



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월23일
(11) 등록번호 10-2303532
(24) 등록일자 2021년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/285 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01) C07C 53/126 (2006.01)
C07C 55/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 51/285 (2013.01)
B01J 23/75 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0002476
(22) 출원일자 2020년01월08일
심사청구일자 2020년01월08일
(65) 공개번호 10-2021-0089381
(43) 공개일자 2021년07월16일
(56) 선행기술조사문헌
US05714623 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
애경유화주식회사
서울특별시 구로구 공원로 7 (구로동, 애경빌딩)
(72) 발명자
조상원
대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원
송재욱
대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 **펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법**

(57) 요약

펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법에 관한 것으로, a) 불포화 카르복실산 화합물을 텅스텐산 촉매 하에 반응시켜 인접 디올(vicinal diol)을 포함하는 중간 생성물을 수득하는 단계; 및 b) 상기 중간 생성물을 전이금속 수산화물 촉매 하에서 반응시켜 펠라르곤산 및 아젤라인산을 수득하는 단계;를 포함하는 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 51/44 (2013.01)
C07C 53/126 (2013.01)
C07C 55/18 (2013.01)

(72) 발명자

이명건

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원

안준기

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원

박명남

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원

(56) 선행기술조사문헌

US20150210623 A1*

RUP et al., "The ultrasound-assisted oxidative scission of monoenic fatty acids by ruthenium tetroxide catalysis: Influence of the mixture of solvents", *ULTRASONICS SONOCHEMISTRY*, 16, 2009, pp.266-272*

US4606863 A

US20080245995 A1

US20190136150 A1

KR101770851 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 불포화 카르복실산 화합물을 텅스텐산 촉매와 유기용매 존재 하에 반응시켜 인접 디올(vicinal diol)을 포함하는 중간 생성물을 수득하는 단계; 및
- b) 상기 중간 생성물을 전이금속 수산화물 촉매 하에서 반응시켜 펠라르곤산 및 아젤라인산을 수득하는 단계;를 포함하는,
펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법.

청구항 2

- 제 1항에 있어서,
상기 전이금속 수산화물 촉매의 전이금속은 Co, Mn, Cu, Ce, Cr, Mo, Re, Os, V, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상인,
펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법.

청구항 3

- 제 2항에 있어서,
상기 전이금속 수산화물 촉매는 코발트(II) 히드록사이드를 포함하는,
펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법.

청구항 4

- 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계는 용매로서 에틸아세테이트 및 아세토니트릴을 포함하는 용매 하에서 수행되는,
펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법.

청구항 5

- 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계 이후에,
c) 상기 b) 단계의 생성물을 증류하여 펠라르곤산을 분리하는 단계; 및
d) 상기 c) 단계의 증류 잔사에서 끓는 물을 이용하여 아젤라인산을 추출하는 단계;를 더 포함하는,
펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법.

청구항 6

- 제 1항에 있어서,
상기 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율은 85% 이상인,
펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 펠라르곤산(pelargonic acid)은 윤활기유, 계면활성제, 제조제, 살균제 등에 사용되는 물질이며, 아젤라인산(azelaic acid)는 산업적으로는 나일론, 윤활기유, 부동액 부식방지제 등에 사용되고 화장품 및 제약으로는 미백효능제, 여드름치료제, 탈모치료제 등에 사용되는 물질이다.
- [0003] 펠라르곤산 및 아젤라인산은 불포화 카르복실산 화합물로부터 일련의 공정을 거쳐 동시에 제조될 수 있다.
- [0004] 펠라르곤산 및 아젤라인산을 불포화 카르복실산 화합물로부터 제조하는 몇몇 공정이 보고된 바 있지만, 해당 공정들은 위 두 물질의 수율이 낮은 문제가 있어, 공정 경제성이 좋지 않은 문제가 있어 왔다. 또한, 특허문헌1의 경우 대표적인 공정인 오존분해(Ozonolysis) 공정을 요구하기 때문에 취급의 어려움과 높은 에너지 비용이 요구되어 상업적으로 제조 경쟁력 갖기 힘들다.
- [0005] 이에, 불포화 카르복실산 화합물로부터 펠라르곤산 및 아젤라인산을 높은 수율과 친환경적으로 제조할 수 있는 새로운 공정에 대한 연구는 여전히 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) US 5420316 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은, 불포화 카르복실산 화합물로부터 높은 수율로 펠라르곤산 및 아젤라인산을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상술된 목적의 달성을 위하여, 본 발명의 일 양태는, a) 불포화 카르복실산 화합물을 텅스텐산 촉매 하에 반응시켜 인접 디올(vicinal diol)을 포함하는 중간 생성물을 수득하는 단계; 및 b) 상기 중간 생성물을 전이금속 수산화물 촉매 하에서 반응시켜 펠라르곤산 및 아젤라인산을 수득하는 단계;를 포함하는, 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법일 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 수산화물 촉매의 전이금속은 Co, Mn, Cu, Ce, Cr, Mo, Re, Os, V, 및 W 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법에 있어서, 상기 전이금속 수산화물 촉매는 코발트(II) 히드록사이드(cobalt(II) hydroxide, Co(OH)₂)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법에 있어서, 상기 b) 단계는 용매로서 에틸아세테이트 및 아세토니트릴의 존재 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법에 있어서, 상기 b) 단계 이후에, c) 상기 b) 단계의 생성물을 증류하여 펠라르곤산을 분리하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 증류 잔사에서 끓는 물을 이용하여 아젤라인산을 추출하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법에 있어서, 상기 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율은 85% 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 일 양태의 펠라르곤산 및 아젤라인산 제조방법에 의하면, 높은 수율로 불포화 카르복실산 화합물로부터 펠라르곤산 및 아젤라인산을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0016] 본 발명의 일 양태는, 불포화 카르복실산 화합물로부터 높은 수율로 펠라르곤산 및 아젤라인산을 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명의 일 양태는, a) 불포화 카르복실산 화합물을 텅스텐산 촉매 하에 반응시켜 인접 디올(vicinal diol)을 포함하는 중간 생성물을 수득하는 단계; 및 b) 상기 중간 생성물을 전이금속 수산화물 촉매 하에서 반응시켜 펠라르곤산 및 아젤라인산을 수득하는 단계;를 포함하는, 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 의하면, 상기 a) 단계에서 텅스텐산 촉매를 사용하고, 상기 b) 단계에서 전이금속 수산화물 촉매를 사용하는 촉매 조합을 통해 최종적으로 수득되는 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율이 현저히 향상될 수 있다.
- [0019] 본 명세서에서 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율은 이론적 수득량(몰)에 대한 실제 수득된 펠라르곤산 및 아젤라인산 각각의 수득량(몰)의 비율(%)을 의미할 수 있다.
- [0020] 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 의하면, 불포화 카르복실산 화합물로부터 펠라르곤산 및 아젤라인산을 85% 이상의 높은 수율로 제조할 수 있다.
- [0021] 이하, 본 발명의 일 양태의 펠라르곤산 및 아젤라인산 제조방법의 각 제조단계에 대해 상세히 설명한다.
- [0022] 1. a) 단계: 불포화 카르복실산 화합물을 텅스텐산 촉매 하에 반응시켜 인접 디올(vicinal diol)을 포함하는 중간 생성물을 수득하는 단계이다.
- [0023] 상기 a) 단계는, 불포화 카르복실산 화합물로부터 인접 디올(vicinal diol)을 포함하는 중간 생성물을 제조하는 단계이다.
- [0024] 구체적으로, 불포화 카르복실산 화합물의 이중결합을 디올로 산화시키는 제1산화 촉매 하에 반응을 진행하여 인접 디올을 포함하는 중간 생성물을 제조할 수 있다.
- [0025] 여기서, 제1산화 촉매는 텅스텐산 촉매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 단계에서, 상기 텅스텐산 촉매는 상기 불포화 카르복실산 화합물 1몰 기준, 0.005 내지 0.05몰, 구체적으로 0.008 내지 0.03몰, 보다 구체적으로 0.01 내지 0.02몰범위로 투입될 수 있다. 상기 범위에 제한되지는 않으나, 이 범위에서 수행할 경우 최종 수득되는 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율이 향상 될 수 있어 좋을 수 있다.
- [0027] 상기 불포화 카르복실산 화합물은 단일불포화 카르복실산 화합물을 포함하는 것이 바람직할 수 있고, 구체적으로는 내부에 1개의 이중결합을 포함하는 단일불포화 카르복실산 화합물을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 보다 구체적으로는 펠라르곤산 및 아젤라인산을 제조하기 위한 관점에서 올레산(oleic acid)을 포함하는 것일 수 있다. 올레산의 내부 이중결합의 인접 디올로의 산화 및 인접 디올의 카르복실산의 산화를 통해 펠라르곤산 및 아젤라인산을 제조할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 불포화 카르복실산 화합물은 높은 올레산 함량을 갖는 오일일 수 있다. 예를 들면, 상기 오일은 총 중량을 기준으로 상기 올레산을 70중량%(순도)이상으로 포함하되, 스테아르산 및 팔미트산 등에서 선택되는 지방산을 9중량%(순도)이하로 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 본 단계는 용매로서 물, 에틸아세테이트(Ethyl acetate, EA) 및 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN), 헥산(hexane, n-Hex) 등에서 선택되는 적어도 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용할 수 있다.
- [0030] 본 단계에서, 상기 용매는 상기 불포화 카르복실산 화합물 100중량부 기준, 50 내지 200중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 50 내지 150중량부, 보다 구체적으로는 50 내지 100중량부로 포함될 수 있다.
- [0031] 본 단계는 산화제로서 과산화물이 존재하는 환경에서 수행될 수 있다.
- [0032] 여기서, 상기 과산화물은 무기 과산화물, 유기 과산화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로는 과산화수소

(H₂O₂)를 포함하는 무기 과산화물일 수 있으며, 상기 과산화수소는 적어도 28%이상의 농도의 것이 바람직하다. 또한, 상기 유기 과산화물은 퍼포름산(performic acid), 퍼아세트산(peracetic acid) 및 퍼벤조산(perbenzoic acid) 등에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [0033] 본 단계에서, 상기 과산화물은 상기 불포화 카르복실산 화합물 1몰 기준, 1 내지 3몰, 구체적으로 1.1 내지 2몰, 보다 구체적으로 1.2 내지 1.5몰 범위로 투입될 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 불포화 카르복실산 화합물은 높은 올레산 함량을 갖는 오일일 수 있다. 예를 들면, 상기 오일은 총 중량을 기준으로 상기 올레산을 70중량%(순도)이상으로 포함하되, 스테아르산 및 팔미트산 등에서 선택되는 지방산을 9중량%(순도)이하로 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 본 단계는 용매로서 물, 에틸아세테이트(Ethyl acetate, EA) 및 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN), 헥산(hexane, n-Hex) 등에서 선택되는 적어도 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용할 수 있다.
- [0036] 본 단계에서, 상기 용매는 상기 불포화 카르복실산 화합물 100중량부 기준, 50 내지 200중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 50 내지 150중량부, 보다 구체적으로는 50 내지 100중량부로 포함될 수 있다.
- [0037] 본 단계는 산화제로서 과산화물이 존재하는 환경에서 수행될 수 있다.
- [0038] 여기서, 상기 과산화물은 무기 과산화물, 유기 과산화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로는 과산화수소(H₂O₂)를 포함하는 무기 과산화물일 수 있으며, 상기 과산화수소는 적어도 28%이상의 농도의 것이 바람직하다. 또한, 상기 유기 과산화물은 퍼포름산(performic acid), 퍼아세트산(peracetic acid) 및 퍼벤조산(perbenzoic acid) 등에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 본 단계에서, 상기 과산화물은 상기 불포화 카르복실산 화합물 1몰 기준, 1 내지 3몰, 구체적으로 1.1 내지 2몰, 보다 구체적으로 1.2 내지 1.5몰 범위로 투입될 수 있다.
- [0040] 보다 구체적으로는 Co, Mn 및 Cu 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상인 전이금속의 수산화물을 포함할 수 있다.
- [0041] 가장 구체적으로는 코발트(II) 히드록사이드(cobalt(II) hydroxide, Co(OH)₂)를 포함할 수 있다.
- [0042] 본 단계에서, 촉매로 Co(OH)₂을 사용하는 경우, b) 단계에서 수행되는 인접 디올의 산화반응의 전환율을 극히 향상시킬 수 있고, 펠라르곤산 및 아젤라인산의 제조 선택성이 향상되어 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율이 향상될 수 있다. 또한, a) 단계에서 텅스텐산 촉매 및 에틸아세테이트를 포함하는 유기용매를 사용하는 경우와 조합되어, 펠라르곤산 및 아젤라인산을 매우 높은 수율로 제조할 수 있다.
- [0043] 본 단계의 전이금속 수산화물 촉매는 a) 단계에서 수득된 디올을 포함하는 중간 생성물 1몰 기준, 0.01 내지 0.1몰, 구체적으로 0.01 내지 0.3몰, 보다 구체적으로 0.03 내지 0.1몰범위로 투입될 수 있다. 상기 범위에 제한되지는 않으나, 이 범위에서 수행할 경우 최종 수득되는 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율이 향상 될 수 있어 좋을 수 있다.
- [0044] 본 단계는 고압조건에서 수행될 수 있으며, 15 내지 30bar의 압력 하에서 수행될 수 있다. 구체적으로는 18 내지 25 bar의 압력 하에서 수행될 수 있다. 반응기의 압력은 반응에 참여하는 산소, 공기 등의 기체를 상술한 압력이 되도록 반응기 내로 투입하여 조절할 수 있다.
- [0045] 본 단계의 용매는 물, 유기용매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로는 물, 에틸아세테이트 및 아세토니트릴 등에서 선택되는 적어도 둘이상의 혼합용매를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 물, 에틸아세테이트 및 아세토니트릴을 포함하는 혼합용매를 사용할 수 있다.
- [0046] 일 예로, 상기 혼합용매는 물 : 에틸아세테이트 : 아세토니트릴을 중량비로 1 : 0.2~0.8 : 0.5~0.8, 구체적으로는 1 : 0.5~0.8 : 0.5~0.8로 혼합한 것일 수 있다. 상기 중량비로 혼합된 혼합용매를 사용하는 경우, 고압조건의 반응 도중 발생하는 부산물 및 고분자 함량을 줄일 수 있고 교반 효율증가로 반응 시간을 단축 할 수 있는 이점이 있다.
- [0047] 본 단계는 70℃ 내지 95℃에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 75℃ 내지 90℃에서 수행될 수 있다. 본 발명을 반드시 이에 제한하는 것은 아니나, 상기 범위에서 수행할 경우 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수율이 향상될 수 있어 좋을 수 있다.

- [0048] 본 단계의 반응시간은 4 내지 12시간일 수 있고, 구체적으로는 5 내지 10시간일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0049] 본 단계의 보다 구체적인 양태를 예를들어 설명하면, a) 단계에서 수득된 중간 생성물 및 용매를 혼합한 뒤, 전이금속 수산화물 촉매를 투입하고, 산소를 투입하여 상술한 압력조건을 맞춘 뒤, 상술한 b) 단계의 반응온도로 승온시켜 상술된 반응시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [0050] 이후, 상온(25℃)으로 반응기를 식힌 뒤 층분리하여 용매 내 물을 제거하고, 에틸 아세테이트, 아세토니트릴 등의 유기용매는 증발기(evaporator) 등을 사용하여 증발시킬 수 있다.
- [0051] 본 단계는 배치식 반응기에서 수행될 수 있으나, 본 발명을 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0052] 다음으로, 본 단계 이후에 통상적인 증류방식, 분획추출방식, 용해도를 이용해 펠라르곤산을 분리할 수 있다. 예를 들면, 상기 펠라르곤산이 분리될 수 있는 압력 및 온도조건 하에서 증류방식을 통해 분리될 수 있다. 예를 들면 4 내지 6 Torr 압력에서 160℃ 내지 170℃의 온도에서 컬럼증류하여 펠라르곤산을 분리할 수 있다.
- [0053] 이후, 증류 잔사로부터 고온(90~100℃)의 물에 잘 녹는 아젤라인산의 특성을 이용해 고비분과 아젤라인산을 분리하고, 아젤라인산의 용해도를 이용하여 물을 식혀 석출시키는 방법으로 아젤라인산을 추출함으로써, 고수율로 펠라르곤산 및 아젤라인산을 수득할 수 있다. 이때, 상기 증류 잔사는 상기 펠라르곤산을 분리하고 난 후 얻은 잔사이다.
- [0054] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] **[실시예 1]**
- [0056] **a) 단계:** 1L 둥근 플라스크에 200g의 78% 순도의 올레산(Oleic Acid, 0.55mol), 129g의 에틸아세테이트(EA), 촉매로서 3g의 텅스텐산(Tungstic Acid, H_2WO_4 , 0.01mol)을 넣은 후 300rpm으로 상온(25℃)교반하였다. 이후, 65℃까지 승온 후 67.44g의 50% 과산화수소(1mol)을 정량 펌프에 넣어 천천히 점적(dropping) 시켰다. 과산화수소를 모두 투입 한 후, 65℃로 온도 유지시키며 2시간동안 반응 시켰다. 이후, 동일 온도에서 층분리를 진행하여 수층과 촉매를 제거하여 디올을 포함하는 중간 생성물을 수득하였다.
- [0057] 상기 디올을 포함하는 중간 생성물은 추가의 정제 없이, 다음 반응에 사용하였다.
- [0058] **b) 단계:** 2L 고압 반응기에, 399.4g의 a) 단계에서 수득된 중간 생성물(0.63mol)과 192.4g의 물, 128.2g의 아세토니트릴(ACN) 혼합용매를 혼합하였다. 이후, 촉매로서 3.6g의 코발트(II) 히드록사이드($Co(OH)_2$, 0.04mol)를 투입하고, 산소를 이용하여 20bar 압력으로 맞춘 후 80℃까지 승온 시킨 후 6시간 동안 반응을 진행하였다.
- [0059] 이후, 반응기를 상온으로 식히고, 층분리하여 수층을 제거하고, 감압농축하여 유기용매(EA 및 ACN)를 제거하였다.
- [0060] 이후, 5torr 압력 및 170℃ 온도조건 하에서, 컬럼증류를 진행하여 91% 수율로 펠라르곤산(pelargonic acid)을 수득하였다.
- [0061] 상기 컬럼증류로부터 얻은 잔사에, 끓는 물을 이용하여 아젤라인산을 추출하고, 기타 유기물(미반응 물질, C16~C18의 mono carboxylic acid, 기타 불순물)과 90% 수율로 아젤라인산(azelaic acid)을 수득하였다.
- [0062] 상기 방법으로부터 수득된 펠라르곤산과 아젤라인산의 수율은 이론적 수득량(몰)에 대한 실제 수득량(몰)의 비율(%)로 계산하였다.
- [0063] **[실시예 2]**
- [0064] **a) 단계:** 1L 둥근 플라스크에 200g의 78% 순도의 올레산, 촉매로서 3g의 텅스텐산(Tungstic Acid, H_2WO_4 , 0.01mol)을 넣은 후 300rpm으로 상온(25℃) 교반하였다. 이후, 65℃까지 승온 후 67.44g의 50% 과산화수소(1mol)을 정량 펌프에 넣어 천천히 점적(dropping) 시켰다. 과산화수소를 모두 투입 한 후, 65℃로 온도 유지시키며 2시간동안 반응 시켰다. 이후, 동일 온도에서 층분리를 진행하여 수층과 촉매를 제거하여 디올을 포함하는 중간 생성물을 수득하였다.
- [0065] 상기 디올을 포함하는 중간 생성물은 추가의 정제 없이, 다음 반응에 사용하였다.

- [0066] **b) 단계:** 2L 고압 반응기에, 270.4g의 a) 단계에서 수득된 중간 생성물(0.63mol)과 192.4g의 물, 128.2g의 에틸아세테이트(EA) 및 128.2g의 아세토니트릴(ACN) 혼합용매를 혼합하였다. 이후, 촉매로서 3.6g의 코발트(II) 히드록사이드($\text{Co}(\text{OH})_2$, 0.04mol)를 투입하고, 산소를 이용하여 20bar 압력으로 맞춘 후 80℃까지 승온 시킨 후 6시간 동안 반응을 진행하였다.
- [0067] 이후, 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 펠라르곤산과 아젤라인산을 정제하였다. 85.7% 수율로 펠라르곤산을 수득하였고, 85.6% 수율로 아젤라인산을 수득하였다.
- [0068] **[비교예 1]**
- [0069] **a) 단계:** 1L 둥근 플라스크에 200g의 78% 순도의 올레산(Oleic Acid) 촉매로서 3g의 텅스텐산(Tungstic Acid, H_2WO_4 , 0.012mol)을 넣은 후 300rpm으로 상온(25℃)교반하였다. 이후, 65℃까지 승온 후 67.44g의 50% 과산화수소(1mol)을 정량 펌프에 넣어 천천히 점적(dropping) 시켰다. 과산화수소를 모두 투입 한 후, 65℃로 온도 유지 시키며 2시간동안 반응 시켰다. 이후, 동일 온도에서 층분리를 진행하여 수층과 촉매를 제거하여 디올을 포함하는 중간 생성물을 수득하였다.
- [0070] 상기 디올을 포함하는 중간 생성물은 추가의 정제 없이, 다음 반응에 사용하였다.
- [0071] **b) 단계:** 2L 고압 반응기에, 270.4g의 a) 단계에서 수득된 중간 생성물(0.63mol)과 192.4g의 물, 128.2g의 에틸아세테이트(EA) 및 128.2g의 아세토니트릴(ACN) 혼합용매를 혼합하였다. 이후, 촉매로서 6.86g의 코발트 아세테이트($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.04mol)를 투입하고, 산소를 이용하여 20bar 압력으로 맞춘 후 80℃까지 승온 시킨 후 6시간 동안 반응을 진행하였다.
- [0072] 이후, 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 펠라르곤산과 아젤라인산을 정제하여 수득하였다.
- [0073] **[비교예 2]**
- [0074] 상기 실시예 1의 상기 b) 단계에서 촉매로서 코발트 클로라이드(CoCl_2 , 0.04mol) 5.03g을 사용하되, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 펠라르곤산과 아젤라인산을 수득하였다.
- [0075] **[비교예 3]**
- [0076] 상기 실시예 1의 상기 b) 단계에서 촉매로서 코발트 설페이트($\text{Co}(\text{SO}_4)$, 0.04mol) 6g을 사용하되, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 펠라르곤산과 아젤라인산을 수득하였다.
- [0077] **[비교예 4]**
- [0078] 상기 실시예 1의 상기 b) 단계에서 촉매로서 코발트 브로마이드(CoBr_2 , 0.04mol) 8.47g을 사용하되, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 펠라르곤산과 아젤라인산을 수득하였다.
- [0079] **[비교예 5]**
- [0080] 상기 실시예 1의 상기 b) 단계에서 촉매로서 코발트 나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0.04mol) 7.08g을 사용하되, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 펠라르곤산과 아젤라인산을 수득하였다.
- [0081] **[비교예 6]**
- [0082] 상기 비교예 1에서 용매 조건을 하기 표와 같이 변경하여 수행하였다. 구체적으로, 상기 a)단계에서는 129g의 에틸아세테이트(EA)를 사용하고, 상기 b) 단계에서는 비교예1에서 사용한 혼합용매 대신 192.4g의 물 및 128.2g의 에틸아세테이트(EA)를 사용하였다. 이외, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 펠라르곤산과 아젤라인산을 수득하였다.

표 1

	축매		용매	
	a)단계	b)단계	a)단계	b)단계
실시예 1	H ₂ WO ₄	Co(OH) ₂	EA	물:EA:ACN
실시예 2	H ₂ WO ₄	Co(OH) ₂	-	물:EA:ACN
비교예 1	H ₂ WO ₄	CoOAc ₂	-	물:EA:ACN
비교예 2	H ₂ WO ₄	CoCl ₂	-	물:EA:ACN
비교예 3	H ₂ WO ₄	Co(SO ₄)	-	물:EA:ACN
비교예 4	H ₂ WO ₄	CoBr ₂	-	물:EA:ACN
비교예 5	H ₂ WO ₄	Co(NO ₃) ₂	-	물:EA:ACN
비교예 6	H ₂ WO ₄	CoOAc ₂	EA	물:EA

[0083]

[0084]

본 발명에 따르면, 매우 높은 수율로 펠라르곤산 및 아젤라인산을 수득할 수 있음을 확인하였다. 또한, a)단계에서 에틸아세테이트를 사용하는 경우, 안정적인 산화반응을 유도하여 펠라르곤산과 아젤라인산을 90%이상으로 최종 수득할 수 있음을 확인하였다.

[0085]

또한, 본 발명에 따르면, 과도한 발열반응에 의한 반응온도의 상승을 유발하지 않음은 물론 용이한 정제공정으로 공정상 이점을 제공할 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면 매우 경제적으로 펠라르곤산 및 아젤라인산을 제공할 수 있다.

[0086]

반면, 비교예의 경우, 펠라르곤산 및 아젤라인산에 대한 다소 낮은 수득율을 보였다. 또한, 반응 부산물에 의해 반응 후, 층분리 시간이 현저하게 증가하여 정제공정에 불리함을 보였다. 구체적으로, 비교예1 내지 비교예6의 경우 50%이하 수준의 펠라르곤산 및 아젤라인산의 수득율을 나타내었으며, 비교예6의 경우 반응 부산물로 생성된 고분자 함량이 높아(예컨대, 30% 이상) 반응 후 층분리 시 많은 시간(예컨대, 실시예1의 경우 30분, 비교예6의 경우 2시간 이상)이 소요되었다. 또한, 반응기에 파울링을 유발하여 상업적으로 바람직하지 않았다.