



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월27일

(11) 등록번호 10-2281967

(24) 등록일자 2021년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 29/48 (2006.01) B01J 31/16 (2006.01)

C07C 35/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 29/48 (2013.01)

B01J 31/1691 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0150509

(22) 출원일자 2019년11월21일

심사청구일자 2019년11월21일

(65) 공개번호 10-2021-0062365

(43) 공개일자 2021년05월31일

(56) 선행기술조사문헌

K. Leus et al, The remarkable catalytic activity of the saturated metal organic framework V-MIL-47 in the cyclohexene oxidation, Chem. Commun., June 18th, 2010, 46(28), pp.5085-5087 1부.*

J. M. Fraile et al, Optimization of Cyclohexene epoxidation with dilute hydrogen peroxide and silica-supported titanium catalysts, Appl. Catal. A Gen., 2003, 245(2), pp.363-376 1부.

S. Boudjema et al, Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂ Catalyzed by Vanadium Based Polyoxometalates Doped Modified Clays, Acta Physica Polonica A, 2017, 132(3), pp.469-472 1부.

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

배운상

서울특별시 마포구 월드컵북로 235 성산시영아파트 15동 1005호

윤태웅

서울특별시 영등포구 가마산로 426, 104동 2502호

김아름

인천광역시 남동구 포구로 35 유호엔시티1단지 102동 1904호

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 4 항

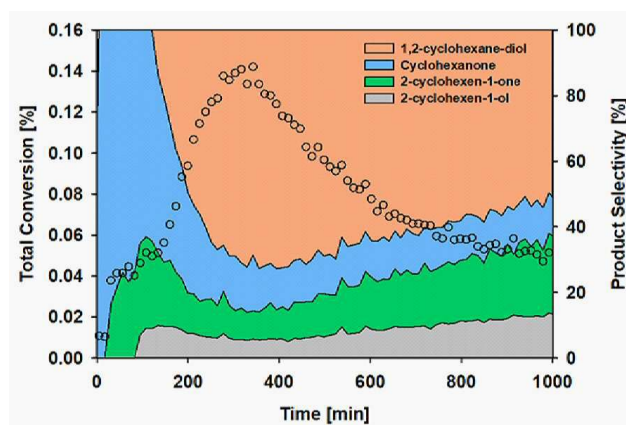
심사관 : 박지한

(54) 발명의 명칭 시클로알칸 디올의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 시클로알칸 디올을 제조하는 방법을 제공하는 것으로, 상세하게 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은 기상의 산화제 및 시클로알칸을 MIL계 금속-유기 골격체에 접촉시켜 시클로알칸 디올을 제조하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C07C 35/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711091328

과제번호 2019R1A2C2002313

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 C8 방향족 탄화수소 분리 공정을 위한 고효율 유무기 하이브리드 흡착제 기술
개발(1/3)(2019.3.1~2022.2.28)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

기상의 산화제 및 시클로알칸을 MIL계 금속-유기 골격체에 접촉시켜 시클로알칸 디올을 제조하는 단계를 포함하며;

상기 단계는 90 내지 180℃에서 수행되는 시클로알칸 디올의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 MIL계 금속-유기 골격체는 중심금속이 바나듐인 시클로알칸 디올의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 시클로알칸은 시클로헥센이며, MIL계 금속-유기 골격체는 MIL-47(V), MIL-100(V) 또는 MIL-101(V)인 시클로알칸 디올의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산화제는 과산화물인 시클로알칸 디올의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 시클로알칸 디올의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 기상에서의 시클로알칸을 MIL계 금속-유기 골격체와 접촉시켜 높은 선택율로 시클로알칸 디올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속-유기 골격체(Metal-organic frameworks, MOFs)는 결정성 다공성 고체의 한 종류로 많은 응용 분야에서 유망한 신소재로 주목받고 있다. 금속-유기 골격체는 유기 리간드를 금속 이온 또는 금속 클러스터와 연결하여 무한한 네트워크 구조를 형성함으로써 구성된다.

[0003] 특히 화학적 및 열 안정성이 우수한 금속-유기 골격체는 우수한 선택성을 가지는 흡착력으로 인해 가스 분리, 저장, 감지, 포집, 촉매 등 다양한 응용 분야에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[0004] 구체적으로 금속-유기 골격체는 불균일 촉매에서 간단한 공정, 우수한 수율 등의 많은 장점을 가진다.

[0005] 나아가 금속-유기 골격체는 전통적인 고정화된 촉매와는 달리, 금속-유기 골격체의 활성촉매부위가 배위결합으로 인해 침출을 방지할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 한편 시클로알칸의 산화반응은 CH 결합 기능화에 있어 가장 기본적이고 중요한 반응이며, 이 반응으로 제조된 산화 생성물은 의약품 등에 있어서 매력적인 합성 중간체로 상업적 가치가 높다. 일반적으로, 알칸의 산화반응은 화학량론적 양의 크롬 시약으로 수행된다. 그러나 크롬 시약은 독성 산화제로 이를 가능한 환경 친화적인 방법으로 대체하고자 하는 노력이 진행되고 있다.

[0007] 특히 시클로알켄의 산화반응은 화학 반응에 있어서 매우 중요하고 주목받고 있는 반응 중 하나이다. 예를 들어, 시클로알켄의 산화반응으로 제조된 프로필렌 옥사이드는 연간 3백만톤으로 가장 많이 생산되는 유기화학 물질 중 하나이다. 이중 촉매를 이용한 시클로헥센의 액상 산화반응은 정밀화학물질 제조에 필수적인 중간체인 시클로헥센 옥사이드의 생산에 널리 이용되는 반응으로 상업적으로 매우 중요한 반응인 동시에 널리 사용되는 프로브 반응이다.

[0008] 그러나 금속-유기 골격체를 촉매로 이용하는 시클로알켄의 산화반응은 생성물의 선택성이 낮고, 촉매 금속 부위의 침출 및 반응속도가 느린 점 등의 문제점을 가지고 있어, 이를 극복하기 위한 연구가 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Angew Chem Int Ed Engl 2004, 43, 2334-75

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 낮은 금속 침출, 높은 반응속도 및 높은 선택도로 시클로알켄으로부터 시클로알칸 디올을 제조할 수 있는 시클로알칸 디올의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 단순한 공정 및 높은 선택도로 시클로알칸 디올을 제조하는 방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은,

[0012] 기상의 산화제 및 시클로알켄을 MIL계 금속-유기 골격체에 접촉시켜 시클로알칸 디올을 제조하는 단계를 포함한다.

[0013] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 단계는 90 내지 180℃에서 수행될 수 있다.

[0014] 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법에 있어서, MIL계 금속-유기 골격체는 중심금속이 바나듐일 수 있다.

[0015] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 시클로알켄은 시클로헥센이며, MIL계 금속-유기 골격체는 MIL-47(V), MIL-100(V) 또는 MIL-101(V)일 수 있다.

[0016] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 산화제는 과산화물일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은 기상의 산화제 및 기상의 시클로알켄을 특정한 촉매인 MIL계 금속-유기 골격체와 접촉시켜 산화반응을 진행시킴으로써 빠른 반응속도 및 높은 선택도로 시클로알칸 디올을 생성할 수 있다.

[0018] 나아가 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은 특정한 촉매인 MIL계 금속-유기 골격체의 금속 부위의 침출이 낮다.

[0019] 뿐만 아니라 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은 MIL계 금속-유기 골격체를 촉매로 사용함으로써 단순한 공정 및 높은 선택도로 시클로알칸 디올의 제조가 가능하며 대량생산 및 연속공정이 가능함으로 상용화에 매우 유리하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 제조예 1에서 제조된 촉매 및 기존의 MIL-47(V)의 분말X-선 회절(PXRD) 그래프를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 비교예 1의 65℃에서 반응 시간에 따른 생성물의 농도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1의 전체 시클로헥센의 산화물의 수율에 따른 선택도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1의 120 °C에서 기상 시클로헥센의 산화반응의 시간-온-스트림 전환 및 C6 산화물의 선택성 그래프를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1의 120 °C에서 기상 시클로헥센의 산화반응의 시간-온-스트림 전환 및 C6 산화물의 선택성 그래프를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 명세서에 기재된 "금속"은 알칼리금속, 알칼리토금속 뿐만 아니라 전이금속, 비금속도 포함한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용된 용어 "시클로알켄(cycloalkene)"은 탄소 및 수소 원자를 가지며 여러 개의 탄소원자가 고리처럼 연결되어 있고, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지나, 방향족이 아닌 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 포화 고리(ring)를 의미한다. 시클로알켄 그룹의 예는 (C3-C10)시클로알켄(예를 들어, 시클로프로펜, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센 및 시클로헥텐)을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 시클로알켄은 선택적으로 치환될 수 있다. 일 실시예에서, 시클로알켄은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 링(고리)이다.
- [0023] 본 명세서에 사용된 용어 "시클로알칸(cycloalkane)"은 탄소 및 수소 원자로만 이루어지고, 3 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 15개의 탄소 원자, 3 내지 9개의 탄소 원자, 3 내지 8개의 탄소 원자, 3 내지 7개의 탄소 원자, 3 내지 6개의 탄소원자, 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 융합된 또는 가교된 고리계, 4개의 탄소 원자를 갖는 고리, 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 고리를 포함할 수 있는 안정한 비-방향족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소를 지칭한다. 시클로알칸 고리는 포화 또는 불포화일 수 있고, 단일 결합에 의해 분자의 나머지 부분에 부착될 수 있다. 모노시클로 알칸은 예를 들어 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헥탄, 및 시클로옥탄을 포함한다.
- [0025] 이하 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명은 높은 선택도 및 효율로 시클로알칸 디올을 효과적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은,
- [0027] 기상의 산화제 및 기상의 시클로알켄을 MIL(Materials Institute Lavoisier)계 금속-유기 골격체에 접촉시켜 시클로알칸 디올을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0028] 즉, 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은 반드시 산화제 및 시클로알켄을 기상상태로 MIL계 금속-유기 골격체와 접촉시켜 시클로알칸 디올을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은 종래의 용액공정으로 금속-유기 골격체 촉매 존재 하 시클로알켄으로부터 시클로알칸 디올을 제조하는 방법과 달리 기상의 산화제 및 기상의 시클로알켄을 MIL계 금속-유기 골격체인 촉매를 사용함으로써 놀랍도록 향상된 선택도, 반응속도 및 효율로 시클로알칸 디올을 제조할 수 있다.
- [0030] 나아가 본 발명의 시클로알칸 디올의 제조방법은 기상의 산화제 및 기상의 시클로알켄을 사용함으로써 촉매인 MIL계 금속-유기 골격체의 금속 부위의 침출이 거의 일어나지 않아 촉매활성이 유지된다.
- [0031] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 단계는 90 내지 180°C에서 200 내지 800분동안 수행될 수 있으며, 반응효율 측면에서 보다 바람직하게는 120 내지 150°C에서 220 내지 600분동안 수행될 수 있다.
- [0032] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-유기 구조체의 유기 리간드는 terephthalic acid (TPA)일 수 있으며, 중심금속이 Zr, Co, Ni, Zn, Mg, Mn, Cu, V, Cr, Fe, Al, Yb, Sc, Y, Ca, Ag 또는 Tb 일 수 있으며, 보다 바람직하게 중심금속이 V, Cr, Fe 또는 Al 일 수 있으며, 보다 좋기로는 V일 수 있다.
- [0033] 중심금속의 이온은 V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 및 Al^{3+} 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게 V^{3+} 일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 MIL계 금속-유기 구조체는 한정이 있는 것은 아니나, BET 표면적이 500내지 6000 m^2/g 이며, 총 기공 부피가 0.3 내지 1.3 cm^3/g 일 수 있으며, 바람직하게 BET 표면적이 800내지 2500 m^2/g 이며, 총 기공 부피가 0.3 내지 0.9 cm^3/g 일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 MIL계 금속-유기 골격체는 한정이 있는 것은 아니나, 높은 선택도 및 수율로 시클

로알칸 디올을 제조하기위한 측면에서 바람직하게 중심금속이 바나듐일 수 있으며, 보다 바람직하게는 MIL-47(V), MIL-100(V) 또는 MIL-101(V)일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 금속-유기 구조체는 기공크기가 6 내지 40Å일 수 있으며, 바람직하게 6 내지 29Å일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 시클로알켄은 시클로부텐, 시클로헥센 또는 시클로헥텐이며, 금속-유기 구조체 1mmol에 대해 1 내지 3몰로 포함될 수 있으며, 보다 향상된 선택도 및 수율을 가지기위한 측면에서 1.2 내지 1.8몰로 포함될 수 있다.

[0038] 반응효율 및 선택도 측면에서 금속-유기 골격체와 시클로알켄의 바람직한 조합은 MIL계 금속-유기 골격체는 MIL-47(V), MIL-100(V) 또는 MIL-101(V)이며, 시클로알켄은 시클로부텐, 시클로헥센 또는 시클로헥텐일 수 있으며, 보다 바람직하게는 금속-유기 골격체는 MIL-47(V)이고, 시클로알켄은 시클로헥센 또는 시클로헥텐일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화제는 당업자가 인식할 수 있는 범위의 산화제라면 모두 가능하나, 바람직하게 과산화물일 수 있으며, 구체적으로, 과산화수소, 3급부틸-과산화수소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 산화제와 시클로헥센의 비율은 중량비로 1 : 2 내지 5일 수 있으며, 바람직하게는 1: 2 내지 4일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 시클로알칸 디올의 선택도는 40%이상일 수 있으며, 바람직하게 50%이상일 수 있으며, 50 내지 70%일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 시클로알칸 디올의 제조방법은 MIL계 금속-유기 골격체의 금속부위의 침출이 일어나지 않아 촉매활성이 유지되며, 이를 회수하여 재사용할 수 있다.

[0042] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 MIL계 금속-유기 골격체는 시클로알켄의 산화반응의 촉매로 사용한 후에도 활성이 저하되지 않고 유지됨에 따라 이를 회수하여 재사용 가능함으로서 매우 경제적이며, 상용화에 매우 유리하다.

[0044] 이하 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 하기의 실시예에서 시클로알켄의 산화반응의 실험 결과는 하기의 장치 및 방법으로 측정하였다.

[0046] 분말X-선 회절(PXRD)은 투과형상에서 Cu-K α X-선 방사선($\lambda=0.154056$ nm)으로 40 kV 전압 및 40 mA 전류에서 작동하는 STOE-STADI MP 분말 회절계 (STOE, 독일)를 사용하여 수행하였다. 5° /분 스캔 속도에서 0.02° 단계로 3° <2 θ <50° 에서 회절 패턴을 수집하였다.

[0047] Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적은 77K에서 N₂ 흡착 등온선으로부터 얻어졌으며, Tristar II 표면적 및 다공성 분석기(Micromeritics Instruments, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0048] N₂ 흡착실험 전에, 샘플을 진공 하에서 15시간 동안 150℃에서 활성화시켰다. BET 표면적은 일관성 기준 (0.00079 <P/P0<0.00512)에 의해 결정된 선행 범위 내에서 계산되었다. 총 공극 부피는 P / P0 = 0.99에서 추정되었다.

[0049] 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(ICP-OES)은 iCAP 7600(Thermo Scientific, USA)을 사용하여 수행되었다.

[0050] 바나듐 (292.402, 309.311, 310.23 및 311.071nm)함량은 ICP 표준 용액과 비교 하였다.

[0051] 액체 질소로 냉각된 수은 카드뮴 텔루라이드(MCT) 검출기가 장착된 Nicolet 6700 FTIR 분광계(Thermo Scientific, USA)를 사용하여 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(DRIFTS)을 수행하였다. 스펙트럼을 KBr 혼합물로 수집하고 순수한 KBr background를 참가하였다.

[0053] [제조예 1] 촉매(MIL-47(V))의 제조

[0054] 1.224g(0.0078mmol)의 바나듐(III) 클로라이드(VCl₃; Sigma Aldrich, 97%), 0.323g(0.0019mmol)의 테레프탈산 (TPA, C₆H₄-1,4-(CO₂H)₂); Sigma Aldrich, 98%) 및 14.00g(0.78 mmol)의 탈 이온수를 1 V : 0.25 TPA : 100 H₂의 몰비로 혼합 하였다.

[0055] 반응혼합물을 테플론 라인드 스틸 오토클레이브에 도입하고 밀봉하여 200 ℃에서 4 일 동안 대류 오븐에 방치하

였다. 이후, 교반시키면서 과량의 N, N-디메틸포름아미드(DMF; Sigma Aldrich, 99%)에 분말을 10분동안 분산시켜 과량의 TPA를 제거하였다. 이어서, 여과하여 분말을 회수하였다. 생성된 분말을 DMF와 함께 테프론 라인드된 스틸 오토클레이브에 넣었다. 오토 클레이브를 150℃ 오븐에서 24시간동안 방치한 후 뜨거운 DMF로 분말을 추가로 정제하였다. 마지막으로, MOF 현탁액을 냉각 및 여과하고, MOF 샘플을 공기 분위기 하에서 250℃에서 24시간 동안 가열하여 DMF를 제거하여 표제 촉매 MIL-47(V)를 제조하였다.

[0056] 도 1에서 제조된 촉매 및 기준물인 MIL-47(V)의 분말X-선 회절(PXRD) 그래프를 나타내었으며, 도 1로부터 제조 1에서 제조된MIL-47(V)가 합성된 종래의 MIL-47(V)의 분말X-선 회절(PXRD) 그래프와 일치함으로써MIL-47(V)가 합성되었음을 알 수 있다.

[0058] [비교예 1] 액상에서 시클로헥센의 산화반응

[0059] 액상 촉매 에폭시화는 니들을 가진20mL격막캡 유리 바이알에서 수행되었다. 내부 표준 물질(1.3 mmol, 150 μ L, Sigma-Aldrich)로서 시클로 헥센(11 mmol, 1.1 mL, > 99 %, Sigma-Aldrich) 및 1,2-디클로로 벤젠을 아세트 니트릴(9 mL, Sigma-Aldrich)에 용해시켰다. 여기에 MIL-47(V)(6.7 mg, 바나듐 29 μ mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고 1 시간 동안 300rpm에서 교반시킨 후, 아세트니트릴 용액(1.1mmol, 270 μ L)에 4.0M H₂O₂를 첨가하여 반응을 개시하였다. 이 H₂O₂용액은 아세트니트릴(20mL) 중 수성 H₂O₂(10mL, 30wt %, Sigma-Aldrich)를 희석한 다음 무수 MgSO₄(7g, > 99 %, Sigma-Aldrich)로 건조시킨 다음 원심 분리하여 제조하였다. 초기 몰비는 시클로헥센 : H₂O₂ : V = 400 : 40 : 1이었다. 반응 분취액을 은 분말(약 0.5 mg, > 99 %, Sigma-Aldrich)을 사용하여 가스 크로마토그래피(GC) 샘플링 바이알에 수집하여 미 반응 H₂O₂를 켄칭시켰다. 이는 반응물의 추가 산화를 방지하기 위한 것이다. 시클로헥센 산화로부터의 생성물을 보정된 표준에 대해 TR-1 모세관 컬럼이 장착된 Shimadzu 2010 GC-FID (일본 Shimadzu)를 사용하여 확인하고 정량하였다. 이 반응에서 관찰된 탄소 생성물은 시클로헥센 옥사이드(에폭사이드), 트랜스-1,2-시클로헥산 디올(디올), 2-시클로헥센-1-온(시클로헥세논) 및 2-시클로헥센-1-올(시클로헥세놀)이었다. 촉매 반응의 경우, 반응물 대비 생성물의 질량 밸런스(검출된 생성물 / 반응물 소비)는 90 % 이상이었다.

[0060] 도 2는 65℃에서 반응 시간에 따른 생성물의 농도를 나타낸 그래프이다.

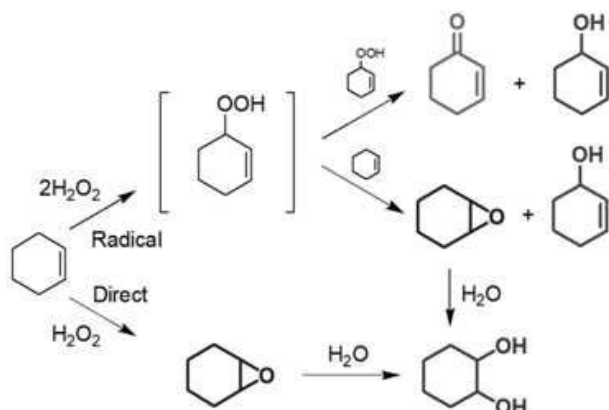
[0061] 도 2에서 보이는 바와 같이 생성된 탄소 생성물은 시클로헥센 옥사이드, 2-시클로헥센-1-올, 2-시클로헥센-1-온 및 1,2-시클로헥산-디올이었다.

[0062] 도 3은 전체 시클로헥센의 산화물의 수율에 따른 선택도를 나타낸 그래프이다.

[0063] 도 3에서 시사하는 바와 같이 2-시클로헥센-1-올 및 시클로헥센 옥사이드가 본 반응의 주생성물임을 알 수 있다.

[0064] 디올은 초기에 5 % 미만의 선택성을 나타낸다. 이러한 현상은 디올이 에폭사이드 화합물의 가수분해로 생성되는 것으로 판단될 수 있다. 도 3은 출발물질의 전환에 대한 즉각적인 선택성을 보여주며, 초기기간 동안에는 시클로헥세놀 및 시클로헥사논의 제조가 높은 값을 가진다. 그러나 이후 시클로헥세논에 대한 선택성이 급격히 떨어지고, 시클로헥세놀에 대한 선택성이 상승한다. 이러한 선택성의 결과는 하기 반응식 1에 기재된 바의 윗쪽 경로로 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 즉, C6 산소함유 산화물 제조의 주요 경로는 반응식 1의 중간체인 시클로헥세닐 하이드로퍼옥시드 라디칼 경로를 통한 것으로 판단된다.

[0065] [반응식 1]



[0066]

[0068] [비교예 2] 액상에서 시클로헥센의 산화반응

[0069] 비교예 1에서 반응온도를 50℃에서 수행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하여 시클로헥센의 산화반응을 실시하였다.

[0070] 그 결과 비교예 1과 거의 동일한 선택도를 가지는 탄소 생성물을 얻었다.

[0072] [실시예 1] 기상에서 시클로헥센의 산화반응

[0073] 시클로헥센의 산화반응은 맞춤형 촉매 반응 시스템에서 수행하였다. 이 시스템은 다운 플로우 구성으로 작동되는 온도 조절식 석영 튜브 반응기를 사용하였다. 촉매로 채워진 고정층(7 mg, 12μmol)을 석영 울 플러그(quartz wool plugs)로 부분적으로 채웠다. 과산화수소 증기는 FEP(플루오르화 에틸렌 프로필렌) 모세관을 통해 플라스틱 주사기가 장착된 KDS 100 주사기 펌프(KD Scientific, USA)를 사용하여 0.1 mL/h의 액체 과산화수소(4M H₂O₂ 용액)를 반응기의 상단으로 공급함으로써 발생시켰으며, 110℃이상의 온도를 가진 상부 반응기 퍼니스에서 액체 과산화수소가 증발되었다.

[0074] 시클로헥센(892mg, 11mmol) 증기는 25℃에서 및 공칭 주변 압력(증기압: 11.9kPa)에서 20mL/min 헬륨흐름에 의해 추가 희석하여 석영 버블러를 통해 반응물로서 7.5mL/min 헬륨 흐름(99.999 %, Airgas)을 사용하여 전달되었다. 유량은 질량 유량 제어기(브룩스 인스트루먼트)로 조정하였다. 시클로헥센(4 kPa) 및 H₂O₂(1.3 kPa)를 3 : 1의 비로 공급하여 120℃에서 반응을 진행하였다. 반응 생성물을 HP-INNOWAX 컬럼(50m 길이, 0.2mm 직경, 0.4 μm막)으로 분리하고 7890 A GC (Agilent Technologies)에 장착된 불꽃 이온화 검출기(FID)로 식별하고 정량화하였다. 이 반응에서 관찰된 카본 생성물은 디올, 시클로헥세논, 시클로헥세놀 및 시클로헥사논이었다.

[0075] 도 4에 120 ℃에서 기상 시클로헥센의 산화반응의 시간-온-스트림 전환 및 C6 산화물의 선택성 그래프를 나타내었다.

[0076] 도 4에서 시사하는 바와 같이 생성물은 MIL계 금속-유기 골격의 기공에 대한 화합물의 친화성에 관련이 있는 것으로 판단되며, 케톤은 알코올보다 덜 강하게 흡착되며, 알코올은 디올 보다 덜 강하게 흡수되는 것으로 판단된다. 이러한 영향으로 시클로헥산 디올이 높은 선택도로 제조된다.

[0077] 또한 실시예 1의 기상 유도 반응기에서 에폭사이드 화합물은 관찰되지 않았으며, 디올은 50 % 이상의 현저하게 향상된 선택도를 가진다.

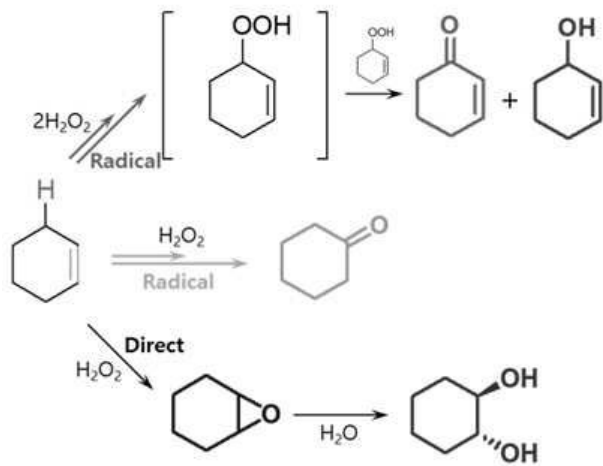
[0079] [실시예 2] 기상에서 시클로헥센의 산화반응

[0080] 실시예 1에서 반응을 120℃ 대신 150℃에서 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 반응 생성물을 얻었다.

[0081] 도 5에 150 ℃에서 기상 시클로헥센의 산화반응의 시간-온-스트림 전환 및 C6 산화물의 선택성 그래프를 나타내었으며, 시클로헥사논에 대한 선택성이 보다 높아진 것을 알 수 있으며, 실시예 1의 반응속도가 36% 높아졌다.

[0082] 실시예 1 및 실시예 2로부터 기상에서의 시클로헥센의 산화반응은 라디칼 반응경로가 아닌 하기 반응식 2의 아래 경로(direct)로 진행되는 것으로 판단되며, 이에 따라 기상에서는 에폭사이드 화합물이 얻어지지 않았다.

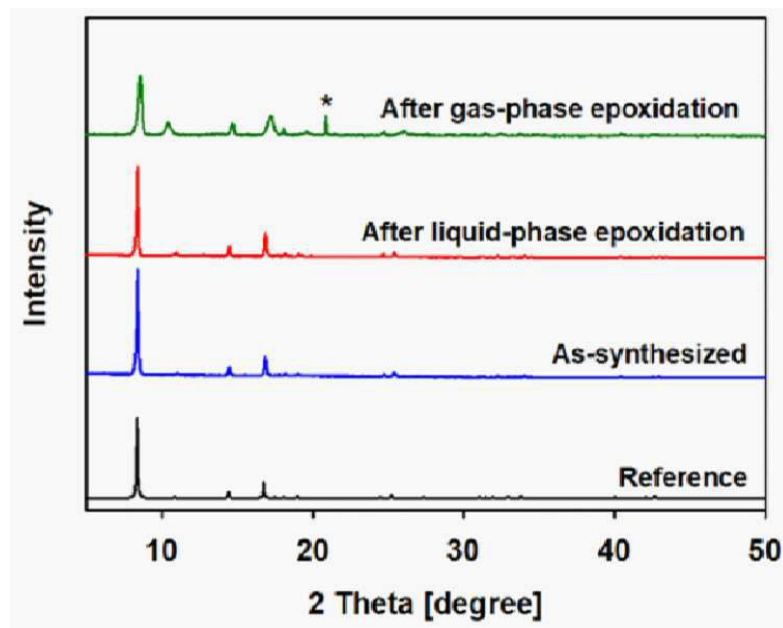
[0083] [반응식 2]



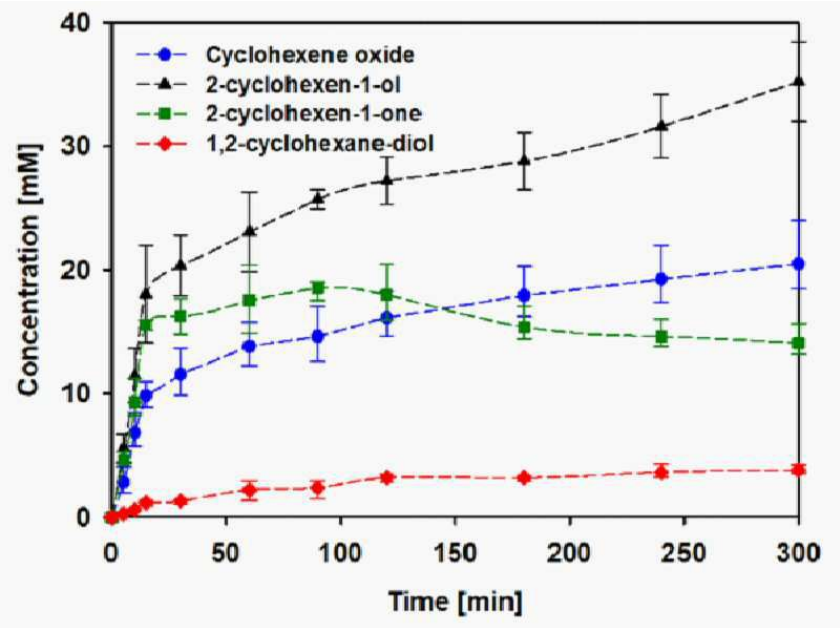
[0084]

도면

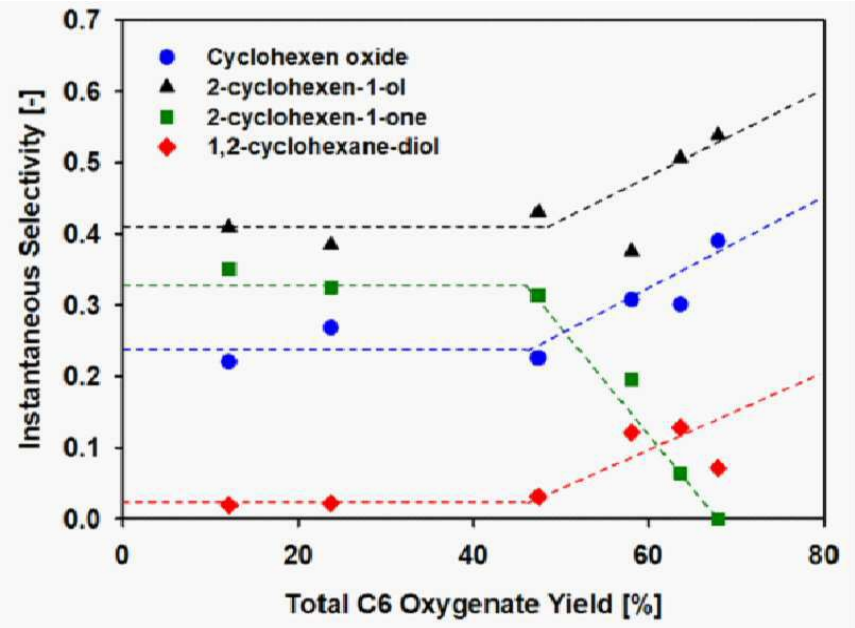
도면1



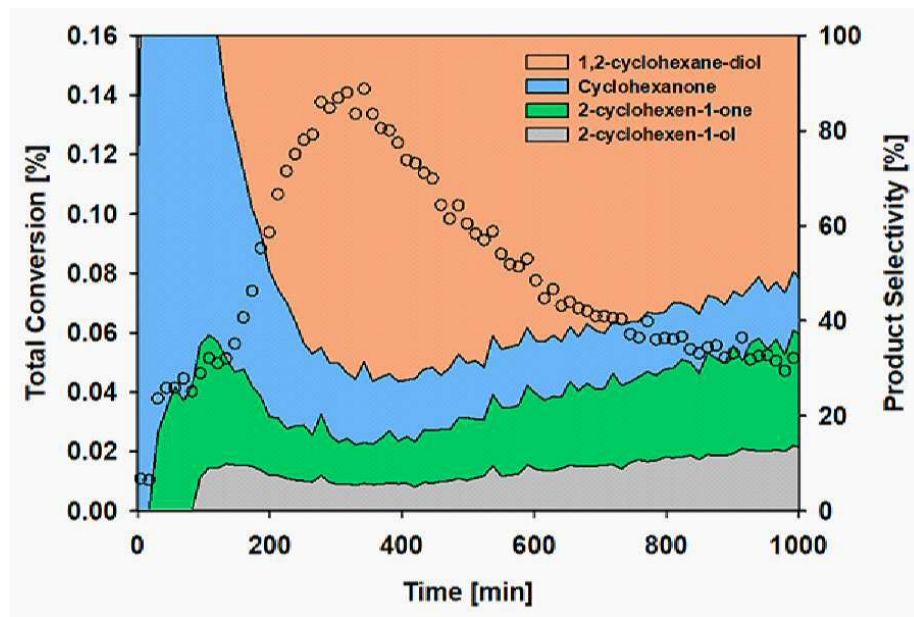
도면2



도면3



도면4



도면5

