(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
B01J 23/10
B01J 23/74

(11) 공개번호 특2002-0006631
(43) 공개일자 2002년01월23일

(21) 출원번호 10-2001-7013750
(22) 출원일자 2001년10월26일
번역문 제출일자 2001년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/09642
(86) 국제출원출원일자 2000년04월11일
(87) 국제공개번호 WO 2000/66535
(87) 국제공개일자 2000년11월09일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 남아프리카, 인도, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 유고슬라비아, 짐바브웨, 시에라리온,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 09/301,699 1999년04월29일 미국(US)

(71) 출원인 제너럴 일렉트릭 캄파니
제이 엘. 차스킨, 버나드 스나이더, 아더엠. 킹
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 스피박제임스로렌스
미국뉴욕주12034코블스킬박스528알디1
휘센헌트도널드웨인2세
미국뉴욕주12309쉐넥터디딘스트리트1338
코즈제임스노만
미국매사추세츠주01201피츠필드키트릿지로드132
솔로베이치크그리고리레브
미국뉴욕주12110레탐로라드라이브37

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 방향족 카보네이트의 제조방법 및 이를 위한 촉매 시스템

요약

본 발명은 방향족 하이드록시 화합물로부터 방향족 카보네이트를 경제적으로 제조하기 위한 방법 및 촉매 시스템에 관한 것이다. 한가지 실시태양에서, 본 발명은 이테르븀을 함유하는 촉매량의 무기 조촉매를 포함하는 카보닐화 촉매 시스템의 존재하에서, 하나 이상의 방향족 하이드록시 화합물을 산소 및 일산화탄소와 접촉시켜 방향족 하이드록시 화합물을 카보닐화시키는 방법을 제공한다. 각종 다른 실시태양에서, 카보닐화 촉매 시스템은 효과량의 팔라듐 공급원 및 효과량의 할라이드 조성물을 포함할 수 있다. 추가의 다른 실시태양은 촉매량의 각종 무기 조촉매 조합물을 포함할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 방향족 카보네이트의 제조방법 및 이를 위한 촉매 시스템, 보다 구체적으로는, 방향족 하이드록시 화합물을 카보닐화시켜 디아릴 카보네이트를 제조하는 방법 및 촉매 시스템에 관한 것이다.

배경기술

방향족 카보네이트는 특히 폴리카보네이트의 제조시에 중간체로서 효용이 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들면, 폴리카보네이트의 일반적인 제조방법은 방향족 카보네이트와 비스페놀을 용융 에스테르 교환반응시키는 방법이다. 이러한 방법은 시약으로서의 독성가스인 포스겐 및 용매로서의 메틸렌 클로라이드와 같은 염소화 지방족 탄화수소를 사용하는 종래에 사용된 방법보다 환경적으로 우수한 것으로 알려져 있다.

방향족 카보네이트를 제조하는 각종 방법이 문헌에 이미 기술되어 있고/있거나 산업적으로 이용되어 왔다. 문헌에서 실제로 많이 이용되어 온 방법은 방향족 하이드록시 화합물과 일산화탄소 및 산소를 직접 카보닐화 반응시키는 것을 포함한다. 일반적으로, 실험자들은 카보닐화 반응이 다소 복잡한 촉매 시스템을 필요로 한다는 것을 밝혀내었다. 예를 들면, 본 발명의 양수인에게 양도된 초크(Chalk) 등의 미국 특허 제 4,187,242 호에는 카보닐화 반응 촉매 시스템이 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 이들의 착체와 같은 ⅧB족 금속을 함유해야 한다고 보고되어 있다. 미국 특허 제 5,284,964 호에는 터피리딘, 페난트롤린, 퀴놀린 및 이소퀴놀린과 같은 유기 조촉매를 식별하는 보다 개선된 카보닐화 반응이 기술되어 있으며, 미국 특허 제 5,399,734 호에는 4급 암모늄 할라이드 또는 4급 포스포늄 할라이드와 같은 특정의 할로겐화물을 사용하는 보다 개선된 카보닐화 반응이 기술되어 있다. 상기 2가지 특허는 또한 본 발명의 양수인에게 양도되었다.

카보닐화 방법의 경제성은 이용된 ⅧB족 금속의 몰당 제조된 방향족 카보네이트의 몰수(즉, " 촉매 전환수")에 크게 좌우된다. 결과적으로, 많은 작업은 촉매 전환수를 증가시키는데 효과적인 무기 조촉매의 식별에 관한 것이다. 또한 제너럴 일렉트릭 캄파니(General Electric Company)에 양도된 조이스(Joyce) 등의 미국 특허 제 5,231,210호에는 무기 조촉매(IOCC, inorganic co-catalyst)로서 코발트 펜타덴테이트 착체의 용도가 교시되어 있다. 다카기(Takagi) 등의 미국 특허 제 5,498,789호에는 IOCC로서의 납의 용도가 교시되어 있다. 이완(Iwane)등의 미국 특허 제 5,543,547호에는 IOCC로서 3가 세륨의 용도가 교시되어 있다. 다카기등에의 미국 특허 제 5,726,340호에는 2성분 IOCC로

서의 납과 코발트의 용도가 교시되어 있다. 요네야마(Yoneyama)등의 일본 미심사 특허 출원 제 10-316627 호에는 IOCC로서의 망간 및 망간과 납의 조합물의 용도가 교시되어 있다.

그러나 상기 문헌에는 카보닐화 반응에 있어서의 IOCC의 역할(즉, 반응 메카니즘)은 명시하고 있지 않다. 따라서, 추가의 IOCC 시스템의 식별에 관한 의미있는 안내는 피상적인 정도이다. 주기율표의 족들은 추가의 IOCC를 식별하는데 있어서의 안내를 제공하지 않는다. 예를 들면, 미국 특허 제 5,856,554 호에는 가능한 IOCC 후보의 일반적인 목록이 제공되어 있지만, 열거된 족들(즉, IVB족 및 VB족)중 많은 원소들(및 원소들의 조합)이 카보닐화 반응을 촉매화시키지 않는다는 것이 추가적인 분석으로 밝혀졌다. 그러므로, 상기 문헌에서 안내의 결여 때문에, 효과적인 카보닐화 촉매 시스템의 식별은 예기치 않은 실험에서 얻어져 왔다.

고성능 플라스틱의 수요가 계속 증가하고 있기 때문에, 좀더 경제적으로 제품을 제공하는 새롭고 개선된 방법이 당업계에 제공될 필요가 있다. 이런 이유로, 각종 방법 및 촉매 시스템이 끊임없이 평가되고 있지만, 이런 방법들에 대한 개선되고/되거나 추가의 효과적인 촉매 시스템의 식별은 산업적으로 계속 배제되고 있다. 결과적으로, 방향족 카보네이트 등을 제조하기 위한 새롭고 개선된 방법 및 촉매 시스템에 대한 충족되지 않은 욕구가 아직도 존재하고 있다.

발명의 요약

따라서, 본 발명은 방향족 카보네이트를 제조하는 방법 및 촉매 시스템에 관한 것이다. 하나의 실시태양에서, 본 발명은 이테르븀을 함유하는 촉매량의 무기 조촉매를 포함하는 카보닐화 촉매 시스템의 존재하에서 하나 이상의 방향족 하이드록시 화합물을 산소 및 일산화탄소와 접촉시켜 방향족 하이드록시 화합물을 카보닐화시키는 방법을 제공한다.

각종 다른 실시태양에서, 카보닐화 촉매 시스템은 효과량의 팔라듐 공급원 및 효과량의 할라이드 조성물을 포함할 수 있다. 추가의 다른 실시태양은 이테르븀 및 구리; 이테르븀, 구리 및 티탄; 이테르븀, 구리 및 철; 이테르븀 및 세륨; 이테르븀 및 망간; 이테르븀, 망간 및 유러퓸; 이테르븀, 망간 및 비스무트; 이테르븀 및 유러퓸; 이테르븀 및 니켈; 이테르븀 및 비스무트; 이테르븀 및 아연; 이테르븀 및 철; 이테르븀 및 코발트; 이테르븀 및 이리듐; 이테르븀 및 루테늄; 이테르븀 및 로듐; 및 이테르븀 및 크롬과 같은 촉매량의 각종 조촉매 조합물을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 각종 특징, 양태 및 잇점은 하기의 설명, 첨부된 특허청구범위 및 첨부된 도면을 참고하면 보다 자명해질 것이다. 첨부된 도면은 본 발명의 실시태양을 수행할 수 있는 장치의 개략도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 방향족 카보네이트를 제조하는 방법 및 촉매 시스템을 제공한다. 하나의 실시태양에서, 본 발명의 방법은 이테르븀을 함유하는 촉매량의 무기 조촉매를 포함하는 카보닐화 촉매 시스템의 존재하에서 하나 이상의 방향족 하이드록시 화합물을 산소 및 일산화탄소와 접촉시키는 단계를 포함한다. 다른 실시태양에서, 본 발명의 촉매 시스템은 효과량의 VIIIB족 금속 및 효과량의 할라이드 조성물을 포함할 수 있다.

별도의 언급이 없는 한, 본원에서 사용되는 " 효과량(effective amount)" 이란 용어는 카보닐화 반응 생성물의 수율을 (직접적으로 또는 간접적으로) 증가시키거나 방향족 카보네이트에 대한 선택도를 증가시킬 수 있는 물질의 양을 지칭한다. 소정의 반응물의 최적의 양은 반응 조건 및 다른 성분들의 성질에 따라서 다양하게 변화될 수 있지만, 오히려 소정 용도의 추상적인 상황에 비추어볼 때 쉽게 결정될 수 있다.

본 발명을 실시하는데 사용될 수 있는 방향족 하이드록시 화합물의 예로는 페놀, 크레졸, 크실레놀, 레조시놀, 하이드로퀴논 및 비스페놀A와 같은 방향족 모노- 또는 폴리하이드록시 화합물이 있다. 방향족 유기 모노하이드록시 화합물이 바람직하며, 페놀이 보다 바람직하다.

각종 바람직한 실시태양에서, 카보닐화 촉매 시스템은 ⅧB족 금속 또는 그들의 화합물중에서 선택된 하나 이상의 성분을 함유할 수 있다. 바람직한 ⅧB족 성분은 효과량의 팔라듐 공급원이다. 각종 실시태양에서, 팔라듐 공급원은 원소의 형태일 수 있거나, 팔라듐 화합물로서 사용될 수 있다. 따라서, 팔라듐 할라이드, 니트레이트, 카복실레이트, 옥사이드, 및 일산화탄소, 아민, 포스핀 또는 올레핀을 함유하는 팔라듐 착체 뿐만 아니라 탄소상에 침착된 팔라듐 블랙 또는 원소상 팔라듐이 사용될 수 있다. 본원에서 사용된 " 착체(complex)" 란 용어는 중심 이온 또는 원자를 함유하는 배위 또는 착화합물을 포함한다. 착체는 중심 원자 및 배위된 그룹에 의해 운반되는 전하에 따라 비이온성, 양이온성 또는 음이온성일 수 있다. 이들 착체에 대한 다른 일반명으로는 (전기적으로 대전된 경우에는) 착체 이온, 워너(Werner) 착체 및 배위 착체를 들 수 있다.

각종 용도에서, C_2 - C_6 지방산을 갖는 카복실레이트를 비롯한 유기산의 팔라듐(II)염을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 팔라듐(II)아세틸아세토네이트도 또한 적합한 팔라듐 공급원이다. 바람직하게는, 사용된 ⅧB족 금속 공급원의 양이 방향족 하이드록시 화합물 800 내지 10,000몰당 약 1몰의 금속을 제공하기에 충분해야 한다. 보다 바람직하게는, 사용된 ⅧB족 금속 공급원의 비율이 방향족 하이드록시 화합물 2000 내지 5000몰당 약 1몰의 금속을 제공하기에 충분해야 한다.

카보닐화 촉매 시스템은 유기 할라이드 염과 같은 효과량의 할라이드 조성물을 추가로 함유할 수 있다. 각종 바람직한 실시태양에서, 할라이드 조성물은 유기 브로마이드 염일 수 있다. 이러한 염은 4급 암모늄 또는 포스포늄 염, 또는 헥사알킬구아니디늄 브로마이드일 수 있다. 각종 실시태양에서, α,ω-비스(펜타알킬구아니디늄)알칸 염이 바람직할 수 있다. 적절한 유기 할라이드 조성물은 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라에틸암모늄 브로마이드 및 헥사에틸구아니디늄 브로마이드이다. 바람직한 실시태양에서, 카보닐화 촉매 시스템은 사용된 팔라듐 몰당 약 5 내지 약 1000몰의 브롬화물을 함유할 수 있으며, 보다 바람직하게는, 약 50 내지 약 150 몰당량의 브롬화물이 사용된다.

카보닐화 반응에서의 디아릴 카보네이트의 형성은 비스페놀과 같은 부산물을 각종 비율로 형성시킴으로써 달성될 수 있다. 디아릴 카보네이트에 대한 선택도를 증가시키기 위하여, 각종 유기 조촉매를 카보닐화 촉매 시스템에 혼입시킬 수 있다. 용도에 따라, 적합한 유기 조촉매는 각종 포스핀, 퀴논, 터피리딘, 페난트롤린, 퀴놀린 및 이소퀴놀린, 및 2,2':6',2-터피리딘, 4'-메틸티오-2,2':6',2-터피리딘, 2,2':6',2-터피리딘 N-옥사이드, 1,10-페난트롤린, 2,4,7,8-테트라메틸-1,10-페난트롤린, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 및 3,4,7,8-테트라메틸-1,10-페난트롤린과 같은 그들의 유도체를 포함할 수 있다.

카보닐화 촉매 시스템은 이테르븀을 함유하는 촉매량의 무기 조촉매(IOCC)를 포함한다. 이테르븀 자체 이외에도, 특정의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 IOCC 조합물은 이테르븀 및 구리; 이테르븀, 구리 및 티탄; 이테르븀, 구리 및 철; 이테르븀 및 세륨; 이테르븀 및 망간; 이테르븀, 망간 및 유러퓸; 이테르븀, 망간 및 비스무트; 이테르븀 및 유러퓸; 이테르븀 및 니켈; 이테르븀 및 비스무트; 이테르븀 및 아연; 이테르븀 및 철; 이테르븀 및 코발트; 이테르븀 및 이리듐; 이테르븀 및 루테늄; 이테르븀 및 로듐; 및 이테르븀 및 크롬을 포함한다.

IOCC는 테트라덴테이트, 펜타덴테이트, 헥사덴테이트 또는 옥타덴테이트 착화물과 같은 착체 및 염을 비롯한 각종 형

태로 카보닐화 반응에 도입시킬 수 있다. 예시적인 형태로는 산화물, 할라이드, 카복실레이트, 디케톤(베타-디케톤을 포함한다), 질산염, 일산화탄소 또는 올레핀을 함유하는 착체 등을 들 수 있다. 적합한 베타-디케톤은 본 발명의 IOCC 금속용 리간드로서 당해 분야에서 이미 알려져 있는 것들을 포함한다. 예를들면, 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 디벤조일메탄, 디이소부티릴메탄, 2,2-디메틸헵탄-3,5-디온, 2,2,6-트리메틸헵탄-3,5-디온, 디피발로일메탄 및 테트라메틸헵탄디온이 포함되지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 리간드의 양은 바람직하게는 카보닐화 반응 자체를 방해하거나, 생성물 조합물의 분리 또는 정제를 방해하거나, (팔라듐과 같은) 촉매 성분의 회수 또는 재사용을 방해하지 않는 양이다. IOCC는 충분한 반응 표면적이 제공될 수 있는 한은 그의 원소의 형태로 사용될 수 있다. 지지된 팔라듐을 사용하는 실시태양에서, 이테르븀계 IOCC는 비스무트의 불연속 촉매 공급원을 그러한 접촉반응에 유리한 형태로 제공한다는 것을 알아야 한다.

IOCC는 촉매량으로 카보닐화 촉매 시스템에 포함된다. 본원에서, "촉매량(catalytic amount)"은 사용된 ⅧB족 금속 몰당 제조된 방향족 카보네이트의 몰수를 증가시키거나; 사용된 할라이드 몰당 제조된 방향족 카보네이트의 몰수를 증가시키거나; 또는 IOCC(또는 IOCC의 조합물)의 부재하에서 얻어지는 것 이상으로 방향족 카보네이트 제조에 대한 선택도를 증가시키는 IOCC(또는 IOCC의 조합물)의 양이다. 소정 용도에서의 IOCC의 최적량은 반응물의 동일성 및 반응 조건과 같은 각종 인자에 좌우될 것이다. 예를들면, 반응시에 팔라듐이 포함될 때, 반응의 개시시의 팔라듐에 대한 이테르븀의 몰비는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 100이다. 추가의 IOCC가 본래의 IOCC를 불활성화(즉, "활성을 없애는")시키는 경우에는 추가의 IOCC가 카보닐화 촉매 시스템에 사용될 수 있다.

카보닐화 반응은 회분식 반응기 또는 연속식 반응기 시스템에서 수행할 수 있다. 페놀과 같은 유기 하이드록시 화합물 중에서의 일산화탄소의 낮은 용해도로 인하여, 반응 용기를 가압시키는 것이 바람직하다. 바람직한 실시태양에서, 가스는 산소가 약 2 내지 약 50mol% 이고 나머지가 일산화탄소인 비율로 반응 용기에 공급될 수 있다. 추가의 가스는 카보닐화 반응에 해로운 영향을 미치지 않는 양으로 존재할 수 있다. 이러한 가스는 개별적으로 또는 조합물로서 도입시킬 수 있다. 전체 압력의 범위는 약 10 내지 약 250기압 사이인 것이 바람직하다. 건조제, 통상적으로는 분자체가 반응 용기내에 존재할 수 있다. 반응 온도의 범위는 약 60℃ 내지 약 150℃ 사이인 것이 바람직하다. 가스를 살포하거나 또는 혼합하여 반응을 촉진시킬 수 있다.

당해 기술분야의 전문가들이 본 발명을 보다 잘 실시할 수 있도록 하기 위하여, 방향족 카보네이트를 제조하기 위한 연속식 반응기 시스템의 실례를 도시하는 도면을 참고로 첨부하였다. 문자 "V"는 밸브를 나타내고, 문자 "P"는 압력 게이지를 나타낸다.

시스템은 일산화탄소 가스 유입구(10), 산소 유입구(11), 다기관 배기구(12) 및 이산화탄소와 같은 가스에 대한 유입구(13)를 포함한다. 반응 조합물은 저압 저장조(20) 또는 반응 도중에 반응기보다 더 고압에서 작동될 수 있는 고압 저장조(21)로 공급될 수 있다. 이러한 시스템은 추가로 저장조 유출구(22) 및 저장조 유입구(23)를 포함한다. 가스 공급 압력은 압력 조절기(30)를 사용하여 목적하는 반응기 압력보다 더 큰 값으로 조정할 수 있다. 가스는 가스 세정기(31)에서 정제되고, 이어서 질량 유량 제어기(32)로 공급되어 유량을 조절할 수 있다. 반응기 공급 가스는 반응 용기(40)내에 도입되기 전에 적절한 도관을 가진 열 교환기(33)에서 가열할 수 있다. 반응 용기 압력은 후면 압력 조절기(41)에 의해 제어할 수 있다. 콘덴서(25)를 통과한 후에, 반응기 가스 유출물은 추가의 분석을 위하여 밸브(42)에서 표본 추출하거나, 또는 밸브(50)에서 대기중으로 방출시킨다. 반응기 액체는 밸브(43)에서 표본 추출할 수 있다. 시스템을 추가로 제어하기 위하여 추가의 밸브(44)를 제공할 수 있지만, 전형적으로는 가스 흐름 반응 도중에는 밀폐시킨다.

본 발명의 한가지 실시태양을 실시하는 경우, 카보닐화 촉매 시스템 및 방향족 하이드록시 화합물을 반응기 시스템에

충전시킨다. 상기 시스템을 밀봉시킨다. 일산화탄소와 산소를 바람직한 압력(이미 규정된 바와 같음)에 도달할 때까지 적당한 저장조내에 도입시킨다. 냉각수를 순환시키기 시작한 다음, 열 교환기(33)(예를 들면, 오일욕)의 온도를 목적하는 작동 온도까지 상승시킬 수 있다. 열 교환기(33)와 반응 용기(40)사이의 도관(46)을 가열하여 목적하는 작동 온도를 유지할 수 있다. 감압 조절기(30)와 후면 압력 조절기(41)를 조합하여 반응 용기(40)의 압력을 조절할 수 있다. 목적하는 반응기 온도에 도달하였을 때, 나누어지는 횟수만큼 반응을 관찰할 수 있다.

실시예

하기 실시예들은 본 발명을 실시하는 경우 본 기술분야의 전문가에게 추가의 지침을 제공하려는 것이다. 몇몇 실시예는 본 발명의 각종 실시태양을 예시하는 것이지만, 나머지는 비교용이고 상기와 같이 확인된다. 제공된 실시예는 단지 본 출원의 교시내용에 도움을 주는 대표적인 표본일 뿐이다. 따라서, 이들 실시예는 어떠한 방법으로든 첨부된 특허청구범위에서 정의된 바와 같은 본 발명을 제한하려는 것이 아니다. 별도로 규정하지 않는 한, 모든 부는 중량에 의한 것이며, 모든 당량은 팔라듐과 상관관계가 있다. 반응 생성물은 가스 크로마토그래피에 의해 확인하였다. 모든 반응은 95 내지 102 기압의 작동 압력에서 CO 대기중 10% O_2에서 90 내지 100℃의 유리재 회분식 반응기에서 수행하였다. 반응 시간은 일반적으로 2 내지 3시간이었다.

앞에서 논의된 바와 같이, 방향족 카보네이트 제조의 경제성은 사용된 ⅧB족 금속 몰 당 제조된 방향족 카보네이트의 몰수에 좌우된다. 하기 실시예에서, 생성된 방향족 카보네이트는 디페닐카보네이트(DPC)이고, 사용된 ⅧB족 금속은 팔라듐이다. 편의를 위해, 사용된 팔라듐 몰당 제조된 DPC의 몰수는 팔라듐 전환수(Pd TON; palladium turnover number)로 지칭된다.

기본 실시예

본 발명의 각종 실시태양의 비교 효과를 측정하기 위하여, 주위 조건에서 페놀을 함유하는 유리재 반응 용기에 0.25mM의 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 및 각종 양의 할라이드 조성물을 첨가함으로써 기준 데이터를 제공하였다. 반응물을 일산화탄소 대기중 10% 산소에서 3시간동안 100℃로 가열하였다. 반응후, 표본을 가스 크로마토그래피하여 DPC를 분석하여 하기 결과를 얻었다:

[표 1]

실험번호	Pd ppm	HegBr 당량	Pd TON
1	25	0	82.3
2	25	30	75.5
3	25	60	50.3
4	25	120	46.3
5	25	240	44.2
6	25	600	38.7

실시예 1

주위 조건에서, 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트, 헥사에틸구아니디늄 브롬화물(" HegBr") 및 무기 조촉매로서 이테르븀(III)아세틸아세토네이트를 페놀을 함유하는 유리재 반응용기에 첨가하여 디페닐 카보네이트를 제조하였다. 반응물을 일산화탄소 대기중 10%산소에서 3시간동안 100℃로 가열하였다. 반응후, 시료를 가스 크로마토그래피에 의해 DPC에 대해 분석하였다. 하기의 결과가 관측되었다:

[표 2]

실험번호	Pd ppm	Yb 당량	Br 당량	Pd TON
1	25	14	60	564
2	25	14	30	455
3	25	14	120	789
4	25	14	600	183
5	25	28	30	473
6	25	28	120	660
7	25	28	600	468

각종 반응 조건은 IOCC로서 이테르븀을 사용하여 적어도 789의 높은 Pd TON을 얻을 수 있다는 것을 보여준다. 이들 실험의 결과를 기본으로 하여, 이테르븀을 함유하는 IOCC가 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있다는 것은 자명하다.

실시예 2

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량 및 구리(II) 아세틸아세토네이트 형태의 구리 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 774로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀과 구리의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 3

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량, 구리(II) 아세틸아세토네이트 형태의 구리 14당량 및 티탄(IV) 옥사이드 아세틸아세토네이트 형태의 티탄 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 및 2의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 965로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀, 구리 및 티탄의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 4

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량, 구리(II) 아세틸아세토네이트 형태의 구리 14당량 및 철(III) 아세틸아세토네이트 형태의 철 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 3의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 899로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀, 구리 및 철의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 5

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량 및 세륨(III) 아세틸아세토네이트 형태의 세륨 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 4의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 872로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 세륨의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 6

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량 및 망간(III) 아세틸아세토네이트 형태의 망간 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 5의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 374로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 망간의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 7

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 비스무트 14당량, 망간(III) 아세틸아세토네이트 형태의 망간 14당량 및 유러퓸(III) 아세틸아세토네이트 형태의 유러퓸 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 6의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 464로 밝혀졌으며, 이테르븀, 망간 및 유러퓸의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 8

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량, 망간(III) 아세틸아세토네이트 형태의 망간 14당량 및 비스무트(II) 테트라메틸헵탄디오네이트 형태의 비스무트 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 7의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 1058로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀, 망간 및 비스무트의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 9

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량 및 유러퓸(III) 아세틸아세토네이트 형태의 유러퓸 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 8의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 383으로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 유러퓸의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 10

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량 및 니켈(II) 아세틸아세토네이트 형태의 니켈 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 9의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 565로 밝혀졌으며, 이테르븀 및 니켈의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 11

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14당량, 비스무트(Ⅱ) 테트라메틸헵탄디오네이트 형태의 비스무트 14당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 10의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 266으로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 비스무트의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 12

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 아연(II) 아세틸아세토네이트 형태의 아연 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 11의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 684로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 아연의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 13

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 철(III) 아세틸아세토네이트 형태의 철 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 12의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 202로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 철의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 14

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 코발트(II) 아세틸아세토네이트 형태의 코발트 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 13의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 201로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 코발트의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 15

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 이리듐(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이리듐 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 14의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 468로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 이리듐의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 16

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 루테늄(III) 아세틸아세토네이트 형태의 루테늄 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 15의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 331로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 루테늄의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 17

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 로듐(III) 아세틸아세토네이트 형태의 로듐 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 16의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 434로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 로듐의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

실시예 18

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 크롬(III) 아세틸아세토네이트 형태의 크롬 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 17의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 266으로 밝혀졌으며, 이는 이테르븀 및 크롬의 IOCC 조합물이 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시킬 수 있음을 보여준다.

비교실시예 A

몇 가지의 잠재적인 IOCC 후보 물질은 카보닐화 반응을 촉매화시키지 않으며, 실제로 다른 방식의 효과적인 IOCC 조합물에 해를 끼칠 수 있는 것으로 측정되었다. 예로써, 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 잠재적인 IOCC 후보 물질로서 안티몬(III) 브로마이드 형태의 안티몬 14 당량을 사용하여 실시예 1 내지 18의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 제로(0)로 밝혀졌으며, 이는 Sb(III)이 사용된 조건에서 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시키지 않음을 보여준다.

비교실시예 B

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 $SbBr_3$ 형태의 안티몬 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 18의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 제로(0)로 밝혀졌으며, 이는, IOCC 단독으로서 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시키지 못하는 것 이외에도, Sb(III)이 사용된 조건에서 다른 방식의 효과적인 IOCC(즉, 이테르븀)에 해를 끼칠 수 있음을 보여준다.

비교실시예 C

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 잠재적인 IOCC 후보 물질로서 바나듐(III) 아세틸아세토네이트 형태의 바나듐 14 당량을 사용하여 실시예 1 내지 18의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 제로(0)로 밝혀졌으며, 이는 V(III)이 사용된 조건에서 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시키지 않음을 보여준다.

비교실시예 D

팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 25ppm, 헥사에틸구아니디늄 브로마이드 형태의 브롬화물 60 당량, 및 이테르븀(III) 아세틸아세토네이트 형태의 이테르븀 14 당량 및 바나듐(III) 아세틸아세토네이트 형태의 바나듐 14 당량의 IOCC 조합물을 사용하여 실시예 1 내지 18의 일반적인 절차를 반복하였다. Pd TON은 제로(0)로 밝혀졌으며, 이는 IOCC 단독으로서 카보닐화 반응을 효과적으로 촉매화시키지 못하는 것 이외에도, V(III)이 사용된 조건에서 다른 방식의 효과적인 IOCC(즉, 이테르븀)에 해를 끼칠 수 있음을 보여준다.

또한, 상술된 각각의 성분, 또는 2가지 이상의 이들 성분들이 함께 본원에서 기술된 유형과 다른 용도에서도 효용을 발견할 수 있다는 것을 알 것이다. 지금까지 방향족 카보네이트를 제조하기 위한 방법 및 촉매 시스템에 대한 실시태양으로서 본 발명을 예시하고 기술하였지만, 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서도 각종 변경 및 변화를 실시할 수 있기 때문에 상기에서 상세히 기술된 것으로 제한되는 것으로 이해되어서는 안된다. 예를 들어, 추가의 효과적인 IOCC 화합물이 반응에 첨가될 수 있다. 따라서, 본 기술분야의 전문가들은 단지 일반적인 실험법을 이용하여 본원에 개시된 본 발명을 추가의 변경 및 상응하는 변형을 행할 수 있으며, 이러한 모든 변경 및 상응하는 변형은 하기 특허청구의 범위에 의해 정의되는 본 발명의 범주 및 진의 내에 속하는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

이테르븀을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매를 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 구리를 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 티탄을 추가로 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 철을 추가로 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 세륨을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 망간을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 유러퓸을 추가로 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 8.

제 6 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 비스무트를 추가로 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 유러퓸을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 니켈을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 비스무트를 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 아연을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 철을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 코발트를 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 이리듐을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 16.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 루테늄을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 17.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 로듐을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 18.

제 1 항에 있어서,

이테르븀 및 크롬을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 19.

제 1 항에 있어서,

이테르븀, 및 구리; 구리 및 티탄; 구리 및 철; 세륨; 망간; 망간 및 유러퓸; 망간 및 비스무트; 유러퓸; 니켈; 비스무트; 아연; 철; 코발트; 이리듐; 루테늄; 로듐; 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

효과량의 팔라듐 공급원을 추가로 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

팔라듐 공급원이 Pd(II) 염 또는 착체인 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

팔라듐 공급원이 팔라듐 아세틸아세토네이트인 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 23.

제 20 항에 있어서,

팔라듐 공급원이 지지된 Pd인 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,

팔라듐 공급원이 탄소상 팔라듐인 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 25.

제 21 항에 있어서,

효과량의 할라이드 조성물을 추가로 포함하는 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 26.

제 25 항에 있어서,

할라이드 조성물이 테트라에틸암모늄 브로마이드인 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 27.

제 25 항에 있어서,

할라이드 조성물이 헥사에틸구아니디늄 브로마이드인 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 28.

제 20 항에 있어서,

팔라듐에 대한 이테르븀의 몰비가 약 0.1 내지 약 100인 카보닐화 촉매 시스템.

청구항 29.

이테르븀을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매를 포함하는 카보닐화 촉매 시스템의 존재하에 하나 이상의 방향족 하이드록시 화합물을 산소 및 일산화탄소와 접촉시키는 단계를 포함하는 방향족 하이드록시 화합물의 카보닐화 방법.

청구항 30.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 구리를 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 31.

제 30 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 티탄을 추가로 포함하는 방법.

청구항 32.

제 30 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 철을 추가로 포함하는 방법.

청구항 33.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 세륨을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 34.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 망간을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 35.

제 34 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 유러퓸을 추가로 포함하는 방법.

청구항 36.

제 34 항에 있어서,

무기 조촉매의 조합물이 비스무트를 추가로 포함하는 방법.

청구항 37.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 유러퓸을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 38.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 니켈을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 39.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 비스무트를 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 40.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 아연을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 41.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 철을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 42.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 코발트를 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 43.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 이리듐을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 44.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 루테늄을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 45.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 로듐을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 46.

제 34 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀 및 크롬을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 47.

제 29 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 이테르븀, 및 구리; 구리 및 티탄; 구리 및 철; 세륨; 망간; 망간 및 유러퓸; 망간 및 비스무트; 유러퓸; 니켈; 비스무트; 아연; 철; 코발트; 이리듐; 루테늄; 로듐; 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 촉매량의 무기 조촉매의 조합물을 포함하는 방법.

청구항 48.

제 47 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 효과량의 팔라듐 공급원을 추가로 포함하는 방법.

청구항 49.

제 48 항에 있어서,

팔라듐 공급원이 Pd(II) 염 또는 착체인 방법.

청구항 50.

제 49 항에 있어서,

팔라듐 공급원이 팔라듐 아세틸아세토네이트인 방법.

청구항 51.

제 48 항에 있어서,

팔라듐 공급원이 지지된 팔라듐인 방법.

청구항 52.

제 51 항에 있어서,

지지된 팔라듐이 탄소상 팔라듐인 방법.

청구항 53.

제 48 항에 있어서,

카보닐화 촉매 시스템이 효과량의 할라이드 조성물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 54.

제 53 항에 있어서,

할라이드 조성물이 테트라에틸암모늄 브로마이드인 방법.

청구항 55.

제 53 항에 있어서,

할라이드 조성물이 헥사에틸구아니디늄 브로마이드인 방법.

청구항 56.

제 47 항에 있어서,

방향족 하이드록시 화합물이 페놀인 방법.

청구항 57.

제 48 항에 있어서,

팔라듐에 대한 이테르븀의 몰비가 카보닐화 반응의 개시시에 약 0.1 내지 약 100인 방법.

도면

도면 1

