



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0051332
(43) 공개일자 2013년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/44 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0116622

(22) 출원일자 2011년11월09일

심사청구일자 2011년11월09일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

이상기

서울특별시 영등포구 영신로 219, 코오롱 스타 폴리스 304호 (당산동4가, 코오롱 스타폴리스)

신주연

경기도 용인시 수지구 동천로135번길 21, 래미안 이스트팰리스 1309동 604호 (동천동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 촉매 조성물, 및 이의 용도

(57) 요약

팔라듐(Pd) 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물, 및 상기 촉매 조성물 및 용매의 존재 하에서 페놀을 수소와 반응시켜 사이클로헥사논(cyclohexanone)을 형성하는 단계를 포함하는 사이클로헥사논의 제조 방법에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0016344

부처명 교육과학기술부

연구사업명 도약연구사업

연구과제명 지속가능한 다단계연속반응

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

팔라듐(Pd); 및

란탄트리플레이트[Ln(OTf)₃];

를 포함하는,

페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 팔라듐은 탄소, Al₂O₃, 또는 고분자 물질에 고정화된 것을 포함하는 것인, 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 란탄트리플레이트는, Ce(OTf)₃, Pr(OTf)₃, Nd(OTf)₃, Sm(OTf)₃, Eu(OTf)₃, Gd(OTf)₃, Tb(OTf)₃, Dy(OTf)₃, Sc(OTf)₃, Ho(OTf)₃, Er(OTf)₃, Tm(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Lu(OTf)₃, Y(OTf)₃, La(OTf)₃, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 팔라듐과 상기 란탄트리플레이트의 몰비는 1:1 내지 1:10인, 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 팔라듐과 상기 란탄트리플레이트는, 각각 독립적으로, 상기 페놀에 대하여 1 mol% 내지 20 mol%인 것을 포함하는 것인, 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 조성물은, 페놀을 수소화 환원시킴으로써 사이클로헥사논(cyclohexanone)을 합성하기 위한 것인, 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물.

청구항 7

촉매 조성물 및 용매의 존재 하에서 페놀을 수소와 반응시켜 사이클로헥사논(cyclohexanone)을 형성하는 단계를 포함하는, 사이클로헥사논의 제조 방법으로서,

상기 촉매 조성물은 팔라듐(Pd), 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 것인,

사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 팔라듐은 탄소, Al₂O₃, 또는 고분자 물질에 고정화된 것을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 란타트리플레이트는, Ce(OTf)₃, Pr(OTf)₃, Nd(OTf)₃, Sm(OTf)₃, Eu(OTf)₃, Gd(OTf)₃, Tb(OTf)₃, Dy(OTf)₃, Sc(OTf)₃, Ho(OTf)₃, Er(OTf)₃, Tm(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Lu(OTf)₃, Y(OTf)₃, La(OTf)₃, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 몰비는 1:1 내지 1:10인 것을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트는, 각각 독립적으로, 상기 페놀에 대하여 1 mol% 내지 20 mol%인 것을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 디클로로메탄, 디클로로에탄, 또는 톨루엔을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 반응은 1 기압 내지 10 기압의 수소 분위기 하에서 수행되는 것을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 반응은 10℃ 내지 50℃의 온도에서 수행되는 것을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 반응이 수행되는 시간은 1 시간 이상 10 시간 이하인 것을 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 16

제 7 항에 있어서,

상기 페놀의 전환율이 90% 이상인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

청구항 17

제 7 항에 있어서,

상기 사이클로헥사논에 대한 선택도가 90% 이상인, 사이클로헥사논의 제조 방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본원은, 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물, 및 상기 촉매 조성물 존재 하에서 페놀의 수소화 환원 반응을 이용하여 사이클로헥사논을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 사이클로헥사논(cyclohexanone)은 나일론 6과 나일론 66의 원료물질인 카프로락탐(caprolactam)과 아디프산(adipic acid)을 제조하는 매우 중요한 원료 물질이다.
- [0003] 상기 사이클로헥사논의 공업적 생산은 일반적으로 사이클로헥산의 산화법 또는 페놀의 환원법에 의해 수행되고 있다. 상기 사이클로헥산의 산화법은 고온 고압의 조건 하에서 수행되기 때문에 상기 페놀의 환원법에 비해 생산성이 떨어진다는 단점이 있다. 이 때문에 상기 사이클로헥사논의 공업적 생산을 위한 연구는 상기 페놀의 환원법 위주로 진행되고 있으며, 예로서, "WO2009/080621 (CYCLOHEXANONE PRODUCTION PROCESS WITH MODIFIED POST-DISTILLATION)" 등을 들 수 있다.
- [0004] 상기 페놀의 환원법으로서는, 페놀에 금속 촉매 조성물을 적용함으로써 사이클로헥사논의 형태로 수소화 환원시킨 후 다시 산화시키는 2 단계의 환원법, 및 페놀을 선택적으로 수소화 환원시킴으로써 직접 사이클로헥사논을 제조하는 1단계의 환원법이 있다. 상기 2 단계의 환원법에 비하여 상기 1단계의 환원법이 생산 비용의 측면에서 훨씬 유리하다.
- [0005] 그러나, 상기 페놀의 수소화 환원 반응에 사용되는 대부분의 촉매 조성물의 경우, 사이클로헥사논 형태에서 반응을 멈추지 못하고 사이클로헥사놀 형태가 될 때까지 환원 반응을 촉매한다는 문제점이 있다. 따라서 상기 1 단계의 환원법 수행을 위한 적절한 촉매 조성물을 개발하는 것은 공업적으로 매우 중요하다.
- [0006] 상기 1 단계의 환원법에 적합한 촉매 조성물에 관한 연구 결과, Rh/탄소, Rh/탄소나노섬유, 또는 Ru/PVP 등의 촉매 조성물들이 개발된 바 있으나, 상기 촉매 조성물들은 상기 1 단계의 환원법에 적용할 경우 상기 사이클로헥사논에 대한 선택도가 매우 낮다는 한계점이 있다.
- [0007] 또한, 최근 고정화된 팔라듐과 $AlCl_3$, $ZnCl_2$, 또는 $InCl_3$ 등의 염화물을 혼합한 촉매 조성물을 사용하여 상기 1 단계 환원법을 수행하는 것에 관한 연구가 있었으나, 이 경우 약 $50^{\circ}C$ 이상의 고온과 약 10 기압 이상의 고압이 필요하다는 한계점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명자들은, 팔라듐(Pd) 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 촉매 조성물을 이용할 경우, 높은 선택도와 높은 전환율을 유지하는 동시에, 상온 상압의 온화한 반응 조건에서 페놀의 수소화 환원 반응을 수행할 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.
- [0009] 이에, 본원은, 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물, 및 상기 촉매 조성물 존재 하에서 페놀의 수소화 환원 반응을 이용하여 사이클로헥사논을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본원의 제 1 측면은, 팔라듐(Pd), 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물을 제공한다.
- [0012] 본원의 제 2 측면은, 촉매 조성물 및 용매의 존재 하에서 페놀을 수소화 반응시켜 사이클로헥사논(cyclohexanone)을 형성하는 단계를 포함하는 사이클로헥사논의 제조 방법으로서, 상기 촉매 조성물은 팔라듐(Pd), 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본원에 따라 팔라듐(Pd) 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 촉매 조성물을 이용할 경우, 높은 선택도와 높은 전환율을 유지하는 동시에, 상온 상압의 반응 조건에서 페놀의 수소화 환원 반응을 수행할 수 있다.
- [0014] 종래의 사이클로헥사논을 합성하기 위한 방법으로서, i) 페놀을 사이클로헥사놀 형태로 환원시킨 후, ii) 상기 사이클로헥사놀을 산화시켜 사이클로헥사논을 수득하는 2단계의 환원법을 사용하였으나, 본원의 촉매 조성물은 하나의 단계에 의해 페놀을 사이클로헥사논으로 환원시킬 수 있으며, 따라서 상기 촉매 조성물을 이용하는 경우 사이클로헥사논의 산업적 생산 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0015] 페놀의 수소화 환원을 이용한 사이클로헥사논의 합성 공정에 있어서, 페놀의 전환율이 100% 미만이거나, 또는 사이클로헥사논에 대한 선택도가 100% 미만인 경우, 추가적 분리·정제 과정이 요구된다. 그러나 본원의 촉매 조성물을 이용하여 사이클로헥사논을 합성하는 경우, 100%의 선택도와 100%의 전환율로 사이클로헥사논을 합성할 수 있으며, 따라서 추가적 분리·정제 과정을 생략할 수 있고, 이에 따라 사이클로헥사논의 제조 원가를 감축할 수 있다.
- [0016] 또한, 본원의 촉매 조성물은 재사용이 가능하므로, 사이클로헥사논을 산업적으로 대량 생산하고자 하는 경우, 경제적인 대량 생산에 기여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 아래에서는 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

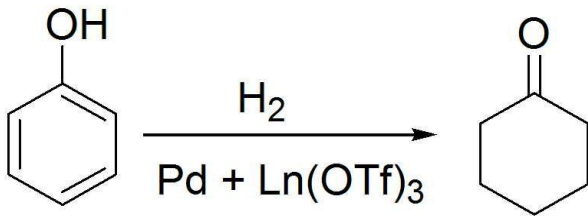
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시 될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 이하, 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0023] 본원의 제 1 측면은, 팔라듐(Pd), 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 페놀의 수소화 환원용 촉매 조성물을 제공한다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 팔라듐은 탄소, Al₂O₃, 또는 고분자 물질에 고정화된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐은 통상적인 방법에 의하여 탄소, Al₂O₃, 또는 고분자 물질에 고정화되어 시판되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 란타트리플레이트는, Ce(OTf)₃, Pr(OTf)₃, Nd(OTf)₃, Sm(OTf)₃, Eu(OTf)₃, Gd(OTf)₃, Tb(OTf)₃, Dy(OTf)₃, Sc(OTf)₃, Ho(OTf)₃, Er(OTf)₃, Tm(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Lu(OTf)₃, Y(OTf)₃, La(OTf)₃, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 란타트리플레이트는, 1 개의 란타늄 양이온과 3 개의 트리플레이트 음이온을 포함하는 것으로서, 여기에서 "트리플레이트(triflate) 음이온"은 "트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate) 음이온"의 약칭이다. 상기 트리플레이트 음이온은 CF₃SO₃⁻의 화학식으로써 표시될 수 있으며, -OTf, 또는 -Tf로써 표시될 수도 있다. 상기 트리플레이트 음이온(CF₃SO₃⁻)은 매우 안정성이 높은 다원자(polyatomic) 이온이며, 매우 강한 산이라고 알려진 트리플릭산(triflic acid, CF₃SO₃H)의 짝 염기이다.
- [0027] 예를 들어, 상기 란타트리플레이트로서 스칸듐트리플레이트[Sc(OTf)₃]를 이용하는 경우, 페놀의 수소화 환원 반응을 상온·상압 조건 하에서 신속하게 진행시켜 짧은 반응 시간 내에 사이클로헥사논을 수득할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 몰비는 약 1:1 내지 약 1:10일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 몰비는 약 1:1, 약 1:2, 약 1:3, 약 1:4, 약 1:5, 약 1:6, 약 1:7, 약 1:8, 약 1:9, 또는 약 1:10일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 몰비가 약 1:1인 경우 반응 시간을 감축할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트는, 각각 독립적으로, 상기 페놀에 대하여 약 1 mol% 내지 약 20 mol%인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트는, 각각 독립적으로, 상기 페놀에 대하여 약 1 mol%, 약 2 mol%, 약 3 mol%, 약 4 mol%, 약 5 mol%, 약 6 mol%, 약 7 mol%, 약 8 mol%, 약 9 mol%, 약 10 mol%, 약 11 mol%, 약 12 mol%, 약 13 mol%, 약 14 mol%, 약 15 mol%, 약 16 mol%, 약 17 mol%, 약 18 mol%, 약 19 mol%, 또는 약 20 mol%인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트는 각각 독립적으로 상기 페놀에 대하여 약 10 mol%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기에서, 상기 팔라듐이 상기 페놀에 대하여 약 10 mol%라는 것은, 반응물인 상기 페놀이 약 100 mol일 경우 촉매 조성물의 일 부분인 상기 팔라듐은 약 10 mol 포함되어 있음을 의미한다. 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 mol%는, 동일한 값일 수도 있으며, 상이한 값일 수도 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 조성물은, 페놀을 수소화 환원시킴으로써 사이클로헥사논(cyclohexanone)을 합성하기 위한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 사이클로헥사논은 나일론 6과 나일론 66의 원료물질인 카프로락탐(carpolactam)과 아디프산(adipic acid)을 제조하는 매우 중요한 원료 물질로서, 본원의 촉매 조성물은 페놀의 수소화 환원 반응을 통하여 상기 사이클로헥사논을 합성할 경우 산업상 유용하게 이용될 수 있다.

[0032] 예를 들어, 상기 촉매 조성물을 페놀의 수소화 환원에 이용하여 반응물인 페놀을 반응생성물인 사이클로헥사논으로 전환되도록 하는 반응은 하기 반응식 1로써 표시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0033] [반응식 1]



[0034]

[0035] 본원의 제 2 측면은, 촉매 조성물 및 용매의 존재 하에서 페놀을 수소화 반응시켜 사이클로헥사논(cyclohexanone)을 형성하는 단계를 포함하는 사이클로헥사논의 제조 방법으로서, 상기 촉매 조성물은 팔라듐(Pd), 및 란타트리플레이트[Ln(OTf)₃]를 포함하는 것인, 사이클로헥사논의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 팔라듐은 탄소, Al₂O₃, 또는 고분자 물질에 고정화된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐은 통상적인 방법에 의하여 탄소, Al₂O₃, 또는 고분자 물질에 고정화되어 시판되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 란타트리플레이트는, Ce(OTf)₃, Pr(OTf)₃, Nd(OTf)₃, Sm(OTf)₃, Eu(OTf)₃, Gd(OTf)₃, Tb(OTf)₃, Dy(OTf)₃, Sc(OTf)₃, Ho(OTf)₃, Er(OTf)₃, Tm(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Lu(OTf)₃, Y(OTf)₃, La(OTf)₃, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 상기 란타트리플레이트는, 1 개의 란타족 양이온과 3 개의 트리플레이트 음이온을 포함하는 것으로서, 여기에서 "트리플레이트(triflate) 음이온"은 "트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate) 음이온"의 약칭이다. 상기 트리플레이트 음이온은 CF₃SO₃⁻의 화학식으로써 표시될 수 있으며, -OTf, 또는 -Tf로써 표시될 수도 있다. 상기 트리플레이트 음이온(CF₃SO₃⁻)은 매우 안정성이 높은 다원자(polyatomic) 이온이며, 매우 강한 산이라고 알려진 트리플릭산(triflic acid, CF₃SO₃H)의 짝 염기이다.

[0039] 예를 들어, 상기 란타트리플레이트로서 스칸듐트리플레이트[Sc(OTf)₃]를 이용하는 경우, 페놀의 수소화 환원 반응을 상온·상압 조건 하에서 신속하게 진행시켜 짧은 반응 시간 내에 사이클로헥사논을 수득할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 몰비는 약 1:1 내지 약 1:10일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 몰비는 약 1:1, 약 1:2, 약 1:3, 약 1:4, 약 1:5, 약 1:6, 약 1:7, 약 1:8, 약 1:9, 또는 약 1:10일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 몰비가 약 1:1인 경우 반응 시간을 감축할 수 있으나,

이에 제한되는 것은 아니다.

- [0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트는, 각각 독립적으로, 상기 페놀에 대하여 약 1 mol% 내지 약 20 mol%인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트는, 각각 독립적으로, 상기 페놀에 대하여 약 1 mol%, 약 2 mol%, 약 3 mol%, 약 4 mol%, 약 5 mol%, 약 6 mol%, 약 7 mol%, 약 8 mol%, 약 9 mol%, 약 10 mol%, 약 11 mol%, 약 12 mol%, 약 13 mol%, 약 14 mol%, 약 15 mol%, 약 16 mol%, 약 17 mol%, 약 18 mol%, 약 19 mol%, 또는 약 20 mol%인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 예를 들어, 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트는 각각 독립적으로 약 10 mol%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기에서, 상기 팔라듐이 상기 페놀에 대하여 약 10 mol%라는 것은, 반응물인 상기 페놀이 약 100 mol일 경우 촉매 조성물의 일 부분인 상기 팔라듐은 약 10 mol 포함되어 있음을 의미한다. 상기 팔라듐과 상기 란타트리플레이트의 mol%는, 동일한 값일 수도 있으며, 상이한 값일 수도 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 용매는 디메틸렌클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 또는 톨루엔을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매는, 본원의 제 1 측면에 따른 촉매 조성물이 페놀의 수소화 환원 반응을 촉매하여 높은 전환율과 선택도로써 상기 사이클로헥사논이 제조될 수 있도록 하는 데 방해가 되지 않는 물질이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 반응은 약 1 기압 내지 약 10 기압의 수소 분위기 하에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응은 약 1 기압, 약 2 기압, 약 3 기압, 약 4 기압, 약 5 기압, 약 6 기압, 약 7 기압, 약 8 기압, 약 9 기압, 또는 약 10 기압의 수소 분위기 하에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응은 상압인 약 1 기압의 수소 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 제 1 측면에 따른 촉매 조성물은, 고압의 조건을 필요로 했던 종래의 촉매 조성물과는 달리, 상압 조건 하에서 페놀의 수소화 환원 반응이 일어날 수 있도록 해준다는 이점이 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 반응은 약 10℃ 내지 약 50℃의 온도에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응은 약 10℃ 내지 약 20℃, 약 10℃ 내지 약 30℃, 약 10℃ 내지 약 40℃, 약 10℃ 내지 약 50℃, 약 20℃ 내지 약 30℃, 약 20℃ 내지 약 40℃, 약 20℃ 내지 약 50℃, 약 30℃ 내지 약 40℃, 약 30℃ 내지 약 50℃, 또는 약 40℃ 내지 약 50℃의 온도에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응은 약 20℃의 상온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 제 1 측면에 따른 촉매 조성물은, 고온의 조건을 필요로 했던 종래의 촉매 조성물과는 달리, 상온 조건 하에서 페놀의 수소화 환원 반응이 일어날 수 있도록 해준다는 이점이 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 반응이 수행되는 시간은 약 1 시간 이상 약 10 시간 이하인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반응이 수행되는 시간은 약 1 시간 이상인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 반응이 수행되는 시간은 반응 조건에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들어, 상기 란타트리플레이트에 포함된 란타족 양이온의 종류에 따라 반응 시간이 영향을 받을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 본원의 제 1 측면에 따른 촉매 조성물의 효율을 한층 향상시킬 수 있는 란타트리플레이트인 스칸듐트리플레이트가 상기 촉매 조성물에 포함되어 있는 경우, 상기 반응 시간은 약 2 시간 정도로 단축될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 본원의 제 2 측면에 따라 상기 사이클로헥사논을 제조한 결과 상기 페놀의 전환율이 약 90% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특히, 본원의 제 1 측면에 따른 촉매 조성물을 이용하여 본원의 제 2 측면에 따라 상기 사이클로헥사논을 제조할 경우 상기 페놀의 전환율이 약 100%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 페놀의 전환율이 약 100%라는 것은, 반응을 수행한 결과 반응물인 페놀이 전량 반응생성물인 사이클로헥사논으로 전환되었음을 의미하는 것으로서, 이 경우 별도의 분리 정제 과정이 불필요하기 때문에 산업적인 유용성을 한층 더 제고할 수 있다는 이점이 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 본원의 제 2 측면에 따라 상기 사이클로헥사논을 제조한 결과 상기 사이클로헥사논에 대한 선택도가 90% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특히, 본원의 제 1 측면에 따른 촉매 조성물을 이용하여 본원의 제 2 측면에 따라 상기 사이클로헥사논을 제조할 경우 상기 사이클로헥사논에 대한 선택도가 약 100%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 사이클로헥사논에 대한 선택도가 약

100%라는 것은, 반응을 수행한 결과 반응물인 페놀이 전량 반응생성물인 사이클로헥사논으로 전환되었으며 부산물로서 사이클로헥사놀 등이 형성되지 않았음을 의미하는 것으로서, 이 경우 별도의 분리 정제 과정이 불필요하기 때문에 산업적인 유용성을 한층 더 제고할 수 있다는 이점이 있다.

[0049] 이하, 본원의 촉매 조성물에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] [실시예]

[0051]

[0052] 실시예 1 내지 실시예 6: 스칸듐트리플레이트를 포함하는 촉매 조성물

[0053] 본 실시예 1에서는 고정화된 팔라듐으로서 Pd/탄소(Pd 함량 기준 10 mol%)를 포함하고 란타트리플레이트로서 Sc(OTf)₃(10 mol%)를 포함하는 촉매 조성물을 제조하여 사용하였으며, 반응의 용매로는 디클로로메탄 2 mL를 사용하였다. 본 실시예 1에서 사용된 모든 화합물들은 알드리치(Sigma-Aldrich) 제품을 사용하였다.

[0054] 본 실시예 1에서 반응생성물인 사이클로헥사논을 제조하기 위하여, 반응물로서 1 mmol의 페놀을 준비하였으며 이에 상기 촉매 조성물과 상기 용매를 첨가하였다. 이후, 1 기압의 수소 분위기 및 상온(RT) 조건 하에서 교반하여, 페놀의 수소화 환원 반응이 일어나도록 하였다. 상기 반응의 수행 시간은 일정하지 않았으며, 상기 페놀의 전환율 및 상기 사이클로헥사논에 대한 선택도가 각각 100%가 되는 시점을 반응의 종결점으로 하여 상기 종결점에 이를 때까지 반응을 진행하였다. 상기 페놀의 수소화 환원 반응이 종결된 후에는 용매인 디클로로메탄을 증류 회수하였으며, 반응생성물인 사이클로헥사논을 증류 분리하였다.

[0055] 실시예 2 내지 6에서는, 상기 실시예 1에서와 동일한 물질을 사용하되, 반응 조건을 변경하여 동일한 반응을 수행하였다. 하기 표 1은 본 실시예 1 내지 6의 반응 조건 및 결과를 정리하여 나타낸 것이다. 수소 압력은 상압인 1 기압으로 유지하였으나, 비교를 위하여 실시예 4, 실시예 6, 및 실시예 7에서는 5 기압의 수소 분위기 하에서 반응을 수행하였다. 또한 반응 온도는 상온인 20℃를 유지하였으나, 비교를 위하여 실시예 7에서는 40℃의 온도에서 반응을 수행하였다. 또한, 전환율과 선택도는 100%가 되는 시점을 반응 종결점으로 잡았기 때문에 모든 실시예에서 전환율과 선택도는 100%로 일정하였다.

[0056] 비교예 1에서는 란타트리플레이트를 포함하지 않는 촉매 조성물을 사용하였으며, 하기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 10 시간의 반응 시간에도 불구하고 전환율이 매우 낮게 측정되었다.

[0057] 반응 시간의 경우, 반응 조건에 따라 다양하였으며, 전환율과 선택도가 각각 100%가 되기까지 필요한 반응 시간이 짧을수록 효율 높은 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다:

표 1

[0058] 엔트리 (Entry)	Pd (mol%)	Sc(OTf) ₃ (mol%)	H ₂ 압력 (atm)	온도 (℃)	반응 시간 (h)	전환율 (%)	선택도 (%)
비교예 1	10	-	1	20	10	< 2	-
실시예 1	10	10	1	20	2	100	100
실시예 2	5	10	1	20	5	100	100
실시예 3	1	10	5	20	3	100	100
실시예 4	5	5	1	20	5	100	100
실시예 5	1	1	5	20	10	100	100
실시예 6	1	1	5	40	8	100	100

[0059] 실시예 7 내지 실시예 23: 스칸듐트리플레이트 이외의 다양한 란타트리플레이트를 포함하는 촉매 조성물

[0060] 본 실시예 7 내지 23에서는, 란타트리플레이트로서 스칸듐트리플레이트 만을 사용하였던 실시예 1 내지 6 과는 달리 다양한 란타트리플레이트를 사용하였다. 대신, 란타트리플레이트 종류에 따른 촉매 효율을 비교하기 위하여 다른 반응 조건들은 일정하게 유지하였다.

[0061] 구체적으로, 촉매 조성물에 포함되는 고정화된 팔라듐으로서 Pd/탄소 (Pd 함량 기준 10 mol%)를 사용하였고, 반응물인 페놀은 0.5 mmol농도의 것을 이용하였으며, 용매로서는 2 mL의 MC(메틸렌 디클로라이드)를 사용하였다. 또한 반응 압력은 수소 1 기압의 상압이었으며, 반응 온도는 상온(RT)을 유지하였다.

[0062] 본 실시예 7 내지 23의 촉매 조성물에 포함되는 란타트리플레이트의 종류를 하기 표 2 에 기재하였다. 란타트리플레이트의 종류는 다양하였으나, 비교를 위해 그 함량을 10mol%로 일정하게 유지하였다. 본 실시예 2 내지 23 에서 각각 사용된 상기 란타트리플레이트[M(OTf)₃]에 포함된 란타족 금속(M)은 하기 표 2에 나타난 바와 같다. 하기 표 2를 참조하면, 전환율 및 선택도가 각각 100%가 되기까지 걸린 반응 시간을 확인함으로써, 상기 란타트리플레이트의 종류에 따른 촉매 효율을 확인할 수 있다:

표 2

엔트리 (Entry)	M (란타족)	반응 시간 (h)	전환율 (%)	선택도 (%)
실시예 7	Ce	3.5	100	100
실시예 8	Pr	3	100	100
실시예 9	Nd	3.5	100	100
실시예 10	Sm	2.5	100	100
실시예 11	Eu	2.5	100	100
실시예 12	Gd	3	100	100
실시예 13	Tb	3	100	100
실시예 14	Dy	2.5	100	100
실시예 15	Sc	2	100	100
실시예 16	Ho	3	100	100
실시예 17	Er	3	100	100
실시예 18	Tm	2	100	100
실시예 19	Yb	2.5	100	100
실시예 20	Lu	3	100	100
실시예 21	Y	2.5	100	100
실시예 22	La	3	100	100
실시예 23	Zn	5	100	100

[0064] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0065] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.