

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C07D 207/38

(45) 공고일자 1984년 11월 09일
(11) 공고번호 특허 1984-0002064

(21) 출원번호	특 1980-0003822	(65) 공개번호	특 1983-0004281
(22) 출원일자	1980년 10월 04일	(43) 공개일자	1983년 07월 09일
(30) 우선권주장	82192 1979년 10월 05일 미국(US)		
(71) 출원인	더스탠다드 오일 캄파니	라리 윌리엄 에반스	
	미합중국 오하이 44115 클리블랜드 미들랜드 빌딩		
(72) 발명자	프레드릭 안토니 피사		
	미합중국 오하이오 44202 어우로라 서클우드 드라이브 764		
	안네 마리 그라함		
	미합중국 오하이오 44067 노스필드 그린우드 파크웨이 6290, 103		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 김혜원 (책자공보 제 1009호)

(54) 피롤리돈의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

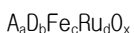
피롤리돈의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수소, 아민 및 적어도 하나의 5원산소-함유 헤테로사이클 무수물 또는 상응하는 산을 루테늄 함유 착산화물 촉매존재하에서 접촉시킴으로써 5원 포화질소-함유 헤테로사이클 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

특히 본 발명은 수소, 수성암모니아 및 말레산 무수물을 루테늄, 철 및 니켈 또는 코발트를 함유하는 착산화물 촉매존재하에서 접촉시킴을 특징으로 하는 피롤리돈의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 다음 일반식의 착산화물로 이루어진 촉매조성물을 제공한다.



상기식에서

A는 니켈, 코발트 또는 이의 혼합물이고 ;

D는 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 아연 또는 이의 혼합물이며 ;

a, c 및 d는 0.01 내지 1이고 ;

b는 0 내지 1이며 ;

x는 촉매에 존재하는 다른 원소에 필요한 원자수를 충족시키는데 요구되는 산소수이다.

피롤리돈과 같은 5원 질소함유포화 헤테로사이클 화합물은 특히 나이론-4형 폴리머의 제조에 있어서 유용한 중간물질이다. 이들 화합물은 또한 유기용매로 사용할 수 있는 N-메탈피롤리돈 및 N-비닐피롤리돈 제조에도 유용하다.

말레산 무수물로부터 피롤리돈을 제조하는 방법은 알려져 있다. 예를 들어 미합중국특허 제3,109,005호에는 말레산 무수물, 디옥산 및 라니니켈 혼합물을 온도 250℃ 및 압력 200기압하의 반응기내에서 약 10 시간동안 접촉시키는 방법이 기술되어 있다. 또한 일본국 특허 제71/37,590호에는 말레산 무수물을 디옥산중에서, 지지된 코발트 니켈촉매 존재하에 100℃이하의 온도, 145기압에서 수소화하는 방법이 기술되어 있다. 이 방법에서는 계속해서 반응기에 암모니아를 가하여 온도를 250℃로 상승시켜 피롤리돈을 생성시킨다.

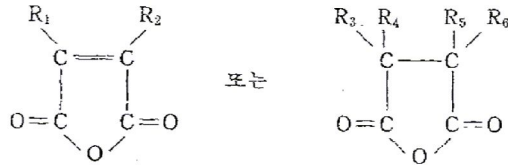
피롤리돈을 제조하는 선행기술의 방법은 각각 여러가지 단점을 가지고 있다. 첫째, 이러한 반응에는 대단히 높은온도 및 압력이 요구된다. 둘째, 선행기술의 공정중에는 2단계 공정인 것도 있고 셋째, 장시간의 반응시간이 필요하다는 점이다.

이에 비해 본 발명의 공정은 중등도의 온도 및 압력하에서 일단계 공정으로 연속 수행하여 말레산 무수물로부터 피롤리돈을 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 방법이 따르면 피롤리돈을 고수율로, 선택적으로 수득할 수 있다.

일반적으로 5원 산소 함유 헤테로사이클 무수물 또는 상응하는 산이면 어느 것이나 본 발명 공정의 반응물로 사용할 수 있다. 그러나 입체장애가 반응요인이 될 수 있으며, 이러한 반응물이 하나 또는 그 이상의 벌키그룹(bulky group)으로 치환된 경우에는 반응속도가 감소될 수 있다.

본 발명 공정에 유용한 바람직한 헤테로사이클 무수물 또는 상응하는 산은 다음 일반식(I) 또는 (II)의 무수물 또는 일반식(III) 또는 (IV)의 상응하는 산이다.

무수물



상응하는 산



상기식에서

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 및 R_6 는 각기 독립적으로, 수소 및 탄소수 1 내지 4의 알킬중에서 선택되고, 바람직하게는 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 및 R_6 가 각기 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 2의 알킬중에서 선택되며, 가장 바람직한 것은 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 및 R_6 가 각각 수소인 경우이다.

본 발명 범위내의 반응물의 예로는 말레산 무수물 및 석신산 무수물 및 상응하는 산이 있다.

광범한 종류의 아민이 또한 본 발명 공정에 사용될 수 있다. 이러한 아민은 다음 일반식(VI)으로 표시된다.



상기식에서

R_7 은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 아릴 및 $-(CH_2)_q-OH$ (여기에서 q 는 1 내지 4이다)중에서 선택된다.

바람직하기는 R_7 은 수소 또는 메틸이다.

본 발명의 공정에서 반응기에 충전되는 반응물, 즉 헤테로사이클 무수물 또는 상응하는 산, 아민 및 수소의 비율은 중요한 것은 아니다. 반응은 이러한 반응물들이 반응계중에 존재하는 한 진행된다. 그러나 과량의 수소 및 아민 존재하에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로 반응은 헤테로사이클 무수물 1몰당 약 3 내지 20몰의 수소와 약 1 내지 5몰의 아민을 사용하여 수행한다. 이러한 반응물들은 반응대에 각각 따로따로 가하거나, 반응대에 충전시키기전에 이러한 반응물중이 둘 또는 그 이상을 혼합할 수도 있다.

경우에 따라 반응물, 생성물 및 촉매에 대해 불활성인 담체를 반응계에 사용할 수 있다. 적합한 담체로는 물 및 디옥산이 포함된다.

본 발명의 공정을 수행함에 있어서 헤테로사이클 무수물 또는 상응하는 산과 수소 및 아민을 후술하는 바와 같은 촉매의 존재하에서 접촉시켜 수소화/아민화반응을 일으킨다. 본 발명의 공정은 다양한 기술 및 반응기를 사용하여 수행할 수 있으며 배치형 및 연속조작방법이 모두 사용될 수 있다. 또한, 반응생성물을 반응혼합물에 재순환시키는 것이 반응에 유익할 수 있다. 바람직한 제조방법에서는 원하는 농도의 수성암모니아 및 헤테로사이클 무수물을 연속방법으로 촉매상에서 수소와 접촉시킨다.

반응온도는 약 100 내지 400°C이나 바람직하게는 약 100 내지 300°C의 온도범위를 사용한다. 반응은 원하는 온도에서 약 0.1 내지 5시간동안 계속되나, 연속공정에서는 접촉시간을 0.01시간 정도로 단축시킬 수 있다.

반응을 500 내지 5000psi의 압력을 사용하여 수행할 수 있지만, 본 발명에 따르는 가장 중요한 이점중의 하나는 이점은 선행기술의 공정에서 사용된 압력보다 매우 낮은 압력하에서 최적의 결과를 얻을 수 있다는 점이다. 본 발명 공정에서 낮은 압력을 사용함으로써 부반응을 최소화하고 반응설비에 필요한 비용을 적게하는데 경제적으로 중요한 의의가 있다. 바람직하기는 약 1000psi의 수소압을 사용한다.

산화루테늄을 함유하는 촉매는 어느 것이나 본 발명의 공정에 사용할 수 있다. 본 발명에서 특히 유용

한 착산화물 촉매는 다음 일반식(V)로 나타낼 수 있다.



상기식에서

A는 니켈, 코발트 및 이의 혼합물중에서 선택되고;

D는 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 아연 및 이의 혼합물중에서 선택되며 ;

a, b 및 c는 각기 독립적으로 0 내지 1이고, 단 a 및 c가 둘다 0이 아니어야 하며 ;

d는 0.01 내지 1이고 ;

x는 촉매중에 존재하는 다른 원소에 필요한 원자수를 충족시키는데 요구되는 산소수이다.

이러한 착산화물 촉매로는, 촉매의 성분이 상기 일반식으로 표시되는 촉매이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 바람직한 촉매는 A가 니켈이고 a 및 c가 둘다 0.01 내지 1인 촉매이다.

이러한 착산화물 촉매의 정확한 화학적 성질은 알려져 있지않다. 이 촉매는 예를 들어 산화물의 혼합물이거나 촉매에 함유된 원소 모두의 착산화물일 수 있다. 일반적으로 이러한 형태의 촉매는 본 분야에서 알려져 있다.

착산화물 촉매는 다른 산화촉매의 제조에 사용되는 본 분야에서의 공지기술과 거의 동일한 방법으로 제조할 수 있다[참조 : 미합중국 특허 제3,642,930호, 본 명세서에서 참고로 인용됨]. 여러가지 방법을 사용하여 착산화물 촉매를 제조할 수 있으나 이러한 촉매를 제조하는 바람직한 방법으로는 다음과 같은 방법이 있다.

이러한 촉매는 목적하는 산화물의 성분을 제공할 수 있는 화합물의 혼합물로부터 제조할 수 있다. 바람직하게는 질산염, 아세테이트, 할로겐화물 및/또는 산화물과 같은 분해가능한 염을 공침시킴으로써 촉매를 제조한다. 이러한 촉매는 가스 및 비가소형 둘다 유효하다. 반응전에, 착화합된 촉매를 수소로 환원 또는 부분 환원시키는 것이 바람직하다. 촉매중에 Na^+ 및 Cl^- 이온이 존재하면 수율이 감소될 수 있기 때문에 N^+ 또는 Cl^- 이온이 촉매내에 혼입되지 않도록 할 수 있는 촉매제조방법을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 촉매는 지지된 형태, 비지지된 형태 또는 코팅된 형태로 사용할 수 있다. 바람직한 지지물질은 실리카, ZrO_2 , 알루미늄, 인산염, 실리카 알루미늄 및 지올라이트이다. 촉매사용시에 접하게 되는 반응조건하에서 안정한, 다른 공지의 지지물질중 어느 것이나를 사용할 수도 있다. 지지된 형태인 경우에 지지체는 촉매의 5 내지 95중량%, 바람직하기는 촉매의 10 내지 60중량%가 함유된다. 코팅된 촉매에 있어서 불활성 물질은 촉매의 약 20 내지 99중량%가 바람직하다.

반응의 완결이 따라 수득되는 반응생성물은 통상적으로 기상(氣相)중에 존재한다. 이 반응생성물을 적합한 공지의 분리방법, 예를들면 응축시킨 다음 용매를 추출 또는 분별 증류하여 목적하는 최종생성물을 수득한다.

본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위하여 다음 실시예가 제공된다. 이들 실시예에서 전환율 및 수율은 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$\text{전환율} = \frac{\text{반응된 헤테로 사이클 무수물의 몰수}}{\text{공급된 헤테로 사이클 무수물의 몰수}} \times 100$$

$$\text{수 율} = \frac{\text{생성물의 몰수}}{\text{공급된 헤테로 사이클 무수물의 몰수}} \times 100$$

[실시예 1]

SiO_2 상의 30% $RuFeO_x$ 로 이루어진 촉매는 다음과 같이 제조한다. 우선 18.68g의 $RuCl_3 \cdot 14H_2O$ 와 21.62g의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 300ml의 물에 용해시키고 30분간 교반한다. 50%수산화나트륨과 물의 용액을 일정하게 교반하면서 적가하여 pH를 8.6으로 조정하여 산화물을 침전시킨다. 슬러리를 교반하고 30분간 거의 비등하도록 가열한 후 냉각하여 여과하고 철저히 세척한다. 생성된 혼합산화물을 125℃에서 밤새 건조시키고 350℃에서 3시간동안 가소화시킨 다음, 140메쉬의 체에 통과시켜 분쇄한다.

그후, 15g의 상기 산화물을 50ml의 물에 슬러리화시킨다. 이 용액에 87.5g의 날코(Nalco)실리카 용액(40% 고체)을 가하고, 혼합물을 치약(toothpaste)과 같은 경점성이 얻어질 때까지 가열, 교반한다. 그후 촉매를 125℃에서 밤새 건조시키고 350℃에서 3시간동안 가소화시켜 10/40메쉬체에 통과시켜 분쇄한다.

고정상 반응기에 40cc의 상기 촉매를 충전하고 반응계에 원하는 압력을 가한다. 반응기를 단계적으로 반응온도까지 가열하는 동안 수소를 매분당 150cc씩 촉매상에 통과시킨다. 그후, 반응계를 수소류하에서 2시간동안 유지시켜 전환원시시키고 평형화시킨다. 말레인 무수물 1몰당, 2몰의 암모니아와 물중의 10% 말레인 무수물로 이루어진 액상공급물을 시간당 20cc씩 주입한다. 생성물을 1시간동안 분리냉각 수액기중에서 응축시켜 모은후, 생성물을 피롤리돈에 대해 분석한다. 결과는 표 1에 표시하였다.

[실시예 2]

Al_2O_3 상의 18% $RuFeO_x$ 와 10% SiO_2 로 이루어진 촉매는 다음과 같이 제조한다. 우선 혼합산화물 $RuFeO_x$ 촉매

는 상기 실시예 1에서와 같이 제조한다. 15g의 생성된 혼합산화물 및 60g의 Al_2O_3 분말을 150ml의 물에 슬러리화시킨다. 혼합물물을 치약과 같은 경점성이 얻어질 때까지 교반하면서 증발시킨다. 그후 촉매를 125℃에서 밤새 건조시키고 생성된 미세한 분말을 100ml의 물 및 20.75g의 날코 실리카용액(40% 고체)에 재차 슬러리화시킨다. 이 슬러리를 증발시키고 125℃에서 밤새 건조시킨 후 350℃에서 3시간동안 가소화시키고 10/40메쉬체에 통과시켜 분쇄한다.

생성된 촉매를 실시예 1에서와 같은 실험장치에서 처리한다. 결과는 표 1에 표시하였다.

[실시예 3]

Al_2O_3 상의 5% $RuFeO_x$ 로 이루어진 촉매를 상기 방법에 따라 제조하고 상기 실험장치를 사용하여 처리한다. 결과는 표 1에 표시하였다.

[실시예 4]

$RuFeO_x$ 로 이루어진 혼합금속 산화물은 7.01g의 $RuCl_3 \cdot 14H_2O$ 및 8.11g의 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 실시예 1에서와 같이 제조한다. 그후 50g의 노르톤 SA 5223알룬덤(Norton SA 5223 Alundum : 10/30메쉬)을 파인트 유리병에 넣는다. 5.4g의 물을 2회에 걸쳐 알룬덤상에 분무하고, 병을 분무 후 10분간 볼밀러상에서 회전시킨다. 1.4g의 혼합금속 산화물을 가한 후, 병을 볼밀러상에서 15분간 회전시킨다. 1.4g의 혼합금속 산화물을 가하는 마지막 공정단계를 반복수행한다. 코팅된 촉매를 125℃에서 밤새 건조시키고 350℃에서 3시간동안 가소화시킨다.

생성된 촉매를 실시예 1에서와 같은 실험장치를 사용하여 처리하고, 그 결과는 표 1에 표시하였다.

[실시예 5 내지 7]

$RuFeCoO_x$, $RuFePdO_x$ 및 $RuZnNiO_x$ 로 이루어진 촉매를 알알룬덤상에 코팅한다. 이들 촉매는 실시예 4에 기술된 방법에 따라 제조하고 실시예 1에서와 같은 실험장치로 처리한다. 그 결과는 표 1에 표시하였다.

[표 1]

각종 촉매존재하의 말레산 무수물의 수소화/아민화반응

온도 : 250℃ 압력 : 1000psi

실시예	촉매	전환율 (%)	수율 (%)	실시예	촉매	전환율 (%)	수율 (%)
1	SiO_2 상의 30% $RuFeO_x$	100.0	20.1	4	$RuFeNiO_x$	81.3	77.3
2	90% Al_2O_3 및 10% SiO_2 상의 20% $RuFeO_x$	83.7	45.2	5	$RuFeCoO_x$	99.0	39.1
3	Al_2O_3 상의 5% $RuFeO_x$	89.8	41.5	6	$RuFePdO_x$	100.0	32.8
				7	$RuZnNiO_x$	100.0	61.4

[실시예 8 내지 14]

$RuFeNiO_x$ 로 이루어진 촉매를 실시예 4에서와 같이 제조하여 실시예 1에서와 같은 실험장치를 사용하여 처리한다. 본 공정의 반응조건은 표 II에 나타난 바와 같이 변화시킨다. 이들 실시예에서 수득된 피롤리돈의 수율은 표 II에 표시하였다.

[표 II]

촉매 : $RuFeNiO_x$ 말레산 무수물의 수소화/아민화

액상공급물 : 10% MAH(2 : 1 NH₃/MAH)

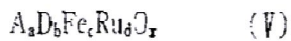
실시예	온도 (°C)	압력 (psi)	수소의 유속 (ml/분)	액상유속 (ml/분)	전환율 (%)	수율 (%)
8	250	1,000	150	20	51.3	77.3
9	200	1,000	150	20	100.0	19.2
10	250	500	150	20	100.0	15.8
11	250	1,000	300	40	100.0	61.8
12	250	1,000	300	20	98.0	43.1
13	250	1,000	75	20	99.0	69.7
14	250	1,200	150	20	97.0	51.9

상기에서는 본 발명의 단지 몇가지 실시예만을 기술하였으나 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 첨가 및 변경은 가능하다. 이러한 기타 모든 변형방법도 본 발명의 범위내에 포함된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 일반식(V)의 루테늄함유 착산화물 촉매존재하에서 말레산 무수물을 수소 및 일반식(VI)의 아민과 접촉시킴을 특징으로 하여, 피롤리돈 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서

R₇은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 아릴 또는 -(CH₂)_q-OH(여기에서 q는 1 내지 4이다)이며 ;

A는 코발트, 니켈 또는 이의 혼합물이고 ;

D는 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 아연이고 ;

a, b 및 c는 각기 독립적으로 0 내지 10이며, 단 a 및 c가 둘다 0은 아니고 ;

d는 0.01 내지 10이며 ;

x는 촉매중에 존재하는 다른 원소에 필요한 원자수를 충족시키는데 요구되는 산소수이다.