(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07D 307/28
B01J 31/02

(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 등록번호 특0162101
(24) 등록일자 1998년08월28일

(21) 출원번호	특1992-702167	(65) 공개번호	특1993-700474
(22) 출원일자	1992년09월08일	(43) 공개일자	1993년03월15일
번역문제출일자	1992년09월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 91/01550	(87) 국제공개번호	WO 91/13882
(86) 국제출원일자	1991년03월07일	(87) 국제공개일자	1991년09월19일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 그리스 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	490,208 1990년03월08일 미국(US) 627,668 1990년12월14일 미국(US)		

(73) 특허권자 이스트만 케미컬 컴퍼니 알.더블유. 보우르니, 쥬니어.
미국 테네시 37660 킹스포트 100 노스 이스트만 로드

(72) 발명자 모니에르, 존 로버스
미국 뉴욕 14450 페어포트 52 스퀴렐즈 헤쓰 로드
로우, 하워드 밀번
미국 뉴욕 14617 로체스터 501 쎄네카 파크 애비뉴
맥컬로우 라우린 제라드
미국 뉴욕 14450 페어포드 16 블랙워치 트레일 아파트 10
고드레스키, 스테판 알렌
미국 뉴욕 14450 페오프트 38 룩아웃 뷰
맥거리, 린다 웨디
미국 뉴욕 14514 노쓰 칠리 15 슬레이트 드라이브
웹스터, 프랭크 글렌
미국 뉴욕 14622 로체스터 206 베이크레스트 드라이브
폴링 스테판 닐
미국 테네시 37663 킹스포트 225 우드스톡 플레이스
로페즈-말도나도, 패트리시아
미국 테네시 37664 킹스포트 3812 메모리알 볼버드
필립스, 제랄드 웨인
미국 텍사스 75601 롱뷰 1519 노쓰 이스트만 로드 아파트먼트 비

(74) 대리인 목돈상, 목영동

심사관 : 조명선

(54) 에폭시알켄류를 2, 5 - 디하이드로퓨란으로 이성화시키는 방법 및 여기에 사용하는 촉매 조성물

요약

본 발명은 일의로 산성이 아닌 지지체 위에 침적된 4 차 유기 오늄 아이오다이드 화합물 및/또는 이것과 루이스산 공촉매의 배합물로 구성된 촉매를 에폭시알켄과 접촉시켜 에폭시알켄을 디하이드로퓨란으로 이성화시키는 방법에 관한것이다. 이 촉매는 담지된 촉매, 담지되지 않은 촉매 또는 촉매 활성 성분이 불활성 유기 용매에 용해된 용액으로 이루어질수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

에폭시알켄류를 2, 5 - 디하이드로퓨란으로 이성화시키는 방법 및 여기에 사용하는 촉매 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 출원은 1990년 3월 8일 출원된 07/490,208호의 CIP 출원이다.

본 발명은 이성화(isomerization) 방법, 보다 구체적으로 γ, δ-에폭시알켄류 및 γ, δ-에폭시시클로알켄류를 이성화시켜 당해 2, 5 - 디하이드로퓨란 화합물을 만드는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한

상술한 이성화 방법에 사용할 수 있는 신규한 촉매 시스템 및 담지된(supported)촉매 시스템의 제조방법에 관한 것이다.

디하이드로퓨란은 여러 가지 용도, 예를들면 유용한 중합체들 및 화학약품들을 생산하는데 중간생성물등에 사용할 수 있는 반응성이 있는 복소환식 화합물이다. 그러나, 이제까지 이러한 목적으로 디하이드로퓨란을 사용하는 것이 제한되었는데 그 이유는 이것을 제조하는데 비용이 많이 들어 실용성이 없기 때문이었다.

게다가, 디하이드로퓨란은 쉽게 환원되어 예를들면 유용한 중합체 및 공중합체등을 생산하는데 반응성 중간물, 혼성용매, 극성 어프로틱 반응용매등과 같은 다양한 용도로 사용될 수 있는 당해 테트라하이드로퓨란류로 만들어진다.

미국 특허 제 3,932,468호 및 3,996,248호에는 유기 용매내의 전이금속 루이스산과 요오드화수소 또는 브롬화수소로 구성된 균질한 촉매시스템을 사용하여 치환되었거나 또는 그렇지 않은 에폭시알켄류를 전환시켜 2, 5-디하이드로퓨란을 제조하는 방법이 기재되어있다. 이러한 방법은 전이금속 루이스산을 용해시키기 위해 N-메틸-2-피롤리디논같은 값비싼 고비점 3차 아미드 용매를 사용해야만하고 부식성 할로겐화수소를 사용해야만 하는 등과같은 수많은 단점이 있다. 우리는 미국 특허 제 3,932,468호 및 3,996,248호의 방법을 이용하면 원하지 않은 α, β-불포화 알데히드 또는 케톤을 15%까지 만들게됨을 발견하였다.

열을 이용한(즉, 촉매를 사용하지 않은) 3, 4-에폭시- 1-부텐의 전환(rearrangement)방법이 연구되어왔으며 Crawford와 그의 동료들은 Canadian Journal of Chemistry, Vol, 54, pages 3346-3376(1976)에서 2, 3 - 디하이드로퓨란, 시스 및 트랜스 2 - 부텐알 및 3 - 부텐알등이 포함된 다양한 생성물을 만들었다는 것이 나타나있다.

에폭사이드의 다른 반응들이 보고되어있다. 액상 에폭사이드를 고체인 알루미나 촉매와 접촉시켜 에폭사이드를 알릴성(allylic) 알콜로 전환시키는 것이 기재된 미국특허 4,600,800호를 참조하기 바란다.

에폭사이드를 전환시키는 또다른 방법이 Joural of Oraganometallic Chemistry, Vol. 359, pages 255-266(1989)에 기재되어있는데 여기서 Sato와 그의 동료들은 로듐 촉매를 이용해 1, 3 - 디엔 모노에폭사이드를 이성화시켜 α, β-불포화 알데히드와 케톤을 만드는 방법을 보고하고 있다.

미국특허 4,897,498호에는 디엔류를 선택적으로 모노에폭시화시켜 γ, δ-에폭시알켄류를 제조하는 효과적인 방법이 기재되어 있다. 따라서, 만족할만한 선택성 및/또는 수율로 에폭시알켄을 디하이드로퓨란으로 전환시킬수 있으며 촉매에서부터 생성물을 쉽게 회수할수 있으며 촉매를 재사용하며 연속식 공정에 사용할 수 있는 방법을 필요로한다.

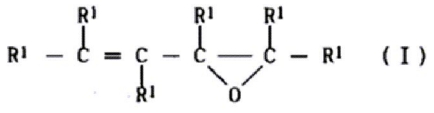
본 발명에 따르면 γ, δ-에폭시알켄을 이성화시켜 디하이드로퓨란을 만들기위한 촉매 공정을 발견하였다. 이 방법을 따르면 원하는 디하이드로퓨란 생성물로의 선택성이 높게 에폭시알켄을 큰 수준으로 전환시킬 수 있다. 촉매의 수명을 길게 만들 수 있으며 생성물을 비교적 간단한 방법으로 회수할 수 있는데 그 이유는 증류, 따라내기, 여과, 가스 탈거법, 가스/리퀴드 유동식 분리법등과 같은 간단한 방법으로 반응 혼합물과 촉매를 쉽게 분리해낼수 있기 때문이다.

본 발명을 또한 에폭시알켄이 디하이드로퓨란으로 이성화되는 것을 촉진하는데 유용한 담지되었거나 그렇지 않은 신규한 촉매 시스템을 제공한다. 담지된 촉매 시스템의 제조방법 또한 본문에 기재되어있다.

본 발명을 이성화시키기위한 온도 및 압력 조건하에서 예를들어 암모늄, 포스포튬 또는 아르소늄 양이온과 아이오다이드 음이온으로 구성된 화합물과 같은 4차 유기 오늄(onium) 아이오다이드를 촉매역활을 할 수있을 양만큼으로 γ, δ-에폭시알켄 또는 γ, δ-에폭시시클로알켄 과 접촉시키는 것으로 구성된 ; γ, δ-에폭시알켄을 당해 2, 5 - 디하이드로퓨란 화합물로 이성화시키는 방법을 제공한다.

이 γ, δ-에폭시알켄과 γ, δ-에폭시시클로알켄 반응물들은 C_{4-20}, 바람직하게는 C_{4-8}을 함유한다. 에폭시알켄과 에폭시시클로알켄 반응물들의 예로는 다음 구조식을 갖는 화합물들이 있다 :

화학식 1



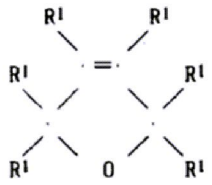
(I)

식중, 각 R^1 은 서로 무관하게 수소, C_8 까지의 알킬, 약 C_{5-10} 의 탄소환식 또는 복소환식 아릴 그룹 또는 할로겐에서 부터 선택되며 어떤 두 R^1 치환체들이 모여서 고리, 예를들면 주쇄내에 C_8 까지를 함유하는 알켄을 형성하는 알킬렌 그룹을 만든다.

바람직한 에폭시알켄 반응물들은 오로지 두 개의 R^1 치환체만이 개별적으로 저급알킬, 예를 들면 C_8까지의 알킬을 나타내거나 또는 서로 합쳐 직쇄 또는 분지된 C_8까지의 알킬렌을 나타내는 일반식(Ⅰ)화합물이다. 본 발명을 실시하는데 사용될 수 있는 화합물의 예로는 3, 4 - 에폭시 - 3 - 메틸 - 1 - 부텐, 3, 4 - 디메틸 - 3, 4 - 에폭시 - 1 - 부텐, 3, 4 - 에폭시시클로옥텐, 3, 4 - 에폭시 - 1 - 부텐, 2, 5 - 디메틸 - 2, 4 - 헥사디엔 모노에폭사이드등이 있다. 제일 좋은 에폭시알켄 반응물은 3, 4 - 에폭시 - 1 - 부텐이다.

본 발명의 신규한 방법에 따라 만들어진 2, 5 - 디하이드로퓨란 화합물들은 다음의 구조식을 갖는다 :

화학식 2



(Ⅱ)

식중, R^1 은 상기한 바와같음

본 발명의 방법에 따라 제조한 화합물들 중 가장 중요한 것은 2 5 - 디하이드로퓨란 이다.

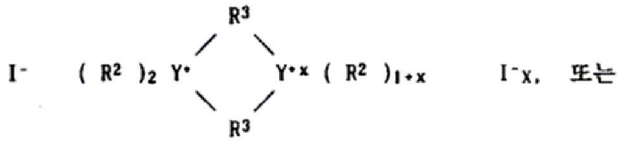
본원의 신규한 방법에 촉매로서 사용될 수 있는 4차 오늄 아이오다이드화합물들은 공지된 화합물이거나 또는 공개된 방법에 따라 제조할 수 있는 것이다. 미국특허 제 3,992,432호와 여기에 수록된 참고문헌을 참조하기 바란다. 4차 유기 오늄 아이오다이드 화합물의 예로는 모노 -, 디 -, 트리 -, 또는 테트라 - 치환된 4차 오늄 아이오다이드가 있는데 여기서 치환체들은 수소, 알킬 또는 치환된 알킬그룹, 시클로알킬 또는 치환된 시클로알킬그룹, 탄소환식 아릴 또는 치환된 탄소화식 아릴그룹, 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴그룹, 페로센일로부터 선택되는데 이 각각의 치환체들은 서로 결합되어 환식, 복소환식, 다환식 또는 다중-복소환식 구조물을 만든다.

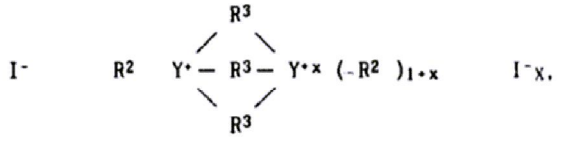
지지체 위에 얹어 사용할때나 또는 용융물로 사용할 때 이 오늄 화합물들은 보통 최소한 C_6, 바람직하게는 최소한 C_{12} 를 함유하며 용융온도는 225℃를 넘지않는데 바람직하게는 200℃를 넘지않는다.

오늄 아이오다이드 촉매의 예로는 다음 일반식을 갖는 화합물이 있다.

$$(R^2)_4 Y^+ \quad I^-,$$

$$I^- \quad (R^2)_3 Y^+ - R^3 - Y^+ (R^2)_{2+x} \quad I^-_x,$$





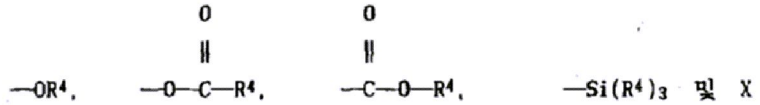
식중, 각 R^2 는 서로 무관하게 수소, C_{20} 까지의 알킬 또는 치환된 알킬 부분, C_{5-20} 시클로알킬 또는 치환된 시클로알킬, 또는 C_{6-20} 아릴 또는 치환된 아릴로부터 선택되며, Y 가 P 일때 각 R^2 는 C_{20} 까지의 알콕시, C_{5-20} 시클로알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로겐에서 선택될것일수 있으며 2 개 또는 3 개의 R^2 치환체들이 모여서 연합된 하이드로카빌렌 그룹, 예를들어 주쇄의 탄소원자가 4 - 6 개인 알킬렌 또는 저급알킬 치환된 알킬렌 및 불포화된 그룹 및 -CH=CHCH=CHCH= 같은 불포화그룹을 나타내는데 이들은 이들이 접합된 Y 원자와 단환식 또는 다환식 고리를 형성하며 :

각 R^3 는 서로 무관하게 하이드로카빌렌 부분 또는 치환된 하이드로카빌렌 부분에서 선택되며 :

X 는 0 또는 1 :

Y 는 4 차 오늄 아이오다이드 화합물이 최소한 C_6 을 함유한다면 N, P 또는 As.

치환된 그룹들 및 상술한 부분들은 다음 일반식을 갖는 그룹과 같은 하나 이상의 치환체들을 포함한다.



식중, 각 R^4 는 서로 무관하게 수소 및 C_{20} 까지의 알킬에서 선택되며 ;

X 는 할로겐.

본문에서의 하이드로카빌렌 부분이라 함은 C_6까지의 알킬렌부분, C_{6-20}까지의 아릴렌 또는 폴리아릴렌 부분을 뜻한다.

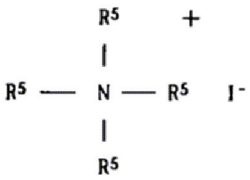
바람직한 오늄 아이오다이드 촉매들은 4차 암모늄 및 4차 포스포늄 아이오다이드 화합물들이다. 암모늄 화합물의 예로는 테트라펜틸암모늄 아이오다이드, 테트라헥실암모늄 아이오다이드, 테트라옥틸암모늄 아이오다이드, 테트라데실암모늄 아이오다이드, 테트라도데실암모늄 아이오다이드, 테트라 프로필암모늄 아이오다이드, 테트라 부틸암모늄 아이오다이드, 모노옥틸암모늄 아이오다이드, 디옥틸암모늄 아이오다이드, 트리옥틸암모늄 아이오다이드, N-옥틸퀴누클리디늄 아이오다이드, N, N' -디메틸 - N, N' 디헥사데실피페라지늄 디아이오다이드,

디메틸-헥사데실-[3 - 피롤리딘일프로필]암모늄 아이오다이드, N, N, N, N', N', N' - 헥사(도데실) 옥탄 - 1, 8 - 디암모늄 디아이오다이드, N, N, , N', N', N' - 헥사(도데실) 부탄 - 1, 4 - 디암모늄 디아이오다이드, N - 옥틸피리디늄 아이오다이드등이 있다.

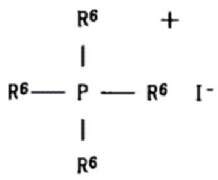
포스포늄 화합물의 예로는 테트라옥틸 포스포늄 아이오다이드, 테트라 부틸 포스포늄 아이오다이드, 트리페닐(헥실) 포스포늄 아이오다이드, 트리페닐(옥틸) 포스포늄 아이오다이드, 트리벤질(옥틸) 포스포늄 아이오다이드, 트리페닐(도데실) 포스포늄 아이오다이드, 트리페닐(데실) 포스포늄 아이오다이드, 트리페닐(도데실) 포스포늄 아이오다이드, 테트라키스(2-메틸프로필) 포스포늄 아이오다이드, 트리스(2-메틸프로필) (부틸) 포스포늄 아이오다이드, 트리페닐(3, 3 - 디메틸부틸) 포스포늄 아이오다이드, 트리페닐(3 - 메틸부틸) 포스포늄 아이오다이드, 트리스(2 - 메틸부틸) (3 - 메틸부틸) 포스포늄 아이오다이드, 트리스[2 - 트리메틸실일에틸] 포스포늄 아이오다이드, 트리스(p - 클로로페닐) (도데실) 포스포늄 아이오다이드, 헥실 트리스(2, 4, 6 - 트리메틸페닐) 포스포늄 아이오다이드, 테트라데실트리스(2, 4, 6 - 트리메틸페닐) 포스포늄 아이오다이드, 도데실트리스(2, 4, 6 - 트리메틸페닐) 포스포늄 아이오다이드드이 있다.

총 C_{16-60}을 함유하고 있는 테트라 - 치환된 암모늄 및 포스포늄 아이오다이드 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 화합물들을 다음과 같은 일반식을 갖는다.

화학식 3



화학식 4



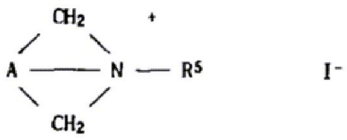
식중, 각 R^5 치환체는 서로 무관하게 C_{20} 까지의 알킬에서 선택되며

각 R^6 는 R^5, 벤질, 페닐 또는 (C_6 까지의 저급알킬, 저급알콕시 또는 할로겐에서 선택된 3 개까지의 치환체로) 치환된 페닐 ; 또는

두 R^5 치환체가 모여 (상기한 바와같이 4 차 아이오다이드 화합물들이 C_{16-60} 을 함유한다면) 저급알킬로 치환된 C_{4-6} 알킬렌을 포함하는 C_{4-6} 알킬렌을 만든다.

바람직한 다른 부류의 암모늄 아이오다이드 화합물들은 C_{6-12}를 함유한 N - 알킬 - 아자바이시클로알칸 및 N - 알킬 - 및 N, N' - 디알킬 - 디아자바이시클로 아이오다이드 화합물, 예를들어 다음 일반식을 갖는 이환식 화합물로 구성된다.

화학식 5



식중, R^5 는 상기한 바와같으며

A 는 예를들어 아자바이시클로옥탄, 아자바이시클로노난, 디아자바이시클로옥탄등과 같은 6 - 12 개의 고리 탄소원자를 갖는 아자바이시클로알칸 또는 디아자바이시클로알칸 (상기 일반식내에 C_2 를 포함하는) 잔기이다.

상술한 오늄 아이오다이드 화합물을 본 발명의 이성화 과정에 촉매작용을 하기위해 루이스산과 함께 사용될 수 있다. 이러한 임의의 루이스산 공촉매의 예로는 알카리 금속 할라이드, 징크할라이드, 마그네슘 할라이드, 주석 (II) 할라이드, 티타늄 (IV) 할라이드, 티타늄 (IV) 테트라할라이드, 저급 - 알콕사이드, 지르코늄 (IV) 할라이드, 망간 (II) 할라이드, 철 (III) 할라이드 또는 철 (III) 아세틸아세토네이트가 있다. 루이스산 공촉매가 알카리 금속 아이오다이드, 징크 아이오다이드, 징크 클로라이드, 마그네숨 아이오다이드, 주석 (II) 아이오다이드, 주석 (IV) 아이오다이드, 티타늄 (IV) 아이오다이드, 티타늄 (IV) 테트라메톡사이드, 티타늄 (IV) 테트라에톡사이드, 티타늄 (IV) 테트라이소프로폭사이드, 지르코늄 (IV) 아이오다이드, 망간 (II) 아이오다이드, 철 (III) 아이오다이드, 철 (III) 아세틸아세토네이트 또는 이들의 조합물인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 루이스산 공촉매는 예를들어 티타늄 (IV) 아이오다이드, 지르코늄 (IV) 아이오다이드 및 특히 징크 아이오다이드 및 주석 (IV) 아이오다이드같은 극성화될수 있는 아이오다이드이다.

한편, 루이스산 공촉매는 하이드로카빌틴 트리할라이드, 디하이드로카빌틴 디할라이드, 트리하이드로카빌 할라이드, 테트라하이드로카빌틴 화합물 및 테트라하이드로카빌안티모니 할라이드 같은 오르가노틴 (IV) 및 오르가노안티모니 (V) 화합물로부터 선택된것일 수 있다. 이러한 유기금속성 화합물의 예로

는 다음 일반식과 같은 화합물이 포함된다.

$(R^7)_n - Sn - Hal_{(4-n)}$ 및 $(R^7)_4 - Sb - Hal$

식중, 각 R^7 은 서로 무관하게 C_{20} 까지의 알킬 또는 치환된 알킬 부분, C_{5-20} 시클로알킬 또는 치환된 시클로알킬, C_{6-20} 탄소환식 아릴 또는 치환된 탄소환식 아릴, 또는 C_{4-20} 까지의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴 부분 ;

Hal 는 브로모 또는 바람직하게는 아이오도같은 할로겐 원자 ;

n 은 1, 2, 3 또는 4

유기금속성 화합물의 예로는 디부틸딘 디아이오다이드 ; 트리부틸틴 아이오다이드, 트리옥틸틴 아이오다이드, 트리페닐틴 아이오다이드, 트리부틸틴 브로마이드, 트리메틸틴 아이오다이드, 부틸틴 트리아이오다이드, 테틀부틸틴, 테트라옥틸틴, 트리페닐틴 아이오다이드, 트리벤질틴 아이오다이드, 디메틸틴 디아이오다이드, 디페닐틴 디아이오다이드, 트리페닐틴 브로마이드 및 테트라페닐안티모니 아이오다이드가 있다.

바람직한 유기금속성 화합물은 총 탄소 함량이 C_{3-24}이고, 각 R^7치환체가 서로 무관하게 C_{12}를까지의 알킬, 벤질, 페닐 또는 (저급 알킬, 저급 알콕시 또는 할로겐으로부터 선택된 3개까지의 치환체로 치환된) 치환된 페틸 ; Hal은 아이오도 ; n은 2 또는 3 인 상기 일반식을 갖는 주석 (IV) 아이오다이드로 구성된다.

4차 유기 오늄 아이오다이드 촉매 또는 4차 유기 오늄 아이오다이드 루이산 촉매 시스템은 담지된 형태 또는 그렇지 않은 형태로 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 본 발명의 담지된 촉매들은 기본적으로 산성이 아닌 촉매 지지물질의 표면위에 거의 연속적이고도 균일한 필름 형태로 분포되어있는 하나 이상의 4차 유기 오늄 아이오다이드 화합물과 임의의 따라서 상술한 하나이상의 루이스산, 예를들면 알카리 금속 할라이드, 징크 할라이드, 마그네슘 할라이드, 주석 (II) 할라이드, 주석 (IV) 할라이드, 티타늄 (IV) 할라이드, 티타늄 (IV) 저급 알킬 알콕사이드, 오르가노티타늄 (IV)할라이드, 지르코늄 (IV) 할라이드, 망간 (II) 할라이드, 철 (III) 할라이드, 철 (III) 아세틸아세토네이트 또는 상술한 유기주석 화합물 및 오르가노안티모니 할라이드중 하나를 갖는다.

기본적으로 산성이 아닌 지지체는 반응조건하에서 담지된 촉매의 충전층 또는 유동층을 통해 기제상태인 반응물들이 통과할수 있도록 하기에 충분한 구조적 일체성을 갖는 성형된 물질 또는 분말 형태일수 있다. 본 발명을 실시하는데 사용하기 적합한 지지체물질은 입자크기가 20 - 20 ㎛ 이고 파열강도 (crush strength) 가 최소한 4.4㎏ 인 물질이다. 파열강도가 최소한 22㎏ 인 지지체가 특히 바람직하다.

본 발명을 실시하는데 사용되는 지지물질로서 적당한 형태는 여러 가지일수있다. 이 물질들이 반응 조건하에서 촉매의 유동층 또는 충전층을 통해 기체상태의 반응물들과 생성물이 잘 통과할수있도록 하는 크기 및 충전성을 갖기만 한다면 예를들면 펠릿, 구형, 고리형, 말안장형, 압출된 실린더형등을 이용할수 있다.

지지체로서 사용될수 있는 물질의 예로는 산화아연, 탄산아연, 산화마그네슘, 실리카, 알루미나, 산화티타늄, 산화 란타늄, 질산붕소, 탄화붕소, 질화규소, 탄화규소, 산화주석, 산화칼슘, 산화 바륨, 산화스트론튬, 산화지르코늄, 탄소, 인산붕소, 또는 인산 지르코늄 뿐만 아니라 이들의 둘이상의 화합물이 포함된다. 본 발명을 실시하는데 사용되도록 고안된 바람직한 지지체 물질로는 산화아연, 탄산아연, 산화 마그네슘, 실리카, 알루미나, 산화 티타늄, 질화붕소, 질화규소, 탄화규소, 산화칼슘, 산화바륨, 탄소뿐만아니라 이들 둘 이상의 화합물이 있다. 실리카, 알루미나, 산화 티타늄 및 산화아연이 특히 바람직한 지지물질이다.

본 발명의 신규한 촉매 조성물의 4차 유기 오늄 아이오다이드 성분의 양은 예를들어 특정 지지에 물질 및 이의 표면적과 같은 형태, 이성화공정이 조작되는 모드 (mode), 존재하는 특정 4차 오늄 아이오다이드, 루이스산의 존재 여부등과 같은 변소에 따라서 크게 달라질수 있다. 아이오다이드의 양으로 계산하였을 때 오늄 아이오다이드의 양은 보통 축메 전체중량을 기준으로 할 때 0.1 - 30 중량 % 사이 일 것

이다. 부하량의 바람직한 범위는 0.5 - 20 중량 % (동일기준) 사이이다.

루이스산이 존재할 경우 이것의 촉매 조성물에서의 양은 보통 촉매 전체 중량의 0.1 - 30 wt % 이다. 무기 루이스산 공촉매, 예를들어 티타늄 (IV) 아이오다이드, 지르코늄 (IV) 아이오다이드, 징크 아이오다이드, 주석 (II) 아이오다이드의 바람직한 양의 촉매 전체 중량의 0.02 - 5.0 wt % 이다.

본 발명에 의해 제공되는 또다른 예의 촉메 조성물 총 중랴의 (i) 0.01 - 30 wt % 되는 유기 오늄 아이오다이드와 (ii) 약 0.01 - 30 wt % 되는 유기 주석 (IV) 화합물 똔느 오르가노안티모니 (V) 할라이드가 담지되어있는 (얹혀있는) 지지체 물질로 이루어진다. 이 촉매 조성물들은 바람직하게

(i) 일반식 (VII) 및/또는 (VIII) 의 테트라 - 치환된 암모늄 및/또는 포스포늄 아이오다이드 화합물 0.5 - 20 wt % 와

(ii) 총 C_{3-24} 를 함유하며 다음 일반식을 갖는 유기주석 아이오다이드 0.02 - 20 wt % 가

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

식중, 각 R^7 은 서로 무관하게 C_{12} 알킬, 벤질, 페닐 또는 (저급알킬, 저급알콕시 또는 할로겐에서 선택된 3 개까지의 치환체들로) 치환된 페닐,

n 은 2 또는 3

(iii) 실리카, 알루미나, 산화아연, 산화 티타늄, 질화붕소 및 탄화규소에서 선택된 지지체 물질위에 담지되어있는 것으로 구성된다.

본문에 기재된 담지된 업계의 숙련자들이 쉽게 알아볼 수 있는 다양한 방법에 의해 제조될 것일 수 있다. 예를들면, 담지된 촉매들은

(a) 하나 이상의 4차 유기오늄 아이오다이드 화합물과 임의에 따른 하나 이상의 루이스산으로 도니 용액에 적당한 지지체 물질을 담군 뒤

(b) 함침된 지지체에서 용매를 제거하는 ; 단계로 제조할수 있다.

함침단계에 사용하도록 고안된 용매로는 4차 유기오늄 아이오다이드와 임의로 사용된 루이스산을 거의 용해시킬수 있는 극성 용매가 포함된다.

이러한 용매에는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜등과 같은 저급 알콜류가 있다. 바람직한 용매는 원하는 함침을 시키고난후에 표준 증발기법으로 쉽게 제거될 수있는 것들이다.

필요로하는 용매의 부피는 지지체 1 g 당 용매 0.5 - 20.0 ml (더하기 4차 유기오늄 아이오다이드 및, 임의의 루이스산) 이며 용매의 최소 부피는 촉매 지지체를 덮기에 필요로 하는 정도의 양이다. 지지체 및 함침용액은 지지체와 촉매성분 사이의 반응을 최대화시키기 위해 20 - 60℃정도의 약간 높은 온도에서 0.2 - 2.0 시간 동안 교반한다(보통 로타리 텀블링으로).

용매는 40 - 100℃되는 온도와 낮은 압력하에서 로터리 증발기로 제거하는 것이 좋은데 이와다른 방법으로는 가열된 공기가 주입되는 오븐에 넣어 건조시키는 방법이 있고 또다른 방법으로는 촉매용액을 지지체위에 분무 건조시키는 방법이 있다. 건조시키고난 후에촉매를 반응기에 넣도록 준비한다.

이성화 조건하에서 촉매를 에폭시알켄과 접촉시키기전에, 이 촉매를 예비처리하지 않은 촉매와 비교해 보았을 때 더 활성화되도록 만들기에 충분한 온도 및 시간 조건하에서 임의에 따라 예비 처리할수도 있다. 일반적인 예비처리 시간 및 온도 조건을 최소한 상기 4 차 유기오늄 아이오다이드의 용융점만큼 높은온도, 그러나 225℃ 이하의 온도와 0.1 - 10 시간까지의 시간으로 구성된다.

본 발명의 신규한 이성화 방법에 사용되는 온도 및 압력 조건과 공간속도는 사용된 촉매의 호라성, 원하는 전환율 및/또는 선택성, 이용된 시간당 가스의 공간속도, 조작모드등과 같은 여러 가지 인자에 따라 크게 달라질수 있다. 예를들면, 보통 100 - 200℃의 온도를 이용한다하더라도 본 공정은 60 - 225℃온도에서 실행될수 있다. 전체 반응 압력은 1.02 - 70 bar (절대) 사이일 수 있으며, 1.1 - 20 bar 사이가 바람직하다.

본 발명의 방법이 보통 10 - 5,000 (hr^{-1}) 사이의 시간당 가스 공간속도를 이용하지만 이 시간당 가스 공간속도는 예컨대 1 - 10,000 정도로 크게 달라질수 있다. 에폭시알켄 반응물은 공급 조성물의 100 % 까지를 구성할수 있으며 또는 불활성 희석재와 함께 공급될수 있는데 여기서 에폭시알켄 ; 불활성 희석재의 부피비는 그 값의 범위가 매우 넓은데 보통은 1 : 100 - 4 : 1 사이이다. 불활성 기체 희석재의 예로는 헬륨, 아르곤, 질소, 이산화탄소가 있다. 바람직한 에폭시알켄의 농도는 공급조성물 부피의 5 - 80 부피 % 이다.

이성화 공정은 담지되었거나 그렇지 않은 형태의 본문에 기재된 촉매를 이용하여 실행될수 있다. 그러므로, 담지된 촉매들은 업계의 숙련자들에게 잘 알려져 있는 구조의 반응기를 이용한 고정층 또는 유도층에 사용될 수 있다.

촉매가 담지되지 않았을때 ,이것은 4 차 유기오늄 아이오다이드염의 용융점, 이보다 낮거나 높은 온도에서 사용될수 있다. 촉매가 이것의 용융점 또는 이보다 높은 온도에 있고 거의 액체 상태로 존재할 경우 기체상태의 공급물과 생성물 분자가 통과하는 것을 제한받지 않도록 반응기 내부에 남아있을 필요가 있다. 거의 공급물이 촉매를 반응기내의 적당한 위치에 있도록 만들기 때문에 상향식 흐름 반응기 (up - flow reactor) 가 적당한데 이렇게하면 액체상의 또는 거의 액체상태인 촉매를 통해 반응하지 않은 공급물과 반응생성물이 통과되어 하부의 정제/순환 장치로 들어가게 된다. 특히 바람직한 조작모드의 경우 밑바닥이 막힌 용기에 촉매를 넣고 촉매 밑부분에 있는 가스 분산 장치를 통해 공급물을 부가한다. 반응하지 않은 공급물과 반응 생성물은 반응기 상단으로부터 빠져나온다.

본 발명의 공정에서 담지되지 않은 촉매 시스템은 하나이상의 4차 유기 오늄 아이오다이드 화합물 및 임의의 하나 이상의 상술한 루이스산 공촉매가 잘섞인 혼합물의 용융물로서 사용되는 것이 바람직하다. 담지되지않은 촉매 시스템의 오늄 아이오다이드 : 공촉매의 중량비는 특별히 선택된 공촉매에 따라서 500 : 1 - 1 : 100 정도로 크게 달라질수 있다. 바람직한 오늄 아이오다이드 : 공촉매의 중량비는 공촉매가 (1) 유기주석 (Ⅳ) 화합물 또는 오르가노안티모니 (Ⅴ) 할라이드냐 또는 (2) 상술한 다른 루이스산 중 하나이냐의 여부에 따라서 달라진다. 그러므로, 티타늄 (Ⅳ) 아이오다이드, 지르코늄 (Ⅳ) 아이오다이드, 징크 아이오다이드 및 주석 (Ⅱ) 아이오다이드같은 무기 루이스산을 함유하는 담지되지 않은 촉매 시스템의 경우, 바람직한 오늄 아이오다이드 : 공촉매의 중량비는 200 : 1 - 5 : 1 이고 유기주석 (Ⅳ) 화합물 및 오르가노안티모니 (Ⅴ) 할라이드의 경우 바람직한 오늄 아이오다이드 : 공촉매의 중량비는 1 : 100 - 50 : 1 이다. 특히 바람직한 담지되지않은 촉매 시스템은 상술한 하나이상의 테트라 - 치환된 암모늄 또는 포스포늄 아이오다이드 화합물들 및 주석 (Ⅱ) 아이오다이드, 장크 아이오다이드 또는 유기주석 아이오다이드의 혼합물로 구성된다.

필요할 경우 반응조건 및/또는 반응기 구조를 조절하기위해 담지되지 않은 4차 유기 오늄 아이오다이드 및/또는 루이스산 촉매를 불활성 유기용매와 함께 사용할수 있다. 4차 유기 오늄 아이오다이드 및/또는 루이스산의 농도를 변화시키기위해서 또는 촉매 공정의 열 및/또는 물질 전달특성을 보조하기 위해서 임의에 따라 불활성 유기 용매를 사용할수 있다.

그러므로, 본 발명의 또다른 구체예는 균질한 촉매 용액이 존재하는 상태에서 에폭시알켄을 당해 2, 5 - 디하이드로퓨란으로 이성체화시키는 것으로 구성된다. 비록 유기 오늄 아이오다이드가 포함되지 않을 경우 반응속도가 비교적 느리지만 이러한 경우는 하나이상의 상술한 유기 금속성화합물이 존재하는 상태에서 실시된다. 따라서, 균질한 촉매용액은 바람직하게 촉매 작용을 할수있을 양만큼의 (i) 하나 이상의 상술한 유기금속성 화합물 ; (ii) 하나 이상의 상술한 유기 오늄 아이오다이드 ; 및 (iii) γ, δ - 에폭시알켄 또는 γ, δ - 에폭시클로알켄 반응물 또는 2, 5 - 디하이드로퓨란 생성물과 반응하지 않는, (ii) 가 들어간 불활성 유기 용매 ; 로 구성된다. 사용할수 있는 용매의 예로는 헵탄, 톨루엔, 특성 크실렌 또는 혼합된 크실렌, 수도큐멘 및 메시틸렌 (mesitylene) 같은 지방족 및 방향족 탄화수고 ; 클로로벤젠, 1, 2 - 디클로로벤젠 및 1, 1, 2, 2 - 테트라클로로에탄같은 할로겐화된 탄화수고 ; 시크로헥사논, 5 - 메틸 - 2 - 헥사논 및 2 - 헵타논같은 케톤 ; 2, 5 - 디하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 및 비스 (2 - 메톡시에틸) 에테르같은 에테르 ; 이소부틸 아세테이트같은 에스테르 ; N - 메틸 - 2 - 피롤리디논, N - 시클로헥실 - 2 - 피롤리디논, N - 에틸 - 2 - 피롤리디논 및 N, N - 디에틸아세트아미드같은 3 차 아미드가 있다. 보통 쉽게 분리하기 위해서는 사용된 용매 또는 용매 혼합물의 비점이 2, 5 - 디하이드로퓨란 생성물 및 불포화 알데히드 또는 케톤 부산물의 비점보다 최소한 20℃ 높아야 한다.

불활성 유기 용매내에서의 유기금속성 화합물 및 임의의 오늄 아이오다이드의 농도는 특히 촉매적으로 효과를 나타내는 성분들, 반응기 시스템의 디자인등에 따라서 달라진다. 보통 유기금속성 화합물의 농도느 1 - 50 wt % (촉매용액 총 중량을 기준으로 할 때) 이고 오늄 아이오다이드 화합물이 존재한다면 이것의 농도는 1 - 70 wt % 정도일 것이다. 오늄 아이오다이드 대 유기금속성 화합물의 몰비는 최소한 1 : 1 이다.

바람직한 촉매용액은

(i) 다음 일반식을 가지면 약 3 - 24 개의 총 탄소원자를 가지는 유기주석 아이오다이드 1 - 25 wt % ;

$$(R^7)_n \text{---} Sn \text{---} I_{(4-n)}$$

식중, 각 R^7 은 서로 무관하게 C_8 까지의 알킬, 벤질, 페닐 또는 (저급알킬, 저급알콕시 또는 할로겐에서 선택된 3 개까지의 치환체로) 치환된 페닐 ;

n 은 1, 2, 3 또는 4 .