



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0107966
(43) 공개일자 2011년10월05일

(51) Int. Cl.

C07D 307/20 (2006.01) C07D 307/04 (2006.01)

C07D 307/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0027184

(22) 출원일자 2010년03월26일

심사청구일자 2010년04월28일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전 유성구 궁동 220 충남대학교

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

김영준

대전광역시 서구 둔산동 크로바아파트 113동 120
2호

김영운

대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 133동
1003호

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 양이온교환수지 촉매를 이용하여 무수숙신산을 제조하는 방법.

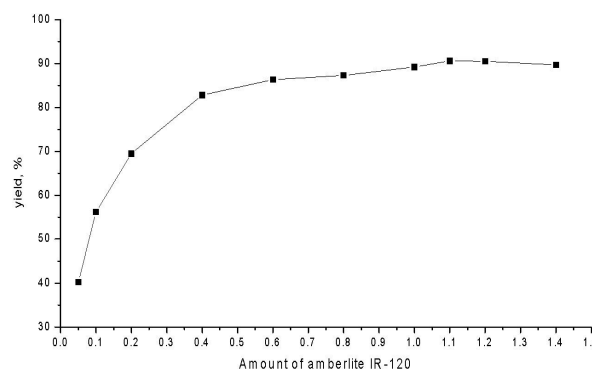
(57) 요약

본 발명은 양이온교환수지를 촉매로 하여 무수 숙신산을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 양이온교환수지인 엠버라이트 IR-120(Amberlite IR-120)을 산처리한 것을 촉매로 하여 숙신산을 이소프로페닐 아세테이트와 탈수 반응시켜 무수숙신산을 제조하는 방법을 특징으로 하고,

양이온교환수지를 촉매로 상기 반응에 연속적으로 재사용하여 무수숙신산을 제조하는 방법을 특징으로 하고, 무수숙신산의 제조에 있어서는 숙신산과 이소프로페닐 아세테이트 및 양이온교환수지의 반응이 마이크로파 반응으로 수행되어 무수숙신산을 제조하는 방법을 특징으로 하는 것으로서,

무수숙신산의 제조 공정이 간단하고 양이온교환 수지를 촉매로 연속적으로 재사용하는 경우에도 안정적이고 높은 수득율을 나타낸다. 또한, 무수숙신산의 제조시에 마이크로파 반응으로 인하여 제조시간이 감축되는 우수한 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10033530

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 숙산산계 정밀화학 중간체 제조 및 응용기술개발

기여율

주관기관 한국화학연구원

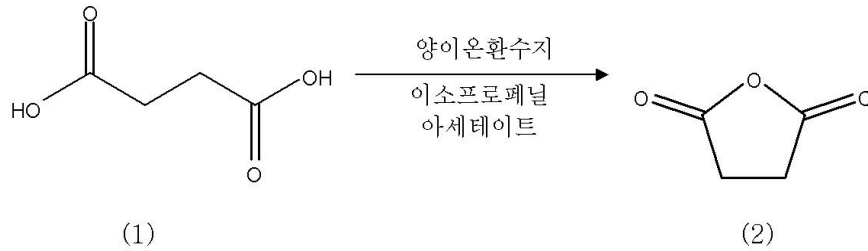
연구기간 2009년 06월 11일 ~ 2016년 05월 30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 [반응식 1]에 따라, 술폰산기를 갖는 양이온교환수지를 촉매로 사용하여 하기 화학식 (1)로 표시되는 숙신산과, 이소프로필아세테이트를 반응시켜 하기 화학식 (2)로 표시되는 무수숙신산을 제조하는 방법:

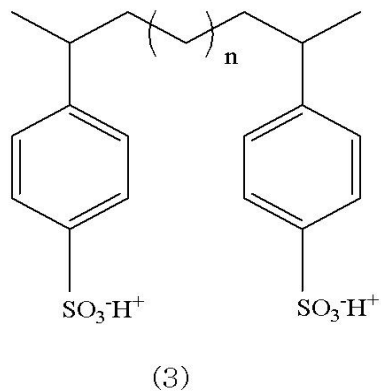
[반응식 1]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 양이온교환수지는 하기 화학식 (3)로 표시되는 스타이렌계 수지인 것을 특징으로 하는 무수숙신산을 제조하는 방법:



상기 화학식(3)에서,

n 은 1 내지 8이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 스타이렌계 수지는 엠버라이트 IR-120(Amberlite IR-120)인 것을 특징으로 하는 무수숙신산을 제조하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 엠버라이트 IR-120는 농도가 8%~16%인 황산을 통과시킨 것을 특징으로 하는 무수숙신산을 제조하는 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 엠버라이트 IR-120의 사용량은 숙신산 100 중량부에 대하여 300 내지 400 중량부인 것을 특징으로 하는 무수숙신산을 제조하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 양이온교환수지는 재사용가능한 것을 특징으로 하는 무수숙신산을 제조하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 숙신산과 상기 이소프로페닐 아세테이트 및 상기 양이온교환수지의 반응은 마이크로파 반응으로 수행되는 것을 특징으로 하는 무수숙신산을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양이온교환수지를 촉매로 하여 무수숙신산을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양이온교환수지를 산처리하여 촉매로 사용하여 단시간의 반응과 간단한 공정을 통해서 안정적이고 높은 수득율을 제공하는 무수 숙신산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 숙신산은 주로 범용 기초 원료원으로 사용되고 있으며, 특히 식품, 의약품 및 화장품 산업에 있어서 매우 중요한 물질이다. 최근 생분해성 플라스틱으로 높은 관심을 끌고 있는 지방족 폴리에스터인 폴리부틸렌 숙시네이트의 제조 원료로도 사용되는 등 향후 정밀화학 산업에서 차지하는 비중이 점차 증가하는 물질이다.

[0003] 현재까지의 숙신산은 주로 고순도의 원료 물질 사용과 엄격한 공정제어에 바탕을 둔 화학적 제조방법에 의해 생산되고 있으나, 친환경 산업에 의한 범용 기초 원료물질 생산 분위기에 힘입어 화학공정과 함께 생물공정에 기초한 환경 친화적 대안공정도 활발히 연구되고 있다.

[0004] 이에 따라 생물학적 공정의 개발을 이용한 발효법에 의한 숙신산(bio logically derived succinic acid)의 생산법이 각광을 받고 있으나 아직 최적화 조건을 찾지 못하였고, 각종의 자연적인 숙신산 박테리아의 부담 (예를 들면, Anaerobiospirillum succiniciproducens, Actinobacillus succinogenes 및 Mannheimia succiniciproducens) 및 대장균으로 진행할 때의 설계부담과 같은 것이 있으며 재생 가능 자원 중 숙신산을 공업 생산품으로 이용할 때 발생하는 정제와 관련된 비용문제 등이 문제점으로 남아있다.

[0005] 그리고 발효가 일어나는 조건은 중성 또는 산성이기 때문에 숙신산 유도체 합성을 위해서는 부가적인 처리가 필요하다는 점과 발효 작용 동안에 부산물로 생성된 다른 유기산으로 인하여 숙신산 유도체의 수득률이 낮아지는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 일반적으로 숙신산은 엄격한 공정제어를 바탕으로 하여 말레산 (maleic acid)을 수소화하여 화학적으로 제조, 생산되고 있으나 화석연료 자원의 고갈이 심화됨에 따라 이러한 방법에는 한계가 있다.

[0007] 바이오메스(Biomass)에서 글루코스(Glucose)를 사용하고 남은 부산물인 숙신산을 유도체로 하여 무수숙신산을 제조하는 방법이 알려져 있으나 무수숙신산 합성의 탈수 반응에 사용되는 촉매는 주로 PTSA (p-toluene sulfonic acid)와 황산 (sulfonic acid), 염산 (hydrochloric acid), Montmorillonite KSF, 이온성 액체 등이 사용되고 있다.

[0008] 이러한 촉매들은 가격이 비교적 저렴하고 반응성이 좋은 편이나 쓰고 남은 산이 공기 중의 산소와 결합하여 부식 및 환경오염을 초래할 수 있고 재사용성이 불가능하다.

[0009] 또한, 무수숙신산에 사용되는 Acetic chloride, Triphosgene, Trichloro acetonitrile, Triphenyl phosphine, Triethyl amine등이 있는데 이 촉매들은 반응시간이 짧은 장점이 있으나 높은 가격과 재사용이 불가능하다는 문제점을 가지고 있고 특히, Triphosgene같은 경우에는 독성을 가지고 있어 인체에 좋지 않은 영향을 주는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 저가의 고체산 촉매를 사용하여 제조공정이 간단하고 촉매를 공정에 재사용하여 수득율이 높은 무수숙신산을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 저가의 고체산 촉매를 사용하여 제조공정이 간단하고 촉매를 공정에 재사용하고 짧은 반응시간에 수득율이 향상된 무수숙신산을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,
- [0013] 숙신산을 유도체로 하여 이소프로페닐 아세테이트와 양이온교환수지를 촉매로 사용하여 탈수 반응에 의해서 무수숙신산을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 양이온교환수지 촉매는 스타이렌 다이비닐벤젠의 공중합체인 스타이렌계 수지를 산처리한 고체산 양이온교환수지를 촉매로 사용하여 무수숙신산을 제조하는 방법일 수 있다.
- [0015] 또한, 고체산 양이온교환수지 촉매는 무수숙신산을 제조하는 에스테르화 반응과 탈수 반응에 연속적으로 재사용하여 무수숙신산을 제조하는 방법일 수 있다.
- [0016] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,
- [0017] 무수숙신산을 제조함에 있어서 반응 시간을 단축하기 위하여 숙신산과 이소프로페닐 아세테이트의 탈수 반응시 마이크로파 반응으로 수행되는 무수 숙신산을 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

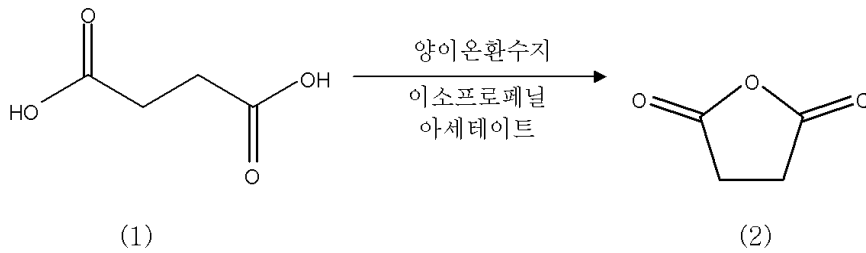
- [0018] 본 발명에 따르면,
- [0019] 고체산 양이온교환수지를 촉매로 하여 무수숙신산을 제조하는 방법은 반응 공정이 간단하고 저가의 고체산 촉매를 사용하여 수득율을 향상시킬 수 있으며, 촉매의 재사용으로 연속적으로 제조가 가능하여 안정적인 수득율을 보장한다.
- [0020] 또한, 무수숙신산의 제조시에 마이크로파 반응으로 인하여 제조시간이 감축되는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 양이온교환수지 촉매의 양에 따른 무수숙신산의 수득율 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 양이온교환수지 촉매의 재사용 횟수에 따른 무수숙신산의 수득율 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명은 하기 [반응식 1]에서 양이온교환수지를 촉매로 하여 하기 화학식 (1)로 표시되는 숙신산과 이소프로페닐 아세테이트를 탈수 반응시켜서 화학식 (2)로 표시되는 무수숙신산(succinic anhydride, $C_4H_4O_3$, 다이하이드로 푸란-2,5-다이온 dihydrofuran-2,5-dione)을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0024] [반응식 1]



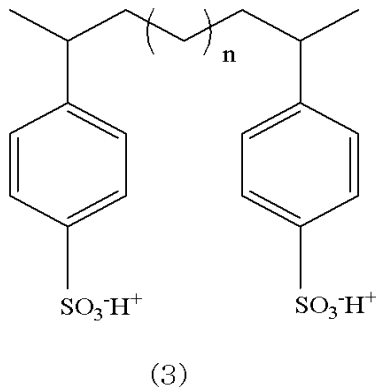
[0025]

[0026]

무수숙신산의 제조 방법은 고체산 촉매인 양이온교환수지를 촉매로 하여 숙신산과 이소프로페닐 아세테이트를 교반기에서 교반한 후 탈수 반응과 고온에서 환류 반응한 다음, 감압농축과 재결정 과정을 거쳐서 무수숙신산을 수득하는 과정으로 구성되고, 상기의 반응은 마이크로파 반응으로 수행되는 것을 더 포함하여 구성된다.

[0027]

또한, 상기 무수숙신산의 제조방법에 있어서 양이온 교환수지를 촉매로 이용한다는 점에서 특징이 있으며, 본 발명에 사용되는 양이온 교환수지는 하기 화학식 (3)으로 표시되는 스타이렌계 수지로서, 술폰산 (sulfonic acid)을 관능기로 가지고 스타이렌 다이비닐 벤젠의 공중합체(Styrene divinylbenzen copolymer)임을 특징으로 하는 스타이렌계 수지인 엠버라이트 IR-120(Amberlite IR-120, 시그마-알드리치사)을 황산 수용액에 통과하여 산처리한 것이다.



[0028]

상기 화학식 (3)에서,

[0029]

n은 1 내지 8이다.

[0030]

저가의 고체산 촉매로서 유기용매에 불용성이고 반응 후 필터 공정으로 생성물과의 분리가 용이하고, 촉매 재사용이 가능하고 재사용에 의한 반응에서도 수득율이 안정적으로 보장되며, 산촉매 폐기에 의한 환경오염을 줄일 수 있어 환경 친화적인 촉매인 점에서 특징이 있다.

[0031]

본 발명에서는 무수숙신산의 제조시에 고수율과 안정적인 제조를 보장하는 양이온교환수지 촉매의 바람직한 농도를 결정할 수 있다.

[0032]

상기 무수숙신산 합성의 탈수 반응 과정에서 산촉매의 역할을 하는 양이온교환수지는 지름 4cm 컬럼관에 엠버라이트IR-120(Amberlire IR-120) 400g을 채운 후 묽힌 황산 수용액 400ml를 중력의 압력으로 30분간 천천히 통과시킨 다음, 엠버라이트IR-120(Amberlite IR-120)을 빼내어 250ml 둥근 플라스크에 넣고, 상온에서 건조하여 제조하고, 이와 같이 제조된 양이온교환수지는 황산수용액 농도에 해당하는 H⁺형 양이온교환수지가 된다.

[0033]

8%농도 H⁺형 양이온교환수지를 촉매로 반응에 사용하는 것이 고수율의 무수숙신산의 생산에 적합하다.

[0034]

무수숙신산의 제조에 있어서 양이온교환수지의 양을 달리하여 숙신산과 이소프로페닐 아세테이트와 반응시키고 무수숙신산의 수득율을 분석한 결과 무수 숙신산의 고수율을 위해서는 숙신산 0.3g 당 양이온교환수지는 1g 이 적합하다.

[0035]

도 1은 무수숙신산의 환류 반응에서 엠버라이트의 양에 따른 수득율 변화를 나타낸다. 무수숙신산의 제조시 숙

[0036]

신산 0.3g 당 양이온교환수지 1g 을 반응시킴이 바람직하다.

- [0037] 무수숙신산의 제조에 있어서 숙신산과 이소프로페닐 아세테이트의 탈수 반응과 환류 반응은 고온에서 반응시간은 18시간 ~ 24시간으로 장시간 동안 반응해야 하는 단점이 있어, 이러한 반응시간을 단축시키고 효율성과 변환능력을 증대시키기 위하여 마이크로파 반응(microwave irradiation)을 이용한다.
- [0038] 무수숙신산의 제조에 있어 숙신산과 이소프로페닐 아세테이트 및 양이온 교환수지의 반응을 마이크로파 반응으로 수행시 제조 시간이 단축된다.
- [0039] 무수숙신산 제조시에 반응온도와 반응시간을 달리하여 실험한 결과 마이크로파 반응으로 수행시에는 110℃ 내지 130℃에서 5분 내지 20분 동안의 반응에 의해서도 높은 수득율을 보였다.
- [0040] 상기의 무수숙신산의 제조에 사용되는 엠버라이트 촉매는 고체산 촉매로서 다시 필터로 걸러낸 다음, 디클로로메탄 (dichloro methane)과 아세톤(acetone)으로 각각 씻어주고, 상온에서 건조하여 분리할 수 있고 전처리를 하지 않은 상태에서 반응에 재사용하여 연속적으로 무수숙신산의 제조가 가능하다.
- [0041] 양이온교환수지 촉매의 재사용 가능성과 효율을 파악하기 위하여 2회 내지 8회 연속적으로 재사용하여 실험한 결과 5회까지 재사용시 수득율에 영향이 없이 안정적으로 무수숙신산의 제조가 가능하다.
- [0042] 도 2에서 엠버라이트 촉매의 재사용 횟수에 따른 무수숙신산의 수득율 변화를 나타낸 것으로서 재사용 횟수가 5회를 초과하면서부터 수득율이 급격하게 낮아진다.
- [0043] [MIMPS]₃PW₁₂O₄₀, [PyPS]₃PW₁₂O₄₀, 그리고 [TEAPS]₃PW₁₂O₄₀과 같은 이온성 액체를 촉매로 사용하여 반응을 진행하려면 전처리 과정에 많은 시간이 소요되고 전처리 이후에도 재사용성은 횟수가 증가하면서 수득율이 떨어지는 단점이 있으나 본 발명에 의한 양이온교환수지를 촉매로 사용한 경우에는 높은 수득율의 무수숙신산을 연속적으로 제조할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 실험에 있어 시약은 TCI 또는 Aldrich사의 제품으로 구입하였으며, 생성물들은 핵자기 공명스펙트럼 ¹H NMR은 Jeol 400MHz 모델로 확인하였으며, 각각의 분석결과는 다음과 같다.
- [0045] 무수숙신산(succinic anhydride)
- [0046] ¹H NMR(CDC₃) δ (ppm) 3.01(s, 4H)
- [0047] 다이옥틸 숙시네이트(dioctyl succinate)
- [0048] ¹H NMR(CDC₃) δ (ppm) 0.8(t, 6H), 1.2~1.3(d, 20H), 1.5~1.6(m, 4H), 2.6(s, 4H), 4.0(t, 4H)
- [0049] 마이크로웨이브 반응은 Biotage사의 Initiator 2.0을 사용하였다.
- [0050] 이하 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0051] <실시예 1>
- [0052] 100ml 둥근 플라스크에 reflux-condenser와 dean-stark를 설치한 후 용매 톨루엔 50ml하에서 숙신산과 옥탄올을 각각 0.3g, 1.98g 투입하고 황산 수용액으로 전처리한 엠버라이트 IR-120 1g을 촉매로 하여 교반 후 온도를 130℃까지 상승시키면서 24시간 동안 환류 반응한 후 감압 농축하여 메탄올 10ml로 유기층을 추출하고 여분의 메탄올과 옥탄올의 제거를 위하여 물 10ml로 추출하고 마그네슘 설페이트로 수분을 제거한 후 상기의 분석방법에 의해서 다이옥틸 숙시네이트의 수득율을 분석하였다.
- [0053] 이 때 산처리한 촉매의 농도에 따른 다이옥틸 숙시네이트의 수득율을 파악하여 무수숙신산 및 알킬 숙시네이트의 제조에 있어서 바람직한 촉매의 농도를 결정하기 위해 모든 조건을 동일하게 하고 8%, 16%, 32% 농도 황산수용액으로 전처리한 각각의 양이온교환수지로 변경하여 실험하였다.
- [0054] 양이온교환수지의 농도별 다이옥틸 숙시네이트의 수득율의 비교를 [표 1]에 나타내었다. 8% 농도 황산수용액에 처리한 8% 농도 H⁺형 엠버라이트를 촉매로 한 경우에 수득율 96.27중량%이었다.

표 1

농도(%)	사용한 황산(%)	황산의 양	H ₂ O의 양	반응시간	수득율
8% H ₂ SO ₄	96%	33.3ml	366.7ml	24시간	96.27%
16% H ₂ SO ₄	96%	66.7ml	333.3ml	24시간	95.98%
32% H ₂ SO ₄	96%	133.3ml	266.7ml	24시간	2.56%

<실시예 2>

10ml 둥근 플라스크에 reflux-condenser를 설치하고, 숙신산 0.3g과 양이온교환수지 촉매 및 이소프로페닐 아세테이트 5ml를 투입하고 5분간 교반 후 온도를 120℃까지 상승시키면서 18시간 동안 환류 반응 후 감압 농축하여 이소프로페닐 아세테이트를 제거하고, 재결정하여 무수숙신산을 제조하였다.

이 때 양이온교환수지 촉매의 양에 따른 무수숙신산의 수득율을 파악하기 위해, 모든 조건을 동일하게 하고 양이온교환수지 촉매의 양을 0.05g에서 1.4g까지 달리하여 각각 실험하였다.

양이온교환수지 촉매의 양에 따른 무수숙신산의 수득율의 비교를 [표 2]에 나타내었다.

표 2

엠버라이트의 양 (g)	반응시간	반응온도	중량(g)	수득율(중량%)
0.05	18시간	120℃	0.3498	40.17
0.1			0.4889	56.19
0.2			0.6908	79.40
0.4			0.7326	84.21
0.6			0.7508	86.30
0.8			0.7595	87.29
1.0			0.7760	89.19
1.1			0.7882	90.60
1.2			0.7839	90.10
1.4			0.7804	89.66

<실시예 3>

5ml 마이크로웨이브용 튜브에 숙신산 0.3g과 8% 농도 양이온교환수지 촉매 1.0g와 이소프로페닐 아세테이트 3ml를 마이크로웨이브에서 10초간 교반 후 마이크로 반응기를 수행한 다음, 양이온교환수지 촉매를 필터로 걸러낸 후 남은 여액을 감압 농축하여 이소프로페닐 아세테이트를 제거하고, 재결정하여 무수숙신산을 제조하였다.

이때 마이크로 반응기를 수행하여 무수 숙신산 제조시 제조시간의 단축효과를 파악하기 위하여 반응 시간과 반응 온도에 따른 무수숙신산의 수득율을 파악하였다. 모든 조건을 동일하게 하고 반응온도와 반응시간을 각각 5분에서 20분까지, 100℃에서 140℃까지 달리하여 각각 실험하였다.

마이크로 반응시간과 반응 온도에 따른 무수숙신산의 수득율의 비교를 [표 3]에 나타내었다.

표 3

숙신산	8% 농도 엠버라이트	이소프로페닐 아세테이트	반응온도(℃)	수득율(중량%)			
				5분	10분	15분	20분
0.3g	1g	3ml	110	44.3	64.2	-	90.23
			120	52.6	77.0	87.9	89.3
			130	65.6	90.8	90.7	89.4
			140	78.5	91.6	-	-
			150	-	85.5	-	-

<실시예 4>

[0067] 5ml 마이크로웨이브용 튜브에 숙신산 0.3g과 8% 농도 양이온교환수지 촉매 1.0g과 이소프로페닐 아세테이트 3ml를 마이크로웨이브에서 10초간 교반하고 130℃에서 10분간 반응하고 최초 1회 반응한 다음, 양이온교환수지를 필터로 걸러내고 디클로로메탄과 아세톤으로 각각 씻어주고, 상온에서 건조한 후 양이온교환수지를 분리하였다.

[0068] 분리된 양이온교환수지를 전처리를 하지 않은 상태에서 상기의 반응에 연속적으로 2 내지 8회 반응 후 각각 무숙신산을 수득하고, 상기 분석 방법에 의해서 수득율을 [표 4]에 나타내었다.

표 4

8%농도 엠버라이트 재사용 횟수	숙신산	이소프로페닐 아 세테이트	반응시간	반응온도	무게(g)	수득율 (중량%)
1	0.3g	3ml	10분	마이크로파 반응 130℃	0.2304	90.64
2					0.2383	93.75
3					0.2312	90.95
4					0.2342	92.13
5					0.2310	90.87
6					0.2033	79.98
7					0.1728	67.98
8					0.1432	56.33

[0070] <비교예 1>

[0071] [MIMPS]₃PW₁₂O₄₀, [PyPS]₃PW₁₂O₄₀, 그리고 [TEAPS]₃PW₁₂O₄₀과 같은 이온성 액체를 촉매로 사용하고 톨루엔 용매에서 숙신산과 부탄올(n-butanol) 1: 3 당량비로 130℃에서 3시간 동안 환류 반응한 다음, 이온성 액체 촉매를 전처리하여 연속적으로 재사용한 결과 다이부틸 숙시네이트의 수득율은 1회 반응시 95.4중량%, 2회 91.6중량%, 3회 86.5중량%, 4회 84.5중량%를 나타내었다.

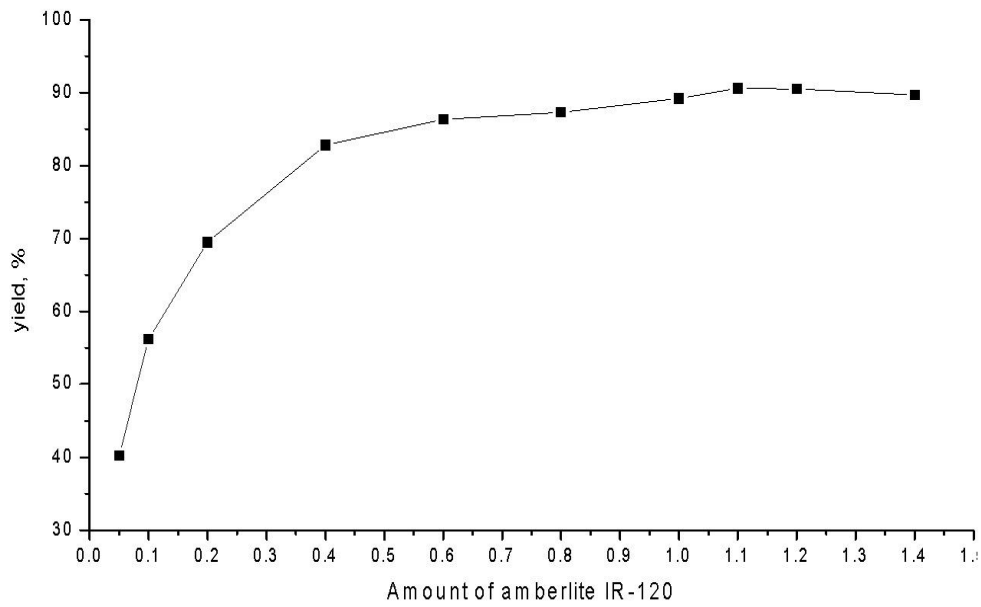
[0072] [표 5]에서는 실시예 4와 비교하여 1회, 4회째 재사용시의 수득율을 엠버라이트 촉매 사용시와 비교하여 나타냈다.

표 5

	사용 촉매	재사용 횟수	수득율(중량%)
실시예 4	8% 농도 엠버라이트	1회	90.67
		4회	90.25
비교예 1	이온성 액체 촉매	1회	95.40
		4회	84.50

도면

도면1



도면2

