(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07D 301/12

(11) 공개번호 특2002-0031400
(43) 공개일자 2002년05월01일

(21) 출원번호 10-2002-7001469
(22) 출원일자 2002년02월02일
번역문 제출일자 2002년02월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/07383
(86) 국제출원출원일자 2000년07월31일
(87) 국제공개번호 WO 2001/10855
(87) 국제공개일자 2001년02월15일

(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, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 가나, 감비아, 그레나다, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 19936547.4 1999년08월04일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
요헨 카르크, 안드레아스 비베르바흐
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 텔레스요아킴헨리크
독일데-67122알트립치겔라이슈트라쎄25아
레핑어알빈
독일데-67112무터슈타트로젠슈트라쎄10
바슬러페터
독일데-68519피른하임마리아-만델슈트라쎄18
리버노르베르트
독일데-68259만하임리프라우엔슈트라쎄1체
벤첼안네
독일데-76344에겐슈타인-레오폴트스하펜포츠다머링14
발흐안드레아스
독일데-74193슈바이게른로제게르벡5
하르더볼프강
독일데-69469바인하임베르크-발트슈트라쎄16

(74) 대리인 김성택
허정훈

심사청구 : 없음

(54) 유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 반응 방법

요약

본 발명은 1 종 이상의 불균질 촉매를 사용하여 유기 화합물과 히드로퍼옥시드를 반응시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 반응 매질의 pH 및 온도를 반응 중에 변경시키는 것을 특징으로 한다.

명세서

기술분야

본 발명은 반응 매질의 pH 및 온도 모두가 반응 중에 변화되는, 불균질한 촉매를 사용하여 유기 화합물을 히드로퍼옥시드와 반응시키는 방법에 관한 것이다. 다른 구체예에서, 본 발명은 반응 매질의 pH 및 온도 이외에도 반응이 일어나는 압력을 변경시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

불균질 촉매의 존재 하에 유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 반응에서, 불균질 촉매의 활성은 장기간 사용시 일반적으로 감소된다.

촉매를 재사용할 수 있도록 하기 위해서는, 이러한 경우에서 반응을 수행하는 반응기로부터 촉매를 제거하여 그것을 반응기 외부에서 재생할 필요가 있다. 올레핀과 히드로퍼옥시드 용액의 반응에 불균질 티타늄 실리칼라이트 촉매를 사용하는 경우를 예로 들면, 그러한 재생 공정은, 예를 들면 문헌{J. Catal.129(1991) 159-166}에 기재된 바와 같이 고온에서 촉매를 하소시킴으로써 수행할 수 있다. 또한, 이 문헌에 기재된 다른 가능성은 적절한 용매로 촉매를 세척하는 것이다. 이러한 방법에 의한 재생은 촉매를 반응기에서 제거한 후에만 실행되기 때문에, 이러한 공정은 복잡하고, 따라서 공정의 경제적인 관점으로부터 바람직하지 않다. 더욱이, 재생 방법은 예를 들면 WO 98/55228호 및 그 문헌에 인용된 종래 기술에 기재되어 있다.

유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 반응에 사용되는 불균질 촉매의 단계적 탈활성화를 반격하기 위하여 탈활성화를 상쇄하도록 반응 중에 온도를 조절하는 것도 가능하다. 마찬가지로, 촉매의 탈활성화를 상쇄하기 위하여 반응 중에 온도와 압력을 변화시키는 것도 가능하다. 이 방법은, 예를 들면 WO 99/01445호에 기재되어 있으며, 이 문헌에 따르면 불균질 촉매 상에서 액상의 활성 산소 화학종과 프로펜의 반응 중에 온도와 압력을 동시에 증가시킨다.

예를 들면, 티타늄 실리칼라이트의 선택성에 영향을 주는 더 가능한 방법은 문헌{J. Catal.140(1993) 71-83}에 기재되어 있다. 정량적인 결과가 보고된 것은 아니지만, 저농도의 저급 올레핀의 에폭시드화에서 알칼리 금속 수산화물의 첨가는 수율을 증가시키지만, 선택성에 영향을 주지는 않는다. 그러나, 비교적 높은 염기 농도에서, 티타늄 실리칼라이트의 활성이 완전히 억제될 수 있다. 동일 문헌에 기재된 염화알릴의 에폭시화는 티타늄 실리칼라이트를 사용할 경우 LiCl과 같은 중성 염의 첨가에 의해 심각하게 손상되는 반면에, HCl의 첨가는 촉매의 활성을 개선시킨다. 이와는 대조적으로, 1-부텐의 에폭시화에서 중성 염 LiCl의 첨가는 촉매의 활성에 악영향을 주지 않는다.

EP-A 0 712 852호는 과산화수소에 의해 올레핀계 화합물의 에폭시화에 사용되는 티타늄 실리칼라이트의 선택성을 개선하기 위한 비염기성 염의 사용을 개시하였다. 이 실험은 정온에서 회분식 모드로 수행하였다.

EP-B 0 230 949호는 과산화수소에 의한 올레핀계 화합물의 에폭시화 방법을 개시하였으며, 여기서 사용된 촉매, 즉 합성 제올라이트의 선택도는 반응 전이나 반응 도중에 촉매 표면 상의 산기를 중화시키는 화합물을 첨가함으로써 상당히 개선시킬 수 있다. 기재된 공정은 등온 조건 하에서 수행되었다.

EP-A 0 757 043호는 촉매로서 티타늄 함유 제올라이트의 존재 하에 올레핀과 과산화수소로부터 에폭시드를 제조하는 방법을 개시하였으며, 여기서 반응 전이나 반응 도중에 중성 염 또는 산성 염을 촉매에 첨가한다. 올레핀과 과산화수소의 반응 온도는 일정하게 유지시켰다.

발명의 상세한 설명

실제상에서 촉매의 탈활성화가 종종 균일하게 일어나지 않는다는 것을 발견하였다. 오히려, 대체로 매우 높은 초기 활성이 매우 빠르게 감소한다. 이후, 수 백 시간에 걸쳐 연장될 수 있는 비교적 느린 탈활성화가 따른다.

본 발명의 목적은 유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 반응에서 일어나는 불균질 촉매의 이러한 상이한 탈활성화율에 유연하게 반응할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 이러한 목적이 1 종 이상의 불균질 촉매를 사용하여 유기 화합물과 히드로퍼옥시드를 반응시키는 방법에 의해 달성된다는 것을 발견하였으며, 여기서 반응 매질의 pH와 온도를 반응 중에 변경시켰다.

이러한 방법을 수행하는 방식이 고려되는 한, 모든 가능한 구체예가 가능하다. 특히, 반응은 회분식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 물론, 예를 들면 반응을 2 이상의 단계로 수행하는 경우에 혼성 형태도 고려할 수 있다. 이러한 경우, 1 이상의 단계의 반응을 회분식으로 수행하고, 1 이상의 다른 단계를 연속식으로 수행하는 것을 고려할 수 있다.

바람직한 구체예에서, 히드로퍼옥시드와 유기 화합물의 반응은, 특히 히드로퍼옥시드의 연속 스트림을 반응이 일어나는 반응 매질에 공급하면서 연속적으로 수행한다.

따라서, 본 발명은 히드로퍼옥시드 용액을 반응 매질에 연속적으로 첨가하는 전술한 바와 같은 방법도 제공한다.

물론, 예를 들면 반응 매질에 첨가하고자 하는 히드로퍼옥시드 농도, pH 또는 온도가 상이할 수 있는 2 종 이상의 상이한 히드로퍼옥시드 용액도 고려할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 히드로퍼옥시드와 유기 화합물의 반응 중에 변화되는 반응 매질의 pH는 모든 가능한 수단에 의해 변경시킬 수 있다.

따라서, 예를 들면 1 종 이상의 산성 화합물 또는 1 종 이상의 염기성 화합물 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물을 반응 매질에 직접 첨가하는 것을 고려할 수 있다. 산성 화합물 또는 염기성 화합물 또는 이들의 2 종 이상의 화합물을 반응 매질에 가하기 전에 적절한 용매 또는 용매 혼합물에 용해시킨 후, 용액을 반응 매질에 가할 수 있다. 산성 화합물 또는 염기성 화합물 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물의 첨가 및 용액의 첨가는 연속적으로 또는 불연속적으로 수행할 수 있으며, 또한, 예를 들면 2 종 이상의 동일하거나 또는 상이한 화합물 또는 혼합물 또는 용액을 서로 분리하여 첨가하는 것도 가능하며, 상기 첨가는 연속적으로 또는 불연속적으로 첨가할 수 있다.

또한, 반응 매질의 pH는 공정 중에 반응 매질로 연속적으로 유입되는 공급 스트림을 통하여 변경시킬 수 있다. 따라서, 용매 스트림 또는, 유기 화합물을 포함하는 공급물 스트림 또는, 용매와 유기 화합물을 포함하는 공급물 스트림의 pH를 반응 매질에 첨가하기 전에 변경시키는 것과, 반응 매질의 pH를 이러한 방식으로 영향을 주는 것을 고려할 수 있다.

본 발명의 방법의 바람직한 구체예에서, 반응 매질의 pH는 반응 매질에 연속적으로 첨가되는 히드로퍼옥시드 용액의 pH를 변경시킴으로써 반응 중에 변경시킬 수 있다.

그러므로, 본 발명은 반응 매질의 pH 변경이 반응 매질에 첨가되는 히드로퍼옥시드 용액의 pH를 변경시킴으로써 달성되는 전술한 바와 같은 방법을 제공한다.

히드로퍼옥시드 스트림에 의한 pH 조절은 원칙적으로 모든 가능한 방법에 의해 수행할 수 있다.

예를 들면, 반응 매질에 첨가하는 히드로퍼옥시드 스트림을 첨가 전에 2 이상의 부스트림으로 분할하고, 1 이상의 부스트림의 pH를 소정치가 되게 하는 것을 고려할 수 있다. 2 이상의 부스트림을 이후에 다시 조합하여 단일 조합 스트림으로서 반응 매질에 공급할 수 있다. 마찬가지로, 부스트림을 서로 분리하거나, 또는 2 이상의 부스트림의 경우, 임의의 적절한 조합으로 반응 매질에 공급하는 것을 고려할 수 있다. 반응 매질의 pH는 1 이상의 부스트림의 pH를 변경시키거나, 또는 부스트림의 양을 적절히 계량하거나, 또는 이러한 방법의 조합에 의해 설정할 수 있다.

또한, 마찬가지로 히드로퍼옥시드 용액과 1 이상의 적절한 염기성 화합물 또는 1 이상의 산성 화합물 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물의 공계량에 의하거나, 또는 적절한 용매 중의 이러한 화합물의 1 종 이상의 용액이 필요한 경우, 전술한 바와 같이 반응 매질의 pH를 변경시키는 것을 고려할 수 있다. 그러한 경우, 히드로퍼옥시드 용액과 산성 또는 염기성 화합물 또는 화합물들 또는 이들의 용액을 반응 매질에 첨가하기 전에 적절한 비율로 조합할 수 있다. 또한, 히드로퍼옥시드 용액과 산성 또는 염기성 화합물 또는 화합물들 또는 이들의 용액을 별도의 적절하게 계량된 스트림으로서 반응 매질에 도입하는 것도 고려할 수 있다.

유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 반응은 원칙적으로 1 이상의 단계로 수행할 수 있다. 특히, 유기 화합물을 제1 단계에서 히드로퍼옥시드와 반응시키고, 미반응 히드로퍼옥시드를 반응의 결과로서 얻은 혼합물로부터 분리 제거하며, 제1 반응이 수행되는 것과는 다른 반응기에서 수행되는 제2 단계에서, 분리된 히드로퍼옥시드를 다시 한번 유기 화합물과 반응시키는 것을 고려할 수 있다.

그러므로, 또한 본 발명은 적어도:

(i) 반응된 유기 화합물과 미반응 히드로퍼옥시드를 포함하는 혼합물을 제공하기 위하여 히드로퍼옥시드와 유기 화합물을 반응시키는 단계,

(ii) 단계(i)로부터 얻은 혼합물로부터 미반응 히드로퍼옥시드를 분리하는 단계,

(iii) 단계(ii)에서 분리된 히드로퍼옥시드를 유기 화합물과 반응시키는 단

를 포함하는 전술한 바와 같은 방법을 제공하며, 여기서, 단계(i) 및 단계(iii)의 반응이 2 이상의 별도의 반응기에서 수행되며, 반응 매질의 pH 및 온도는 단계(i) 및 단계(iii)에서 사용된 1 이상의 반응기에서 변경된다.

본 발명의 방법에서, 히드로퍼옥시드는 종래 기술로부터 공지된 모든 통상의 방법에 의해 전술한 분리 단계(ii)에서 분리할 수 있다. 다수의 분리 단계(ii)가 제공되는 경우, 상이한 분리 방법을 상이한 분리 단계에서 사용하는 것도 가능하다.

히드로퍼옥시드는 분리 단계에서 증류에 의해 분리하는 것이 바람직하다. 공정 요건에 따라서, 1 이상의 증류 칼럼으로 분리시킬 수 있다. 히드로퍼옥시드를 분리하기 위해 분리 단계에서 1 개의 증류 칼럼을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에서, 히드로퍼옥시드 뿐만 아니라 반응된 유기 화합물도 유기 화합물이 히드로퍼옥시드와 반응하는 제1 반응 단계(i)에서 얻은 혼합물로부터 1 개의 분리 장치에서 분리시키는 것이 가능하다. 또한, 히드로퍼옥시드가 분리된 후에 잔존하는 반응 생성물을 이러한 목적을 위해 특별히 제공된 또다른 분리 장치로 옮겨서 반응된 유기 화합물을 그 반응물로부터 분리하는 것도 물론 가능하다.

양자의 경우에서, 예를 들면 분리 장치에서 반응된 유기 화합물을 수집하고, 유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 반응이 종결된 후에 그것을 분리하는 것이 가능하다.

그러나, 각각의 분리 장치에서 히드로퍼옥시드 이외에도 반응된 유기 화합물을 분리하는 것이 바람직하다. 증류에 의해 분리를 수행하는 경우, 예를 들면 상부에서 반응된 유기 화합물을 제거하고, 부유출물(side offtake)로서 혼합물로부터 히드로퍼옥시드를 분리하는 것이 가능하다.

본 발명의 공정에서 증류 유니트를 분리 장치로서 사용하는 경우, 마찬가지로 부유출물에 의하지 않고 저부에서 혼합물로부터 히드로퍼옥시드를 분리하는 것도 물론 가능하다.

히드로퍼옥시드 및/또는 반응된 유기 화합물을 증류 유니트에서 제거하는 경우, 본 발명의 방법에서 유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 반응으로부터 부산물로서 형성된 혼합물의 임의의 고비점 성분을 저부에서 분리시키는 것이 가능하다. 또한, 예를 들면 바람직하게는 기체상의 저비점 성분, 예컨대 유기 화합물 자체, 바람직하게는 프로펜을 첨가함으로써 저부에서 온도를 감소시키는 것을 고려할 수 있다.

그러한 저비점 성분의 예로는 탄소 원자수가 1 내지 4인 탄화수소, 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에텐 또는 부텐이 있다. 또한, 예를 들면 질소 또는 아르곤을 사용하는 것도 가능하다.

물론, 본 발명의 방법에서 다수의 유기 화합물과 히드로퍼옥시드를 반응시키는 것도 가능하다.

다수의 유기 화합물을 단계(i)에서 히드로퍼옥시드와 반응시키는 경우, 반응으로부터 얻은 여러 가지 생성물이 혼합물로 존재할 수 있다. 이들을 분리 단계(i)에서 증류에 의해 순차적으로 분리하는 경우, 다수의 분리용 증류 칼럼을 제공하는 것이 필요할 수 있다.

단계(ii)에서의 분리는 히드로퍼옥시드를 포함하는 액체 혼합물이 분리되도록 수행하는 것이 바람직하다. 분리된 히드로퍼옥시드 함유 혼합물에 히드로퍼옥시드 이외에, 예를 들면 소량의 미반응 유기 화합물 및/또는 반응된 유기 화합물을 더 포함시키는 것이 가능하다. 마찬가지로, 용매는 분리된 히드로퍼옥시드를 포함하는 혼합물에 존재할 수 있다.

또한, 반응된 유기 화합물이 단계(i)의 분리 장치에서 분리되는 경우, 액체 혼합물 또는 액체/기체 혼합물이 바람직하게 얻어지는 이러한 분리는 반응된 유기 화합물과 가능하게는 미반응 유기 화합물 및/또는 소량의 용매를 포함하는 스트림을 생성한다.

본 발명의 방법에서 단계(i) 및 단계(ii)를 수행한 후, 분리된 히드로퍼옥시드를 단계(i)에서 사용된 반응기와는 다른 반응기에서 단계(iii)에서 유기 화합물과 다시 한번 반응시킨다.

반응기로서, 각각의 반응기에 최적인 모든 가능한 반응기를 사용하는 것은 물론 가능하다. 본 발명의 방법에서, 반응기는 단일 용기로 제한되는 것은 아니다. 오히려, 예를 들면 단계(i) 또는 단계(ii)에서 사용되는 반응기로서 다단계식의 교반 용기를 사용하는 것도 가능하다.

본 발명의 방법에 사용되는 반응기는 고정상 반응기가 바람직하다. 고정상 반응기로서 고정상 관상 반응기를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

본 발명의 방법에 사용하고자 하는 히드로퍼옥시드로서, 종래 기술로부터 공지되고, 유기 화합물의 반응에 적절한 모든 히드로퍼옥시드를 사용하는 것이 가능하다.

그러한 히드로퍼옥시드의 예로는 t-부틸 히드로퍼옥시드 및 에틸벤젠 히드로퍼옥시드가 있으며, 이소부탄과 산소 또는 에틸벤젠과 산소로부터 제조할 수 있다.

히드로퍼옥시드 용액으로서, 본 발명의 방법에서 과산화수소 용액, 특히 과산화수소 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.

과산화수소를 제조하기 위하여, 예를 들면 거의 전세계적으로 과산화수소를 생성하는 데 사용되는 안트라퀴논 공정에 의존할 수 있다. 이 공정은 안트라퀴논 화합물을 촉매 수소화 처리하여 해당 안트라히드로퀴논 화합물을 형성한 후, 이것을 산소와 반응시켜서 과산화수소를 형성한 다음, 추출에 의해 반응 혼합물로부터 생성된 과산화수소를 분리하는 것에 기초한다. 촉매 작용 사이클은 다시 얻은 안트라퀴논 화합물을 다시 수소화 처리함으로써 폐합된다.

안트라퀴논 공정의 개요는 문헌(" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" , 제5판, 제13권, p. 447-456)에 제공된다.

또한, 캐소드에서 수소의 자발적 발생을 수반하는 애노드 산화에 의해 황산을 퍼옥소이황산으로 전환시킴으로써 과산화수소를 얻는 것을 고려할 수 있다. 그 후, 퍼옥소이황산을 가수분해하여 우선 퍼옥소황산을 형성한 후, 과산화수소 및 황산을 형성하여 회수한다.

물론, 원소로부터 과산화수소를 제조하는 것도 가능하다.

히드로퍼옥시드 용액, 특히 과산화수소 용액의 pH는 원칙적으로 모든 통상적인 방법에 의해 조절할 수 있다. 단지, 산성 화합물 또는 염기성 화합물의 첨가 또는, 산성 화합물 또는 염기성 화합물을 포함하는 용액을 히드로퍼옥시드 용액에 첨가하는 것이 유기 화합물과 히드로퍼옥시드의 후속 반응에 악영향을 주지 않고, pH가 사용되는 히드로퍼옥시드의 안정성 범위를 벗어나지 않도록 주의를 기울이면 된다.

따라서, 본 발명은 히드로퍼옥시드 용액의 pH를

(a) 1 이상의 이온 교환기로 히드로퍼옥시드 용액을 처리하거나, 또는

(b) 히드로퍼옥시드 용액에

(aa) 산성 화합물,

(bb) 염기성 화합물,

(cc) 중성 화합물 또는

(dd) 이들의 2 이상의 혼합물

을 첨가하거나, 또는

(c) 방법(a) 및 방법(b)의 조합

에 의해 변경시키는 전술한 바와 같은 방법을 제공한다.

원칙적으로, 강염기성 화합물과 약염기성 화합물을 함께, 또는 강산 화합물과 약산 화합물을 함께 사용하는 것이 가능하다. 특히, 암모늄염, 알칼리 금속염, 특히 리튬, 나트륨 및 칼륨염, 그리고 알칼리 토금속염을 고려할 수 있다. 이러한 염의 음이온으로는, 예를 들면 염화물 및 브롬화물과 같은 할로겐화물, 질산염, 황산염 및 수산화물, 그리고 인, 비소, 안티몬 및 주석 함유 산의 음이온, 예를 들면 과염소산염, 인산염, 인산수소산염, 인산이수소산염, 비소산염 및 주석산염의 음이온이 있다. 포름산염, 아세트산염, 탄산수소염 또는 탄산염도 고려할 수 있다. 염의 예로는 염화리튬, 브롬화리튬, 브롬화나트륨, 질산리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 탄산수소칼륨, 탄산수소리튬 및 탄산수소칼륨, 그리고 아세트산리튬, 아세트산마그네슘, 아세트산칼슘, 아세트산바륨 또는 아세트산암모늄이 있다. 또한, 카르복실산, 특히 탄소 원자수가 1 내지 10인 카르복실산으로부터 유도된 카르복실산염, 그리고 또한 탄소 원자수가 1 내지 10인 알콜로부터 유도된 알콕시화물을 언급할 수 있다. 또한, 인산이수소암모늄, 인산이수소나트륨, 인산이수소칼륨, 피로인산이수소이나트륨, 피로인산사나트륨을 예로 들 수 있다.

염기성 화합물 또는 산성 화합물을 위한 용매로서, 수용매 혼합물을 사용하는 것이 바람직하고, 반응에 사용되는 용매, 예를 들면 메탄올과의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

전술한 바와 같이, 히드로퍼옥시드 용액을 1 이상의 이온 교환기로 처리함으로써 히드로퍼옥시드 용액의 pH를 설정하는 것도 가능하다. 본 발명의 방법에서, 원칙적으로 양이온 교환기와 음이온 교환기를 사용하는 것이 가능하다.

단지 한 종류의 이온 교환기를 사용하는 경우, 1 이상의 음이온 교환기를 사용하는 것이 바람직하다. 다수의 이온 교환기를 사용하는 경우, 이들을 동시에 또는 연속적으로 사용할 수 있다.

본 발명의 목적을 위하여, 원칙적으로 당업계의 숙련자에게 공지된 모든 이온 교환기, 예를 들면 폴리스티렌에 기초한 것과 같은 유기 이온 교환기, 또는 이온 교환 가능한 탄산염, 탄산수소염 또는 히드록시드기를 함유할 수 있는 히드로탈사이트 및 기타의 시트형 규산염과 같은 무기 이온 교환기를 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 목적에 특히 바람직한 염기성 이온 교환기의 예로는 3차 아민기를 함유하는 폴리스티렌 수지, 예를 들면 시판 음이온 교환기 Lewatit(등록 상표) MP62 및 Lewatit(등록 상표) MP63, 그리고 또한 Dowex(등록 상표) MWA-1 및 Dowex(등록 상표) AMW-500이 있다. 예를 들면, 4차 암모늄기를 함유하고, 히드록시드 반대이온을 가진 폴리스티렌 수지를 사용하는 것도 고려할 수 있다. 그러한 수지의 예로는 시판 이온 교환기 Lewatit(등록 상표) OC-1950 및 또한 Dowex(등록 상표) 1, Dowex(등록 상표) 2, Dowex(등록 상표) 11, Dowex(등록 상표) 21K 및 Dowex(등록 상표) 550A가 있다.

단계(i) 및 단계(iii)를 포함하는 본 발명의 방법의 바람직한 구체예에서, 유기 화합물이 단계(i)에서 반응하는 히드록퍼옥시드 용액의 pH와 또한, 단계(ii)에서 분리되는 히드로퍼옥시드 용액의 pH를 조정하는 것이 가능하다. 따라서, 단계(i)의 반응기 내 반응 매질의 pH 또는 단계(iii)의 반응기 내 반응 매질의 pH 또는 히드로퍼옥시드와 유기 화합물의 반응 중의 반응 매질 모두의 pH를 변경시키는 것이 가능하다.

가능한 불균질 촉매는 원칙적으로 각각의 반응에 적절한 모든 촉매가 된다. 제올라이트와 같은 다공성 산화성 재료를 포함하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 다공성 산화성 물질로서 티타늄, 바나듐, 크롬, 니오븀 또는 지르코늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

알려진 바와 같이, 제올라이트는 규칙적인 채널과 케이지 구조 및 미세 공극이 0.9 nm 이하인 공극 개구를 가진 결정형 알루미노실리케이트이다. 그러한 제올라이트의 네트워크는 통상의 산소 다리 결합에 의해 연결된 SiO_4^- 및 AlO_4^- 로 구성된다. 공지된 구조물의 개요는, 예를 들면 문헌(M. W. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, " Atlas of Zeolite Structure Types" , 제4판, Elsevier, London, 1996)에서 찾아볼 수 있다.

Al(III)을 Si(IV) 실리케이트 격자에 도입함으로써 생성된 음전하를 밸런스하기 위하여 제올라이트는 제조 방법에 따라서 교환 가능한 양이온, 특히 나트륨, 칼륨, 리튬 또는 세슘의 양이온을 함유한다. 이러한 양이온을, 예를 들면 이온 교환에 의해 양성자로 대체하는 경우, H 형으로 알려진 제올라이트 구조를 가진 해당 산성 고형물이 얻어진다.

알루미늄을 함유하지 않고, 실리케이트 격자 내 Si(IV)가 Ti(IV)로서의 티타늄으로 부분 치환된 제올라이트도 공지되어 있다. 이러한 티타늄 제올라이트, 특히 MFI 형의 결정 구조를 가진 것과 이들을 제조하는 가능한 방식들은, 예를 들면 EP-A 0 311 983호 및 EP-A 405 978호에 기재되어 있다. 규소와 티타늄과는 별도로, 그러한 물질들은 알루미늄, 지르코늄, 주석, 철, 코발트, 니켈, 갈륨, 붕소 또는 소량의 불소와 같은 추가의 원소를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 방법에 사용되는 제올라이트 촉매에서, 제올라이트의 티타늄 일부 또는 전부를 바나듐, 지르코늄, 크롬 또는 니오븀 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물로 치환할 수 있다. 티타늄 및/또는 바나듐, 지르코늄, 크롬 또는 니오븀 대 규소 및 티타늄 및/또는 바나듐 및/또는 지르코늄 및/또는 크롬 및/또는 니오븀의 합의 몰비는 0.01:1 내지 0.1:1의 범위가 일반적이다.

MFI 구조를 가진 티타늄 제올라이트는 공지된 바와 같이, 특정한 X선 회절 패턴에 의해, 그리고 또한, 약 960 cm^{-1} 에서의 적외선 영역(IR) 내 격자 진동에 의해 확인할 수 있다.

Ti, Ge, Te, V, Cr, Nb, Zr 제올라이트, 특히 Ti 제올라이트를 사용하는 것이 바람직하다.

특정예로는 구조형 ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, 0FF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON 및 ITQ-4 또는 이러한 구조물의 2 종 이상으로부터 유도된 혼합 구조물 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물의 Ti, Ge, Te, V, Cr, Nb, Zr 제올라이트가 있으며, MFI 구조, BEA 구조, MEL 구조 및 ITQ-4 구조 또는 MFI/MEL 혼합 구조를 가진 것이 특히 바람직하다. 이 유형의 제올라이트는, 예를 들면 W. M. Meier 등의 전술한 문헌에 기재되어 있다.

특히 바람직한 촉매는 일반적으로 " TS-1" , " TS-2" , " TS-3" , " ZSM-48" 및 " ZMS-12" 로 알려진 Ti 함유 제올라이트 촉매이며, 경우에 따라서 Ti, TTM-1, Ti-RUT, 그리고 " UTD-1" , " CIT-5" , " CIT-1" 및 " SSZ-24" 형의 티타늄 함유 제올라이트 및 또한, 베타-제올라이트와 동형인 격자 구조를 가진 Ti 제올라이트가 있다.

예를 들면, 미국 특허 제3,329,481호에 공지된 바와 같은 티타늄 제올라이트가 사용된다. 그러한 티타늄 제올라이트에서, 실리케이트 격자에 원래 존재하는 Si(IV)의 부분은 Ti(IV)로서 티타늄으로 치환된다. 또한, 티타늄 제올라이트, 특히 MFI 형의 결정 구조를 가진 것과, 또한 그것을 제조하는 가능한 방식은, 예를 들면 본 명세서에서 참고 인용하는 미국 특허 제4,410,501호, EP-A 0 311 983호, 미국 특허 제4,666,692호, DE-A 3 047 798호 또는 BE 1 001 038호에 기재되어 있다. 또한, 본 발명의 목적에 용이하게 사용될 수 있고, MFI 구조와 상이한 구조를 가진 티타늄 함유 제올라이트는, 예를 들면 EP-A 0 405 978호에 기재되어 있다. 규소 및 티타늄과는 별도로, 그러한 제올라이트는 알루미늄(예를 들면, DE-A 31 41 283호에 기재됨), 갈륨(EP-A 0 266 825호), 붕소(미국 특허 제4,666,692호) 또는 소량의 불소(EP-A 0 292 363호)와 같은 추가의 원소를 더 포함할 수 있다. 전술한 문헌의 제올라이트와 관련된

개시도 본 명세서에 참고로 포함된다.

본 발명의 방법에 사용될 수 있는 제올라이트 촉매는, 예를 들면 미국 특허 제5,430,000호 및 WO 94/29408호에 기재되어 있으며, 이들의 관련 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

언급될 수 있는 또 다른 티타늄 함유 제올라이트로는 펜타실라이트 또는 β-제올라이트 구조 또는 모데나이트 구조를 가진 것이 있다.

또한, 하기 제올라이트 촉매를 본 발명의 방법에 사용할 수 있다:

DE-A 196 23 611.8호에 기재된 바와 같은 제올라이트 구조를 가진 촉매. 상기 문헌에서 촉매와 관련된 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

이것은 제올라이트 구조, 바람직하게는 전술한 바와 같은 제올라이트 구조를 가진 티타늄 실리케이트 또는 바나듐 실리케이트를 기재로 하는 산화 촉매이다. 이러한 촉매는 상기 특허 출원에 상세하게 설명되어 있는 바와 같이 병합 성형 공정에 의해 성형된다.

또한, 제올라이트 구조를 가지며, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 레늄, 금 및 은으로 구성된 군 중에서 선택되는 1 종 이상의 귀금속 0.01 내지 30 중량%를 함유하는 타타늄 실리케이트 또는 바나듐 실리케이트를 기재로 하는 산화 촉매를 사용하는 것이 가능하며, 이 촉매도 병합 성형 공정에 의해 성형되었다. 그러한 촉매는 DE-A 196 23 609.6호에 기재되어 있으며, 촉매에 관한 내용은 본 명세서에 참고로 포함한다.

병합 성형 공정에 관하여, DE-A 196 23 611.8호의 결합제 및 보조제, 그리고 산화 촉매의 구조는 본 명세서에 참고로 포함된다.

DE-A 196 23 609.6호에 기재된 산화 촉매는 각각의 경우에서 티타늄 또는 바나듐 제올라이트의 양을 기준으로 특정 귀금속 0.01 내지 30 중량%, 특히 0.05 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 8 중량%를 함유한다. 팔라듐이 특히 바람직하다. 귀금속은 적절한 귀금속 성분의 형태, 예를 들면 병합 성형 단계 전, 동안 또는 후에 수용성 염의 형태로 촉매에 도포할 수 있다.

또한, 본 발명의 목적에 대해 하기 촉매를 사용하는 것이 가능하다:

1 종 이상의 다공성 산화 물질을 포함하고, 하기 단계를 포함하는 공정에 의해 얻을 수 있는 성형체:

(I) 다공성 산화 물질을 포함하는 혼합물 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물을 포함하는 혼합물을 1 종 이상의 알콜과 물을 포함하는 혼합물과 혼합하는 단계, 및

(II) 단계(I)로부터 얻은 혼합물을 혼련, 성형, 건조 및 하소하는 단계.

이 촉매에 관한 상세한 설명은 DE-A 197 23 751.7호에서 찾아볼 수 있으며, 본 명세서에 참고로 포함된다.

본 발명에 따르면, 이산화규소를 포함하는 고형물을 사용하는 것도 가능하며, 하기 단계(I)을 포함하는 공정에 의해 제조할 수 있다:

(I) 이산화규소의 1 종 이상의 전구체를 액체 매질 중에서 폴리에틸렌이민 또는 이것의 2 종 이상의 혼합물인 구조 형성제와 접촉시키는 단계.

이 고형물에 대한 상세한 설명은 DE-A 197 32 865.2호에서 찾아볼 수 있으며, 그 관련 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

용이하게 사용될 수 있는 또 다른 촉매로는 그 관련 내용이 마찬가지로 본 명세서에 참고로 포함되는 DE-A 197 54 924.1호에 기재된 바와 같이, 불활성 지지체와 이것에 도포된 1 종 이상의 실리케이트, 바람직하게는 결정형 실리케이트를 포함하고, 1 종 이상의 실리케이트 및 1 종 이상의 금속산 에스테르 또는 그것의 가수분해물 또는, 금속산 에스테르와 그것의 가수분해물의 배합물을 포함하는 혼합물을 불활성 지지체에 도포함으로써 얻을 수 있는 성형체가 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 1 종 이상의 실리케이트 및 1 종 이상의 금속 산화물을 포함하고, DE-A 198 15 879.3호에 기재된 바와 같은 하기 단계 (i)를 포함하는 공정에 의해 제조할 수 있는 성형체를 사용하는 것이 가능하다:

(i) 실리케이트 또는 실리케이트들을 저함량의 알칼리 금속 이온과 알칼리 토금속 이온을 가진 1 종 이상의 금속 산화물 졸과 혼합하는 단계.

상기 특허 출원의 관련 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

본 발명에 따르면, RUT 구조를 갖고, 하기 단계(i) 및 단계(ii)를 포함하는 티타늄 실리칼라이트를 사용하는 것도 가능하다:

(i) 1 종 이상의 SiO_2 공급원 및 1 종 이상의 티타늄 공급원의 혼합물의 제조 단계;

(ii) 현탁액을 얻기 위하여, 실리케이트 구조 $[4^4 5^4 6^2]$ 및 $[4^4 5^6 6^5 8^1]$의 케이지를 안정화시키기에 적절한 아민 또는 암모늄 염인 1 종 이상의 주형 화합물을 첨가하면서 가압 용기 내에서 단계(i)로부터의 혼합물을 결정화하여 현탁액을 생성하는 단계.

이러한 촉매의 상세한 설명은 DE-A 198 39 792.5호에서 찾아볼 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, DE-A 198 47 630.2호에 기재된 바와 같이, 바람직하게는 하기 특징 (i) 내지 (iii) 중 1 이상을 가진 중간세공 및 미소세공을 함유하는 이산화규소를 사용하는 것이 가능하다:

(i) 300 ㎡/g 이상의 중간세공 및 미소세공의 비표면적의 합;

(ii) 0.2 ㎖/g 이상의 중간세공 및 미소세공의 세공 부피의 합;

(iii) 3 nm 이상의 중간세공의 세공 직경 분포의 최대치.

이러한 촉매의 더 상세한 설명은 상기 특허 출원에서 찾아볼 수 있으며, 그 관련 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

그러므로, 본 발명은 또한, 불균질 촉매가 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는, 전술한 바와 같은 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 티타늄 함유 제올라이트가 TS-1 제올라이트인 전술한 바와 같은 방법을 제공한다.

본 발명의 방법에서 가능한 반응으로서, 하기의 반응을 예로 들 수 있다:

올레핀의 에폭시화 반응, 예를 들면 프로펜과 H_2O_2 또는 프로펜과 H_2O_2 를 계내 공급하는 혼합물로부터의 산화프로펜의 제조;

히드록실화 반응, 예컨대 단치환, 이치환 또는 다치환 히드록시방향족을 형성하기 위한 단환, 이환 또는 다환 방향족의 히드록실화 반응, 예를 들면 히드로퀴논을 형성하기 위한 페놀과 H_2O_2 의 반응 또는, 페놀과 H_2O_2 를 계내 공급하는 혼합물의 반응;

H_2O_2 또는, H_2O_2 를 계내 공급하는 혼합물 및 암모니아의 존재 하에 케톤으로부터의 옥심 형성 반응(암모녹심화), 예를 들면 시클로헥산온으로부터의 시클로헥산온 옥심의 제조;

배이어-빌리거(Baeyer-Villiger) 산화 반응.

본 발명의 방법에서, 1 이상의 C-C 이중 결합을 가진 유기 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

1 이상의 C-C 이중 결합을 가진 그러한 유기 화합물의 예로서 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐, 부타디엔, 펜텐, 피페릴렌, 이소프렌, 헥센, 헥사디엔, 헵텐, 옥텐, 디이소부텐, 트리메틸펜텐, 노넨, 도데센, 트리데센, 테트라데센 내지 에이코센, 트리프로펜 및 테트라프로펜, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐, 이소프렌, 테르펜, 게라니올, 리날로올, 리닐릴 아세테이트, 메틸렌시클로프로판, 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보르넨, 시클로헵텐, 비닐시클로헥산, 비닐옥시란, 비닐시클로헥센, 스티렌, 시클로옥텐, 시클로옥타디엔, 비닐노르보르넨, 인덴, 테트라히드로인덴, 메틸스티렌, 디시클로펜타디엔, 디비닐벤젠, 시클로도데센, 시클로도데카트리엔, 스틸벤, 디페닐부타디엔, 비타민 A, 베타-카로텐, 불화비닐리덴, 할로겐화알릴, 염화크로틸, 염화메탈릴, 디클로로부텐, 알릴 알콜, 메탈릴 알콜, 부텐올, 부텐디올, 시클로펜텐디올, 펜텐올, 옥타디엔올, 트리데센올, 불포화 스테로이드, 에톡시에텐, 이소유게놀, 아네톨, 불포화 카르복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 비닐아세트산, 불포화 지방산, 예컨대 올레산, 리놀레산, 팔미트산, 천연 지방 및 오일과 같은 알켄을 언급할 수 있다. 본 발명의 방법에서, 탄소 원자수가 2 내지 8인 알켄을 사용하는 것이 바람직하다. 에텐, 프로펜 및 부텐을 반응시키는 것이 특히 바람직하다. 프로펜을 반응시키는 것이 특히 매우 바람직하다.

따라서, 본 발명은 또한, 유기 화합물이 프로펜인 방법을 제공한다.

히드로퍼옥시드와 유기 화합물의 반응이 일어나는 반응 매질의 온도의 변경에 관하여, 모든 고려할 수 있는 방법이 가능하다. 예를 들면, 반응 매질의 온도는 바람직하게는 연속 조작으로 반응 매질에 도입되는 1 종 이상의 공급물 스트림의 온도에 의해 제어할 수 있다.

온도는 반응기 또는 반응기들의 적절한 온도 조절에 의하여 변경시키는 것이 바람직하다. 여기서도 모든 적절한 방법을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 반응기 또는 반응기들은 예컨대, 반응기 내 반응 매질의 온도를 설정함으로써 액체가 통과하는 이중 벽을 구비할 수 있다. 물론, 반응기 또는 반응기들의 여러 구역에 별도의 이중 벽을 갖추고, 예를 들면 여러 구역 주위에 상이한 온도를 가진 액체를 통과시키는 것도 고려할 수 있다. 상이한 구역에서 상이한 온도 설정은 반응기가 1 이상의 이중 벽을 갖춘 배열로 한정되는 것은 물론 아니며, 다른 모든 적절한 방법에 의해서도 달성할 수 있다.

또한, 예를 들면 반응 매질에서 구역과 구역이 상이한 pH 값을 설정하기 위하여 반응기 또는 반응기들의 여러 구역에 상이한 pH 값을 가진 2 이상의 히드로퍼옥시드 스트림을 유입시키는 것도 고려할 수 있다.

본래, 반응기 또는 반응기들의 여러 구역에서 상이한 온도를 설정하는 것과 이러한 구역에서 반응 매질의 상이한 pH 값을 설정하는 것도 고려할 수 있다.

본 발명의 목적을 위하여, 원칙적으로 히드로퍼옥시드와 유기 화합물의 반응 중에 서로 별도로 온도와 pH를 변경시키는 것이 가능하다. 그러므로, 예를 들면 한 단계에서 pH를 변경시키고, 다음 단계에서 온도를 변경시키며, 다음 단계에서 다시 pH를 변경시키는 것을 고려할 수 있다. 물론, 한 단계에서 pH를 변경시키고, 다음 두 단계에서 온도를 변경시키는 것도 고려할 수 있다. 매우 일반적으로, pH와 온도의 변경은 모든 적절하고 가능한 단계에서 수행할 수 있다. 또한, pH와 온도를 동시에 변경시키는 것도 물론 가능하다. 이러한 매개변수는 연속적으로 변경시키는 것이 바람직하며, 동시에 그리고 연속적으로 변경시키는 것이 보다 바람직하다.

pH와 온도는 불균질 촉매의 일정한 활성이 달성되는 방식으로 변경시키는 것이 바람직하다. 일반적으로, 이것은 실행 시간 중에 반응 매질의 온도를 증가시킴으로써 달성된다. 사용되는 촉매의 종류에 따라서, 반응 매질의 pH를 증가시키거나 또는 감소시킴으로써 촉매의 탈활성화를 방지하는 것이 가능하다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 티타늄 함유 실리칼라이트를 불균질 촉매로 사용하는 경우, pH는 반응 과정 중에 대체로 감소한다.

그러므로, 본 발명은 또한, 반응 매질의 pH가 반응 중에 감소하는, 전술한 바와 같은 방법을 제공한다.

예를 들면, 촉매의 활성과 선택도를 소정치로 만들기 위하여 1 회 이상의 온도 감소 또는 1 회 이상의 pH 증가를 반응 중에 수행하는 것도 물론 고려할 수 있다.

본 발명의 방법의 특별한 이점은 반응 매질의 pH가 적절하게 변할 경우, pH가 변하지 않은 경우보다도 훨씬 작은 온도 변화가 필요하다.

30 바의 반응 압력에서, 본 발명의 방법에서 설정되는 온도는 0 내지 120℃ 범위가 일반적이며, 10 내지 90℃ 범위가 바람직하고, 20 내지 70℃ 범위가 보다 바람직하다. 반응 매질의 pH는 2 내지 6 범위가 일반적이며, 3 내지 6 범위가 특히바람직하다. 장기간 조작에서, 온도는 2℃/일 이하로 변경시키는 것이 바람직하며, 0.2 내지 1.0℃/일이 보다 바람직하고, pH는 0.5/일 이하로 변경시키는 것이 바람직하며, 0.01 내지 0.2/일이 보다 바람직하다.

반응 매질의 매개 변수 온도 및 pH 이외에도, 반응이 일어나는 압력도 본 발명의 방법에서 변경시킬 수 있다. 전체 반응 기간에 걸쳐서 반응 매질의 pH와 온도가 변화하는 한, 1 이상의 단계에서 온도를 일정하게 유지시키면서 압력과 pH를 변경시키거나, 또는 pH를 일정하게 유지시키면서 압력과 온도를 변경시키는 것이 가능하다.

압력의 변경을 고려하는 한, 본 발명의 방법에서 종래 기술로부터 공지되거나, 또는 달리 적절한 모든 방법에 의존할 수 있다. 그러나, 기체상이 존재하지 않는 압력 하에서 작동하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에서, 불균질 촉매는 사용 전에 모든 적절한 방법에 의해 물론 전처리할 수 있다. 불균질 티타늄 실리칼라이트 촉매의 전처리는, 예를 들면 전술한 EP-B 0 230 949호에 기재되어 있으며, 그 관련 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

또한, 반응 후에 모든 적절한 방법에 의해 촉매를 재생하는 것도 고려할 수 있다. 그러한 재생 방법은, 예를 들면 전술한 문헌{J. Catal.129(1991) pp. 159-166} 및 WO 98/55228호에 기재되어 있으며, 그 관련 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

실시예

하기 실시예로 본 발명의 방법을 예시하고자 한다.

실시예 1: 비교예

직경이 24 mm이고, 길이가 2,000 mm이며, 이중 벽을 갖춘 관식 반응기에 촉매 565 g을 충전하였다. 촉매는 TS-1 촉매였으며, 직경이 2 mm인 성형체의 형태로 사용하였다. 이것은 WO 97/31711호에 기재된 바와 같이 제조하였으며, 그 관련 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

그 후, 메탄올을 주입하고, 반응 압력을 30 바로 설정하였으며, 메탄올의 도입을 1,560 g/h의 속도로 개시하였다. 반응기의 재킷 공간을 온도계에 연결하여 온도를 조정하고, 초기 온도를 -5℃로 설정하였다.

그 후, 하기 출발 물질을 HPLC 펌프에 의해 압력 저장기로부터 계량하였다:

- 134 g/h의 프로펜, 99.5% 순도,

- 214 g/h의 과산화수소, 수용액, 농도 = 50%, pH = 2.

반응기에서 배출되는 생성물을 감압하고 분석하였다. 미반응 과산화수소를 황산티타닐로 적정하여 전환율을 측정하였다. 가스 크로마토그래피에 의해 선택도를 측정하였다. 실험 중에, 온도 조절기에 설정된 온도는 반응기로부터의 출구에서 과산화수소 전환율이 85 ±3%에서 일정하게 유지되도록 변경시켰다. 반응된 과산화수소의 비율로서 산화프로필렌 선택도는 필수적으로 전체 실험 중에 일정하게 유지시켰으며, 92 내지 95%였다.

시간의 함수로서 온도 조절기 온도를 도 1에 도시한다.

도 1에서 (a)는 시간/h를 나타내고, (b)는 온도계 온도/℃를 나타낸다.

실시예 2: 온도와 pH를 이온 교환기의 활성에 맞춘 프로필렌의 연속 에폭시화

한 가지 과산화수소 용액에 대신에, pH 값이 다른 두 가지 과산화수소 용액을 계량한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 반응을 수행하였다. pH가 6인 50% 강도의 과산화수소 수용액을 제1 계량 유니트에 의해 도입하는 한편, pH가 2인 50% 강도의 과산화수소 수용액을 제2 계량 유니트에 의해 도입하였다. pH가 6인 과산화수소 용액은 0℃에서 염기성 이온 교환기{예컨대, 뵈링거 잉겔하임 제품의 Serdolit(등록 상표) Blue 또는 롬 앤드 하스 제품의 Amberlite(등록 상표) IRA-68}로 시판 생성물을 처리하여 제조하였다.

스트림의 pH를 유리 전극에 의해 조절하고, 2 내지 6 범위 내에서 임의의 소정 pH를 설정할 수 있는 방식으로 비율 조정기를 사용하여 이들을 계량하였다.

그 후, 소정의 pH로 설정한 과산화수소 용액을 실시예 1에서와 같은 반응기에 공급하였다. 초기 조건으로서, 25℃의 온도 및 6.0의 pH로 설정하였다.

반응기에서 배출되는 생성물을 감압하고 분석하였다. 미반응 과산화수소를 황산티타닐로 적정하여 전환율을 측정하였다. 가스 크로마토그래피에 의해 선택도를 측정하였다. 실험 중에, 온도 조절기에 설정된 온도를 0.2℃/일의 일정 속도로 증가시키고, 반응기 출구에서 과산화수소 전환율이 85 ±3%에서 일정하게 유지되도록 공급되는 과산화수소 용액의 pH를 감소시켰다. 반응된 과산화수소를 기준으로 산화프로필렌 선택도는 전체 실험 중에 92 내지 95% 범위 내에서 유지시켰다.

사용된 과산화수소 용액의 온도 조절기의 온도와 pH를 도 2에 시간의 함수로서 도시한다. 실시예 1로부터의 온도 곡선은 비교용으로 점선으로서 도시하였다.

도 2에서, (a)는 시간/h를 나타내고, (b)는 온도/℃를 나타내며, (c)는 pH를 나타내고, (d)는 온도 곡선을 나타내며, (e)는 pH 곡선을 나타내고, (f)는 실시예 1로부터의 온도 곡선을 나타낸다.

실험을 950 시간 후에 중지시켰다. 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 요구되는 온도 범위와 온도의 요구되는 변화율은 온도와 pH를 동시에 변화시킴으로써 유의적으로 감소시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

반응 매질의 pH와 온도를 반응 중에 변경시키는, 1 종 이상의 불균질 촉매를 사용하여 유기 화합물과 히드로퍼옥시드를 반응시키는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 히드로퍼옥시드 용액을 반응 매질에 연속적으로 가하는 것인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 반응 매질의 pH 변화는 반응 매질에 가하는 히드로퍼옥시드 용액의 pH를 변경시킴으로써 달성되는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도

(i) 반응된 유기 화합물과 미반응 히드로퍼옥시드를 포함하는 혼합물을 제공하기 위하여 히드로퍼옥시드와 유기 화합물을 반응시키는 단계,

(ii) 단계(i)로부터 얻은 혼합물로부터 미반응 히드로퍼옥시드를 분리하는 단계,

(iii) 단계(ii)에서 분리된 히드로퍼옥시드를 유기 화합물과 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서 단계(i) 및 단계(iii)에서의 반응은 2 이상의 별도의 반응기에서 수행하고, 반응 매질의 pH와 온도는 단계(i) 및 단계(iii)에서 사용된 반응기 중 1 이상에서 변경시키는 것인 방법.

청구항 5.

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 히드로퍼옥시드 용액의 pH는

(a) 히드로퍼옥시드 용액의 1 종 이상의 이온 교환기로의 처리, 또는

(b) 히드로퍼옥시드 용액에

(aa) 산성 염,

(bb) 염기성 염,

(cc) 중성 화합물,

(dd) 이들의 2 종 이상의 혼합물

의 첨가, 또는

(c) 방법(a) 및 방법(b)의 조합에 의해 변경시키는 것인 방법.

청구항 6.

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 히드로퍼옥시드 용액은 과산화수소 수용액인 것인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 불균질 촉매는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 화합물은 1 이상의 C-C 이중 결합을 함유하는 것인 방법.

청구항 9.

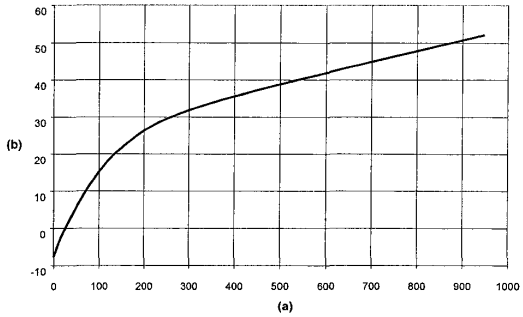
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 매질의 pH는 반응 중에 감소시키는 것인 방법.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 매질의 온도 및 pH 뿐만 아니라, 반응을 수행하는 압력도 변경시키는 것인 방법.

도면

도면 1



도면 2

