

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁶
C07C 45/33

(45) 공고일자 2001년11월22일
(11) 등록번호 10 - 0299587
(24) 등록일자 2001년06월11일

(21) 출원번호 10 - 1995 - 0702515	(65) 공개번호 특1995 - 0704223
(22) 출원일자 1995년06월15일	(43) 공개일자 1995년11월17일
번역문 제출일자 1995년06월15일	
(86) 국제출원번호 PCT/NL1993/00259	(87) 국제공개번호 WO 1994/13613
(86) 국제출원출원일자 1993년12월02일	(87) 국제공개일자 1994년06월23일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 캐나다, 일본, 우크라이나, 대한민국, 폴란드,
EA 유라시아특허: 러시아,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장 9201101 1992년12월16일 벨기에(BE)

(73) 특허권자 디에스엠 엔.브이
윌리암 로엘프 드 보에르
네델란드왕국 헤르렌 헤트 오버룬 1

(72) 발명자 요하네스게라르두스후베르투스마리아호우스만스
네델란드왕국마아스트리흐트세인트유스테르베그22
우발두스프란시스쿠스크라그텐
네델란드왕국비이크베이엔스바이데15

(74) 대리인 김명신

심사관 : 박길채

(54) 시클로알칸온,시클로알칸올및시클로알킬히드로퍼옥시드혼합물의연속제조방법

요약

본 발명은 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속 제조방법에 관한 것으로서, 5 내지 20개의 탄소원자를 갖는 시클릭 알칸인 상응의 시클로알칸올 130 내지 200℃의 온도에서 금속 촉매 없이 산소 - 함유 기체의 도움으로 연속제조방법으로 산화시켜서 반응 혼합물 kg당 0.002 내지 2 mmol의 폐놀성 화합물의 존재에서 산화반응의 적어도 일부가 수행되는 것을 특징으로 한다.

명세서

[발명의 명칭]

시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속 제조방법에 관한 것으로서, 이 제조방법에 따라 고리형 알칸이 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 상응의 시클로알칸이 130 내지 200°C의 온도에서 금속 촉매 없이 산소-함유 기체에 의하여 연속 방법으로 산화된다.

이러한 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속 제조방법의 유럽특허 EP - A - 0092 867에 기술되어 있다.

공지된 방법의 단점은 산화 반응의 소망하는 생성물(시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드)로의 선택도가 비교적 낮아서, 그 결과 상당량의 부산물이 형성된다는 점이다.

본 발명의 목적은 시클로알칸 산화 반응의 소망하는 생성물로의 선택도가 더 높은 방법을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 시클로알킬히드로퍼옥시드로의 선택도가 더 높은 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적은 반응 혼합물 1kg 당 0.002 내지 2 mmole(mmol/kg)의 페놀성 화합물의 존재하에서 적어도 일부 산화되기 때문에 이루어진다.

본 발명에 따른 방법을 사용하면, 페놀성 화합물이 존재하지 않을때보다 속도가 더 느려지지 않으면서 시클로알칸온, 시클로알칸올, 특히 시클로알킬히드로퍼옥시드로의 산화 반응의 선택도가 더 높아진다는 것을 발견하였다.

SU - A - 686329에서는 0.01 - 30 중량%의 페놀성 화합물의 존재하에서 시클로도데칸을 산화함으로써 시클로도데실히드로퍼옥시드를 수득하는 방법이 개시되어 있다. 상기 실험예는 1 중량% (1170 mmol/kg)의 페놀, 2.5 중량% (230 mmol/kg)의 크레졸 및 0.2 중량% (18 mmol/kg)의 레조르시놀로 수행된다.

상기 실험예에 기술된 것보다 훨씬 더 적은 양의 페놀성 화합물이 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드, 특히 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드로의 선택도에 바람직한 영향을 준다.

Kinetics and Catalysis USSR (1960, 1(1), 46 - 62) 문헌에는 페놀 및 α - 나프톨이 언급되어 있으며, n - 데칸의 촉매 산화반응에서 억제제로서 사용된다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 시클로알칸의 산화반응은 페놀성 화합물의 첨가에 의하여 거의 느려지지 않는다.

선택도를 증가시키기 위한 목적에서 시클로알칸의 산화 반응 중에 페놀 또는 디히드록시벤젠 - 유사 화합물을 이용하는 것이 SU - A - 197555에 기술되어 있다. 본 발명에 따른 방법과 대조적으로 상기 산화 반응은 200 내지 250°C의 온도에서 금속 촉매에 의해 촉매작용이 이루어지고, 그 결과, 시클로알칸올과 시클로알칸온의 혼합물을 제조한다. 또한, SU - A - 197555의 실시예에 따르면, 반응 혼합물 kg당 다량의 페놀성 화합물 (90 내지 140 mmol/kg)이 사용된다. 소량의 페놀성 화합물을 비촉매화 산화반응에 첨가하는 것과 보다 낮은 온도는 동일한 정도의 전환시 선택도에 긍정적인 영향을 갖는다.

시클로도데칸의 비촉매화 산화반응 중에 페놀성 화합물을 사용하는 것이 Petroleum Chemistry USSR(1964, 3 (4), 295 - 301) 문헌에 기술되어 있다. 상기 문헌에는 시클로도데칸 산화의 반응 메카니즘에 대한 조사가 기술되어 있다. 시클로도데칸의 일부가 이미 산화된 후, 상기 페놀성 화합물을 일괄처리과정에 첨가한다. 상기 문헌은 이러한 페놀성 화합물을 연속적으로 첨가하는 것이 선택도의 증가를 가져올 수 있다는 것을 나타내고 있지 않다.

상기 페놀성 화합물은 하기 일반식 (1)에 따른 하나 이상의 기를 포함하고 있으며, 반응 조건하에서 시클로알칸내에 용해될 수 있다.



이러한 페놀성 화합물은 바람직하게는 1000이하의 분자량을 가지며 1 - 5개의 방향족 고리를 갖는 유기 화합물이다.

페놀성 화합물의 적당한 기는 하기 일반식 (2)로 나타낼 수 있다:



(상기 일반식 (2)에서, R^1 내지 R^5 은 서로 독립적으로 -O- R^6 기 또는 R^7 기이며, 여기서 R^6 및 R^7 은 독립적으로 H 또는 1 내지 30개의 탄소원자를 갖는 유기기이며, 에테르, 카르보닐, 히드록실, 아민, 아마이드 및 에스테르기에 의해 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있으며, R^1 및 R^2 또는 R^2 및 R^3 또는 R^3 및 R^4 또는 R^4 및 R^5 은 함께 5,6,7,8,10 또는 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 고리를 이룰 수 있다)

치환되거나 치환되지 않은, 적당한 페놀성 화합물의 예로는 페놀, 2,6 - 디 - 삼차 - 부틸페놀, 2,6 - 디 - 삼차 - 부틸 - 4 - 메틸페놀, m - 크레졸, 비스페놀 - A, 비스페놀, p - 삼차 - 부틸페놀, 2 - 히드록시나프탈렌, 2,6 - 디메틸페놀, 2,4 - 디 - 삼차 - 부틸페놀, 2,4,6 - 트리 - 삼차 - 부틸페놀, 2,4 - 디메틸 - 6 - 삼차 - 부틸페놀, 1 - 히드록시나프탈렌, 히드로퀴논, 피로카테콜, 레조르시놀, p - 페녹시페놀 및 o - 페닐페놀이 있다.

바람직하게는 m - 크레졸, 2,4 - 디 - 삼차 - 부틸페놀, 2,6 - 디 - 삼차 - 부틸페놀 및 페놀이 사용된다.

앞서 언급된 페놀성 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 특정한 페놀성 화합물을 제조하는 중에 제조되는 페놀성 화합물의 혼합물은 추가의 정제를 요구하지 않기 때문에 유리하게 사용될 수 있다.

페놀성 화합물의 농도는 통상 2 mmol/kg 이하, 바람직하게는 1 mmol/kg 이하 및 특히 0.9 mmol/kg 이하이다. 페놀성 화합물의 농도는 통상 0.002 mmol/kg 이상, 바람직하게는 0.01 mmol/kg 이상 및 특히 0.05 mmol/kg 이상이다. 본 발명은 또한 페놀성 화합물의 농도가 반응 혼합물에 대해 0.01 중량% 이하인 방법에 관한 것이다. 상기 언급된 농도는 반응 혼합물에 공급된 페놀성 화합물의 양에 기초된 농도이다. 산화 반응 중에 실제 평균 농도는 페놀성 화합물의 일부가 산화 반응 중에 사라지기 때문에 상기 언급된 농도보다 더 낮아지게 된다.

통상 본 발명은 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 고리형 알칸의 산화반응에 관한 것이다. 특히 본 발명은 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 시클로알칸의 산화반응에 관한 것이다. 적당한 고리형 알칸의 예로는 시클로hex산, 시클로옥탄 및 시클로도데칸이 있다. 산화 생성물인 시클로hex산올, 시클로hex산온 및 시클로hex실히드로퍼옥시드가 독립적으로 또는 혼합물로서 많은 용도에 사용되기 때문에 특히 본 발명은 시클로hex산의 산화반응에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 페놀이 쉽게 수득될 수 있기 때문에 페놀이 페놀성 화합물로서 사용되는 시클로hex산의 산화반응에 관한 것이다. 시클로hex실히드로퍼옥시드는 예를 들면 상응의 알켄으로부터 알칸 에폭시드를 제조할때 산화제로서 사용될 수 있다. 혼합물 형태의 상기 시클로hex실히드로퍼옥시드가 또한 분해되어 시클로hex산온과 시클로hex산올의 혼합물이 수득될 수 있다.

다. 소위 K/A 혼합물은 예를 들면 아디프산의 제조시 사용되는 생성물이다. 시클로헥실히드로퍼옥시드의 분해는 코발트 또는 크롬과 같은 전이 금속 촉매의 영향하에서, 혼합물을 냉각시킨 후 통상 일어난다. 바람직하게는 시클로헥실히드로퍼옥시드의 분해가 유럽특허 EP-A-004105 또는 EP-A-092867에 기술된 방법에 의해 수행된다.

산화반응이 일어나는 온도는 통상 130 내지 200°C이고 바람직하게는 160°C 이상 190°C 이하이다.

산화반응이 일어나는 압력은 통상 0.1 내지 5 MPa이고, 바람직하게는 0.4 MPa 이상 2.5 MPa 이하이다. 시클로헥산이 산화되는 경우에는 압력은 통상 0.6 MPa 이상 2.0 MPa 이하일 것이다.

상기 산화반응은 연속방법으로 수행되며 바람직하게는 일련의 연결된 반응기 시스템에서 또는 구분된 튜브 반응기내에서 일어난다. 상기 반응은 자동 열조정으로 또는 온도를 조절함으로써 수행된다. 상기 온도는 통상 기체 스트림을 통해, 중간냉각을 통해 또는 당 분야에서 통상의 기술을 가진 사람에게 공지된 기타의 방법을 통해 반응열을 방출시킴으로써 통상 조절된다. 산화될 혼합물로 (시클로알킬히드로퍼옥시드의 분해를 촉진하는) 전이 금속이 이동되지 않도록 하지 않기 위해서 바람직하게는 비활성 내부 벽을 구비한 반응기가 선택된다. 이러한 목적을 위해서 예를 들면 보호막 처리된 스틸, 알루미늄, 탄탈륨, 유리 또는 에나멜의 내부 벽을 구비한 반응기가 사용될 수 있다. 상기는 액체 부피에 대한 벽 표면이 불리한 경우, 특히 적은 생성물 용량에서 중요하다. 용량이 큰 경우 벽의 독립된 비활성화가 절대적으로 필요한 것은 아니다. 무시할만큼의 적은 양의 금속 이온이 산화 혼합물로 이동하여, 반응에 중요한 영향을 주지 않는다면, 본 발명의 범위내에서, 비촉매 시클로알칸 산화반응이 일어날 수 있다. 비촉매 시클로알칸 산화반응과 반대로, 코발트 및 크롬과 같은 금속의 첨가를 통상 포함하는 촉매 산화반응은 시클로알칸온 + 시클로알칸올에 비해서 비교적 적은 시클로알킬히드로퍼옥시드와의 반응 혼합물을 수득시킨다.

통상 시클로헥산의 비촉매 산화반응의 생성물은 시클로헥산올 + 시클로헥산온의 양(중량%)에 필적하는 양의 시클로헥실히드로퍼옥시드(중량%)를 적어도 포함한다. 종종 상기 혼합물은 반응 후 시클로헥산올 + 시클로헥산온 보다 2배 이상의 시클로헥실히드로퍼옥시드를 포함한다. 이것과 반대로, 촉매 산화 반응은 시클로헥산올 + 시클로헥산온의 양(중량%)에 비해 50% 이하의 시클로헥실히드로퍼옥시드를 함유하는 혼합물을 수득한다. 종종 시클로헥산올 + 시클로헥산온의 양(중량%)에 비해서 40% 이하까지의 퍼옥시드일 수 있다.

반응 혼합물내 시클로알킬히드로퍼옥시드의 농도는 (최종) 산화 반응기를 떠나면서 통상 0.1 내지 8.0 중량%이다. 상기 혼합물의 시클로알칸온 농도는 통상 0.1 내지 10 중량%이다. 상기 혼합물의 시클로알칸올 농도는 통상 0.1 내지 15 중량%이다. 상기 반응 혼합물에 대한 시클로알칸의 전환율은 통상 0.5 내지 25%이다. 시클로헥산의 전환율은 통상 2 내지 6%이다.

일련의 연결된 반응기 또는 구분된 튜브 반응기의 경우, 폐놀성 화합물이 각 반응기(또는 구획)에 독립적으로 공급될 수 있다. 첫번째 반응기내 폐놀성 화합물의 농도가 최종 반응기 또는 반응기들내의 농도보다 비교적 더 낮은 것이 바람직하다는 것이 밝혀졌다. 또한 하나 이상이지만 모두는 아닌 반응기에 폐놀성 화합물을 공급하는 것이 바람직할 수 있다.

증가되거나 또는 감소된 산소량을 갖는 공기 또는 질소나 기타 비활성 기체와 혼합된 산소가 산소-함유 기체로서 선택될 수 있다. 공기가 바람직하지만 폭발의 위험을 막기 위해서 특별한 비활성 기체가 공기와 혼합될 수 있다. 통상, 폭발의 위험을 막기 위해서, 산소-함유 기체가 반응기에 공급되어 탈기체내 산소의 농도를 폭발 한계 이하로 유지시킨다. 공급된 산소의 양(순수한 산소로서 계산된)은 통상 시클로알칸(ℓ)당 0.1 내지 50 N1이다. 상기 양은 반응 속도에 따라 다르며, 산소는 바람직하게는 소량 존재하지만 산소의 양이 통상 제한적이지 않기 때문에 중요하지 않다.

본 발명이 하기의 실시예를 참고하여 더욱 상세히 설명되지만 꼭 이것에만 한정되는 것은 아니다.

[실시예 I]

4개의 배플, 터빈 혼합기, 냉각기, 온도계 및 2개의 공급 파이프가 구비된 (시클로도데칸(170°C) 270g으로 구성된 액체 내용물과 동일한 용적인) 2 중 벽 유리 반응기내로 용융된 시클로도데칸을 하나의 공급 파이프를 통해 732 g/h의 속도로 펌프에 의하여 공급하고 다른 파이프를 통해 90 g/h의 속도로 두번째 펌프에 의하여 용융된 시클로도데칸내 첨가제 용액을 공급했다. 체류시간은 20분이었고 2,6 - 디 - 삼차 - 부틸페놀이 첨가제로서 사용되었다. 첨가제의 공급 속도는 반응기내 농도가 0.96 mmol/kg이 되도록 조절되었다.

상기 생성물은 조절 밸브에 의하여 배출 파이프를 통해 반응기로부터 배출되었다. 반응 속도는 170°C 이고 교반기의 속도는 2000 min^{-1} 였다. 공기가 30 Nl/h의 속도로 기체 분배 시스템을 통해 반응기의 바닥에 공급되었다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도는 4.4 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 73.4, 4.4 및 15.2 몰%(총 93몰%)였다.

[실시예 II]

실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 0.094 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급속도를 조절하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.4 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 61.6, 12.1 및 18.4 몰%(총 92.1 몰%)이었다.

[실시예 III]

실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 0.48 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급속도를 조절하였다. 상기 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 5.0 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 68.0, 4.3 및 18.1 몰%(총 90.4 몰%)였다.

[비교실시예 A+B]

첨가제를 첨가하지 않는다는 점만 제외하고 실시예 I을 반복했다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.67 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 54.6, 13.3 및 18.8 몰%였다. 상기 실험을 반복했다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.7 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 51.7, 15.3 및 19.5 몰%(총 86.5 몰%)였다.

[실시예 IV]

페놀을 첨가제로서 사용한다는 것을 제외하고 실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 1.0 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급 속도를 조절하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.4 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 59.6, 14.8 및 18.7 몰%(총 93.1 몰%)였다.

[실시예 V]

반응기내의 농도가 0.8 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급속도가 조절된다는 점과, 시클로도데칸의 전환율이 4.7 몰%가 되도록 시클로도데칸의 양을 감소시킨다는 점을 제외하고 실시예 IV를 반복하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 각각 58.0, 12.5 및 17.8 몰%(총 92.0 몰%)였다.

[실시예 VI]

반응기내 농도가 0.48 mmol/kg이고 시클로도데칸 전환율이 5.1 몰%가 되도록 첨가제의 공급 속도가 조절된다는 점을 제외하고 실시예 V를 반복하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 각각 61.4, 6.3 및 15.3 몰%(총 91.1 몰%)였다.

[비교실시예 C]

첨가제를 첨가하지 않는다는 것을 제외하고 실시예 VI을 반복했다. 시클로도데칸의 전환율은 실시예 VI에서와 같이 5.1 몰%였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 각각 48.6, 11.7 및 17.4 몰%(총 77.6 몰%)였다.

[실시예 VII]

2,6 - 디 - 삼차 - 부틸 - 4 - 메틸페놀을 첨가제로서 사용한다는 것을 제외하고 실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 0.94 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급 속도를 조절하였다. 반응기의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.5 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 59.2, 13.2 및 18.5 몰%(총 91.9 몰%)였다.

[실시예 VIII]

실시예 VII을 반복했다. 반응기내 농도가 1.9 mmol/kg가 되도록 첨가제의 공급속도를 조절하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.6 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 63.1, 8.6 및 17.0 몰% (총 88.7 몰%)였다.

[실시예 IX]

m - 크레졸을 첨가제로서 사용한다는 것을 제외하고 실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 1.1 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급속도를 조절하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.3 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 65.0, 8.1 및 18.5 몰%(총 91.6 몰%)였다.

[실시예 X]

첨가제로서 4 - 메톡시페놀을 사용한다는 것을 제외하고 실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 1.0 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급 속도를 조절하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.4 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 60.7, 13.2 및 17.8 몰%(총 91.7 몰%)였다.

[실시예 XI]

2,4,6 - 트리 - 삼차 - 부틸페놀을 첨가제로서 사용한다는 것을 제외하고 실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 1.0 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급 속도를 조절하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.5 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 65.7, 9.9 및 16.4 몰%(총 92.0 몰%)였다.

[실시예 XII]

2,4 - 디 - 삼차 - 부틸페놀을 첨가제로서 사용한다는 것을 제외하고 실시예 I을 반복했다. 반응기내의 농도가 1.1 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급 속도를 조절하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로도데실히드로퍼옥시드, 시클로도데칸올 및 시클로도데칸온으로의 선택도가 4.5 몰%의 시클로도데칸의 전환율에서 각각 67.4, 5.4 및 18.3 몰% (총 91.1 몰%)였다.

[실시예 XIII]

실시예 I에 기술된 장치와 유사한 압력하 테스트용으로 설치된 장치내에서 시클로헥산으로 실험을 했다. 2,6 - 디부틸 - 삼차 - 4 - 메틸페놀을 첨가제로서 사용했다. 반응기내의 농도가 1.25 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급속도를 선택하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로헥실히드로퍼옥시드, 시클로헥산올 및 시클로헥산온으로의 선택도가 3.5 몰%의 시클로헥산의 전환율에서 92.3 몰%였다.

[실시예 XIV]

페놀을 첨가제로서 사용했다는 것을 제외하고 실시예 XII을 반복했다. 반응기내의 농도가 0.6 mmol/kg이 되도록 첨가제의 공급 속도를 선택하였다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로헥실히드로퍼옥시드, 시클로헥산올 및 시클로헥산온으로의 선택도가 3.4 몰%의 시클로헥산의 전환율에서 91.5 몰%였다.

[실시예 XV]

실시예 XIV를 반복했다. 페놀의 농도는 0.3 mmol/kg였고, 3.5 몰%의 시클로헥산의 전환율에서 총 선택도는 91.9 몰%였다.

[비교실시예 D]

첨가제를 첨가하지 않는다는 것을 제외하고 실시예 XII을 반복했다. 반응기로부터의 배출액을 분석하면 시클로헥실히드로퍼옥시드, 시클로헥산올 및 시클로헥산온으로의 선택도가 3.4 몰%의 시클로헥산의 전환율에서 89.4 몰%였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

5 내지 20개의 탄소원자를 갖는 고리형 알칸에 상응하는 시클로알칸이 130 내지 200°C의 온도에서 금속 촉매 없이 산소 - 함유 기체에 의하여 연속 과정으로 산화되는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법에 있어서, 산화반응은 반응 혼합물 1 kg 당 0.002 내지 2 mmol의 페놀성 화합물의 존재하에서 적어도 일부 수행되며, 상기 페놀성 화합물은 1000 이하의 분자량을 가지며 1 - 5개의 방향족 고리를 가지고 있고, 상기 페놀성 화합물은 하기 일반식(2)로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.

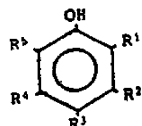


(1)

(상기 일반식 (2)에서, R¹ 내지 R⁵은 서로 독립적으로 -O-R⁶기 또는 R⁷기 일 수 있으며, R⁶ 및 R⁷은 에테르, 카르보닐, 히드록실, 아민, 아마이드 및 에스테르기로치환되거나 치환되지 않았거나, 서로 독립적으로 H 또는 1 내지 30개의 탄소원자를 갖는 유기기일 수 있고/있거나 R¹ 및 R² 또는 R² 및 R³ 또는 R³ 및 R⁴ 또는 R⁴ 및 R⁵은 함께 5,6,7,8,10 또는 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 고리를 구성할 수 있다)

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 페놀성 화합물은 하기 일반식 (1)에 따른 하나 이상의 기를 포함하며, 반응조건하에서 시클로알칸내에 가용성인 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.



(2)

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응 혼합물내 페놀성 화합물의 농도가 0.01 내지 1 mmol/kg인 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 페놀성 화합물의 농도가 0.9 mmol/kg 이하인 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 고리형 알칸이 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 고리형 알칸이 시클로헥산인 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 페놀성 화합물이 페놀인 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화하는 동안 온도가 160 내지 190°C인 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화하는 동안 압력이 0.1 내지 5MPa인 것을 특징으로 하는 시클로알칸온, 시클로알칸올 및 시클로알킬히드로퍼옥시드 혼합물의 연속제조방법.