



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월18일
(11) 등록번호 10-0814310
(24) 등록일자 2008년03월11일

(51) Int. Cl.

C07D 301/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7017566
(22) 출원일자 2004년11월01일
심사청구일자 2006년07월14일
번역문제출일자 2004년11월01일
(65) 공개번호 10-2005-0016382
(43) 공개일자 2005년02월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/004442
국제출원일자 2003년04월29일
(87) 국제공개번호 WO 2003/093255
국제공개일자 2003년11월13일
(30) 우선권주장
02009869.5 2002년05월02일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
US 5463090 A
EP 560488 A
EP 526945 A
EP 819683 A

전체 청구항 수 : 총 30 항

(73) 특허권자

대구사 게엠베하

독일 40474 뒤셀도르프 베니히젠플라츠 1

우데 게엠베하

독일 데-44141 도르트문트 프리드리히-우데-슈트
라쎄 15

(72) 발명자

버게스 요제

독일 61137 쾰른 크란츠버크링 29

브라쎄 클라우디아

독일 63452 하나우 엘자-브란트-슈웁-슈트라쎄 5
데

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사관 : 이동욱

(54) 올레핀의 에폭시반응 방법

(57) 요약

본 발명은 올레핀의 에폭시반응 방법으로서,

- i) 올레핀을 에폭시반응 촉매 및 알코올 용매하에서 과산화수소와 반응시키고;
- ii) 생성물 올레핀 옥시드 및 비반응 올레핀을 단계 i)의 반응 생성물로부터 분리하고;
- iii) 알코올 용매를 포함하는 스트림을 회수함에 있어,
- iv) 단계 iii)의 회수된 스트림을 수소화반응시키는 것을 특징으로 하는 올레핀의 에폭시반응 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

엘크호프 후베르투스

독일 63755 알첸아우 율리우스-프피슈터-링 12

하스 토마스

독일 60322 프랑크푸르트 러스너슈트라쎄 30아

호펜 빌리

독일 63517 로텐바흐 쉬트링 54

캄파이스 퍼시

독일 66606 장크트 베텔 비르만슈트라쎄 3

모로프 게랄트

독일 65835 리더바흐 베르크슈트라쎄 15

폴 베르너

독일 45149 에센 헤닝백 34

슈토히니올 구이도

독일 45721 할테른 장크트-잉베르트-슈트라쎄 1아

틸레 게오르크

독일 63450 하나우 율리우스-레버-슈트라쎄 6

울리흐 노르베르트

독일 45139 에센 아우프 데르 리텐 30

빌 볼프강

독일 63477 마인탈 박에스백 28아

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 단계에 의한 올레핀의 에폭시반응 방법에 있어서, 단계 iv)를 특징으로 하는 방법:

- i) 올레핀을 에폭시반응 촉매 및 알코올 용매의 존재하에서, 과산화수소와 반응시키고, 여기서 과산화수소는 10-70 중량%의 과산화수소를 함유하는 수용액 또는 귀금속 촉매 및 알코올의 존재하에서 수소 및 산소를 반응시켜 제조하는 알코올 용액의 형태로 사용하는 단계;
- ii) 생성물 올레핀 옥시드 및 비반응 올레핀을 단계 i)의 반응 생성물로부터 분리하는 단계;
- iii) 알코올 용매를 포함하는 스트림을 회수하는 단계;
- iv) 단계iii)의 회수된 스트림을 수소화반응시키는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 회수된 용매 스트림이 올레핀 옥시드를 2 중량% 미만 및 비반응 올레핀을 1 중량% 미만으로 포함하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 올레핀 옥시드 및 비반응 올레핀의 분리 후, 생성물 스트림을 수소화반응시키고, 알코올 용매를 수소화된 스트림에서 분리하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 알코올 용매를 포함하는 회수된 스트림이 반응 생성물 후처리 과정의 서로 다른 단계에서 생성된 복합 용매 스트림이고, 복합 용매 스트림을 수소화반응시키는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 하기의 단계를 추가로 포함하는 방법:

- vi) 상기 용매를 재사용하는 단계.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 용매를 재사용하기 전에, 하기의 단계를 추가로 포함하는 방법:

- v) 단계 iv)의 수소화반응에서 생성된 용매 스트림을 정제하는 단계.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 용매 스트림을 정제하는 단계 v)가 하기의 단계를 포함하는 방법:

- a) 단계iv)의 수소화반응에서 생성된 용매 스트림의 pH를 7 미만으로 조절하는 단계 및
- b) 단계a)에서 생성된 스트림을 증류하는 단계.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 용매를 최소한 부분적으로 단계 i)의 에폭시반응으로 재순환시키는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 알코올 용매를 포함하는 회수된 스트림이 불순물로 카르보닐 화합물, 아세트알 및/또는 케탈을 포함하고, 단계iv)의 수소화반응에 의해 불순물의 수준을 감소시키는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 용매를 포함하는 스트림이 아세트알데히드를 포함하고, 아

세트알데히드를 단계 iv)의 수소화반응에 의해 에탄올로 환원하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)에서, 회수된 용매 스트림을 0.5-30MPa의 수소 부분압에서 불균질 촉매적 수소화반응시키는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 수소 부분압 2MPa 이상 및 온도 80℃ 이상에서 수소화반응을 수행하는 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 지지촉매 및 Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이 임의로 도핑된 라니 니켈 및 라니 코발트에서 촉매를 선택하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 활성탄 및 SiO₂, TiO₂, ZrO₂ 및 Al₂O₃ 에서 선택된 금속 산화물, 2 가지 이상의 Si, Al, Ti 및 Zr 을 함유하는 혼합 산화물 및 이들의 혼합물에서 촉매 지지체를 선택하는 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서, 지름 0.5 ~ 5 mm 및 길이 1 ~ 10 mm 의 펠렛 형태의 고정층 촉매를 사용하여 수소화반응을 수행하는 방법.

청구항 16

제 11 항에 있어서, 고정층 촉매를 사용하여 수소화반응을 수행하고, 회수된 용매 스트림을 살수 방식의 촉매층으로 보내는 방법.

청구항 17

제 11 항에 있어서, 수소화반응을 수소화반응기에서 추가적 냉각없이 수행하는 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 i) 반응에서의 생성물 스트림이 올레핀, 올레핀 옥시드, 알코올 용매, 과산화수소 및 물을 포함하고, 상기 생성물 스트림이 예비 증발기에서 올레핀, 올레핀 옥시드 및 알코올 용매를 함유하는 오버헤드 생성물 및 알코올 용매, 과산화수소 및 물을 함유하는 기저 생성물로 분리되며, 여기서 생성물 스트림과 함께 도입된 유기 용매의 총량의 10-60%가 오버헤드 생성물과 함께 제거되고 잔여물은 기저 생성물에 잔류하며, 기저 생성물이 단계 iv)의 수소화반응을 거치는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 예비 증발기의 기저 생성물이 수소화반응의 전 단계에서 회수된 다른 용매 스트림과 결합되어 있는 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 공급된 프로펜 옥시드의 95% 이상이 오버헤드 생성물과 함께 제거되고, 공급된 물의 90% 이상이 기저 생성물과 함께 제거되는 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 올레핀은 C₂-C₆ 올레핀에서 선택되고, 촉매는 티타늄 실리칼리트이며 용매는 메탄올인 방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 올레핀이 프로펜인 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 프로펜을 프로판과 혼합된 상태로 사용하는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 프로판이 0 ~ 10 부피%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 25

제 18 항에 있어서, 올레핀이 프로펜이고, 이는 프로판과 혼합된 상태로 사용할 수 있고, 반응 단계의 생성물 스트림이 하기 물질:

프로펜	0.5-20 중량%
프로판	0-4 중량%
프로펜 옥시드	5-35 중량%
메탄올	35-80 중량%
물	5-40 중량%
과산화수소	0.1-5 중량%
부산물	0.1-8 중량%
티타늄 실리칼리트 촉매	0-5 중량% 를 포함하고,

예비 증발기의 오버헤드 생성물이 하기의 물질:

프로펜	1-40 중량%
프로판	0-10 중량%
프로펜 옥시드	15-75 중량%
메탄올	20-84 중량%
물	0-5 중량% 를 포함하고,

예비 증발기의 기저 생성물이 하기의 물질:

프로펜 옥시드	0-2 중량%
메탄올	30-80 중량%
물	15-65 중량%
과산화수소	0.1-5 중량%
부산물	0.1-10 중량%
티타늄 실리칼리트 촉매	0-10 중량% 를 포함하는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 예비 증발기의 오버헤드 생성물이 최소한 부분적으로 축합되고, 그 축합물이 추출제로 물을 사용하는 추출증류를 거쳐, 프로펜 옥시드를 포함하는 오버헤드 생성물 및 메탄올 및 물을 포함하는 기저 스트림이 회수되는 방법.

청구항 27

제 25 항에 있어서, 티타늄 실리칼리트 촉매가 반응 혼합물내에 현탁되어 존재하고, 예비 증발기의 기저 생성물내의 티타늄 실리칼리트가 기저 생성물의 수소화반응 이전에 고체/액체 분리에 의해 제거되는 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시반응 촉매가 고정층으로 존재하는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 에폭시반응 촉매가 지름 1 ~ 5 mm 의 압출물인 방법.

청구항 30

제 25 항에 있어서, 예비 증발기의 오버헤드 생성물이 최소한 부분적으로 축합되고, 프로펜 옥시드보다 끓는점이 더 낮은 성분이 축합물로부터 탈거되며, 그 축합물이 추출제로 물을 사용하는 추출증류를 거쳐, 프로펜 옥시드를 포함하는 오버헤드 생성물 및 메탄올 및 물을 포함하는 기저 스트림이 회수되고, 기저 스트림은 단계 i)의 반응으로 재순환되기 전에 수소화반응을 거치는 방법.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 올레핀의 에폭시반응 방법, 특히 에폭시반응의 생성물 스트림의 후처리에 관한 것이다.

배경 기술

<2> EP-A 100 118에 의해, 티타늄 실리칼리트를 촉매로 사용하면 프로펜이 과산화수소와 함께 프로펜 옥시드로 전환된다는 것은 공지되어 있다. 이 반응은 반응 혼합물내 프로펜의 용해도를 개선시키기 위해 바람직하게는 수산화성 용매하에서 진행된다. 증류단계로써 반응 혼합물로부터 용매를 분리하고 반응에 재순환시키기 위해, 끓는점이 바람직하게는 프로펜 옥시드와 물 사이인 용매를 사용한다. 바람직하게는 메탄올이 용매로 사용된다.

<3> WO-A 99/07690은 불순물로서 아세트알데히드를 함유한, 프로펜의 에폭시반응에서의 메탄올 함유 생성물 스트림의 정제 방법에 대하여 기술하고 있다. 이 경우 에폭시반응에서의 조생성물 스트림을 분별증류하는데, 이와 관련하여 아세트알데히드를 실질적으로 완전히 기저 생성물로 이동시키기 위해 메탄올이 오버헤드 생성물에 충분한 양으로 존재하는 것이 특히 중요하다. 이를 위한 오버헤드 생성물에서의 메탄올 농도는 2-6 중량%이다. 또한, 아세트알데히드에 대한 가능한 최적의 정량적 분리를 위해, 20-60개의 분리 단계를 가지고, 환류비가 10:1 내지 30:1인 증류탑이 요구된다. 따라서, 이 증류탑을 위해 막대한 투자 및 작동 비용이 필요하다.

<4> 프로펜 에폭시반응에서의 메탄올 함유 혼합물의 증류 후처리에 있어서, 프로펜 옥시드와 메탄올의 휘발도의 차이는, 물 또는 프로필렌 글리콜을 추출제로 사용하는 추출증류를 수행함으로써 인해 증가한다는 사실이 US 5,849,938에 의해 알려져 있다. 추출증류의 목적은, 바람직한 생성물, 즉 프로펜 옥시드로부터, 아세트알데히드와 같은 고비등점 불순물 뿐만 아니라 메탄올을 가능한 한 정량적으로 1 증류단계로 분리하기 위한 것이다. 메탄올, 극성 추출제 및 불순물을 함유한 증류단계에서의 기저 스트림은 바람직하게는 다시 증류로 후처리하여 극성 추출제를 제거하고, 메탄올 분획은 바람직하게는 에폭시반응 단계에서 재순환된다.

<5> 프로펜, 프로펜 옥시드, 메탄올 및 물을 함유한 프로펜 에폭시반응에서의 생성물 스트림을, 프로펜, 프로펜 옥시드 및 메탄올을 함유한 오버헤드 생성물과 메탄올 및 물을 함유한 기저 생성물로 분리함으로써 후처리하는 방법이 EP-A 1 122 248에 의해 공개되었는데, 여기서 분리하는 이론상 최대 5개의 분리단계를 가지는 예비 증발기에서 일어나고, 생성물 스트림내에 함유된 메탄올 총량의 20-60%가, 오버헤드 생성물, 기저 생성물에 남아 있는 잔여물과 함께 제거된다. 프로펜 옥시드는 추출제로써 바람직하게는 물을 사용하는 추출증류에 의해 오버헤드 생성물로부터 분리된다. 메탄올 및 물을 포함한 추출증류에서의 기저 스트림은 에폭시반응 단계로 바로 재순환될 수 있다. 메탄올은 예비 증발단계의 기저 스트림으로부터 분별증류에 의해 회수되어 에폭시반응 단계에서 재순환될 수 있다. 비록 이 방법은 후처리 과정에서 2차반응에 의한 프로펜 옥시드의 손실이 상당히 줄어든다는 장점이 있지만, 반응 생성물의 후처리에 의해 회수된 메탄올이 에폭시반응 단계에 재순환되는 연속된 공정에서, 장기적으로는 에폭시반응 단계에서 촉매의 활성 및 선택성의 감소 및 프로펜 옥시드 생성물내 불순물의 형성이 관찰되었다는 사실이 현재 알려져 있다.

<6> 따라서, 상기한 단점을 보완한 올레핀의 에폭시반응 방법의 개발이 요구된다.

- <7> 프로펜 옥시드 생성물내에 메틸포르메이트가 형성되는 문제점이 WO 02/02545에 소개되었다. 에폭시반응 단계에서 메탄올 분획을 재순환시키기 전에 메틸포르메이트를 분별증류로 메탄올 분획에서 제거하면, 그 형성은 감소될 수 있다. 이 참조문헌은 촉매 불활성화 문제에 관하여는 전혀 언급하고 있지 않으며, WO 02/02545에 기재된 대로 단일 증류단계에서 메틸포르메이트만을 제거하는 방법은 촉매 시스템의 장기적 불활성화 문제를 해결할 수 없다는 것이 드러났다. 특히, 촉매 불활성화를 야기하는 불순물 중 하나인 1,1-디메톡시에탄은 끓는점이 메탄올과 거의 동일하므로 증류법으로는 사실상 메탄올로부터 분리할 수 없다. 또한, WO 02/02545에서 지적인 바와 같이, 바람직한 결과를 얻기 위해서는 추가적 증류 단계가 필요하고, 10개 이론단을 갖는 증류탑을 사용해야 하므로 투자 및 공정 비용이 증가하게 된다.
- <8> 따라서, 본 발명의 목적은 회수된 용매 스트림의 순도가 향상된, 올레핀의 에폭시반응 방법을 제공하는데 있다.
- <9> 발명의 요지
- <10> 본 발명의 목적은 하기의 올레핀의 에폭시반응 방법에 있어서, 단계 iv)를 특징으로 하는 방법에 의해 달성되었다:
- <11> i) 올레핀을 에폭시반응 촉매 및 알코올 용매의 존재하에서 과산화수소와 반응시키는 단계;
- <12> ii) 생성물 올레핀 옥시드 및 비반응 올레핀을 단계 i)의 반응 생성물로부터 분리하는 단계;
- <13> iii) 알코올 용매를 포함하는 스트림을 회수하는 단계;
- <14> iv) 단계 iii)의 회수된 스트림을 수소화반응시키는 단계.
- <15> 회수된 용매 스트림은 바람직하게는 2 중량% 미만의 올레핀 옥시드 및 1 중량% 미만의 비반응 올레핀을, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 올레핀 옥시드 및 0.1 중량% 미만의 비반응 올레핀을 포함하고, 가장 바람직하게는 수소화반응 단계에서 생성물 손실을 최소화하기 위해 실질적으로 올레핀 옥시드 및 비반응 올레핀을 포함하지 않는다.
- <16> 본 발명에 대한 바람직한 구현예에 따라, 상기 방법은 다음의 단계를 추가로 포함한다:
- <17> v) 단계 iv)의 수소화반응으로부터 얻은 용매 스트림을 임의로 정제하는 단계 및
- <18> vi) 상기 용매를 재사용하는 단계.
- <19> 본 발명의 다른 바람직한 구현예는 상기 정의된 방법에 관한 것으로, 올레핀 옥시드 및 비반응 올레핀을 분리한 후 생성물 스트림을 수소화반응시키고 수소화된 스트림으로부터 알코올 용매를 분리하는 단계를 포함한다.
- <20> 본 발명에 이르게 된 연구 중, 본 발명가들은 에폭시반응 단계에서 재순환되는 용매 스트림내의 메틸포르메이트만이 촉매 시스템의 반응성에 유해한 영향을 미치는 것이 아님을 발견하였다. 카르보닐, 아세탈 및 케탈, 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드, 디메톡시메탄 및 1,1-디메톡시에탄과 같은 다른 불순물도 촉매를 불활성화한다.
- <21> 본 발명가들은 놀랍게도 에폭시반응으로부터 회수된 용매 스트림에 포함된 불순물 수준을, 대부분의 생성물 올레핀 옥시드 및 비전환 올레핀을 용매 스트림으로부터 제거한 후, 회수된 용매 스트림의 수소화반응에 의해 실질적으로 감소시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 수소화반응을 거친 용매를 에폭시반응 단계로 재순환시키는 경우, 촉매 시스템의 불활성화 정도가 상당히 감소된다.
- <22> 또한, 유용한 생성물로부터 분리하기 어려울 뿐 아니라 용매를 재순환시킬 경우 촉매 시스템을 불활성화시키는 부산물 및 불순물과 같은 화합물은 반응 단계에서 뿐만 아니라 이후의 후처리 단계에서도 형성된다는 사실이 발견되었다. 바람직하지 않은 부산물 및 불순물은, 과산화 화합물이 여전히 존재하는 경우, 특히 증류와 같은 고온의 후처리 단계에서 형성된다. 예컨대, 프로펜의 에폭시반응의 생성물내에서 발생하는 과산화물에는, 과산화수소 및 프로펜 옥시드를 과산화수소와 반응시키는 단계에서 형성되는 유기 과산화물, 예컨대 1-히드로페록시-2-프로판올 및 2-히드로페록시-1-프로판올이 있다. 따라서 본 발명의 주요한 장점은 수소화반응에 의해, 분리하기 어려운 불순물을 보다 쉽게 분리되는 화합물로 전환한다는 점 뿐만 아니라, 이후 반응에서 분리하기 어려운 불순물을 생성할 가능성이 있는 반응성 좋은 중간생성물을 제거한다는 점이다.
- <23> 따라서 용매를 에폭시반응 단계 i)에서 최소한 부분적으로라도 재순환시킨다면, 본 발명은 특히 유리하나, 본 발명이 그러한 구현예에 제한되는 것은 아니다. 다르게는, 본 발명에 따른 방법에서 회수된 용매를, 당업자에게 자명한 다른 방법으로 재사용할 수도 있다.

발명의 상세한 설명

- <24> 본 발명에 따른 방법은, 특히 2-6개 탄소수의 올레핀의 에폭시반응에 적합하며, 특히 프로펜이 바람직하다. 본 발명에 따른 올레핀의 에폭시반응은 이하 바람직한 올레핀으로서 프로펜을 예로 기술한다.
- <25> 과산화수소와의 에폭시반응은 알코올 용매하에서 티타늄 실리칼리트 촉매의 존재하에서 진행된다. 프로펜의 에폭시반응에서, 용매는 바람직하게는 끓는점이 프로펜 옥시드와 물의 끓는점 사이인 것에서 선택한다. 적당한 용매로는 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 tert-부탄올이 있다. 바람직하게 메탄올이 용매로 사용된다.
- <26> 공정내의 물질을 재순환시키므로, 사용되는 용매는 0-20 중량%의 물을 함유할 수 있다. 과산화수소는 10-70 중량%의 과산화수소를 함유한 수용액 상태로 사용된다. 과산화수소 조생성물로 바람직하게는, 안트라퀴논 방법의 추출단계에서 수득한 것으로 과산화수소 30-45 중량%를 함유한 것이 사용된다. 다르게는, 알코올 중, 바람직하게는 메탄올 중 과산화수소 용액을 사용할 수 있다. 이 알코올 용액은 수소 및 산소를 귀금속 촉매 및 알코올 존재하에서 반응시켜 제조할 수 있다. 프로펜은 0-10 부피%의 프로판과 혼합하여 사용할 수 있다. 결정질의 티타늄 함유 제올라이트로서 특히 조성 $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 의 것이 본 발명에 따른 에폭시반응 방법의 촉매로 적당한 바, 여기서 x는 0.001-0.05 이고, MFI 또는 MEL 결정구조를 가지며, 티타늄 실리칼리트-1 및 티타늄 실리칼리트-2로 알려져 있다. 이러한 촉매는 예를 들어, US-A 4,410,501에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있다. 티타늄 실리칼리트 촉매는 과립, 압출물 또는 형상체 형태의 형상화된 촉매로서 적용할 수 있다. 촉매는 형성단계에서 1-99%의 결합제 또는 담체 물질을 함유할 수 있고, 모든 결합제 또는 담체 물질은 에폭시반응에 적용된 반응 조건하에서 과산화수소 또는 에폭시드와 반응하지 않는 적절한 물질이다. 고정층 촉매로 직름 1-5mm의 압출물이 바람직하게 사용된다.
- <27> 본 발명의 한 구현예에서, 티타늄 실리칼리트 촉매는 반응 과정에서 반응 혼합물에 현탁된다. 그 후, 촉매는, 그 자체로 공지된 방법, 예를 들어 분무 건조법 또는 유동층 과립화법에 의해 성형하여 제조되는 분말 또는 유동 과립 물질 형태로 사용된다. 현탁 촉매를 사용할 때, 비유동 혼합 반응기, 예컨대 관 유동 반응기 뿐만 아니라 유동 혼합 반응기, 예컨대 교반 탱크 반응기 또는 리사이클 반응기가 반응에 사용될 수 있다. 바람직하게는 하류로 연결된 1-3개의 유동 혼합 반응기 및 비유동 혼합 반응기로 이루어진 캐스케이드가 사용된다.
- <28> 본 발명의 다른 구현예에서, 티타늄 실리칼리트 촉매는 공급원료물질의 혼합물이 위로 통과하는 고정층으로 사용된다. 그 후, 촉매는 그 자체로 공지된 방법, 예컨대 결합제를 부가하는 사출성형법으로 제조된 형성체의 형태로 사용된다. 고정층 촉매를 사용시, 기포탑 특성을 지닌 반응기를 사용할 수 있는데, 즉 연속적인 액체상 및 분산 기체상이 동시에 반응기를 통과한다. 다르게는, 반응이 살수층 방식으로 진행될 수 있다.
- <29> 에폭시반응은 0-80℃, 바람직하게는 40-65℃의 온도 및 실질적으로 프로펜으로 구성된 대기하에서 50바까지 상승된 대기압의 압력, 바람직하게는 10-20바의 압력에서 진행된다. 프로펜은 과잉 사용되고, 반응기의 체류 시간은 과산화수소의 전환율이 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상이 되도록 선택한다. 사용된 용매의 양은 바람직하게는 용매 1-5 중량부 대 과산화수소 수용액 1 중량부의 비가 되도록 선택한다.
- <30> 후처리 단계 이전에, 반응 혼합물의 압력은 압력 방출 단계에서, 바람직하게는 프로펜 옥시드의 후처리시 적용되는 압력으로 방출된다. 반응 혼합물내에 용해된 프로펜 일부 및 가능하게는 프로판이 탈기된다. 그 결과 생성된 기체는 압축기에 의해 반응기에 통용되는 압력으로 재압축되고 반응단계로 복귀한다. 기체내에 여전히 포함된 프로펜 옥시드는 바람직하게는 압축 후 냉각 및 부분 축합에 의해 회수된다.
- <31> 반응 생성물의 후처리는, 전체 후처리 과정 중 일부 단계에서 1종 이상의 용매 스트림이 회수되는 한, 당해 기술 분야에서 공지된 바와 같이, 다중 증류 방법과 같은 종래 방법으로 수행할 수 있다. 본 발명에 따라, 후처리 과정의 서로 다른 단계에서 생성된 1종 이상의 용매 스트림 또는 복합 용매는 수소화반응을 거친다.
- <32> 단계 iv) 공정의 바람직한 구현예에 따라, 회수된 용매 스트림은 수소 부분압 0.5-30MPa에서, 불균질 촉매적 수소화반응을 거친다. 80-150℃, 바람직하게는 100-180℃의 온도 및 1-25MPa의 수소 부분압에서 수소화반응을 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- <33> 적절한 촉매는 Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택된, 1종 이상의 금속을 함유하는 지지촉매에서 선택된다. 다르게는, 임의로 1종 이상의 상기 물질이 도핑된 라니 니켈 및 라니 코발트를 사용할 수 있다. 촉매지지체는 바람직하게는 활성탄 및 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 및 Al_2O_3 에서 선택된 금속 산화물

물, 2가지 이상의 Si, Al, Ti 및 Zr을 함유하는 혼합 산화물 및 이들의 혼합물에서 선택할 수 있다.

- <34> 본 발명의 에폭시반응 방법에서, 카르보닐 화합물은 에폭시반응기 또는 이후의 후처리 단계, 특히 증류단계에서 형성된다. 생성물 프로필렌 옥시드, 프로펜 및 메틸포르메이트와 같은 다른 가벼운 보일러(boilers)를 반응 혼합물로부터 분리한 후, 대부분의 메탄올 용매, 물, 잔류 과산화수소 및 카르보닐 화합물을 포함하는 스트림이 수득된다.
- <35> 카르보닐 화합물 및 알코올 용매에 더하여, 대응하는 아세탈 및 케탈 또한 존재한다. 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예에 따라, 카르보닐 화합물 뿐만 아니라 포르말, 헤미포르말과 같은 대응하는 아세탈, 케탈 및 헤미케탈을 수소화하기 위하여 반응기, 촉매 및 반응 조건을 갖춘 수소화반응 시스템을 선택한다. 상기 카르보닐 화합물은 금속 촉매를 사용하여 수소화될 수 있다. 이 금속은 바람직하게는 니켈 또는 귀금속이다. 귀금속의 경우, 금속은 지지된다.
- <36> 촉매지지체는, 불활성이면서 반응 조건하에서 저하되지 않는 임의의 고체가 될 수 있다. 그 예로는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 점토, 탄산칼슘 또는 실리카-알루미늄 같은 혼합 산화물이 있다. 특히 카르보닐 화합물, 아세탈 및 케탈의 수소화반응을 위한 적절한 촉매는 집진된 백금, 팔라듐, 이리듐 또는 루테늄(ruthenium)을 함유한 탄소이다. 루테늄이 바람직하다.
- <37> 촉매지지체는 구체, 펠렛, 정제, 과립, 압출물, 볼 등의 형태를 가질 수 있다. 지지체에 함유된 귀금속은 0.01-50 중량%의 범위이다. 바람직하게는 지지체 중량을 기준으로 0.1-5% 범위이다. 귀금속 촉매는 당업계의 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 대응하는 금속염을 환원시킴으로써 금속을 지지체 표면에 살포할 수 있다. 이 금속염에는 산화물, 염화물, 질산염, 수산화물, 탄산염 등이 있다.
- <38> 이들 촉매는 Degussa 또는 Johnson Matthey와 같은 제작사로부터 구매할 수 있다(Johnson Matthey The Catalyst Technical Handbook 2001, 22-23쪽 참조).
- <39> 또한, 카르보닐 화합물 및 대응하는 아세탈 및 케탈의 수소화반응을 보장하기 위해 수소화반응 단계에서 온도를 80°C 이상, 더 바람직하게는 100-150°C 범위 및 수소 부분압은 2MPa 이상, 더 바람직하게는 3-5MPa로 하는 것이 바람직하다. 수소화반응기는 추가적 냉각없이 작동하는 것이 바람직하다(단열 반응기).
- <40> 수소화반응은 연속적으로 또는 회분식으로, 예컨대 현탁법 또는 고정층법으로 수행할 수 있다. 특히, 살수층 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 그 속에 사용되는 고정층 촉매는 바람직하게는 지름 0.5-5mm, 특히 1-3mm 및 길이 1-10mm의 펠렛이다. 귀금속 함량은 통상적 범위내, 바람직하게는 0.5-5 중량%이다.
- <41> 예컨대, 메탄올 용매하에서 프로펜을 과산화수소와 에폭시반응시켜 생성된 용매 스트림의 수소화반응에 의해, 프로펜 옥시드 및 프로펜은 실질적으로 제거되고, 과산화수소는 물로, 1-히드로페록시-2-프로판올, 2-히드로페록시-1-프로판올 및 히드록시아세톤은 1,2-프로판디올로, 포름알데히드는 메탄올로, 아세트알데히드는 에탄올로, 1,1-디메톡시에탄은 메탄올 및 에탄올로 전환된다. 메틸포르메이트 및 디메톡시메탄은 상기 조건하에서 전환되지 않거나 미량만 전환될 것이다.
- <42> 수소화반응 단계에서 생성된 알코올 용매 스트림은 직접 재사용하거나 또는 특정한 응용을 위해 필요하다면, 알코올 용매를 재사용하기 전에, 예컨대 증류 방법으로 추가적으로 정제할 수 있다. 수소화반응 후 및 증류 전에, 알코올 용매 스트림의 pH를 7 미만으로 조절하는 것이 바람직하다. 이는 황산처럼, 이후의 공정 단계를 방해하지 않는 임의의 산으로 할 수 있다.
- <43> 가장 바람직한 구현예에 따라, 본 발명에 기재된 대로 정제된 용매 스트림은 본 방법의 에폭시반응 단계 i)로 재순환된다. 연속 방법에서 가장 중요하게는, 재순환될 용매 스트림을 수소화반응 단계에서 처리함으로써, 에폭시반응 촉매의 불활성화가 상당히 감소될 수 있다. 또한, 제거하기 어려운 프로펜 옥시드 생성물내의 끓는점이 낮은 불순물의 형성도 실질적으로 감소하여, 결국 제품의 품질이 개선된다.
- <44> 또한, 놀랍게도 메탄올과 같은 용매를 반응 단계 i)로 재순환시키는 방법에서, 메틸포르메이트 및 디메톡시메탄이 상기 조건하의 수소화반응에서 전혀 또는 미량만 전환되더라도 불구하고, 메틸포르메이트 및 디메톡시메탄의 형성이 관찰되지 않는다는 점을 발견하였다. 이론에 의해 뒷받침될 것을 바랄것도 없이, 수소화반응이, 만일 제거되지 않았다면 이후의 후처리 단계에서 반응하여 메틸포르메이트, 디메톡시메탄 및 이 화합물들의 전구체를 형성하였을 과산화물을 제거하는 것으로 보인다. 동시에, 수소화반응은 메틸포르메이트 및 디메톡시메탄의 상기 및/또는 다른 전구체, 예컨대 포름알데히드도 제거하고, 반응 단계에서 용매와 함께 재순환되는 것을 막는다.

- <45> 결과적으로 본 발명은 에폭시반응 촉매의 재생 주기 사이의 작동 주기가 상당히 연장될 수 있어, 더 효과적이고 비용이 절감되는 에폭시반응 방법을 제공하여, 제품의 품질이 개선되게 한다. 이러한 장점은 수소화반응이라는 비교적 간단한 방법으로 얻을 수 있다.
- <46> 또한, 수소화반응 단계는 에폭시반응 생성물의 후처리 방법에 쉽게 용화될 수 있다.
- <47> 본 발명의 한가지 구현예에 따라, 반응 혼합물이 예비 증발기에서, 프로펜, 가능하게는 프로판, 프로펜 옥시드 및 용매를 함유하는 오버헤드 생성물 및 용매, 물, 비전환 과산화수소, 고비등점 부산물, 예컨대 프로필렌 글리콜 및 만일 에폭시반응 단계에서 현탁법이 사용된 경우, 현탁된 티타늄 실리칼리트 촉매를 함유하는 기저 생성물로 분리된다. 예비 증발기는 바람직하게는 5개 이하의 이론적 분리 단계를 가지며, 탈거부(stripping section)가 단순한 증발에 대응하고, 잔여 분리 효과가 정류부에서 달성되도록 설계된다. 예비 증발기는 환류비가 1.5이하, 바람직하게는 환류가 전혀 없는 상태에서 작동한다. 예비 증발기내 압력은, 냉각 장치를 사용하지 않고 오버헤드 생성물의 냉각수로 프로펜 옥시드를 축합하기 위해, 바람직하게는 1.5-8 바의 범위에서 선택한다. 예비 증발기는 반응 혼합물과 함께 공급된 용매의 양의 10-60% 를 오버헤드 생성물과 함께 제거하고, 잔여물이 기저 생성물에 남아 있도록 작동한다. 본 발명에 따른 작동 방법에서, 공급된 프로펜 옥시드의 95% 이상, 바람직하게는 98% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이 오버헤드 생성물에 포함되어 있고, 공급된 물의 90% 이상, 바람직하게는 97% 이상, 더욱 바람직하게는 99% 이상이 기저 생성물에 포함되어 있다. 이 구현예에서, 예비 증발기의 기저 생성물은 본 발명에 따른 수소화반응 단계를 거친다.
- <48> 예비 증발기에 공급된 생성물 스트림은 보통, 프로펜 0.5-20 중량%, 프로판 0-4 중량%, 프로펜 옥시드 5-35 중량%, 메탄올 35-80 중량%, 물 5-40 중량%, 고비등점 부산물 0.1-8 중량%, 과산화수소 0.1-5 중량% 및 티타늄 실리칼리트 촉매 0-5 중량%를 함유한다. 이 생성물 스트림은 본 발명에 따른 공정내에서, 프로펜 1-40 중량%, 프로판 0-10 중량%, 프로펜 옥시드 15-75 중량%, 메탄올 20-84 중량% 및 물 0-5 중량%를 함유하는 오버헤드 생성물 및 프로펜 옥시드 0-2 중량%, 프로펜 0-1 중량%, 메탄올 30-80 중량%, 물 15-65 중량%, 고비등점 부산물 0.1-10 중량%, 과산화수소 0.1-5 중량% 및 티타늄 실리칼리트 촉매 0-10 중량%를 함유하는 기저 생성물로 분리된다.
- <49> 오버헤드 생성물은 바람직하게는 부분적으로만 축합되고, 가능하게는 프로판과 혼합된 비축합 프로펜은 압축기에 의해 반응부에 통용되는 압력으로 재압축되고 반응에 재순환되며, 기체내에 여전히 함유된 프로펜 옥시드는 바람직하게는 압축 후 부분적 축합에 의해 제거된다. 축합물에 여전히 용해된 프로펜 및 가능하게는 프로판은 C3 탈거장치에서 축합물로부터 탈거되고 탈거된 기체는 부분 축합기로 재순환된다. C3 탈거장치내 함유된 프로펜 옥시드 및 용매의 혼합물은 증류에 의해, 그 자체로 공지된 방법으로 다시 정제할 수 있는 프로펜 옥시드 조생성물 및 용매로 분리되는데, 용매는 직접 에폭시반응에 재순환되거나, 다른 후처리 단계의 다른 용매 스트림과 결합하여, 반응 단계로 용매를 재순환시키기 전에 수소화반응을 거칠 수도 있다.
- <50> 특히 바람직한 구현예에서, C3 탈거장치에서 수득한 프로펜 옥시드 및 용매(바람직하게는 메탄올)의 혼합물은, 용매를 가능한 한 정량적으로 분리하기 위해 추출증류로 다시 후처리한다. 이와 관련하여, 프로펜 옥시드 및 메탄올의 혼합물을 추출증류탑의 중간부에, 바람직하게는 기저에서 시작하여 이론단의 총갯수의 1/3에 해당하는 지점에 첨가하고, 히드록실기를 가지고 메탄올보다 끓는점이 더 높은 극성 용매를, 추출증류탑에서 축합물이 들어가는 지점보다 더 높은 지점에, 바람직하게는 기저에서 시작하여 이론단의 총 갯수의 2/3에 해당하는 지점에 첨가한다. 프로펜 옥시드 조생성물이 탑정에서 증류되고, 메탄올 및 극성 용매의 혼합물은 기저 생성물로 추출된다. 극성 용매는 물, 글리콜, 글리콜 에테르 및 이들의 혼합물에서 선택된다. 바람직한 극성 용매는 물인데, 이는 이 경우, 물 및 메탄올의 혼합물은 추가적 정제없이 직접 반응단계로 재순환시키거나, 바람직하게는 다른 용매 스트림과 결합하여 재순환 전에 수소화반응시킬 수 있기 때문이다.
- <51> 메탄올을 가능한 한 완전히 분리하기 위해, 이론적 분리단계가 25-100이고 환류비가 1-4인 탑은, 오버헤드 생성물내의 프로펜 옥시드 농도로 인하여 이미 충분하며, 분리단계 및 환류비 수의 수학적 곱은 대표적으로 75-125이다.
- <52> 예비 증발로 인하여, 바람직한 분리 효과를 얻기 위해 추출증류 단계에서 매우 작은 환류비만이 필요하다. 상기 2 단계 공정에도 불구하고, 물과 용매를 분리하기 위한 작동 비용은 따라서, 공지기술에 비하여 줄어든다.
- <53> 따라서, 본 발명에 대한 특히 바람직한 구현예는 프로펜의 촉매적 에폭시반응을 위한 방법에 관한 것으로서,
- <54> a) 반응 단계에서, 프로펜을 티타늄 실리칼리트 촉매하에서 메탄올 중의 과산화수소수와 반응시키고,

- <55> b) 반응 단계에서의 생성물 스트림을 임의로 압력 방출 단계를 거치게 한 후,
- <56> c) 생성물 스트림을 사전 증류에 의한 분리없이, 5개 이하의 이론적 분리 단계를 갖는 예비 증발기에서, 프로펜, 프로펜 옥시드 및 메탄올을 함유하는 오버헤드 생성물 및 메탄올 및 물을 함유하는 기저 생성물로 분리하고, 이 때 생성물 스트림에 도입된 메탄올 총량의 20-60%가 오버헤드 생성물과 함께 제거되며, 잔여물은 기저 생성물에 남고,
- <57> d) 단계c)의 오버헤드 생성물을 최소한 부분적으로 축합하고, 임의로 탈거한 후, 프로펜 및 임의의 프로판올을 함유하는 축합물이
- <58> 프로펜 0-12 중량%,
- <59> 프로판 0-5 중량%,
- <60> 프로펜 옥시드 15-75 중량%,
- <61> 메탄올 25-85 중량% 및
- <62> 물 0-3 중량% 를 나타내고,
- <63> e) 단계d)의 축합물을 추출증류하는데, 이 때,
- <64> e1) 축합물을 추출증류탑의 중간부에 첨가하고,
- <65> e2) 물을 추출증류탑의 축합물을 도입한 지점보다 위 지점에 첨가하고,
- <66> e3) 프로펜 옥시드를 탑정에서 증류하여 분리한 후,
- <67> e4) 메탄올 및 물을 함유한 기저 생성물을 제거한다.
- <68> 예비 증발기의 기저 생성물을 상기 후처리 단계에서 회수한 다른 용매 스트림과 임의로 혼합하고, 본 발명에 따라 수소화반응시킨다. 수소화반응에 의한 생성물의 pH는 7 미만인 되도록 조절하고, 생성물은 다시 증류 단계에서, 에폭시반응 단계로 복귀하는 용매와 물 및 고비등점 부산물의 혼합물로 분리되고, 이 혼합물은 다시 후처리를 거치거나 방출된다.
- <69> 현탁된 티타늄 실리칼리트 촉매를 사용할 때, 촉매는 예비 증발기의 기저 생성물로부터 고체/액체 분리, 예를 들어 여과 또는 원심분리에 의해 회수되는데, 고체/액체 분리는 용매 스트림의 수소화반응 이전에 수행된다. 보건 위해 물질인 프로펜 옥시드는 이 시점에서 이미 분리되어 있어, 산업 안전에 대한 엄격한 요구사항을 완화할 수 있고, 따라서 전 공정이 상당히 단순화되어 비용을 절약할 수 있으므로, 공정 중 이 시점에서 촉매를 분리하는 것은 특히 유리하다.
- <70> 본 발명의 유리한 점을 하기의 실시예에 의해 명확히 하겠다.

실시예

- <71> 비교예:
- <72> 티타늄 실리칼리트 촉매는 모든 실시예에서 사용되었다. 티타늄 실리칼리트 분말은, EP-A 1 138 387 의 실시예 5에 따라 실리카 졸을 겔합제로 사용하여, 2mm 압출물 모양으로 만들었다. 사용할 H₂O₂는 안트라퀴논 방법에 따라 40 중량% 수용액으로 제조하였다.
- <73> 에폭시반응은 부피 300ml, 지름 10mm 및 길이 4m의 반응튜브에서 연속적으로 진행된다. 또한 이 장치는 액체용 용기 세 개 및 관련 펌프 및 액체 분리 용기를 포함한다. 액체용 용기 세 개는 메탄올, 40% H₂O₂ 및 프로펜을 포함한다. 40% H₂O₂는 암모니아를 이용하여 pH 4.5로 조절하였다. 반응 온도는 냉각 재킷에서 순환하는 수성(aqueous)냉각액으로 조절되고, 냉각액의 온도는 온도계로 조절된다. 반응기 압력은 절대압력 25바였다. 공급 펌프의 질량유량은 프로펜 공급 농도 21.5 중량%, 메탄올 공급 농도 57 중량% 및 H₂O₂ 공급 농도 9.4 중량%가 되도록 조절하였다. 반응기는 하향류 작동모드로 조작하였다.
- <74> 냉각 재킷 온도는 41℃, 총 질량유량은 0.35kg/h 및 최고온도는 59℃였다. 산출물은 기체 크로마토그래피로, H₂O₂ 전환율은 적정으로 측정하였다. 촉매 선택성은 산소 함유 프로펜(propene

oxygenate)의 기체 크로마토그래피 분석을 기초로 하여, 형성된 산소 함유 프로펜의 총량에 대한 형성된 프로펜 옥시드 양의 비율로 계산하였다. 초기 H_2O_2 전환율은 96%의 촉매 선택성에서 96%였다. 반응으로부터 수득한 반응 혼합물은 압력 방출 후, 예비 증발 단계에서, 프로펜, 프로판, 프로펜 옥시드 및 메탄올을 함유하는 오버헤드 생성물 및 메탄올, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜, 물 및 고비등점 화합물 및 비전환 과산화수소를 함유하는 기저 생성물로 분리되었다. 프로펜 옥시드 및 메탄올 뿐만 아니라 그 속에 용해된 프로펜 및 프로판을 함유하는 축합물을, 증기 상태의 오버헤드 생성물로부터 수득하였다. 실질적으로 프로펜 및 프로판으로 이루어진 비축합 스트림은 에폭시반응으로 복귀하였다. 축합물내에 용해된 프로펜 및 프로판은 C3 탈거장치에서 축합물로부터 탈거되고, 증기 상태로 스트림과 함께 부분 축합 단계로 복귀하였다. 프로펜 및 프로판이 제거된, 실질적으로 프로펜 옥시드 및 메탄올로 이루어진 스트림은, 물을 추출제로서 탭 정 바로 아래에 공급한 추출증류에 의해, 초기에 99.5% 이상의 프로펜 옥시드로 이루어진 프로펜 옥시드 조생성물 및 실질적으로 메탄올 및 물로 이루어지며 함수율이 20% 미만인 기저 생성물로 분리되었다. 기저 생성물은 용매로서 에폭시반응으로 복귀하였다.

<75> 예비 증발기에서 수득한 기저 생성물은 절대압력 2바의 증류 단계에서, 연속적으로 가동하는, 환류비 2에 대하여 35단계를 가지는 메탄올 회수용 탑을 사용하여, 95% 이상의 메탄올로 이루어진 오버헤드 생성물 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜, 물, 고비등점 화합물 및 미량의 과산화수소로 이루어진 기저 생성물로 분리되었다. 오버헤드 생성물은 용매로서 에폭시반응에 연속적으로 복귀하였다. 에폭시반응 방법을 500시간 가동한 후, 반응 단계의 냉각 온도는 전환율을 95%로 유지하기 위해 50℃까지 상승하였고, 촉매 선택성은 90%까지 떨어졌다. 프로펜 옥시드 스트림은 아세트알데히드 2%, 메틸포르메이트 0.5% 및 디메톡시메탄 0.2%를 함유하였다.

<76> 실시예 1:

<77> 예비 증발기에서 수득한 기저 생성물을, 연속적인 수소화반응을 위해 살수층 반응기로 보낸다는 것을 제외하고는 비교예를 반복하였다. 수소화반응기는 내부 부피가 150ml이고, 활성탄에 Ru 2%를 함유하는 지름 2.3mm인 압출물 형태의 수소화반응 촉매로 채웠다(촉매는 $RuCl_3$ 를 사용하여 초기 습윤 방법(incipient wetness method)에 따라 제조하였다, "Preparation of Catalyst", Demon, B. 등, Elsevier, Amsterdam, 1976, 13쪽). 수소화반응은 140℃, 절대압력 40 바, 수소 유속 10ml/h에서 수행하였다. 수소화된 생성물은 연속적으로 제거되었고, pH는 9였다. 비교예에 따라 최종 증류 단계로 진입하기 전에 황산을 첨가함으로써, pH는 7 미만으로 감소하였다.

<78> 에폭시반응 방법을 500시간 가동 후, 반응 단계의 냉각 온도는 42℃였고, 촉매 선택성 96%에서 H_2O_2 전환율은 여전히 96%였다. 프로펜 옥시드 스트림은 아세트알데히드 0.07%, 메틸포르메이트 20ppm, 디메톡시메탄 10ppm을 함유하였다.

<79> 양 실시예를 비교하여 알 수 있듯이, 용매 스트림이 반응 단계로 재순환되기 전에 수소화반응을 거친 경우, 공정을 500시간 가동한 이후에도 에폭시반응 촉매의 활성은 약간만 감소하였다. 반대로, 용매 스트림의 수소화반응이 없는 경우에는, 촉매 성능이 상당히 감소되는 것이 관찰되고, 이는 일정한 과산화수소 전환율을 유지하기 위해 반응 온도를 점차 높이는 작업을 요구한다. 생성물의 품질에 대한 효과는 더욱 극적이다. 따라서, 에폭시화 공정으로 재순환되는 용매 스트림을 수소화반응시키는 것이 촉매 불활성화의 상당한 감소 및 생성물의 품질 개선을 가져온다는 사실을 보여준다.

<80> 실시예 2:

<81> 비교예에 기재한대로 에폭시반응을 수행하였다. 예비 증발단계에서 수득한 기저 생성물을 분해하였고, 실시예 1에 기재한대로 수소화반응시켰다.

<82> 수소화반응의 공급물 및 생성물의 조성은 표 1과 같다. 과산화수소를 제외하고 공급물 스트림에는 페록시 화합물이 없었다.

표 1

<83>

표 1: 수소화반응, 공급물 및 생성물 조성

	수소화반응 공급물[%]	수소화반응 생성물[%]
포름알데히드	0.06	0.00
아세트알데히드	0.09	0.01
메탄올	72.17	71.92
에탄올	0.37	0.49
1,2-디메톡시에탄	0.54	0.59
1-메톡시프로판올-2	0.26	0.26
2-메톡시프로판올-1	0.19	0.19
1,2-프로판디올	0.21	0.23
기타	0.18	0.23
물	26.19	26.60
과산화수소	0.28	0.00
pH	4.04	9.36

<84>

표 1에서 알 수 있듯이, 용매 스트림의 수소화반응에 의하여, 아세트알데히드 및 포름알데히드와 같은 카르보닐 화합물이 실질적, 선택적으로 제거되었다. 메탄올 또는 프로판디올과 같은 알코올의 실질적인 가수소분해는 없었다. 또한, 과산화수소가 완전히 제거되었다.