

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁸ C07C 67/38 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년01월12일 10-0540952 2005년12월28일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7008531	(65) 공개번호	10-2000-0076427
(22) 출원일자	1999년09월18일	(43) 공개일자	2000년12월26일
번역문 제출일자	1999년09월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1998/000629	(87) 국제공개번호	WO 1998/41495
국제출원일자	1998년02월27일	국제공개일자	1998년09월24일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 기니 비사우, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 가나, 감비아, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	9705699.8	1997년03월19일	영국(GB)
(73) 특허권자	루사이트 인터내셔널 유케이 리미티드 영국 에스오14 3비피 햄프셔 사우샘프턴 퀸즈 테라스 15-17 퀸즈 게이트		
(72) 발명자	피어슨,진,마가렛 영국티에스77이에프클레블랜드미들스브로그레이트브로튼하이스트리트67 하덴,레이몬드,안쏘니 영국디에이치15와이알듀람뉴튼홀카팅톤로드15		
(74) 대리인	주성민 김영		

심사관 : 장봉호

(54) 에틸렌의 카르보닐화 방법

요약

VIII족 금속 또는 그의 화합물, 포스핀 리간드 및 음이온 제공원으로 이루어지는 촉매 시스템과, 히드록실기 제공원의 존재 하에서의 에틸렌의 액체상 카르보닐화 공정은 반응기의 기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰 비가 1:1보다 큰 조건, 바람직하게는 5:1보다 큰 조건 하에 수행된다. 일산화탄소에 대한 에틸렌의 비를 더 크게 하면 촉매 시스템의 턴오버 수를 증가시키는 데 유익하다.

색인어

에틸렌의 액체상 카르보닐화 방법, VIII족 금속, 팔라듐, 포스핀 리간드, 일산화탄소

명세서

본 발명은 일산화탄소를 사용한 에틸렌의 카르보닐화에 관한 것이다.

VIII족 금속 (예를 들어 팔라듐)과 포스핀 리간드 (예를 들어 알킬 포스핀, 시클로알킬 포스핀, 아릴 포스핀, 피리딜 포스핀 또는 두자리 포스핀 리간드)를 포함하는 촉매 시스템 및 알콜 또는 물의 존재 하에 일산화탄소를 사용하여 에틸렌을 카르보닐화하는 것은 여러 유럽 특허 및 유럽 특허 출원, 예를 들어 EP-A-0055875, EP-A-04489472, EP-A-0106379, EP-A-0235864, EP-A-0274795, EP-A-0499329, EP-A-0386833, EP-A-0441447, EP-A-0489472, EP-A-0282142, EP-A-0227160, EP-A-0495547 및 EP-A-0495548에 기술되어 있다. 특히 EP-A-0227160, EP-A-0495547 및 EP-A-0495548에는 반응 속도를 더 커지게 할 수 있는 촉매 시스템이 두자리 포스핀 리간드에 의해 제공된다는 것이 개시되어 있다.

종래에 개시된 촉매 시스템의 문제점은 이러한 촉매에 의해 비교적 큰 반응 속도가 성취될 수 있지만 상기 촉매의 활성이 빨리 사라져 촉매를 자주 보충해야 할 필요가 있기 때문에 산업상 매력적이지 못한 공정으로 귀결된다는 것이다.

WO 96/19434에는 보충할 필요가 거의 없거나 전혀 없는 매우 안정한 촉매를 제공할 수 있는 특정 군의 두자리 포스핀 리간드 화합물과, 일산화탄소로 에틸렌을 카르보닐화하는 공정에 상기 비덴테이트 촉매를 사용하는 것이 개시되어 있다. EP-A-O 411 721에는 카르보닐화 촉매의 존재 하에 액체상 중 알칸올을 에틸렌 및 일산화탄소와 반응시키고 증기 스트림 중 알킬 프로피오네이트를 반응 용기에서 옮기는 알킬 프로피오네이트의 제조 방법이 개시되어 있다.

본 발명에 의하면 이러한 포스핀 화합물을 기재로 하는 촉매 시스템을 일산화탄소를 사용한 에틸렌의 카르보닐화 방법에 사용할 경우 상기 촉매 시스템의 활성 및 수명이 반응기의 기체상 중 에틸렌 및 일산화탄소의 상대적인 양에 매우 민감하다는 것이 밝혀졌다. 이것은 대개 이들 반응물들의 상대적인 양에 대한 선호도를 전혀 나타내지 않은 당 업계의 통상의 교시에 반대되는 것이다.

따라서 본 발명에 의해 이 촉매를 액체상 카르보닐화 공정에 사용할 때 액체상과 접촉하는 기체 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰비를 크게 하면 촉매의 활성 및 수명이 현저하게 향상될 수 있음이 밝혀진 것은 놀라운 일이다.

따라서 본 발명은

- (i) 에틸렌 공급 스트림과 일산화탄소 공급 스트림으로부터 기체상을 형성하는 단계;
- (ii) 히드록실기 제공원을 함유한 액체상 내에서 팔라듐 또는 그의 화합물, 포스핀 리간드 및 음이온 제공원을 포함하는 촉매 시스템과 기체상을 접촉시키는 단계; 및
- (iii) 히드록실기 제공원 및 촉매 시스템의 존재 하에 에틸렌과 일산화탄소를 반응시키는 단계

를 포함하고, 에틸렌 공급 스트림 및 일산화탄소 공급 스트림에 의해 기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰비가 1:1보다 크게 되는 것을 특징으로 하는, 액체상에서의 에틸렌의 카르보닐화 방법을 제공한다.

일산화탄소는 이 반응에서 불활성인 다른 기체의 존재 하에 사용될 수 있다. 그러한 기체의 예로는 수소, 질소, 이산화탄소 및 희소 가스(예를 들어 아르곤)가 있다.

이하에서 기체상 몰비로 지칭하는 기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰비는 1:1보다 크며 바람직하게는 3:1 이상, 구체적으로는 5:1 이상, 특히 5:1 내지 50:1, 특히 7:1 내지 15:1이다. 5:1 미만, 특히 3:1 미만, 특히 1:1 미만의 기체상 몰비로 본 발명의 공정을 수행할 경우 촉매의 성능이 빠르게 열화된다.

촉매 시스템의 수명에 영향을 미치는 주요 인자는 액체상에 용해된 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰비(하기에서 액체상 몰비로 나타냄)로 여겨진다. 액체상 몰비는 에틸렌과 일산화탄소의 액체상에 대한 서로 다른 용해도로 인하여 기체상 몰비와 다를 수 있다. 에틸렌과 일산화탄소의 액체상에 대한 용해도는 온도, 압력 및 액체상의 조성과 같은 인자에 따라 달라진다. 그 결과, 원하는 액체상 몰비를 성취하기 위하여 기체상 몰비를 조절함으로써 상기 인자들의 영향력을 상쇄하는 것이 필요할 수 있다. 바람직하게는 기체상 몰비는 액체상 몰비가 5:1 이상으로 유지되도록 조절하여야 한다.

기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 원하는 몰비가 유지되게 하기 위하여 에틸렌 공급 스트림과 일산화탄소 공급 스트림에 의해 반응기에 공급되는 일산화탄소의 몰 수에 대한 에틸렌의 몰 수의 비는 반응기 디자인에 따라 다를 것이다. 기체상이 액체상과의 접촉 후 재순환될 경우, 에틸렌 및 일산화탄소 공급 스트림을 사용하여 카르보닐화 반응 동안 소비된 에틸렌 및 일산화탄소와, 액체상에서 이탈하여 제거되는 에틸렌 및 일산화탄소를 보충한다. 따라서 공급 스트림에 의해 공급되는 일산화탄소의 몰 수에 대한 에틸렌의 몰 수의 비는 약 1:1이다. 이와 달리 기체상이 부분적으로 재순환되는 경우, 공급 스트림에 의해 공급되는 일산화탄소의 몰 수에 대한 에틸렌의 몰 수의 비는 기체상에서의 원하는 몰 비에 보다 가깝게 되게 할 것이다.

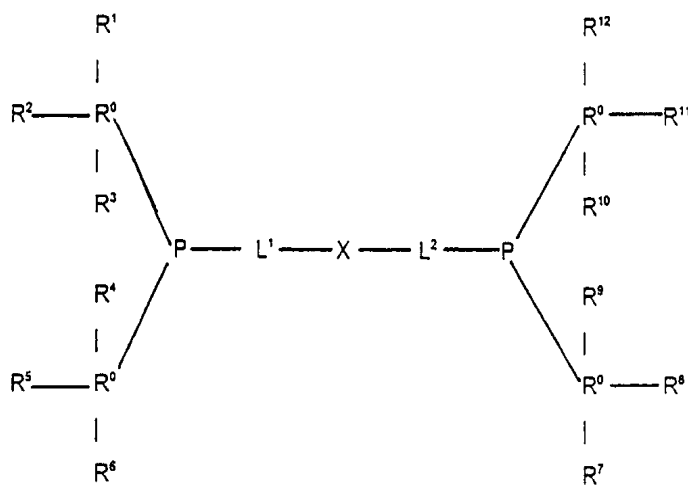
에틸렌과 일산화탄소의 공급은 연속식이거나 간헐식이거나 배치식일 수 있다. 바람직하게는 반응기 내로의 초기 공급물은 에틸렌이다. 이렇게 하면 일산화탄소에 의해 촉매 시스템의 활성이 줄어드는 것이 더 감소된다.

본 발명의 공정은 바람직하게는 20 내지 250℃, 구체적으로는 40 내지 150℃, 특히 70 내지 120℃의 온도에서 수행한다.

본 공정은 1×10^5 내지 $100 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, 특히 5×10^5 내지 $50 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ 의 총 압력 하에 수행될 수 있다.

바람직한 포스핀 리간드는 하기 화학식 I의 두자리 포스핀 리간드이다.

화학식 I



상기 식 중,

R⁰는 3차 탄소 원자이고;

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 탄소 원자를 보유하고 이 탄소 원자를 통하여 각각의 R^0 에 결합되는 치환가능한 펜던트 유기기이고;

L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 각각의 인 원자를 X기에 연결하는 치환될 수 있는 저급 알킬렌쇄로부터 선택된 연결기이고;

X는 이용가능한 인접 탄소 원자를 통해 인 원자가 연결된 치환될 수 있는 아릴 잔기를 포함하는 가교기이다.

바람직한 촉매 시스템의 치환가능한 펜던트 유기기, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 및 R^{12} 는 광범위한 구성요소로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 바람직하게는 펜던트기는 치환될 수 있는 저급 알킬, 예를 들어 C_{1-8} 이며 분지되거나 직쇄일 수 있다.

유기기 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 및 R^{12} 는 각각의 R^0 탄소 원자와 함께 적어도 t-부틸만큼 입체적 장애를 제공하는 혼성기를 형성하는 것이 바람직하다. 이와 관련하여 입체 장애는 C. Masters의 문헌 [Homogeneous Transition Metal Catalysis-A Gentle Art, 1981, Chapman and Hall 출판] 14페이지 이하에 논의된 바와 같다.

연결기, L^1 과 L^2 는 독립적으로 치환될 수 있는, 특히 저급 알킬 또는 저급 알킬렌쇄, 예를 들어 C_1 내지 C_4 쇄로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 L^1 과 L^2 모두가 메틸렌인 경우이다.

가교기 X는 경우에 따라 치환될 수 있는 아릴 잔기(예를 들어 페닐기)이되, 단 2개의 인 원자는 인접 탄소 원자에, 예를 들어 페닐기의 1 및 2 위치에 결합되어 있다. 아릴 잔기는 경우에 따라 다른 유기기, 예를 들어 알킬, 특히 C_{1-8} , 아릴, 알콕시, 카르보알콕시, 할로, 니트로, 트리할로메틸 또는 시아노로 치환될 수 있다. 또한 아릴 잔기는 융합된 폴리시클릭기, 예를 들어 나프탈렌, 비페닐렌 또는 인덴일 수 있다.

적절한 두자리 리간드의 예로는 α, α' -비스(디-t-부틸 포스피노)-o-크실렌 (1,2-비스(디-t-부틸포스피노메틸)벤젠으로도 알려짐), α, α' -비스(디네오펜틸 포스피노)-o-크실렌 및 2,3-비스(디-t-부틸포스피노메틸)나프탈렌이 있다. 부가적으로 두자리 포스핀 리간드는 가교기 X, 연결기 L^1 또는 연결기 L^2 중 하나 이상의 기를 통하여 적절한 중합체 또는 무기 기재에 결합될 수 있다 (예를 들어 α, α' -비스(디-t-부틸 포스피노)-o-크실렌은 크실렌기를 통하여 폴리스티렌에 결합하여 융동성이 없는 불균일 촉매를 형성할 수 있음).

바람직하게는 두자리 리간드는 존재하는 팔라듐의 몰 수에 대한 존재하는 두자리 리간드의 몰 수의 비가 1몰 당 1 내지 50, 예를 들어 1 내지 10, 특히 1 내지 5몰이 되게 하는 양으로 존재한다.

팔라듐의 적절한 화합물로는 질산; 황산; 저급 알칸 (C_{12} 이하)산, 예를 들어 할로젠화 카르복실산, 예를 들어 트리플루오로아세트산 및 트리클로로아세트산 등의 아세트산 및 프로피온산; 술폰산, 예를 들어 메탄술폰산, 클로로술폰산, 플루오로술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 나프탈렌 술폰산, 톨루엔술폰산 (예를 들어 p-톨루엔술폰산), t-부틸술폰산, 및 2-히드록시프로판술폰산; 술폰화 이온 교환 수지; 과할로산 (예를 들어 과염소산); 할로젠화 카르복실산 (예를 들어 트리클로로아세트산 및 트리플루오로아세트산); 오르토인산; 포스폰산 (예를 들어 벤젠포스폰산); 및 루이스산과 브뢴스테드산과의 상호작용으로부터 유도된 산과의 팔라듐 염, 또는 이들 산으로부터 유도된 음이온이 약하게 배위결합된 팔라듐 화합물이 있다. 적절한 음이온을 제공할 수 있는 다른 제공원은 할로젠화될 수 있는 테트라페닐 보레이트 유도체, 예를 들어 퍼플루오로테트라페닐 보레이트가 있다. 추가로 O가 팔라듐 착체, 특히 불안정한 리간드, 예를 들어 트리페닐포스핀 또는 알켄, 예를 들어 디벤질리덴아세톤 또는 스티렌과의 O가 팔라듐 착체가 사용될 수 있다.

음이온은 수용액에서 측정된 pKa가 4 미만인 산, 반응을 방해하지 않는 양이온과의 염, 예를 들어 금속염 또는 주로 유기염 (예를 들어 알킬 암모늄), 및 반응 조건 하에 분해되어 동일계에서 음이온을 생성할 수 있는 전구체, 예를 들어 에스테르 중 하나 이상으로 도입될 수 있다. 적절한 산 및 염으로는 상기 비치환 카르복실레이트 이외의 산과 염이 있다.

존재하는 음이온의 양은 촉매 시스템의 촉매적 행동에 중요하지 않다. 팔라듐에 대한 음이온의 몰 비는 1:1 내지 500:1, 바람직하게는 2:1 내지 100:1, 특히 3:1 내지 30:1일 수 있다. 음이온이 산과 염의 조합에 의해 제공될 경우 산과 염의 상대적 비율은 중요하지 않다.

본 촉매 시스템은 균일 시스템 또는 불균일 시스템일 수 있다. 바람직하게는 균일 촉매 시스템이 사용된다.

촉매 시스템은 바람직하게는 1종 이상의 반응물에 의해, 또는 적절한 용매의 사용에 의해 형성될 수 있는 액체상에서 구성된다.

촉매 시스템과 함께 사용될 수 있는 적절한 용매로는 1종 이상의 비양성자성 용매, 예를 들어 에테르 (예를 들어 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르, 아니솔 및 디페닐 에테르); 방향족 화합물 (이러한 화합물의 할로 변형체 포함), 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, m-디클로로벤젠, 및 p-디클로로벤젠; 알칸 (이러한 화합물의 할로 변형체 포함), 예를 들어 헥산, 헵탄, 2,2,3-트리메틸펜탄, 메틸렌 클로라이드 및 사염화탄소; 니트릴, 예를 들어 벤조니트릴 및 아세토니트릴; 에스테르, 예를 들어 메틸 벤조에이트, 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트 및 디메틸 프탈레이트; 술폰, 예를 들어 디에틸 술폰 및 테트라히드로티오펜 1,1-디옥사이드; 카르복실산, 예를 들어 프로피온산이 있다. 반응물 또는 생성물로서 반응에 참가하는 화합물을 용매로 사용하여 액체상에 존재하는 서로 다른 화합물의 수를 최소화함으로써 혼합물의 분리를 용이하게 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 실시예에서 에틸렌 및 일산화탄소를 메탄올의 존재 하에 카르보닐화하여 메틸 프로피오네이트를 형성하는 경우 특히 적절한 용매는 메틸 프로피오네이트이다.

반응의 최종 생성물은 사용되는 히드록실기 제공원에 의해 적어도 부분적으로 결정된다. 물을 사용하면 상응하는 카르복실산이 많이 생성되는 반면 알칸올을 사용하면 상응하는 에스테르가 생성된다. 적절한 알칸올로는 할로젠 원자, 시아노, 카르보닐, 알콕시 또는 아릴기 등의 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있는 C₁₋₃₀ 알칸올이 있다. 적절한 알칸올은 하나 이상의 메탄올, 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 2-부탄올, t-부틸 알콜 및 클로로카프릴 알콜을 포함한다. 특히 유용한 것은 메탄올과 에탄올이다. 추가로, 또는 다르게는 폴리히드록실 화합물, 예를 들어 디올 및 당이 사용될 수 있다.

반응에서 화합물을 제공하는 히드록실의 양에 대한 사용되는 에틸렌의 양의 몰 비는 중요하지 않으며 액체상에서 넓은 한계치, 예를 들어 0.001:1 내지 100:1 몰/몰에서 변할 수 있다.

본 발명의 방법은 메틸 프로피오네이트의 제조에 특히 적절하다. 따라서 한 바람직한 실시 형태에 따르면 본 발명자들은

(i) 에틸렌 공급 스트림과 일산화탄소 공급 스트림으로부터 기체상을 형성하는 단계;

(ii) 용매인 메탄올과, 팔라듐 또는 그의 화합물, 포스핀 리간드 및 음이온 제공원을 포함하는 촉매 시스템을 포함하는 액체상 내에서 기체상을 촉매 시스템과 접촉시키는 단계; 및

(iii) 메탄올 및 촉매 시스템의 존재 하에 에틸렌과 일산화탄소를 반응시키는 단계

를 포함하는, 에틸렌 공급 스트림과 일산화탄소 공급 스트림에 의해 기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰 비가 1:1보다 크게 되는 것을 특징으로 하는 메틸 프로피오네이트의 제조 방법을 제공한다.

바람직한 촉매 시스템은 상기한 바와 같다. 바람직하게는 용매는 메탄올, 메틸 프로피오네이트 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

하기 실시예로 본 발명을 더 예시한다.

<실시예 1>

일련의 실험을 위한 반응 용액은 Pd(L-L)dba 92 mg (1.25×10^{-4} 몰, 여기서, L-L은 1,2-비스(디-t-부틸포스피노메틸)벤젠이고 dba는 메탄올 100 ml (2.47몰) 및 메틸 프로피오네이트 200 ml (2.08몰)에 용해된 디벤질리덴아세톤임)으로 만들었다. 메탄술폰산도 하기 표에 나타난 바와 같이 다양한 양으로 첨가하였다.

반응은 2리터 Hastelloy B2 오토클레이브에서 행하였다. 오토클레이브를 비우고 이어서 반응 용액을 오토클레이브에 채운 후 80℃로 가열하였다.

이 온도에 도달했을 때 에틸렌을 표 1에 주어진 압력으로 오토클레이브에 첨가하고 일산화탄소를 총 압력이 10^6 N.m^{-2} 으로 되도록 첨가하였다. 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰비가 1:1인 반응 기체 저장물을 조절기를 통하여 오토클레이브에 공급하여 오토클레이브 내의 작동 압력이 총 압력 10^6 N.m^{-2} (게이지)에서 일정하게 유지되도록 하고, 처음부터 에틸렌과 일산화탄소가 공급되게 함으로써 액체상 위의 상부 공간에서의 기체 몰 비가 이 조절치에서 유지되도록 한다. 이와 같이 본 시스템을 반배치식으로 작동시켰다.

[표 1]

MeSO ₃ H (ml)	에틸렌 (바)	일산화탄소 (바)	에틸렌:일산화탄소	180분 후의 메틸 프로피오네이트의 몰
0.03	2.5	7.5	1:3	0.42
0.03	7.5	2.5	3:1	0.56
0.1	2.5	7.5	1:3	0.5
0.1	7.5	2.5	3:1	0.77

<실시예 2>

반응 용액은 메탄올 73 ml (1.8몰) 및 메틸 프로피오네이트 27 ml (0.28몰)과, 팔라듐에 대하여 10배 몰 과량인 메탄술폰산 $1.75 \times 10^{-2} \text{ ml}$ (2.7×10^{-4} 몰)에 용해시킨 Pd(L-L)dba (20 mg, 2.7×10^{-5} 몰)로 만들었다.

실험은 실시예 1에 기술된 것과 유사한 방식으로 300 ml 스테인레스 강 오토클레이브에서 수행하였다. 저장기로부터 1:1 몰 혼합물을 공급하기 전에 반응기에 충전시키는 일산화탄소와 에틸렌의 압력을, 200분 후에 생성되는 메틸 프로피오네이트의 양과 함께 표 2에 나타내었다.

일산화탄소의 분압에 대한 에틸렌의 분압 비가 증가되면 주어진 일산화탄소의 분압에서 생성되는 메틸 프로피오네이트의 양은 대개 증가한다는 것을 알 수 있다.

[표 2]

에틸렌 (바)	일산화탄소 (바)	일산화탄소에 대한 에틸렌의 비	200분 후의 메틸 프로피오네이트의 몰
10.1	0.5	20:1	0.42
9.5	0.6	16:1	0.45
9.7	3.3	3:1	0.34
9.5	6.3	1.5:1	0.23

<실시예 3>

반응 용액은 메탄술폰산 0.068 ml (1.05×10^{-3} 몰)이 첨가된 메탄올 219 ml (5.41 몰)과 메틸 프로피오네이트 81 ml (0.841몰)에 용해시킨 Pd(L-L)dba 37 mg (5×10^{-5} 몰)으로 만들었다.

실험은 실시예 1에 기술한 것과 유사한 방식으로 2리터 스테인레스 강 오토클레이브에서 수행하였다. 저장기로부터 1:1 몰 혼합물을 공급하기 전에 반응기에 충전시키는 일산화탄소와 에틸렌의 압력을, 액체 중 기체의 몰 분율 및 240분 후에 생성되는 메틸 프로피오네이트의 양과 함께 표 3에 나타내었다.

[표 3]

에틸렌 (barg)	CO (barg)	액체 중 에틸렌의 몰 분율	액체 중 CO의 몰 분율	240분 후의 메틸 프로피오네이트의 몰
9	1	3.98×10^{-2}	7.1×10^{-4}	1.32
7	3	3.12×10^{-2}	2.14×10^{-4}	1.23
5	5	2.24×10^{-2}	3.59×10^{-4}	0.97
3	7	1.36×10^{-2}	5.06×10^{-4}	0.48
1	9	4.57×10^{-3}	6.56×10^{-4}	0.23

<실시예 4>

반응은 연속식으로 작동되는 1리터 교반 오토클레이브에서 수행하였다. 즉 반응기에 일산화탄소, 에틸렌 및 메탄올을 개별적으로 반응기에 공급하고 촉매의 희석액도 오토클레이브에 연속적으로 첨가하였다. 기체의 유속은 질량유량 조절기를 사용하여 조절한 반면 메탄올과 촉매 용액 모두는 보정된 길슨 (Gilson) 펌프로 상기 용액에 공급하였다. 반응기 내의 액체의 양은 DP 셀로 일정하게 조절하였으며 과량의 액체 (및 상응하는 양의 용해된 기체)는 오토클레이브로부터 취해져 컬럼 내로 흘러보내졌다. 이 컬럼도 리보일러 (reboiler) 내에서 일정 수준이 되도록 조절하였다. 따라서 모든 과량의 액체는 컬럼의 상부로부터 제거되는 반면 고비등점 촉매를 함유하는 용액은 반응기로 재순환되었다. 반응기 내의 압력은 반응에서 소비되지 않았거나 오토클레이브의 상부 공간으로부터 컬럼으로 유동하는 액체 유동물에서 제거된 과량의 기체를 배출시킴으로써 일정 수준으로 유지되게 하였다. 반응기 상부 공간의 기체의 조성은 온 라인 GC 분석으로 모니터링하였다.

실시예 1에서와 마찬가지로 사용되는 촉매 Pd[L-L].dba는 공기에 노출시키지 않고 메탄올 중 희석액으로 연속적으로 반응기에 공급하였다. 산 공촉매는 메탄술폰산이었다. 사용되는 다른 중요한 반응 파라미터의 목록을 표 4에 나타내었다.

들어가는 에틸렌 및 CO 기체의 유동량을 실험 동안 변화시켜 반응기 상부 공간에서의 그의 비를 변화시켰다. 사용된 각 상부 공간에서의 CO에 대한 에틸렌의 비에서 계산된 턴오버 수 (즉, 정상 상태에서 공급되는 촉매의 몰 당 생성되는 메틸 프로피오네이트의 몰)를 표 5에 나타내었다.

[표 4]

오토클레이브 온도	100℃
오토클레이브 압력	10 barg
교반기 속도	1000 rpm
재순환 속도	5 L/시간
메탄올 공급 속도	0.15 L/시간
촉매 공급 속도	3×10^{-6} 몰/시간
공급 용액 중 팔라듐에 대한 산의 몰 비	20
반응기로의 총 기체 유속	200 L/시간

[표 5]

반응기 상부 공간의 에틸렌/CO 비	턴오버 수 (MeP 몰/Pd 몰)
0.72	40000
1.08	53333
1.8	60000
3.6	80000
7	88667

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (i) 에틸렌 공급 스트림과 일산화탄소 공급 스트림으로부터 기체상을 형성하는 단계;
- (ii) 히드록실기 제공원을 함유한 액체상 내에서 팔라듐 또는 그의 화합물, 두자리 포스핀 리간드 및 음이온 제공원을 포함하는 촉매 시스템과 기체상을 접촉시키는 단계; 및
- (iii) 히드록실기 제공원 및 촉매 시스템의 존재 하에 에틸렌과 일산화탄소를 반응시키는 단계
- 를 포함하고, 에틸렌 공급 스트림 및 일산화탄소 공급 스트림에 의해 반응기의 기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰 비가 1:1보다 크게 되고, 수용액 중에서 측정된 pKa가 4 미만인 1 종 이상의 산으로서 음이온이 도입되는 것을 특징으로 하는, 액체상에서의 에틸렌의 카르보닐화 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰 비가 3:1 이상인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 기체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰 비가 5:1 이상인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 액체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰 비가 3:1 이상인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 액체상 중 일산화탄소에 대한 에틸렌의 몰 비가 5:1 이상인 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 반응이 수행되는 온도가 20 내지 250℃인 방법.

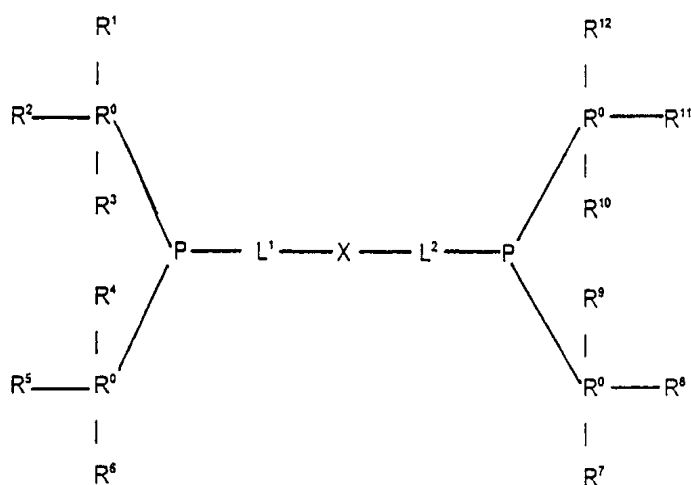
청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 시스템이

- (a) 팔라듐 또는 그의 화합물;
- (b) 하기 화학식 I의 두자리 포스핀 리간드; 및
- (c) 팔라듐 이온에는 배위결합하지 않고 수용액에서 측정된 pKa가 4 미만인 산으로부터 유도될 수 있는 음이온

의 조합을 포함하는 것인 방법.

<화학식 I>



상기 식 중,

R^0 는 3차 탄소 원자이고;

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 탄소 원자를 보유하고 이 탄소 원자를 통하여 각각의 R^0 에 결합되는 펜던트 분지쇄 또는 직쇄 C_1 내지 C_8 알킬이고;

L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 각각의 인 원자를 X기에 연결하는 C_1 내지 C_4 알킬렌 쇠로부터 선택된 연결기이고;

X는 이용가능한 인접 탄소 원자를 통해 인 원자가 연결된, C_1 내지 C_8 알킬, 아릴, 알콕시, 카르브알콕시, 할로, 니트로, 트리할로메틸 또는 시아노로 치환될 수 있는 가교 아릴기이다.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제7항에 있어서, 유기기 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 및 R^{12} 가 각각의 R^0 탄소 원자와 함께 적어도 t-부틸만큼 입체적 장애를 제공하는 혼성기를 형성하는 방법.

청구항 10.

제7항에 있어서, 연결기 L^1 과 L^2 가 메틸렌인 방법.

청구항 11.

제7항에 있어서, 두자리 리간드가 α,α'-비스(디-*t*-부틸 포스피노)-*o*-크실렌, α,α'-비스(디네오펜틸 포스피노)-*o*-크실렌 및 2,3-비스(디-*t*-부틸포스피노메틸)나프탈렌으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 12.

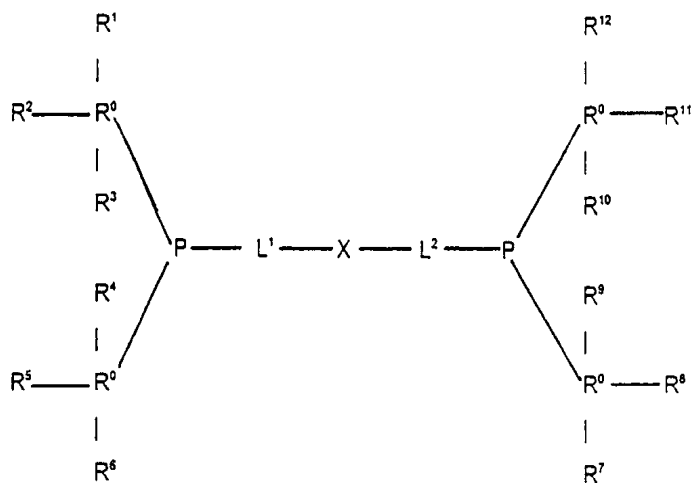
히드록실기 제공원이 메탄올이고 용매가 액체상의 일부를 형성하는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법을 사용하여 메틸 프로피오네이트를 생산하는 방법.

청구항 13.

제6항에 있어서, 상기 촉매 시스템이

- (a) 팔라듐 또는 그의 화합물;
- (b) 하기 화학식 I의 두자리 포스핀 리간드; 및
- (c) 팔라듐 이온에는 배위결합하지 않고 수용액에서 측정한 pKa가 4 미만인 산으로부터 유도될 수 있는 음이온의 조합을 포함하는 것인 방법.

<화학식 I>



상기 식 중,

R⁰는 3차 탄소 원자이고;

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 탄소 원자를 보유하고 이 탄소 원자를 통하여 각각의 R⁰에 결합되는 펜던트 분지쇄 또는 직쇄 C₁ 내지 C₈ 알킬이고;

L¹ 및 L²는 각각 독립적으로 각각의 인 원자를 X기에 연결하는 C₁ 내지 C₄ 알킬렌 쇠로부터 선택된 연결기이고;

X는 이용가능한 인접 탄소 원자를 통해 인 원자가 연결된, C₁ 내지 C₈ 알킬, 아릴, 알콕시, 카르브알콕시, 할로, 니트로, 트리할로메틸 또는 시아노로 치환될 수 있는 가교 아릴기이다.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

제9항에 있어서, 연결기 L^1 과 L^2 가 메틸렌인 방법.

청구항 17.

히드록실기 제공원이 메탄올이고 용매가 액체상의 일부를 형성하는 제6항의 방법을 사용하여 메틸 프로피오네이트를 생산하는 방법.

청구항 18.

히드록실기 제공원이 메탄올이고 용매가 액체상의 일부를 형성하는 제7항의 방법을 사용하여 메틸 프로피오네이트를 생산하는 방법.

청구항 19.

히드록실기 제공원이 메탄올이고 용매가 액체상의 일부를 형성하는 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항의 방법을 사용하여 메틸 프로피오네이트를 생산하는 방법.

청구항 20.

히드록실기 제공원이 메탄올이고 용매가 액체상의 일부를 형성하는 제13항 또는 제16항의 방법을 사용하여 메틸 프로피오네이트를 생산하는 방법.