틸비닐 카르비놀을 연속적으로 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- a) 반응하는 동안 가능한 한 반응 혼합물 중에 액체 2상 혼합물이 형성되지 않도록 하고,
 b) 2 이상의 환류비에서 형성되는 디메틸비닐카르비놀 (DMVC)을 증류 분리시키며,
 c) 반응 용적 및(또는) 시간당 첨가되는 프레놀의 양 및(또는) 반응 혼합물 중 양성자의 농도를, 반응 용적과 시간당 첨가되는 프레놀의 용적의 몫 $\times$ 반응 혼합물 중 양성자의 농도 (체류 시간 농도 계수로 정의함)가 $0.001 \text{ h} \cdot \text{mol} / \ell$ 내지 $1 \text{ h} \cdot \text{mol} / \ell$ 의 값을 갖도록 설정하는 것을 포함하는,
 프레놀을 증류기에서 또는 정류탑의 저부에서 양성자산의 수용액과 연속적으로 반응시키면서 물과의 공비 혼합물 형태로 형성되는 DMVC를 증류 분리시킴으로써 디메틸비닐카르비놀 (DMVC)을 연속 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응 혼합물 중에 액체 2상 혼합물이 형성되는 것을 방지하기 위해, 반응 혼합물로부터 부분 스트림을 연속적으로 취하여, 이를 상 분리 용기 상으로 통과시키고, 여기에서 반응 과정 중에 형성되는 수불용성이거나 단지 부분적으로 수용성인 소량의 유기 부산물을 완전히 또는 적어도 대부분 제거시키고, 수용액상을 반응 용적으로 되돌려 보내는 것을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응 용적 및(또는) 시간당 첨가되는 프레놀의 양 및(또는) 반응 혼합물 중 양성자의 농도를, 반응 용적과 시간당 첨가되는 프레놀의 용적의 몫 $\times$ 반응 혼합물 중 양성자의 농도 (체류 시간 농도 계수로 정의함)가 $0.01 \text{ h} \cdot \text{mol} / \ell$ 내지 $0.15 \text{ h} \cdot \text{mol} / \ell$ 의 값을 갖도록 설정하는 것을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 2 내지 25, 바람직하게는 4 내지 20의 환류비에서 DMVC를 증류 분리하는 것을 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 탑정에서 수득된 증류물을 단지 부분적으로 수산화성인 추출용제와 긴밀 접촉시키고, 형성되는 유기상을 수용액상으로부터 분리시키고, 수용액상을 반응 용적으로 되돌려 보내는 것을 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 정류탑의 탑정에서 수득되는 유기상을 분리시키고, 소량의 DMVC, 물 및 추출용제의 혼합물을 그의 탑정에서 수득하고, 순수한 DMVC를 증류기로부터 수득하는 것을 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 정류탑의 탑정에서 생성되는 소량의 DMVC, 소량의 물 및 추출용제의 혼합물을 이성질화 반응탑의 탑정에서 수득되는 증류물을 추출하기 위해 사용하는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 3 내지 55의 이론단을 갖는 반응탑에서 이성질화를 수행하는 것을 포함하는 방법.

청구항 9

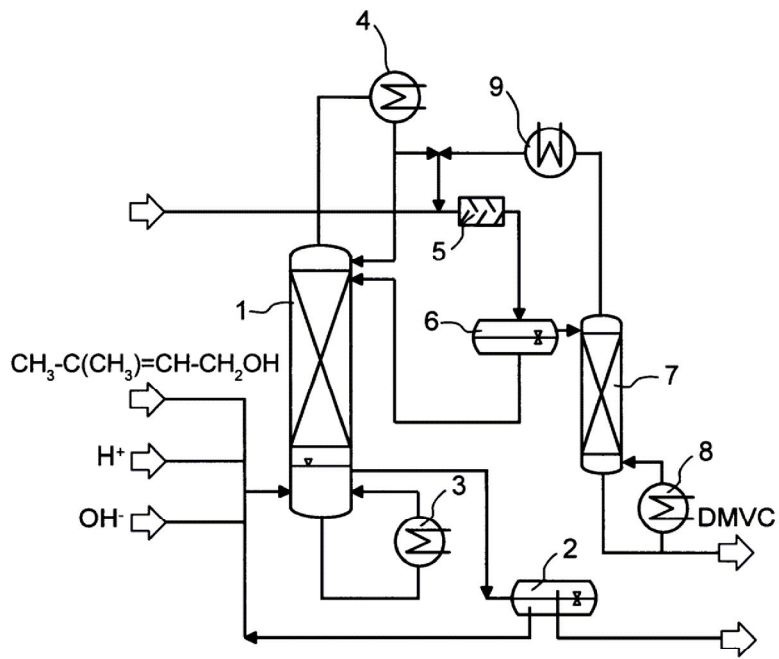
제1항에 있어서, 양성자산의 수용액의 pH를 1.2 내지 3.5로 조정하는 것을 포함하는 방법.

청구항 10

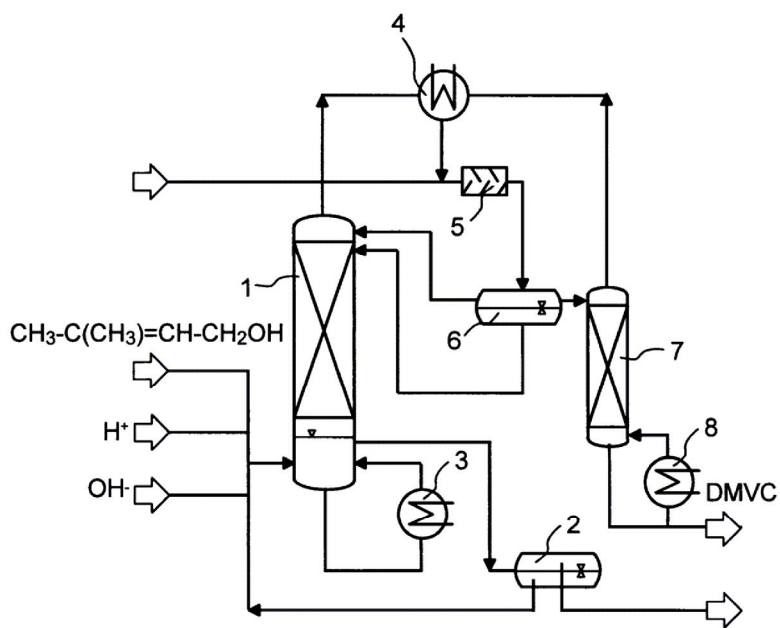
제1항에 있어서, 통상의 응축기로 이성질화 반응탑의 탑정을 빠져나온 증기와 정류탑의 탑정을 빠져나온 증기를 응축시키는 것을 포함하는 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

