(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 45/62

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0201221
(24) 등록일자 1999년03월12일

(21) 출원번호 10-1991-0007628
(22) 출원일자 1991년05월11일
(65) 공개번호 특1991-0019945
(43) 공개일자 1991년12월19일

(30) 우선권주장 9010785.5 1990년05월14일 영국(GB)
(73) 특허권자 셀 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이.브이. 알베르투스 빌헬무스 요아네스 스트라텐
네덜란드 헤이그 엔엘-2596 에이치아아르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자 아이트 드렌트
네델란드왕국 암스테르담시 1031 시이엠 바트후 이즈벡 3
(74) 대리인 차순영, 차윤근

심사관 : 이승실

(54) 케톤의 제조방법 및 촉매 조성물

요약

a) VIII 족 금속 화합물, 및 b) 양성자원을 합함으로써 얻을 수 있는 촉매 시스템의 존재하 액체상으로 공역 디올레핀과 물을 반응시키는 것으로 구성되는 케톤의 제조방법.

명세서

[발명의 명칭]

케톤의 제조 방법 및 촉매 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 케톤의 제조 방법에 관한 것이고, 보다 특별히, 공역 디올레핀과 물의 반응에 의한 케톤의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 케톤에 관한 것이다.

케톤은 기술적으로 융통성 있고 중요한 생성물로서, 예컨데, 2 차 알콜의 산화, 불포화 케톤의 수소화, 카르복실산의 탈카르복실화 및 비(非) 말단 알킨의 수화에 의해 제조되는 것으로 알려져 있다. 이들 반응 대부분은, 그 자체로 이미 귀중한 화합물들이며 종종 엄격한 반응 조건 하에서 수행되고/거나 어려운 생성물 분리 절차를 필요로 하는 방법에 의해 제조되는 출발 물질을 사용한다는 공통점을 갖는다.

비교적 저렴하거나 보다 쉽게 구입 가능한 공급 원료 또는 출발 물질을 사용하므로써, 케톤 제조에 있어서의 상당한 개선이 이루어질 것이다. 상기 방법은 일본의 심의된 출원 73-34728 및 74-48407 로 부터 알려져 있는데, 이는 산성 촉매의 존재 하에 C_5-공역 디올레핀과 물을 기체 상으로, 적어도 0.05 : 1 ~ 50 : 1 의 범위인 물 대 공역 디엔 중량비를 사용하여 반응시키는 것에 관한 것이다. 실시예들로 부터, 케톤의 수율은 물 대 디엔 비율에 강력히 의존하며 또한 비례하여, 물 : 디엔의 중량비가 2 : 1 인 경우 상기 수율은 단지 16% 인 반면, 상기 중량비가 41.5 : 1 인 경우에는 공급된 이소프렌올 기준으로 48.7% 수율의 케톤을 결과 생성시킨다. 기체 상으로 수행되는 방법에 있어서 그러한 과량의 물이 명백히 필요로 된다는 사실은, 에너지 소비 관점에서 볼 때 이 방법이 매우 비매력적임을 알 수 있다. 물을 증발시키는 것만이 많은 에너지를 요구하는 것이 아니라, 매우 묽은 혼합물로 부터 케톤을 회수하는 것 또한 그럴 것이다. 상기 방법이 적어도 하나의 이소프렌 배열을 갖는 공역 디엔에 제한된다는 것 또한 불리한 점이다. 따라서, 케톤 제조에 있어서의 개선을 위한 상당한 요구가 있다고 결론 내릴 수 있다.

본 발명의 기초를 이루는 과제는, 상기 단점들을 하나 이상 가지지 않는 케톤의 제조 방법을 개발하는 것이다.

광범위한 연구 및 실험 결과, 놀랍게도 케톤이 VIII 족 금속을 기재로 하는 촉매 시스템의 존재 하에 공역 디올레핀과 물을 반응시키므로써 제조될 수 있음이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은, a) VIII 족 금속 원(原), 및 b) 양성자 원을 조합하므로써 얻을 수 있는 촉매 시스템의 존재 하에, 공역 디올레핀과 물을 액체 상으로 반응시키는 것을 포함하여 구성되는 케톤의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 문맥에서 용어 양성자 원이란, 양성자 산(protonic acid) 및 물, 또는 다른 양성자 공여체의 존재 하에 양성자를 생성시키는 비(非) 양성자산을 의미한다.

적합한 촉매 (a) 는 VIII족 금속 자체, 및 그들의 산화물, 카르복실산염, 황산염, 설폰산염, 질산염, 아질산염과 같은 염 및 할로겐화물을 포함한다. 더욱이, 할로겐화된 카르복실산, 예컨대 트리플루오로아세트산 및 할로겐화된 설폰산, 예컨대 트비플루오로메탄설폰산과 같은 치환된 산을 기재로 하는 VIII족 금속염, 및 예컨대 VIII족 금속 포스핀 착물과 같은 VIII족 금속 착물을 포함한다. VIII족 금속 아세틸아

세토네이트에 의하여 매우 우수한 결과가 얻어졌다. 상기 바람직한 VIII족 금속 화합물은 루테늄, 로듐, 이리듐 및 철로 구성된 군으로 부터 선택된 VIII족 금속을 기재로 하는데; 루테늄이 특히 바람직하다.

본 발명 방법의 촉매 시스템이 기재로 하는 성분 (b), 즉, 양성자 원은 편리하게 pKa 가 4 미만인 (25℃ 수용액에서 측정하여) 산이다. 적합한 산은, 예컨대 히드로할로겐산, 할로겐옥시산, 카르복실산, 할로아세트산과 같은 치환된 카르복실산, 오르토인산, 피로인산, 포스폰산, 설폰산, 할로설폰산과 같은 치환된 설폰산, 황산, 플루오로실릭산과 같은 광범위한 유기 및 무기산, 및 이온 교환 수지와; H_4WO_4 및 $H_3[P(MO_3O_{10})_4]$와 같은 폴리옥시 음이온을 함유하는 산으로 부터 선택될 수 있다. 바람직한 유기 및 무기산은 pKa 가 2 미만(25℃ 수용액에서 측정하여)이다. 바람직하게, 성분 (b)는 파라톨루엔설폰산, 황산, 과염소산, 트리플루오로메탄설폰산, 퍼플루오로카르복실산 및 이온 교환 수지로 구성되는 군으로 부터 선택된 산으로 구성된다.

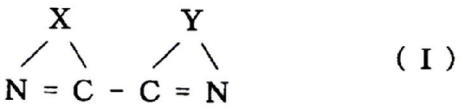
일반적으로, 성분 (b)는 VIII족 금속원에 대해 적어도 등몰량, 및 바람직하게는 VIII족 금속의 g 원자당 3.5-60 당량의 H^+ 비율을 제공하기에 충분한 양으로 사용될 것이다.

바람직한 실시양태에 있어서, 본 발명의 방법에 사용하기 위한 촉매 시스템은 또한 리간드를 포함한다. 이러한 문맥에서 용어 리간드는 VA족 및/또는 VIA족 공여체 원자들을 함유하는 리간드 화합물을 의미한다.

본 발명의 방법에 사용하기 위한 촉매 시스템에 있어서 리간드로 사용될 수 있는 화합물의 예는 :

1) 하기 일반식의 화합물

화학식 1



(I)

(여기서, X 및 Y 는 각각, 브리지 내에 세개 또는 네개의 원자를 가지며 이들 중 2개 이상이 탄소 원자인, 유사하거나 서로 다른 유기 브리징기를 나타낸다), 보다 구체적으로, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딜, 4,4'-디클로로-2,2'-비피리딜, 4,4'-디메톡시 -2,2'-비피리딜, 2,2'-(3,6-디티아옥타메틸렌)비피리딜 및 4,4'-디카르복시-2,2'-비피리딜과 같은 2,2'-비피리딜 및 그들의 유도체와 ; 5-클로로-1,10-페난트롤린, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 4,7-디메틸-1,10-페난트롤린, 2,9-디클로로-1,10-페난트롤린, 5,6-디메틸-1,10-페난트롤린, 1,10-페란트롤린-5-설폰산, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 디설폰산 및 4,7-디메틸-1,10-페난트롤린 디설폰산 나트륨과 같은 1,10-페난트롤린 및 그들의 유도체 ; 2,2'-비퀴놀린, 2-(2-피리딜)벤즈이미다졸, 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진 및 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진-P,P'-디설폰산 나트륨과 같은, 하나 이상의 결합 또는 브리징기에 의해 함께 연결되는, 적어도 2개의 N-헤테로시클릭 고리를 함유하는 화합물들,

2) 2-시아노 에틸-디페닐포스핀,

트리스(2-시아노 에틸) 포스핀,

2-피리딜-디페닐포스핀,

비스(2-피리딜)-페닐포스핀, 및

3-(디페닐포스피노)-N,N-디메틸-프로피온 아미드와 같은, 수소를 하나도 함유하지 않는 하나의 인 원자 및 하나 이상의 질소 원자를 포함하고, 각 질소 원자들은 브리지 내에 적어도 하나의 탄소 원자를 갖는 유기 브리징 기를 통해 인 원자에 연결되는 화합물들,

3) 1-(디페닐포스피노)-3-(디페닐아르시노) 프로판,

1-(디페닐포스피노)-3-(디페닐스티비노) 프로판,

1-(디페닐아르시노)-3-(디메틸아미노) 프로판, 및

1-(디페닐포스피노)-2-(디페닐아르시노) 에탄과 같은, 일반식 $R_1R_2M_1-R-M_2R_3R_4$ 의 화합물들 (여기서, M_1 은 비소 또는 안티몬이고, M_2 는 M_1 의 원자 번호 보다 낮은 원자 번호를 갖는 원소로서 비소, 인 및 질소로 구성된 군으로 부터 선택되며, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 극성기로 치환될 수 있거나 치환될 수 없는 유사하거나 서로 다른 탄화수소기를 나타내며, R 은 브리지 내에 2-4 개의 원자들을 갖는 2 가 브리징 기를 나타낸다.),

4) 1,3-비스(디페닐아르시노) 프로판,

1,3-비스(디페닐포스피노) 프로판,

1,4-비스(디페닐포스피노) 부탄,

1,2-비스(디페닐포스피노) 에탄,

1,3-비스[디(4-메톡시페닐) 포스피노] 프로판,

2-메틸-2-(디페닐포스피노메틸)-1,3-비스(디페닐포스피노) 프로판, 및

N, N, N^2, N^1-테트라키스(디페닐포스피노메틸)에틸렌디아민과 같은, 일반식 $R_1R_2M-R-MR_3R_4$ 의 화합물들 (여기서, M 은 인, 비소 및 안티몬으로 구성된 군으로 부터 선택된 원소이고, R_1, R_2, R_3, R_4 및 R 은 상기 주어진 의미를 갖는다.),

5) 일반식 $R^1M^1-R-M^2-R^3$ 의 화합물들(여기서, M^1 및 M^2 는 황, 셀레늄 및 텔루르로 구성된 군으로 부터 선택된 유사하거나 서로 다른 원소이고, R^1 및 R^2 는 유사하거나 서로 다른, 임의로 극성 치환된 탄화수소기이며, R은 브리지 내에 적어도 2 개의 탄소 원자를 함유하는 2 가 브리징 기를 나타내거나, R^1 및 M^1 및/또는 R^2 및 M^2 는 브리징기 R 의 탄소 원자와 함께 헤테로시클릭 고리를 형성한다.)이 있다.

본 발명의 방법에 사용하기 위한 바람직한 리간드는 2 배위자 리간드이고, 특히 바람직한 것은 2,2-비피리딜 및 1,10-페난트롤린과 같은 일반식 I의 2 배위자 리간드이다.

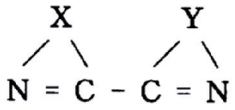
리간드 성분은 바람직하게, VIII족 금속 그램(g) 원자 당 0.5-5 몰 범위의 리간드 비율에 해당하는 양으로 사용될 것이다.

상기에서 언급한 바와 같이, 바람직한 촉매 시스템에 있어서 성분 (b)는, VIII족 금속 그램 원자 당 3.5-60 당량 범위 비율의 H^+ 를 제공하기에 충분한 양으로 존재할 것이다. 상기 촉매 시스템이, 상기에서 성분 (c)로 언급된 리간드를 또한 포함할 경우, 임의의 비(非) 배위 리간드가 촉매 시스템의 총 산성도를 감소시킬수 있다는 것을 인식해야 한다. 이는, 임의의 비 배위 리간드를 중화시키기에 충분한 양으로 산을 더 첨가하므로써 치유될 수 있다.

본 발명의 방법을 위해 필수적이지는 않다 하더라도, 촉매 시스템에 고정되거나 지지된 리간드, 즉, 예컨대 실리카, 알루미나 또는 중합체 물질과 같은 지지 물질에 고정된 리간드를 사용하는 것이 촉매의 제거 또는 복구 또는 연속 반응 절차의 경우에 있어서 용이한 잇점을 또한 제공할 수 있다.

루테늄, 이리듐 또는 로듐과 같은 금속 화합물, pKa 가 4 미만인 (25℃ 수용액에서 측정하여) 산, 및 하기 일반식의 리간드를 조합하므로써 얻을 수있는 촉매 시스템은 신규한 것이다 :

화학식 2



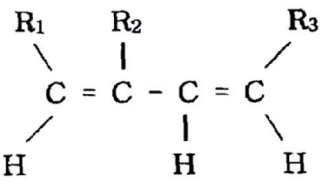
(여기서, X 및 Y 는 각각, 브리지 내에 세개 또는 네개의 원자들을 가지며 이들 중 2 개 이상이 탄소 원자인, 유사하거나 서로 다른 유기 브리징기를 나타낸다.). 바람직한 상기 촉매 시스템은, 높은 활성으로 인하여 1,10-페난트롤린 또는 2,2'-비피리딜을 기재로 한다.

2 차 아민의 제조 방법 이라는 표제 하의 영국 특허 출원 제 9010784.8 의 우선권을 주장하는 동일한 우선일자의 동시 계류 증인 특허 출원은, 양이온성 루테늄원, 양이온성 로듐원, 방향족 N-헤테로시클릭 리간드 및 음이온 원을 포함하여 구성되는 촉매 시스템을 청구한다.

촉매 시스템을 제조하는데 사용되는 방법은 중요치 않고, 따라서 촉매는 편리하게 성분들 (a) 및 (b), 또는 (a), (b) 및 (c)를 따로 따로 첨가하므로써 반응 혼합물 그 현장에서 제조될 수 있다. 성분들 (a) 및 (b), 또는 (a), (b) 및 (c) 는, 하나 이상의 반응물을 첨가하기 전에, 첨가함과 동시에, 또는 첨가 후에 미리 조합시켜 연속적으로 반응기에 첨가할 수 있다 성분들 (a), (b) 및 (c)를 혼합하는 것은 그 자체로서, 또는 적절한 담체 내에서 수행될 수 있다. 본 발명의 방법에 사용하기 위한 촉매 시스템의 제조에 있어서, 성분 (b)는 일반적으로 적어도 산성 촉매 시스템을 제공하는데 충분한 양으로 사용될 것이다. 바람직하게 성분 (b)는, 임의의 비배위 리간드 화합물의 가능한 중화 효과를 극복하는 양 이외에도, VIII족 금속의 그램 원자 당 3.5-60 당량 비율의 H^+ 를 제공하기에 충분한 양으로 사용될 것이다.

본 발명의 방법에 따르는 케톤의 제조를 위한 출발 물질로 사용될 수 있는 공역 디올레핀은, 하기 일반식의 화합물을 포함한다 :

화학식 3



(II)

(여기서, R^1, R^2 및 R^3 각각은 독립적으로 수소, 알킬기 또는 모노- 또는 폴리올레핀형 불포화 히드로카르빌기를 나타내고; R^1 및 R^2 는 브리지 내에 적어도 3 개의 탄소 원자를 함유하는 유지 브리징 기를 함께 형성할 수 있다.). 일반식 (II)의 공역 디올레핀의 예로는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,4-헥사디엔, 1-비닐-시클로펜탄-1, 1-비닐-시클로헥산-1 이 있다. 다른 적합한 공역 디올레핀은 1,3-시클로헥사디엔 및 1,3-시클로펜타디엔을 포함한다.

바람직한 공역 디올레핀은, 공역 디올레핀 자체의 올레핀형 불포화기 중 하나가 α-올레핀기인 것들, 즉 적어도 R^1 또는 R^3 가 수소를 나타내는 일반식 (II)의 화합물들이다. 특히 바람직한 공역 디올레핀은 1,3-부타디엔 및 이소프렌이다.

본 발명의 방법은, 일반적으로 60-220℃, 및 바람직하게 100-170℃ 범위의 온도 및 자생(autogenic) 압력 하의 적합한 반응기 내에서, 공역 디올레핀, 물 및 촉매를 접촉시키므로써 편리하게 수행될 수 있다.

반응물에 대해 사용되는 촉매의 양은 중요하지 않으며 광범위하게 변할 수 있고, 일반적으로 케톤으로 전환되는 공역 디올레핀 몰 당 10^{-7}-10^{-1} g의 VIII족 금속 원자, 및 보다 특별하게 디올레핀 몰 당 10^{-5}-10^{-2} g 의 금속 원자 범위에 해당할 것이다.

본 발명의 방법에 사용될 수 있는 공역 디올레핀과 물의 비율은 중요하지 않으며 광범위하게 변할 수 있다. 유리하게도, 물은 공역 디올레핀에 대하여 몰 과량으로 사용될 수 있다.

물과 디올레핀의 비(非) 혼화성으로 인하여 반응 혼합물은 2-상 시스템일 수 있는데, 2-상 시스템은 결국 케톤 합성 중에 단일상 시스템으로 전환될 수 있다.

비록 본 발명의 방법이 상기된 바와 같이, 즉, 디올레핀, 물 및 생성되는 임의의 반응 생성물로 본질적으로 구성되는 반응 매질로써 수행될 수 있다할지라도, 용매 화합물의 존재 하에 상기 방법을 수행하는 것이 유리할 수도 있다. 적합한 용매는 디에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르와 같은 보다 극성인 용매, 및 상응하는 고급 동족체, 및 예컨대 n-데칸과 같은 탄화수소 용매를 포함한다.

예컨대, 용매 부재 하 또는 상기된 바와 같은 무극 용매 존재 하에서와 같이, 2-상 반응 매질로 본 발명의 방법을 수행할 경우, 통상적으로 사용되는 리간드 대신 보다 수용성인 리간드를 사용하는 경우 케톤 생성에 미치는 유익한 효과가 관찰되었다. (4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)디설폰산 나트륨과 같은 개질된 1,10-페난트롤린 유형의 화합물에 의하여 매우 우수한 결과가 얻어졌다

상기된 바와 같은 본 발명의 방법을 이용하여, 반응 초기에 모든 디올레핀이 반응기에 존재하는 것 보다, 반응 중에 디올레핀 반응물을 점진적으로 첨가하는 것이 케톤 생산에 유익한 영향을 미친다는 것이 관찰되었다. 본 방법의 바람직한 실시 양태에 있어서, 점진적인 디올레핀 첨가 절차가 또한 사용되는 경우, 디올레핀은 반응 절차를 방해하지 않는 다른 화합물들 (일반적으로 탄화수소 화합물)과의 혼합물로서 사용될 수 있다. 바람직한 상기 공역 디올레핀 함유 혼합물은 선택되어 크래킹된 석유 분류물들이다. 그러한 분류물 또는 스트림에 존재하는 화합물은 일반적으로 분자당 동일한 수의 탄소 원자들을 갖지만, 불포화도에 있어서는 다르다. 특히 바람직한 것은 부탄, 이소부텐 및 2-부텐(시스- 및 트랜스-)과 같은 다른 C_4-화합물과 함께 1,3-부타디엔을 함유하는 C_4-스트림, 및 디올레핀 화합물로서 이소프렌을 함유하는 상응하는 C_5-스트림이다. 본 발명의 방법에 있어서, 그러한 공역 디올레핀 크래킹된 석유 분류물을 사용하여 디올레핀을 90% 의 상응하는 케톤으로 전환시키는 것이 가능하다는 것이 입증되었으며, 보다 높은 전환율 역시 가능할 것이다.

상기된 바와 같이 다(多)성분 공급 재료 혼합물의 사용을 가능케 하고, 공급 재료 혼합물 성분 중 본질적으로 오직 하나를 반응시켜 매우 높은 전환율로 원하는 화합물, 즉 케톤으로 전환시키는 방법은, 상이한 공급 재료 성분들이 선택적으로 반응하고 분리되는 완전히 통합된 공정 도식의 일부로서 큰 가치가 있다.

본 발명의 방법에 의하여, 케톤 반응 생성물은 증류 및 추출과 같은 공지 기술에 의하여 반응 혼합물로부터 편리하게 분리될 수 있다. 본 발명은, 다음 정보가 제공되는 하기 실시예들로 부터 더 설명될 것이다.

사용된 약어

MEK; 메틸 에틸 케톤

acac; 아세틸아세토네이트

PTSA : 파라톨루엔설폰산

리간드 a : 2,2'-비피리딜

리간드 b : 6,6'-디메톡시-2,2'-비피리딜

리간드 c : 1,10-페난트롤린

리간드 d : 2,9-디메틸-1,10-페난트롤린

리간드 e : 4,7-디메틸-1,10-페난트롤린

리간드 f : 5,6-디메틸-1,10-페난트롤린

리간드 g : 4,7-디메틸-1,10-페난트롤린 디설폰산 나트륨

리간드 h : 2,2'-비스(4,5-디메틸) 이미다졸

리간드 j : 2, 2', 6', 2-테르피리딜

리간드 k : 2,2'-비티에닐

리간드 l : 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진

리간드 m . 2,2'-(3,6-디티아옥타메틸렌) 비피리딜

리간드 n : 3-(2-피리딜)-5,6-디페닐-1,2,4-트리아진-p,p'-디설폰산

리간드 p : 2-피리딜-디페닐포스핀

리간드 q : 4,4-디페닐-2,2'-비피리딜

리간드 r : 2-(2-피리딜) 벤조이미다졸

리간드 s : 1, 2-비스(디페닐포스피노) 에탄

Amberlyst : 앰버리스트(Amberlyst) 252 H, Rohm Haas 사제 이온교환 수지

Diglyme : 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르

[실시예 1-27]

적절한 양의 물, 용매 및 촉매 성분을 250 ml 자기 스터러가 장치된 스테인레스 강 (Hastelloy C) 오토클레이브에 도입시켰다. 그 후 반응기를 밀폐시키고 진공 상태로 한 후 공역 디엔을 그 안으로 펌프시키고, 반응 내용물을 자생 압력 하에서 원하는 온도까지 가열했다. 5 시간 반응시킨 후, 반응기 내용물을 실온(20℃)까지 냉각시켰다. 그 후 반응기 내용물을 기체 액체 크로마토그래피(G.L.C.)에 의해 분석했다. 관련된 분석 데이터를 표 I 에 수집하였으며, 이 표는 또한 각 실시예에서 사용된 화합물의 유형 및 양을 제시한다. 케톤 수율은 관련된 케톤으로 전환된 공역 디올레핀의 양을 기초로 한다.

[실시예 28]

하기 화합물들을 상기된 바와 같이 반응기에 도입시켰다 :

25 ml 디글림(diglyme)

40 ml 물

1 mmol $Ru(acac)_3$

2 mmol 1,10-페난트롤린

7 mmol 파라톨루엔설폰산

반응기 내용물을 자생 압력 하에서 155℃ 까지 가열했을 때, 1,3-부타디엔을 2 ml/시간의 속도로 14 시간 동안 반응기에 첨가했다. 1,3-부타디엔을 첨가한지 1 시간 후, 반응 온도를 130℃ 까지 저하시켰다. 총 16 시간의 반응시간 후, 반응기 내용물을 20℃ 까지 냉각시켰다. G.L.C. 분석은, 1,3-부타디엔의 메틸 에틸 케톤으로의 94 % 전환에 해당하는, 25 g 의 메틸 에틸 케톤의 존재를 나타내었다

[실시예 29]

25 ml 의 물을 사용하고 반응기 온도를 155℃ 에서 유지하고 1,3-부타디엔을 하기 조성물을 갖는 혼합물 :

6.1 %m 부탄

19.3 %m 트랜스-2-부텐

4.5 %m 시스-2-부텐

26.0 %m 이소부텐

39.1 %m 1,3-부타디엔

로서 사용하며, 이 혼합물을 4 ml (액체)/시간의 속도로 2.5 시간 동안 반응기에 첨가하는 것을 제외하고는, 실시예 28 의 절차를 반복했다. 총 4.5시간의 반응 시간 후 반응기 내용물을 20℃ 까지 냉각시켰다.

G.L.C. 분석은, 1,3-부타디엔의 전환율 90% 이상에 해당하는, 액체 반응 혼합물 내 5.7 %m 의 MEK 존재를 나타내었다.

[실시예 30]

2 ml/시간의 속도로 15 시간 동안 반응기에 도입되는 50 %m의 1,3-부타디엔을 함유하는 C_4-스트림을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 29 의 절차를 반복했다. 또한, 반응을 부가적인 용매 부재 하에 수행했다. 반응 말기에 15 ml 의 MEK 를 반응 혼합물로 부터 분리했는데, 이는 84%의 1,3-부타디엔 전환에 해당하는 것이다.

[실시예 31]

0.5 mmol 의 $Ru(acac)_3$, 1 mmol 의 1, 10-페난트롤린, 45 ml 의 디글림, 5 ml 의 물 및 이소프렌(5 시간 동안 1 ml/시간의 속도)을 사용하고, 총 반응 시간이 155℃ 에서 7 시간인 점을 제외하고는, 실시예 28 의 절차를 반복했다. 이는 이소프렌의 메틸 이소프로필 케톤으로의 95% 이상의 전환을 초래했다.

[표 1]

실시예	촉매 시스템			디올레핀 ml	물 ml	용매 ml	온도 ℃	케톤 % 수율
	금속 화합물 mmol	양성자원 mmol	리간드 mmol					
1	$Ru(acac)_3$ 0.5	CF_3COOH 27	c 0.5	부타디엔 10	5	데칸 40	130	20 MEK
2	$Ru(acac)_3$ 0.5	CF_3COOH 27	a 0.5	부타디엔 10	5	데칸 40	130	15 MEK
3	$Ru(acac)_3$ 0.5	CF_3COOH 27	g 0.5	부타디엔 10	10	데칸 40	140	50 MEK
4	$Ru(acac)_3$ 0.5	CF_3CH_2COOH 5*	g 0.5	부타디엔 10	10	데칸 40	140	80 MEK **
5	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 5	c 1.0	부타디엔 10	10	디글림 40	140	60 MEK
6	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	c 1.0	부타디엔 10	25	디글림 25	145	80 MEK
7	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 4	c 2.0	부타디엔 10	25	디글림 25	145	85 MEK
8	$Ru(acac)_3$ 0.5	앰버리스트 2.5***	c 0.5	부타디엔 10	10	디글림 40	130	10 MEK
9	$Ru(acac)_3$ 1.0	H_3PO_4 13	c 1.0	부타디엔 5	5	디글림 40	145	15 MEK
10	$Ru(acac)_3$ 0.5	CF_3COOH 27	c 0.5	이소프렌 5	5	디글림 40	140	30 메틸 이소프로필 케톤
11	$Ru(acac)_3$ 0.5	CF_3COOH 27	c 0.5	1,3-시클로헥사디엔 10	5	데칸 40	140	10 시클로헥사논
12	Na_3IrCl_6 1.0	PTSA 13	c 1.0	부타디엔 5	5	디글림 40	140	20 MEK
13	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	p 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	30 MEK
14	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	k 1.2	부타디엔 10	25	디글림 25	145	15 MEK
15	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	b 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	25 MEK
16	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	d 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	20 MEK
17	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	e 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	75 MEK
18	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	f 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	75 MEK
19	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	h 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	10 MEK
20	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	j 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	60 MEK
21	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	l 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	20 MEK
22	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	m 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	20 MEK
23	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	n 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	20 MEK
24	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	q 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	60 MEK
25	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	r 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	30 MEK
26	$Ru(acac)_3$ 1.0	PTSA 13	s 1.0	부타디엔 5	25	디글림 25	145	20 MEK
27	$Ru(acac)_3$ 0.5	CF_3COOH 27	--	부타디엔 10	5	데칸 40	130	5 MEK

* ml, ** 3 시간 반응, *** g

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 루테늄, 로듐, 이리듐 및 철로 구성된 군으로 부터 선택되는 VIII족 금속원(源); (b) pKa 가 4 미만인 (25℃ 수용액에서 측정하여) 산인 양성자원 ; 및 (c) 2 배위자 리간드를 조합하여 얻을 수 있는 촉매 시스템의 존재 하에, 공역 디올레핀과 물을 액체 상으로 반응시키는 것을 포함하여 구성되는 케톤의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, VIII족 금속이 루테늄인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산의 pKa 가 2 미만인 (25℃ 수용액에서 측정하여) 방법.

청구항 4

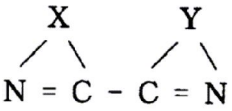
제1항 또는 제2항에 있어서, 양성자원이 파로톨루엔설폰산, 황산, 과염소산, 트리플루오로메탄설폰산, 퍼플루오로카르복실산 및 이온 교환 수지로 구성되는 산들의 군으로 부터 선택되는 산인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 성분 (b)의 양이 VIII족 금속의 g 원자 당 3.5-60 당량의 H^+ 비율을 제공하기에 충분한 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 2 배위자 리간드가 하기 일반식 (I)의 화합물인 방법 :



(I)

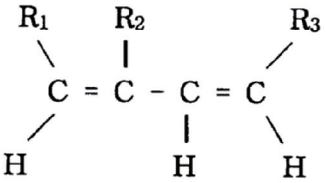
여기서, X 및 Y 는 각각, 브리지 내에 세개 또는 네개의 원자를 가지며 이들 중 2 개 이상이 탄소 원자인, 유사하거나 서로 다른 유기 브리징 기를 나타낸다.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 리간드가 VIII족 금속의 g 원자 당 0.5-5 몰의 리간드 비율에 해당하는 양으로 존재하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 공역 디엔이 하기 일반식 (II)의 화합물인 방법 :



(II)

여기서, R^1, R^2 및 R^3 각각은 독립적으로 수소, 알킬기, 또는 모노- 또는 폴리올레핀형 불포화 히드로카르빌기를 나타내고 ; R^1 및 R^2 는 브리지 내에 3 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 유기 브리지를 함께 형성할 수 있다.

청구항 9

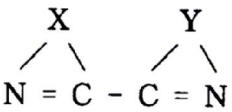
제8항에 있어서, 일반식 (II)에서 R^1, R^3, 또는 이들 둘다가 수소를 나타내는 방법.

청구항 10

제13항에 있어서, 공역 디엔이 1,3-부타디엔 또는 이소프렌인 방법.

청구항 11

(a) 루테늄, 이리듐, 또는 철 금속원, (b) pKa가 4 미만인 (25℃ 수용액에서 측정하여) 산, 및 (c) 하기 일반식 (I)의 리간드를 조합하여 얻을 수 있는, 케톤 제조를 위해 사용하기 위한 산성 촉매 조성물 :



(I)

상기 식에서, X 및 Y 는 각각, 브리지 내에 세개 또는 네개의 원자를 가지며 이들 중 2 개 이상이 탄소 원자인, 유사하거나 서로 다른 유기 브리징기를 나타낸다.

청구항 12

제11항에 있어서, 일반식 (I)의 리간드가 1,10-페난트롤린 또는 2,2'-비피리딜인 촉매 조성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 산의 양이 VIII족 금속의 g 원자 당 3.5-60 당량의 H^+ 비율을 제공하기에 충분한 촉매 조성물.