(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07C 29/70

(45) 공고일자 2004년10월14일
(11) 등록번호 10-0443181
(24) 등록일자 2004년07월26일

(21) 출원번호 10-1996-0019485
(22) 출원일자 1996년06월01일

(65) 공개번호 10-1997-0001291
(43) 공개일자 1997년01월24일

(30) 우선권주장 08/459059 1995년06월02일 미국(US)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 얀 헨드릭 베버스
독일연방공화국 마인쯔-카스텔 55252 비이스바데네르 슈트라아세23

로베르트 얀 헨드릭 쉐페르
독일연방공화국 인겔하임 55218 임 비에넨가르텐 19

(74) 대리인 차윤근

심사관 : 문선흡

(54) 나트륨C4-C8알콕사이드의연속식제조방법

요약

본 발명은 화학양론적양 미만의 C_4-C_8 알칸올을 사용하고 임의로 비판용 나트륨 금속을 연속 재순환시키는, 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드의 안전하고 효율적인 생산 방법에 관한 것이다.

명세서

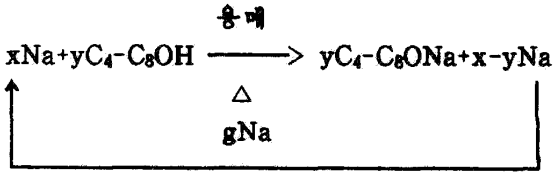
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

나트륨 C_4-C_8 알콕사이드는 강 유기 염기가 요구되는 광범위한 각종 합성 반응 및 제조 공정에 유용한 귀중하고 여러 방면으로 이용 가치가 있는 화학 물질이다. 나트륨 금속과 C_4-C_8 알칸올을 반응시켜 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드를 형성시키는 방법이 익히 공지되어 있지만, 실질적인 운용에 있어서, 대규모의 반응은 위험하고 고가일 수 있다. 다수의 공정에 있어서, 촉매의 첨가가 요구되거나, 고온(>160℃) 및 고압과 같은 에너지 집약적인 반응 조건이 요구된다.
따라서, 본 발명의 목적은 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드의 안전하고 효율적인 생산 방법을 제공하는 것이다.
본 발명의 다른 목적은 강 유기 염기가 요구되는 제조 공정에 사용하기에 적합한 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드의 연속적이고 통합된 공급원을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 저장 및 수송에 적합한 필수적으로 순수한 결정상 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드의 즉각적이고 편리한 공급원을 제공하는 것이다.
본 발명의 특징은 C_4-C_8 알칸올의 필수적으로 정량적인 전환이 이루어진다는 점이다.
본 발명의 장점은 반응물을 연속해서 재순환시키고 필수적으로 완전히 전환시킴으로써 부정적인 환경적 영향을 전혀 또는 거의 미치지 않으면서 공정이 효과적인 된다는 점이다.
본 발명의 추가의 목적 및 특징은 하기에서 기술되는 상세한 설명에 의해 자명해질 것이다.
본 발명은 용매내 나트륨 금속의 교반 분산액을 임의로는 불활성 대기하에 화학 양론적 양 미만의 C_4-C_8 알칸올로 약 110 내지 140℃의 온도에서 처리하여 2-상 혼합물을 형성시키고, 윗쪽 상을 분리하여 용매 용액으로서 생성물 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드를 수득하며, 임의로 잔류 상 혼합물을 연속적으로 재순환시킴을 특징으로 하는, 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 제조를 위한 안전하고, 효율적이며 필수적으로 정량적인 방법을 제공한다.
이렇게하여 수득된 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 용액은 제조 중간체로서 사용될 수 있고 존재하는 제조 공정 스트림 중으로 직접 통합될 수 있거나, 또는 이와 달리 용액을 냉각시키고 여과하여 저장 및 수송에 적합한 순수한 결정상의 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 생성물을 수득할 수 있다.
나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 특히, 나트륨 t-부톡사이드 같은 나트륨 3급-알콕 사이드의 생산 및 취급은 자주 비용이 많이 들고 위험하다. 그러함에도 불구하고, 이러한 강 유기 염기는 합성 반응 및 제조 공정에 통용되고 있다.
본 발명에 이르러, C_4-C_8 알칸올을 필수적으로 정량적으로 전환시키고 임의로 비반응 나트륨 금속을 연속 재순환시킴으로써 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드가 대규모로 안전하고 효과적으로 제조될 수 있음이 밝혀졌다. 따라서, 나트륨 금속은 용매, 바람직하게는 100℃ 이상의 비점을 갖는 방향족 탄화 수소 또는 이의 혼합물중에, 임의로는 불활성 대기하에, 약 100 내지 140℃ 바람직하게는 약 120 내지 130℃ 에서 분산시킨다. 화학 양론적 양 미만의 C_4-C_8 알칸올, 바람직하게는 약 0.1 내지 0.9 mol 당량, 더욱 바람직하게는 약 0.4 내지 0.6 mol 당량을 단독으로 또는 용매, 바람직하게는 방향족 탄화수소 또는 이의 혼합물과 병용해서 가열된 분산액에 신속한 교반하에 가하여 2-상 반응 혼합물을 형성시킨다. 반응 혼합물은 상 분리가 완결될 때 까지 교반하지 않으면서 약 100 내지 140℃, 바람직하게는 약 120 내지 130℃ 에서 유지시킨다. 윗쪽의 상을 경사시켜 제거함으로써 생성물 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드이 용매 용액을 수득한다. 임의로는, 잔류 상 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 추가의 나트륨 금속 및 용매로 처리하며, 임의로는 불활성 대기, 신속한 교반하에 약 100 내지 140℃, 바람직하게는 120 내지 130℃로 가열하여 분산액을 형성시킨다음, 전술한 바와 같은 화학 양론적 양 미만의 C_4-C_8 알칸올로 처리하여 생성물 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드의 용매 용액 및 비반응 나트튬 금속을 함유하는 상 혼합물을 생성시킬 수 있다. 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드의 용매 용액은 경사에 의해 제거시킬 수 있으며 비반응 나트륨을 함유하는 상 혼합물을 상기의 방법으로 연속적으로 재순환시킬 수 있다. 본 발명의 공정을 흐름도 I에 설명하였으며 여기에서, x 및 y는 각각 Na 및 C_4-C_8 알콜의 mol 당량이고 y는 x 보다 작다.
흐름도 I



y는 항상 x 보다 작기 때문에, 즉 화학 양론적 양 미만이므로, 출발 물질인 C_4-C_8 알칸올은 생성물 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드로 필수적으로 정량적으로 전환된다. 더욱이, 비반응 나트륨은 계속적으로 재순환되므로, 본 발명의 공정은 근본적으로 폐기물을 함유하지 않으며, 따라서 매우 환경적으로 바람직하다. 더욱이, 본 발명의 공정은 비교적 온화한 반응 조건, 대기압, 낮은 반응 온도 및 짧은 반응 시간을 허용하며 이에 따라 안전성의 상실 또는 위험하거나 독성을 띄는 폐기물에 대한 부담이 없이 높은 처리량 및 높은 생산성이 달성된다.
본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 용매 가운데는 자일렌, 톨루엔, 자일리덴, 큐멘등의 비점이 약 100℃ 이상인 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물이 있으며 단독으로 또는 병행해서 사용된다.
모든 C_4-C_8 알칸올, 특히 t-부탄올 또는 t-아밀 알콜 같은 측쇄 알칸올, 더 욱 특히 t-부탄올이 본 발명의 방법에 적합하다.
비록 본 발명의 방법이 공기의 존재하에서 수행될 수 있지만, 질소, 헬륨, 아르곤 등과 같은 불활성 대기, 바람직하게는 질소의 도입으로 반응중에 생성되는 수소 기체의 안전한 취급이 크게 향상된다.
본 발명의 하나의 양태로서, 생성물 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 용매 용액은, 강 유기 염기의 용매 용액의 연속 생산이 염기 축합 또는 Knoevenagel 반응과 같은 제조 규모 반응에 공급되도록 존재하는 제조 공정 스트림 중으로 직접 통합될 수 있다.
본 발명의 다른 양태로, 생성물 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 용매 용액을 냉각시키고 여과시켜 저장 및 수송에 적합하고, 고품질의 시약 등급의 유기 염기원으로서 실질적으로 순수한 결정상 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 생성물을 수득할 수 있다.
본 발명을 더욱 명료하게 이해하기 위하여, 특정의 실시예를 하기에 기술한다. 이들 실시예는 단지 설명에 지나지 않으며, 어떠한 방법으로도 본 발명의 범위 및 원리가 이로써 제한되지는 않는다. 사실, 당해 분야의 전문가들에게는 본원에서 예시하고 기술된 것들 뿐만 아니라 본 발명을 다양하게 변형시킬 수 있음이 자명하다. 이러한 변형 또한 첨부된 청구범위에 포함된다.
실시예 1
17% wt/wt 용액으로서 나트륨 t-부톡사이드의 연속 생산

4개의 배플 및 2중 4-날 스큐 프로펠러가 장착된 1.5ℓ 이중벽 반응기내, Shell Oil Company (Houston, Texas)에 의해 제조된 방향족 탄화수소의 혼합물로 이루어진 용매인 CYCLOSOL ? 53 752g 중의 나트륨 금속 (87.6g, 3.81 mol)의 혼합물을 질소로 블랭킷시키고 125℃로 가열한다. 125 내지 130℃에서, 혼합물을 신속히 교반하여 용융된 나트륨 금속을 분산시키고 t-부탄올 및 CYCLOSOL ? 53의 1:1 혼합물 (2.5g, 0.03 mol t-부탄올) 5g을 가하여 반응을 개시한다. 잔여 t-부탄올을 130℃에서 CYCLOSOL ? 53과의 1:1 혼합물 (277.3g, 1.87 mol t-부탄올)로서 3시간에 걸쳐서 가한다. 생성 혼합물을 130℃에서 교반하지 않으면서 0.25 시간 동안 유지시켜 상을 분리한다. 윗쪽의 상 부분 (670.9g)을 경사 분리하여 CYCLOSOL ? 53 중의 나트륨 t-부톡사이드의 17% wt/wt 용액을 수득한다. CYCLOSOL ? 53 중의 나트륨 t-부톡사이드 용액 (415.7g) 및 용융 나트륨 금속 (44g, 1.91 mol)으로 이루어진 잔류 상 혼합물을 실온으로 냉각시킨다.

이렇게 냉각된 상 혼합물을 질소로 블랭킷시키고 125℃로 가열한, 미사용 나트륨금속(26.3g, 1.14 mol) 및 452g의 CYCLOSOL ? 53의 제 2 혼합물로 처리한다. 125 내지 130℃에서, 반응 혼합물을 신속히 교반하여 용융된 나트륨 금속을 분산시킨다. 가열하고, 교반된 반응 혼합물을 125 내지 130℃에서 1.5시간에 걸쳐서 t-부탄올 및 CYCLOSOL ? 53의 1:1 혼합물(1.14 mol t-부탄올) 169.6g으로 처리한다. 생성된 2-상 혼합물을 교반하지 않으면서 130℃에서 0.25시간에 걸쳐서 유지시킨다. 640.2g 분량의 윗쪽 상을 경사 분리하여 CYCLOSOL ? 53 중의 나트륨 t-부톡사이드 (1.13 mol 나트튬 t-부톡사이드)의 17% wt/wt 용액을 수득한다. CYCLOSOL ? 53 중의 나트륨 t-부톡사이드 용액 411.7g 및 44g의 용융된 나트륨(1.91 mol)의 잔류상 혼합물을 실온으로 냉각한다.

이어서, 상기 과정을 반복하여 CYCLOSOL ? 53 중의 17% wt/wt 용액으로서 나트륨 t-부톡사이드를 연속적으로 생산한다.

실시예 2

고체로서 나트륨 t-부톡사이드의 연속생산

배플 및 프로펠러가 장착된 반응기내 668kg의 CYCLOSOL ? 53 중의 나트륨 금속 (77.3kg, 3.36 kmol)의 혼합물을 질소로 블랭킷시키고 120 내지 130℃로 가열한다. 가열된 혼합물을 신속히 교반하여 용융된 나트륨 금속을 미세하게 분산시키고 t-부탄올과 CYCLOSOL ? 53의 1:1 혼합물 (3.9kg, 0.026 kmol의 t-부탄올)을 가하여 반응을 개시한다. 잔류 t-부탄올을 130℃에서 1.5시간에 걸쳐서 CYCLOSOL ? 53과의 1:1 혼합물 (245.1kg, 1.65kmol의 t-부탄올)로서 가한다. 생성된 2-상 반응 혼합물을 130℃에서 교반하지 않으면서 약 1시간동안 유지시킨다. 윗쪽 상 부분(570kg)을 제거해 내어 약 20℃로 냉각시킨다. 생성된 백색 결정상 침전물을 여과한다. 필터케이크를 약 10ℓ의 이소헥산으로 세척하고 30℃/400mBar에서 건조시켜 표제 생성 물을 백색 고체, 96kg(1.0 kmol), 99 내지 100% 순도로서 수득한다.

CYCLOSOL ? 53중의 나트륨 t-부톡사이드 (0.65kmol)를 함유하는 모액 및 이소헥산 세척액을 합하여, 잔류 반응 상 혼합물을 함유하는 최초의 반응기중으로 재순환시킨 다음 135℃로 가열하여 이소헥산을 제거한다. 이어서, 생성된 잔류 반응 상 혼합물을 전술한 바와 같이 후속 1.0kmol 반응 공정에 포함시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용매중의 나트륨 금속 교반 분산액을 화학양론적 양 미만의 C_4-C_8 알칸올로 100 내지 140℃의 온도에서 처리하여 용매중의 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드 용액을 포함하는 제1상과 나트륨금속을 포함하는 제2상으로 이루어진 혼합물을 형성하고, 반응 혼합물을 상분리가 완결될 때까지 교반없이 100 내지 140℃에서 유지하며, 제1상을 분리하여 생성물인 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드를 용액으로서 수득하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 용매가 방향족 탄화수소 또는 이의 혼합물인 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 방법이 불활성 대기 하에서 수행되는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 불활성 대기가 질소인 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, C_4-C_8 알칸올의 양이 0.10 내지 0.90mol 당량인 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, C_4-C_8 알칸올의 양이 0.4 내지 0.6mol 당량인 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 잔류하는 혼합물을 연속적으로 재순환하는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 온도가 120 내지 130℃인 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, C_4-C_8 알칸올이 3급 C_4-C_8 알칸올인 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 3급 C_4-C_8 알칸올이 t-부탄올 또는 t-아밀알콜인 방법.

청구항 11.
제 10 항에 있어서, 3급 C_4-C_8 알칸올이 t-부탄올인 방법.
청구항 12.
제 6 항에 있어서, C_4-C_8 알칸올이 t-부탄올이고 온도가 120 내지 130℃인 방법.
청구항 13.
제 1 항에 있어서, 제1상을 분리 후 냉각한 다음 여과하여 나트륨 C_4-C_8 알콕사이드를 고체로서 수득하는 방법.