



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0133414
 (43) 공개일자 2010년12월21일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C07C 407/00</i> (2006.01) <i>C07C 409/08</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7022527</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월13일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년10월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/001922</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/115276
 국제공개일자 2009년09월24일</p> <p>(30) 우선권주장
 MI2008A000461 2008년03월18일 이탈리아(IT)</p> | <p>(71) 출원인
 폴리머리 유로파 에스.피.에이.
 이탈리아, 20097 산 도나토 밀라네즈 (밀라노),
 삐아짜 볼드리니 1</p> <p>(72) 발명자
 미니스치, 프란세스코
 이탈리아, 아이-20133 밀라노, 19, 비아 마레스칼
 치
 푼타, 카를로
 이탈리아, 아이-20131 밀라노, 비아 툴메쵸 12/4
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 강명구</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 온화한 조건하와 신규한 촉매 시스템의 존재에서 알킬벤젠 하이드로퍼옥사이드를 생산하기 위한 공정

(57) 요약

N-하이드록시이미드 또는 N-하이드록시설파미드 및 극성 용매를 포함하는 촉매 시스템의 존재에서 알킬벤젠이 산소와 반응하는 것을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드의 제조를 위한 공정.

(72) 발명자

레쿠페로, 프란세스코

이탈리아, 아이-20131 밀라노, 58, 비알레 아브루
쥬

감바로티, 크리스티안

이탈리아, 아이-26100 크레모나, 37, 비아 밀라쥬

스파치니, 라파엘

이탈리아, 아이-06050 파피아노 (페루자), 비아 에
스. 알렌데 13

포르타, 움브레타

이탈리아, 아이-20131 밀라노, 16, 비아 썬. 몬테
베르디

특허청구의 범위

청구항 1

N-하이드록시이미드 또는 N-하이드록시설파미드 및 극성 용매를 포함하는 촉매 시스템의 존재에서 알킬벤젠이 산소와 반응하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알킬벤젠은 이소프로필-, sec-부틸-, 사이클로-헥실-, 사이클로-옥틸-, 사이클로도데실-벤젠을 포함함을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 N-하이드록시프탈이미드 및 N-하이드록시 사카린은 촉매로서 선택됨을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응 온도가 120℃를 초과하지 않음을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 반응은 1-20 bar의 압력에서 산소 또는 공기를 사용하여 수행됨을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 반응은 50 내지 100℃ 범위의 온도에서 수행됨을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 극성 용매는 케톤, 니트릴, 에스테르, 삼차 알코올, 디알킬 카르보네이트를 포함함을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 8

제1항 및 제2항에 있어서, 상기 알킬벤젠이 이소프로필벤젠(큐멘)일 경우 상기 극성 용매는 아세톤임을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 9

제1항 및 제2항에 있어서, 상기 알킬-벤젠이 sec-부틸벤젠일 경우 상기 극성 용매는 메틸 에틸 케톤임을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 10

제1항 및 제2항에 있어서, 상기 알킬벤젠이 페닐사이클로헥산일 경우 상기 극성 용매는 사이클로헥사논임을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 11

제1항 및 제3항에 있어서, 상기 촉매는 극성 용매의 분리 및 반응 혼합물로부터의 재결정화에 의하여 회수됨을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 12

제1항 및 제3항에 있어서, 상기 촉매는 물을 사용한 추출에 의하여 회수됨을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 13

제1항 및 제3항에 있어서, 상기 촉매 N-하이드록시-유도체의 양은 알킬벤젠에 대하여 몰로 0.1 내지 10% 범위임을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

청구항 14

제1항 및 제7항에 있어서, 상기 알킬벤젠의 부피에 대한 상기 극성 용매의 부피 간의 비율은 5:1 내지 1:20의 범위 내에서 변함을 특징으로 하는, 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 제조하기 위한 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 온화한 조건하와 신규한 촉매 시스템의 존재에서 알킬벤젠의 하이드로퍼옥사이드를 생산하기 위한 공정에 관한 것이다.

[0002] 알킬벤젠의 산소성 산화(aerobic oxidation)에 의한 알킬벤젠 하이드로퍼옥사이드는, 이소프로필-, 사이클로헥실- 및 sec-부틸-벤젠과 같은 페놀 및 관련 관심분야의 다양한 케톤(아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논) 생산의 중간체로서 유용한데, 상기 알킬벤젠은 대응하는 알켄(프로펜, 부텐, 사이클로헥센, 사이클로옥텐 및 사이클로도데센)을 사용한 벤젠의 알킬화에 의하여 쉽게 수득될 수 있다.

배경기술

[0003] 페놀의 공업적 생산은 혹 공정(Hock process)에 기초하는데, 이는 대응하는 하이드로퍼옥사이드로의 큐멘의 자동산화 및 추후의 하이드로퍼옥사이드의 페놀과 아세톤으로의 산-촉매화 분해를 포함한다 (Ullman's Encyclopedia of Industrial Organic Chemicals, Vol. A9, 1958, 225, Wiley-VCH). 전체 공정에 주로 영향을 미치는 가장 복잡한 단계는 자동산화인데, 여기서 형성된 하이드로퍼옥사이드가 큐밀옥실 라디칼로의 분해에 의하여 라디칼 연쇄의 개시제로서 작용한다. 큐밀옥실 라디칼은 큐멘으로부터 수소를 탈취(abstraction)하여 큐밀알코올을 형성할 수 있거나 아세토페논 및 메틸 라디칼을 제공하는 β-분열을 거친다. 이러한 양태는 전체 공정에 영향을 미치는 다양한 결점을 결정한다. 하이드로퍼옥사이드 형성에서의 선택도는 하이드로퍼옥사이드 자체가 개시제로서 작용하는 정도까지 감소한다. 반면에, 하이드로퍼옥사이드 분해는 전환 및 온도와 함께 증가한다. 높은 전환은 더 높은 농도의 하이드로퍼옥사이드를 야기하고, 따라서 더 많은 분해 및 더 낮은 선택도를 야기한다. 게다가, 큐밀옥실 라디칼의 β-분열에서 형성된 메틸 라디칼이 반응 조건하에서 포름산으로 산화된다. 포름산은 하이드로퍼옥사이드로부터 페놀로의 분해를 촉매화하는데, 이는 산화 공정을 억제한다. 그러므로 포름산은, 공업 과정에서 카르복실산을 중화하기 위하여, 염기의 존재에서 작업할 필요를 발생시킨다.

[0004] 이러한 단점을 없애거나 줄이기 위하여 다양한 수단이 고려되는데, 예컨대 촉매 또는 공-촉매로서 적절한 금속 착물을 사용하는 것이며, 이들은 전환율을 증가시키고, 하이드로퍼옥사이드가 더 안정한 더 낮은 온도에서 작업하는 것을 허용한다 (Ishii, Y. et al. J. Mol. Catalysis A, 1987, 117, 123). 그러나 저온에서의 하이드로퍼옥사이드의 더 높은 열안정성은 금속 염에 의하여 야기되는 산화환원 분해와 음의 균형관계가 있다. 따라서 이러한 촉매 시스템은 비록 다른 함산소 생성물(알코올, 알데하이드, 케톤, 카르복실산)에 제조를 위해서는 큰 공업적 관심사이지만, 하이드로퍼옥사이드의 제조에는 부적절한 것으로 밝혀졌다.

[0005] 최근에, 큐멘 및 다른 알킬벤젠의 산소성 산화를 위한 신규한 촉매 시스템이 제안되었는데, 퍼옥사이드 및 아조-유도체와 같은 라디칼 개시제와 관련된 N-하이드록시이미드 및 설파미드 사용에 기초하며, 금속 염 없이 작용한다 (Ishii, Y. et al. Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 809 and 2004, 346, 199; Sheldon, R.A. et al. Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 1051; Levin, D. et al. WO 2007/073916 A1; 미국 특허 6,852,893; 6,720,462). 저렴한 공업적 생성물(프탈산 무수물 및 하이드록실 아민)로부터 쉽게 수득할 수 있는 N-하이드록시프탈이미드가 특히 관심을 끈다. 촉매 활성화 (Minisci, F. et al. J. Mol. Catal. A, 2003, 63, 204 and 2006, 251, 129; Recupero, F. and Punta C, Chem. Rev. 2007, 107, 3800-3842) 비-촉매화 연쇄 공정에 관련된 큐밀퍼옥실 라디칼에 의한 큐멘으로부터의 수소 제거 속도(25°C에서 0,18 M⁻¹S⁻¹)에 비하여 더 높은, N-하이드록시프탈이미드로부터의 촉매 사이클에서 발생한 니트록사이드 라디칼에 의한 큐멘으로부터의 수소 탈취 속도(25°C에서 3,25 M⁻¹S⁻¹)와 관계가 있다.

- [0006] N-하이드록시프탈이미드의 존재에서, 페에시드 및 디옥시란이 온화한 산소성 조건하의 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 생산에 대하여, 높은 전환 및 선택도와 함께 상당한 활성을 가지는 것으로 증명되었다. (Minisci et al. PCT/EP07/008341).
- [0007] 페에시드 및 디옥시란의 거동은 고전적인 개시제와 상관이 없고 (Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 809 and Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 1051; 미국 특허 6,720,462), 이들의 열분해는 N-하이드록시-유도체에 의하여 촉매화되는 자동산화 연쇄를 개시하는 라디칼을 생성한다. 페에시드 및 디옥시란은 작업 온도에서 안정하다. N-하이드록시-유도체의 존재에서, 이들은 유도된 균일분해 메커니즘에 의하여 니트록사이드 라디칼을 형성한다 (Minisci, F. et al. Tetrahedron Lett. 2006, 47, 1421).
- [0008] N-하이드록시-유도체의 사용은 비-촉매화 자동산화에 대한 확실한 장점을 나타내지만, 개시제의 분해로부터 유래하는 다양한 단점을 나타내기도 한다.

발명의 내용

- [0009] 본 출원인은 산소성 산화가 조업 조건에서 완전히 안정한 적당한 양의 극성 용매(케톤, 니트릴, 에스테르, 디알킬 카르보네이트 및 삼차 알코올)의 존재에서 수행될 경우, N-하이드록시프탈이미드가 온화한 조건하에 큐멘의 과산화를 촉매화할 수 있음을 최근에 발견했다. 이러한 조건하에, 산소 자체가 연쇄 라디칼 공정을 개시하는데, 이는 하이드로퍼옥사이드의 형성을 야기하며, N-하이드록시-유도체로부터 대응하는 니트록사이드 라디칼을 발생시킨다. 동일한 조업 조건하에, N-하이드록시-유도체의 부재에서, 현저한 반응이 일어나지 않는다.
- [0010] 이 공정의 하이드로퍼옥사이드에 대한 선택도는 극도로 높고 (약 99%), 라디칼 개시제 (이 시스템에 존재하지 않음) 또는 큐멘 하이드로퍼옥사이드 또는 N-하이드록시-유도체의 분해로부터 유래하는 부산물의 형성이 없다. 촉매는 변하지 않은 채로 있고, 재결정화 및 물을 사용한 추출에 의하여 반응의 끝에서 쉽게 회수될 수 있다. 그러므로 전체 공정에 대한 촉매의 비용 부담은 무시할 만하다.
- [0011] 동일한 조업 조건하에, 극성 용매의 부재에서, 현저한 산화가 일어나지 않는다.
- [0012] 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 존재에서 N-하이드록시프탈이미드에 의하여 촉매화되는 125℃에서의 큐멘의 산화는, 극성 용매 없이도 높은 전환으로 일어나지만, 하이드로퍼옥사이드에 대한 선택도는 70% 미만이며(< 70%) 촉매 분해가 관찰된다. 이 결과는 최근의 특허(미국 특허 6,852,893 B2)에 나타난 것과 대조적이데, 상기 특허는 동일한 조건하에 하이드로퍼옥사이드에 대하여 99.9%의 선택도를 주장하지만, 촉매의 밀도에 대한 언급이 없다. 이 특허에 제공된 실시예를 재현하기 위한 시도에서의 반복 실험은 항상 70% 미만의(< 70%) 하이드로퍼옥사이드의 선택도 및 촉매의 파괴를 야기했다. 한편, 미국 특허 6,852,893 B2에 포함되는 단일 실시예에서, 큐멘 하이드로퍼옥사이드의 분석 방법이 나타나지 않는다.
- [0013] 이 문헌에 기재된, 하이드로퍼옥사이드에 대한 선택도를 알고 촉매의 밀도를 확인하기 위한 분석 방법은 큐멘 하이드로퍼옥사이드 및 N-하이드록시프탈이미드의 순수한 샘플을 사용하여 얻은 결과와 비교되는, 반응 혼합물에 대하여 수행된 ¹H NMR 측정에 기초한다. 하이드로퍼옥사이드에 대한 선택도는 요오드 적정에 의하여 추가로 확인되었다.
- [0014] 큐멘의 과산화에서, 극성 용매 중 아세톤이 가장 유리한데, 왜냐 하면 아세톤이 하이드로퍼옥사이드로부터 페놀로의 산 분해 동안 공생성물로서 수득되기 때문이다.
- [0015] 그러나 아세톤에 대한 수요에 비하여 페놀에 대한 수요가 꾸준히 증가하고 있다. 따라서 아세톤의 형성을 피하는 페놀의 생산 공정에 대하여 관심이 증가하고 있다. 특히, sec-부틸벤젠의 과산화에 관심이 있는데, 왜냐 하면 제공이 시장 요청보다 적고, 폴리프로필렌 및 프로필렌 옥사이드의 생산에 널리 사용되는 프로필렌의 비용이 부탄의 비용에 비하여 계속하여 증가하고 있기 때문이다. 게다가, sec-부틸벤젠의 과산화 공정으로부터 페놀과 함께 수득되는 메틸 에틸 케톤이 화학 공업에서 용매로서 널리 사용된다.
- [0016] 사이클로-알켄을 사용한 벤젠의 알킬화에 의하여 쉽게 수득될 수 있는 사이클로-알킬벤젠 또한 관심 화합물이며, 이는 본 발명의 방법에 의한 과산화 공정을 야기한다. 페놀과 함께 수득되는 대응하는 사이클로-알카논에 대하여 락톤 및 디카르복실산의 생산을 위한 큰 공업적 관심이 있다.
- [0017] 따라서, 첨부된 청구범위에 기재된 본 발명의 목적은, N-하이드록시이미드 또는 N-하이드록시설파미드를 포함하고 극성 용매와 관련이 있는 촉매 시스템의 존재에서, 산소성 산화에 의한 이소프로필-, sec-부틸-, 사이클로알킬-벤젠과 같은 알킬벤젠의 퍼옥사이드의 제조이다. 온도는 120℃를 초과하지 않고, 바람직하게는 50 내지 100

℃ 범위이다. 극성 용매는 또한 하이드로퍼옥사이드의 산 분해로부터 유도되는 케톤 (아세톤, 메틸 에틸케톤, 사이클로헥사논), 또는 반응 조건하에서 역시 안정한 니트릴, 에스테르, 삼차 알코올, 디알킬 카르보네이트와 같은 다른 용매일 수 있다.

[0018] N-하이드록시-유도체 촉매의 양은 바람직하게는 몰(mole)로 0.5 내지 10% 범위이다.

[0019] 알킬벤젠의 부피에 대한 극성 용매의 부피 간의 비율은 바람직하게는 1:1 내지 1:10의 범위 내에서 변한다.

[0020] N-하이드록시-유도체, 특히 더욱 편리한 N-하이드록시프탈이미드는, 반응의 끝에서 반응 혼합물로부터 재결정화에 의하여 대부분 회수되고, 반응 혼합물로부터 극성 용매가 증류에 의하여 제거된다. 소량의 잔류 촉매가 물을 사용한 반응 혼합물의 추출에 의하여 회수된다.

[0021] 동일한 조건하에, N-하이드록시프탈이미드 및 극성 용매의 부재에서, 현저한 산화 반응이 일어나지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 다음의 실시예는 예시적인 목적으로 제공되었고, 본 발명의 공정에 대한 어떠한 제한도 나타내지 않는다.

[0023] 실시예 1

[0024] 20 mL의 큐멘(144 밀리몰), 7.5 mL의 아세톤 및 1.44 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드의 용액이 1 bar의 압력의 산소 대기하에 65℃에서 24 시간 동안 교반된다. 반응 혼합물의 ¹H-NMR 분석이 N-하이드록시프탈이미드의 실질적인 분해 없이 99%의 큐밀 하이드로퍼옥사이드의 선택도로 35%의 큐멘 전환을 나타냈다. 아세톤이 증류에 의하여 제거되었고, 1.29 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드가 냉각에 의하여 재결정화되었다. 추가의 0.03 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드가 물을 사용한 추출에 의하여 회수되었다.

[0025] 실시예 2

[0026] 10 mL의 큐멘 및 10 mL의 아세톤에 용해된 3.6 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드의 용액을 사용하여 58℃에서, 실시예 1과 동일한 절차를 채택했다. 반응 혼합물의 ¹H-NMR 분석이 99%의 큐밀 하이드로퍼옥사이드의 선택도로 37%의 큐멘 전환을 나타냈다. 3.2 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드가 회수되었다.

[0027] 실시예 3

[0028] 70℃에서 아세톤 대신 7.5 mL의 아세토니트릴을 사용하여, 실시예 1과 동일한 절차를 채택했다. 반응 혼합물의 ¹H-NMR 분석이 99%의 큐밀 하이드로퍼옥사이드의 선택도로 (요오드 적정에 의하여 확인된 결과) 48%의 큐멘 전환을 나타냈다. 1.31 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드가 회수되었다.

[0029] 실시예 4

[0030] 100℃에서 6 시간 동안 10 mL의 큐멘 및 3.7 mL의 2-펜탄온에 용해된 0.7 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드의 용액을 사용하여, 실시예 1과 동일한 절차를 채택했다. 반응 혼합물의 ¹H-NMR 분석이 99%의 큐밀 하이드로퍼옥사이드의 선택도로 39%의 큐멘 전환을 나타냈다. 0.64 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드가 회수되었다.

[0031] 실시예 5

[0032] N-하이드록시프탈이미드의 부재에서, 실시예 1과 동일한 절차를 채택했다. 현저한 큐멘의 전환이 일어나지 않는다.

[0033] 실시예 6

[0034] 아세톤의 부재에서, 실시예 1과 동일한 절차를 채택했다. 큐멘 전환은 1% 미만(< 1%)이다.

[0035] 실시예 7

[0036] 10 mL의 큐멘(72 밀리몰), 1.44 mL의 큐밀 하이드로퍼옥사이드 및 0.72 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드의 용액이 1 bar의 산소 대기하에 125℃에서 6 시간 동안 교반된다. 반응 혼합물의 ¹H-NMR 분석이 68%의 큐밀 하이드로퍼옥사이드의 선택도로 (요오드 적정에 의하여 확인된 결과) 63%의 큐멘 전환을 나타냈다. 주요 부산물은 큐밀 알코올이고, 이차 생성물은 아세토페논 및 디큐밀 퍼옥사이드이다. N-하이드록시프탈이미드가 대부분 분해된다.

- [0037] 실시예 8
- [0038] 10 mL의 sec-부틸벤젠(64.3 밀리몰), 3.75 mL의 아세토니트릴 및 0.64 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드의 용액이 1 bar의 압력의 산소 대기에서 70°C에서 24 시간 동안 교반된다. 반응 혼합물의 ¹H-NMR 분석이 89%의 sec-부틸 하이드로퍼옥사이드 선택도 (요오드 적정에 의하여 확인된 결과) 및 11%의 아세토페논의 선택도로 20%의 sec-부틸벤젠 전환을 나타냈다. 아세토니트릴이 증류에 의하여 제거되고, 0.57 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드가 회수된다.
- [0039] 실시예 9
- [0040] 10 mL의 페닐 사이클로헥산(58.8 밀리몰), 3.75 mL의 아세토니트릴 및 0.58 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드의 용액이 1 bar의 압력의 산소 대기에서 70°C에서 24 시간 동안 교반된다. 반응 혼합물의 ¹H-NMR 분석이 1-페닐 사이클로헥실 하이드로퍼옥사이드에 대한 100% 선택도로 (요오드 적정 및 PPh₃를 사용한 하이드로퍼옥사이드의 대응하는 알코올로의 환원 후 내부 표준(internal standard)의 존재하의 GC-MS 분석에 의하여 확인된 결과) 14%의 페닐사이클로헥산 전환을 나타냈다. N-하이드록시프탈이미드의 분해가 일어나지 않는다. 아세토니트릴이 증류에 의하여 제거되고, 0.52 밀리몰의 N-하이드록시프탈이미드가 회수된다.
- [0041] 실시예 10
- [0042] 아세토니트릴의 부재에서, 실시예 8과 동일한 절차를 채택했다. sec-부틸벤젠의 현저한 전환이 일어나지 않는다.
- [0043] 실시예 11
- [0044] 아세토니트릴의 부재에서, 실시예 9와 동일한 절차를 채택했다. 페닐 사이클로헥산의 현저한 전환이 일어나지 않는다.