



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0040190
 (43) 공개일자 2013년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 301/12 (2006.01) *C07D 303/04* (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7027601

(22) 출원일자(국제) 2011년03월22일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년10월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/000523

(87) 국제공개번호 WO 2011/119217
 국제공개일자 2011년09월29일

(30) 우선권주장
 61/317,390 2010년03월25일 미국(US)

(71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자
 크램프톤 해나 엘.
 미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 애로우드 스트리트 201

(74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전처리된 에폭시화 촉매를 사용하는 프로필렌 옥사이드의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 전처리된 촉매의 존재하에서 프로필렌을 산화제로 에폭시화하여 프로필렌 옥사이드를 제조하는 방법으로서; 상기 촉매는 MFI 구조를 갖는 활성화된 티탄 실리칼라이트(TS-1) 촉매를 포함하고; 상기 촉매는 전처리된 촉매를 형성하기 위한 메탄올로의 전처리에 의해 활성화되었다. 상기 전처리된 TS-1 촉매는 추가의 메탄올을 첨가하지 않고서 프로필렌 반응을 에폭시화하는데 사용될 수 있으며; 상기 전처리된 촉매는 매우 과량의 메탄올을 사용하는 TS-1 촉매와 동가의 활성을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

전처리된 촉매의 존재하에서 프로필렌을 산화제로 에폭시화시킴을 포함하는, 프로필렌 옥사이드의 제조방법으로서, 상기 촉매는 프로필렌 에폭시화 반응에서 촉매를 사용하기 전에 메탄올로 전처리시킨 전처리된 티탄-함유 제올라이트를 포함하는 활성화된 촉매를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전처리된 티탄-함유 제올라이트 촉매가, MFI 구조를 갖는 활성화된 티탄 실리칼라이트 (TS-1) 촉매를 포함하고; 상기 TS-1 촉매는 상기 전처리된 촉매를 형성하기 위해 메탄올로의 전처리에 의해 활성화된, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 활성화된 촉매는, 에폭시화 반응에서 상기 촉매를 사용하기 전에, 상기 메탄올의 적어도 일부가 상기 촉매에 화학적으로 결합되도록 메탄올로 전처리시킨 전처리된 티탄-함유 제올라이트를 포함하고; 티탄 실리칼라이트-1에서 상기 메탄올과 화학적으로 결합되는 상기 티탄의 분율이 약 50% 내지 약 200%를 구성하는, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 전처리된 촉매는, 약 0.1:1 MeOH: TS-1 내지 약 100:1 MeOH:TS-1의 메탄올(MeOH) 대 티탄 실리칼라이트-1(TS-1) 촉매의 몰 비로 메탄올로 전처리되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전처리된 촉매는, 과량의 메탄올로부터 분리된 고체 활성화된 촉매의 형태이고, 상기 전처리된 촉매는 산화 반응에서 이의 반응성을 유지하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산화제가 퍼옥사이드 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산화제가 과산화수소를 포함하는, 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 전처리가 상기 메탄올을 상기 티탄 실리칼라이트-1 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 접촉이 약 0°C 내지 약 60°C의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 접촉이 약 1분 내지 약 24시간을 포함하는 시간 동안 수행되는, 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 전처리된 촉매로부터 상기 과량의 메탄올을 분리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 분리 단계가 여과, 원심분리 또는 증발을 포함하는, 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 분리된 전처리된 촉매를 공기-건조시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

(a) 프로필렌; (b) 퍼옥사이드 화합물 및 (c) 촉매(여기서, 상기 촉매는 MFI 구조를 갖는 활성화된 티탄 실리칼라이트 촉매를 포함하고; 상기 촉매는 전처리된 촉매를 형성하기 위한 메탄올로의 전처리에 의해 활성화되었다)의 반응성 혼합물을 포함하는, 프로필렌 옥사이드를 제조하는데 유용한 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 프로필렌의 농도가 약 10중량% 내지 약 90중량%를 구성하고, 상기 퍼옥사이드 화합물의 농도가 약 1중량% 내지 약 35중량%를 구성하고, 상기 촉매의 농도가 약 0.1중량% 내지 약 10중량%를 구성하는, 조성물.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 전처리된 티탄 실리칼라이트 에폭시화 촉매의 존재하에서 프로필렌과 퍼옥사이드 화합물을 반응시킴으로써 프로필렌 옥사이드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

프로필렌 옥사이드의 제조에 있어서, 선행 기술의 통상의 방법은 프로필렌을 과산화수소와 반응시켜 프로필렌 옥사이드를 제조하는 것을 포함한다. 당해 방법은 통상적으로 하나 이상의 스테이지들로 수행된다. 예를 들면, 미국 특허 제6,479,680호; 제6,849,162호; 제6,867,312호; 제6,881,853호; 제6,884,898호; 제6,960,671호; 제7,173,143호; 제7,332,634호; 제7,378,536호; 및 제7,449,590호(이들 모두는 본원에 참고로 인용되어 있다)는 티탄 실리칼라이트 촉매와 같은 촉매의 존재하에서 그리고 메탄올과 같은 용매의 존재하에서 과산화수소를 사용하여 프로필렌 옥사이드를 제조하는 방법을 기재하고 있다.

[0003]

선행 기술의 프로필렌 옥사이드 제조방법이 갖는 문제점은, 공정을 위한 용매로서 메탄올의 사용과 관련이 있다. 메탄올은 높은 활성을 수득하기 위한 퍼옥사이드 반응의 필수 반응 성분이지만, 반응 혼합물이 하나의 액체 상으로서 잔류하도록 보장하기 위해 메탄올은 일반적으로 매우 과량(예를 들면, 50 내지 90중량%)으로 사용된다. 예를 들면, 문헌[참조: Clerici et al., "Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite," Journal of Catalysis, 1993, 140, 71-83]은 티탄 실리칼라이트/과산화수소 에폭시화 방법을 대표하는 방법을 기재하고 있는데, 여기서, 하나의 실시예에 사용되는 메탄올 수준은 대략 97%이다. 선행 기술 방법에 기재된 바와 같은 과량의 메탄올의 사용은 반응 동안 단일 상(phase)의 형성을 초래하고; 선행 기술 방법은 부산물, 예를 들면, 메탄올 및 물과 프로필렌 옥사이드와의 반응으로부터 형성된 부산물(여기서, 상기 부산물은 메탄올에 의해 유기 상에 가용화된다)의 형성을 겪는다. 다량의 메탄올의 사용은 또한 프로필렌 옥사이드 생산 시설을 위한 대형 탑 및 상업적 규모로 생산된 생성물의 정제를 위한 높은 에너지 소모를 필요로 한다.

[0004]

선행 기술 방법의 문제점은 메탄올 농도를 감소시키거나 메탄올을 반응 혼합물로부터 완전히 제거함으로써 해결될 수 있다. 그러나, 프로필렌의 에폭시화에 있어서, 공지된 방법으로 메탄올 농도를 감소시키거나 제거하는 것은 2개의 액체 상을 갖는 반응 시스템을 생성하며, 이것은 보다 낮은 프로필렌 옥사이드 수율, 프로필렌 옥사이드에 대한 보다 낮은 과산화수소(H_2O_2) 선택도 및/또는 보다 긴 반응 시간을 야기한다.

[0005]

문헌[참조: Zhang et al., "Effects of Organic Solvent Addition on the Epoxidation of Propene Catalyzed by TS-1," Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 92(1), 49-54]에는 프로필렌의 에폭시화를 위한 메탄올을 갖는 용매 혼합물의 사용이 논의되어 있다. 장(Zhang) 등은 장 등의 시스템에서 메탄올의 대략 24%를 CCl_4 , 톨루エン 또는 1,2-디클로로에탄과 같은 다른 용매로 대체하면 열중량 분석(TGA) 및 기공 용적 분석에 의해 측정되는 바와 같이 선택도가 증가하고 촉매 기공의 막힘이 덜하다고 기재하고 있다. 총 메탄올 조성의 60%를 제공하는 장 등의 시스템의 메탄올과 1,2-디클로로에탄과의 혼합물은, 메탄올의 단독 사용과 비교하여 H_2O_2 전환

도를 유지하면서, H_2O_2 의 분해를 억제하고; 프로필렌 옥사이드의 반응을 억제시켜 프로필렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 모노-메틸 에테르를 형성한다. 그러나, 장 등은 반응의 선택도를 증가시키기 위해 용매의 혼합물을 사용함을 기재하고 있으나, 사용되는 총 용매량이 단일 상 반응 조건을 생성한다. 따라서, 용매 혼합물을 사용하는 선행 기술의 방법들은 여전히 높은 수준의 메탄올 및/또는 단일 액체 상을 사용한다.

[0006] 요약하면, 상기 선행 기술에 기재된 공지된 방법들의 단점은 다음을 포함한다:

(1) 선행 기술의 방법들은 높은 수준의 메탄올을 사용하며; 이에 따라, 높은 수준의 메탄올을 생성물로부터 분리하여 재순환시켜야 한다. 이것은 공정을 위한 높은 에너지 사용 및 이와 관련된 높은 비용을 야기한다.

(2) 선행 기술의 방법들은 용매와 미반응 반응물이 회수되고 재순환되는 1차 분리 단계를 사용한다. 이것은 증류탑의 바닥에 고온을 사용하는 것을 필요로 하며, 이는 증류탑 전반에 걸친 고온 사용을 필요로 한다. 증류탑으로의 공급물 중의 모든 물이 증류탑에서 생성물과 접촉하게 되며; 이에 따라, 이용가능한 물이 생성물과 반응 할 기회를 제공하여 원치않는 부산물을 형성한다.

[0009] 따라서, 상기 선행 기술 방법의 문제점을 갖지 않고, 상기 문제 모두를 해결하고 높은 촉매 활성을 유지하는 반응 조건에서 작동할 수 있는 방법을 제공하는 것이 요구된다.

발명의 내용

발명의 요약

본 발명은 이전에 공지된 방법들과 비교하여 메탄올을 용매로서 실질적으로 사용하지 않는 프로필렌 옥사이드 제조방법을 제공한다.

본 발명은 전처리된 촉매의 존재하에서 프로필렌을 산화제로 에폭시화시켜 프로필렌 옥사이드를 제조하는 방법에 관한 것이며; 상기 촉매는 MFI 구조를 갖는 활성화된 티탄 실리칼라이트(TS-1) 촉매를 포함하고; 상기 촉매는 전처리된 촉매를 형성하기 위한 메탄올로의 전처리에 의해 활성화되었다. 전처리된 TS-1 촉매는 프로필렌을 에폭시화하는 반응 동안 반응 혼합물에 용매로서 첨가되는 추가의 메탄올 없이 프로필렌 반응의 에폭시화에 사용될 수 있으며; 본 발명의 전처리된 촉매는 선행 기술에 공지되어 있는 방법에 따라 용매로서 매우 과량의 메탄올을 함께 사용되는 비-전처리된 TS-1 촉매와 비교하여 등가의 활성을 갖는다.

[0013] 하나의 양태에서, 본 발명은 개질된 TS-1 촉매를 포함하며, 이러한 개질된 TS-1 촉매는, 이러한 개질된 촉매의 사용 전에 메탄올로 처리되고, 임의로 공기 건조된 TS-1 촉매를 포함한다. 프로필렌을 에폭시화하여 프로필렌 옥사이드를 형성하는 반응에 촉매를 사용하기 전에, 촉매를 개질, 즉, 메탄올로 처리한다. TS-1 촉매를 메탄올로 전처리함으로써, 생성되는 전처리된 TS-1 촉매가 활성화되어, 프로필렌 에폭시화 반응 공정에 즉시 사용할 수 있게 된다. 프로필렌 반응 조성물에 어떠한 용매도 필요하지 않으며, 이는 2개의 액체 상의 형성을 촉진시킨다.

[0014] 본 발명은 반응 혼합물로부터의 에폭사이드의 분리 및 단리가 촉진되기 때문에 50중량%(wt%) 이상의 메탄올을 사용하는 선행 기술의 방법에 비해 유리하다. 용매로서의 메탄올을 제거하면 2개의 액체 상이 형성되며, 이것을 반응 후 경사여과하여 에폭사이드-풍부 유기 상을 수득할 수 있다. 본 발명은 촉매를 메탄올로 전처리한 다음, 개질된 촉매를 본 발명의 방법에 사용함으로써 프로필렌 옥사이드에 대한 H_2O_2 의 보다 높은 선택도, 보다 높은 프로필렌 옥사이드 수율 및 부산물에 대한 프로필렌 옥사이드의 보다 높은 선택도를 달성할 수 있기 때문에, 선행 기술의 방법에 비해 유리하다.

[0015] 본 발명의 시스템의 이점은 신속한 반응 시간을 유지하면서 가용매분해에 의한 프로필렌 옥사이드의 손실 감소 및 분리를 위한 에너지 비용의 감소를 포함한다. 본 발명은 또한 반응에서의 부산물의 형성을 적어도 80%까지 감소시킴으로써 용매로서 50wt% 이상의 메탄올 양을 사용하는 반응기 조성물을 능가하는 이점을 나타낸다.

[0016] 본 발명의 또 다른 이점은 반응 혼합물에서 용매로서 사용되는 경우의 메탄올을 분리, 회수 및/또는 재순환시키지 않아도 되기 때문에 장치 비용이 보다 저렴하고 에너지 사용이 보다 낮다는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 하나의 광범위한 양태는 전처리된 촉매의 존재하에서 프로필렌을 산화제로 에폭시화시킴을 포함하는 프로필렌 옥사이드의 제조방법을 포함하며; 상기 전처리된 촉매는 MFI 구조를 갖는 활성화된 티탄 실리칼라이트 (TS-1) 촉매를 포함하고; 상기 촉매는 촉매를 충분히 활성화시키고 전처리된 촉매를 형성하기에 효과적인 양의 메탄올로 전처리함으로써 활성화되었다.
- [0018] 본 발명에 사용하기 위한 활성화된 촉매를 제조하는 방법은 TS-1 촉매를 메탄올로 전처리함을 포함한다. 전처리 단계는, 예를 들면, 촉매의 사용 전에 TS-1 촉매에 대해 메탄올 결합을 갖도록 하는 조건하에서 TS-1 촉매를 메탄올과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 방법에 유용한 촉매는 공지된 티탄 실리칼라이트 촉매를 포함한다. 본 발명의 방법에 사용되는 TS-1 촉매는, 예를 들면, Sud Chemie, Polimeri Europa 또는 Clean Science의 TS-1과 같은 시판 촉매로부터 선택될 수 있다. 또는, TS-1 촉매는, 예를 들면, 미국 특허 제4,410,501호에 기재된 것과 같은 모든 공지된 방법으로 제조할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양태에서, MEL 또는 중간 MFI/MEL 구조를 갖는 티탄-실리칼라이트 및 티탄 함유 베타 제올라이트로부터의 BEA 구조를 갖는 티탄-실리칼라이트와 같은 기타의 티탄 실리칼라이트가 사용될 수 있다. TS-2, TS-3, Ti-MCM-22, Ti-MWW, ZSM-48 및 ZMS-12로서 일반적으로 공지된 기타의 티탄 함유 제올라이트 촉매가 본 발명의 방법의 촉매를 제조하는데 또한 사용될 수 있다.
- [0021] 본 발명에서 사용되는 TS-1 촉매의 농도는 일반적으로 약 0.1중량%(wt%) 내지 약 50wt%, 바람직하게는 약 0.1wt% 내지 약 25wt%, 보다 바람직하게는 약 1wt% 내지 약 10wt%이다.
- [0022] 본 발명에서 유용한 메탄올은 Fisher Scientific의 메탄올과 같은 시판되는 공지된 메탄올 화합물을 포함한다.
- [0023] TS-1 촉매를 전처리하는데 사용되는 메탄올(MeOH)의 양은 일반적으로 약 0.1:1 MeOH:TS-1 내지 약 100:1 MeOH:TS-1, 바람직하게는 약 1:1 MeOH:TS-1 내지 약 100:1 MeOH:TS-1, 보다 바람직하게는 약 1:1 MeOH:TS-1 내지 약 50:1 MeOH:TS-1, 가장 바람직하게는 약 5:1 MeOH:TS-1 내지 약 10:1 MeOH:TS-1의 MeOH 대 TS-1 촉매의 몰 비이다.
- [0024] TS-1 촉매에서 메탄올과 화학적으로 결합되는 티탄의 분율(적어도 일부)은, 적외선(IR) 분광법 및 TGA로 측정하여, 일반적으로 약 50% 내지 약 200%, 바람직하게는 약 100% 내지 약 200%, 보다 바람직하게는 약 150% 내지 약 200%이며; 각각의 Ti 분자가 2개의 MeOH 분자와 결합할 수 있다는 이론을 기초로 한다.
- [0025] 일반적으로, 촉매를 전처리하는 방법은, 예를 들면, 약 -20°C 내지 약 60°C, 바람직하게는 약 0°C 내지 약 60°C, 보다 바람직하게는 약 25°C 내지 약 60°C의 온도에서 TS-1 촉매를 메탄올과 접촉시킴을 포함한다. 접촉 단계는 기계적 교반, 충전된 촉매 상(bed)을 통한 유동 또는 용기에서의 침지(soaking) 등과 같은 공지된 방법 및 장치에 의해 수행할 수 있다.
- [0026] 접촉 단계는 메탄올을 TS-1 촉매에 결합시키기에 충분한 소정의 시간 동안, 예를 들면, 일반적으로 약 1분 내지 약 24시간, 바람직하게는 약 5분 내지 약 1시간, 보다 바람직하게는 약 30분 내지 약 1시간 동안 수행할 수 있다.
- [0027] 접촉 단계 후, 전처리된 촉매를 과량의 메탄올로부터 분리할 수 있다. 여과, 원심분리, 증발, 경사여과 등과 같은 당업계에 공지된 모든 분리 방법을 사용할 수 있다.
- [0028] 임의로, 분리된 전처리된 촉매를, 촉매를 여과하기 전 또는 후에 건조시킬 수 있다. 송풍, 데시케이터에 배치 또는 공기의 존재 또는 부재 하에 65°C 미만의 온도의 오븐내로의 배치와 같은 당업계에 공지된 모든 건조 방법을 사용할 수 있다.
- [0029] 전처리된 촉매를 분리한 후, 전처리된 촉매를, 프로필렌을 에폭시화하여 프로필렌 옥사이드를 형성하는 공정에 사용할 수 있다.
- [0030] 상기한 바와 같이, 본 발명의 전처리된 촉매 생성물은 바람직하게는 촉매의 티탄 원자에 화학적으로 결합된 메탄올의 적어도 일부를 함유한다. TS-1 촉매에서 메탄올과 화학적으로 결합되는 티탄의 분율은, TS-1 촉매 결정 크기에 따라 950 내지 970cm⁻¹의 주파수에서 IR 분광법으로 측정하여, 일반적으로 약 50% 내지 약 200%, 바람직하게는 약 100% 내지 약 200%, 보다 바람직하게는 약 150% 내지 약 200%이고; 각각의 Ti 분자가 2개의 메탄올 분자와 결합할 수 있다는 이론을 기초로 한다.

- [0031] MeOH의 Ti로의 화학흡착(chemisorption)은 보다 높은 파수로의 Ti-O 신축진동의 주파수의 이동을 야기한다. 화학흡착은 또한 TGA에서 대략 400°C에서의 물질의 발생에 의해 입증된다. 임의로, 화학적으로 결합되지 않고 촉매의 기공에 보유되어 있는 메탄올이 또한 존재할 수 있다. 이것은 제시된 범위의 IR 스펙트럼에서는 보이지 않으며, TGA에서 대략 65°C에서 방출된다.
- [0032] 상기한 전처리된 촉매는, 프로필렌 옥사이드를 제조하기 위한 반응 조건하에서 프로필렌을 과산화수소와 같은 산화제와 반응시킴으로써 프로필렌을 산화시키기 위한 본 발명의 방법에서 사용될 수 있으며; 이러한 산화 반응(본원에서는 에폭시화 반응이라고도 함)은 상기한 바와 같은 메탄올로의 전처리에 의해 활성화된 메탄올 전처리된 TS-1 촉매에 의해 촉매된다.
- [0033] 본 발명의 에폭시화 공정에서 유용한 프로필렌은 Sigma Aldrich로부터 시판되는 프로필렌과 같은 당업계에 공지된 모든 프로필렌 화합물을 포함한다. 또는, 프로필렌은 공지된 방법으로 제조할 수 있다.
- [0034] 에폭시화 공정에서 사용되는 프로필렌의 농도는 일반적으로 약 10wt% 내지 약 90wt%, 바람직하게는 약 20wt% 내지 약 80wt%, 보다 바람직하게는 약 30wt% 내지 약 70wt%이다.
- [0035] 본 발명의 프로필렌 에폭시화 공정에서 유용한 산화제는, 예를 들면, Fisher Scientific으로부터 시판되는 과산화수소를 포함하는 하이드로퍼옥사이드와 같은 퍼옥소화합물과 같은 공지된 산화제 화합물을 포함한다. 사용될 수 있는 다른 하이드로퍼옥사이드의 예는 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드, 에틸벤젠 하이드로퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 쿠멘 퍼옥사이드 및 이들의 배합물을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0036] 본 발명의 하나의 양태에서, 프로필렌의 에폭시화는 바람직하게는 과산화수소를 사용하여 수행할 수 있다. 당해 공정의 이점은 부산물 및/또는 공동-생성물의 형성을 피한다는 것이다.
- [0037] 에폭시화 공정에서 사용되는 산화제의 농도는 일반적으로 약 1wt% 내지 약 30wt%, 바람직하게는 약 1wt% 내지 약 15wt%, 보다 바람직하게는 약 1wt% 내지 약 7wt%이다.
- [0038] 일반적으로, 프로필렌 에폭시화 공정은, 예를 들면, 약 0°C 내지 약 60°C, 바람직하게는 약 10°C 내지 약 50°C, 보다 바람직하게는 약 25°C 내지 약 45°C의 온도에서 프로필렌을 산화제와 혼합함을 포함한다. 혼합 단계는 교반 배치식 반응기, 플러그 유동 반응기, 연속식 교반 탱크 반응기, 유동 상 반응기, 루프 반응기 또는 관형 반응기 등과 같은 공지된 방법 및 장치에 의해 수행할 수 있다.
- [0039] 혼합 단계 후, 생성된 프로필렌 옥사이드를 반응 혼합물로부터 회수할 수 있다. 경사여과, 추출, 증발 또는 증류 등과 같은 당업계에 공지된 모든 회수 방법을 사용할 수 있다.
- [0040] 프로필렌 옥사이드를 분리한 후, 프로필렌 옥사이드를 코팅 및 복합체를 제조하는 공정과 같은 다양한 공정에서 중간 생성물로서 추가로 사용할 수 있다.
- [0041] 프로필렌으로부터 프로필렌 옥사이드를 제조하는 공정에서, 공정 단계는 다음의 단계들을 포함할 수 있다: 반응물을 첨가하는 단계, 촉매의 존재하에서 상기 반응물을 혼합하는 단계, 상기 촉매로부터 상기 반응물을 분리하는 단계, 상기 반응 혼합물로부터 프로필렌을 분리하는 단계, 및 임의로 미반응 프로필렌 및/또는 용매를 재순환시키는 단계.
- [0042] 본 발명의 방법의 이점 중의 일부는, 예를 들면, (1) 프로필렌 옥사이드 생성물을 제조하는데 메탄올이 필요하거나 사용되지 않고; 메탄올을 사용하지 않음으로써 목적하는 프로필렌 옥사이드 생성물의 분리 및 단리가 촉진되며; (2) 프로필렌 옥사이드 생성물의 수율이 증가하고; 부산물로의 프로필렌 옥사이드의 손실이 감소되면서 프로필렌 옥사이드 수율이 보존되며; (3) 메탄올 부산물 생성이 감소하여, 보다 순수한 프로필렌 옥사이드 생성물을 제공하고; (4) 반응 혼합물에서 용매로서 사용되는 경우에의 메탄올을 분리, 회수 및/또는 재순환시킬 필요가 없어 장치 비용이 보다 저렴하고 에너지 사용이 보다 낮음을 포함한다.
- [0043] 실시예
- [0044] 하기 실시예 및 비교 실시예가 본 발명을 더욱 상세하게 예시하지만, 이의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량 기준이다. 달리 명시하지 않는 한, 사용되는 모든 기기 및 화학물질은 시판중이다.

- [0045] 하기 실시예에서, 각종 용어들 및 명칭들이 사용되며, 예를 들면, "GC"는 가스 크로마토그래피를 나타내고; "PO"는 프로필렌 옥사이드를 나타내며; "2상(biphasic)"은 반응 혼합물에 존재할 수 있는 모든 고체 또는 가스 상 이외에 존재하는 두 개의 액체 상을 의미한다.
- [0046] 하기 실시예에서, 다음을 포함하는 표준 분석 장치 및 방법이 사용된다:
- [0047] 가스 크로마토그래피(GC)는 HP 7682 시리즈 주입기 및 불꽃 이온화 검출기가 달린 HP 6890 시리즈 G1530A GC에서 수행한다.
- [0048] 과산화수소의 양은 0.01 N 티오황산나트륨을 사용하여 요오드적정에 의해 분석한다. 과산화수소 농도는 다음과 같이 계산한다: 과산화수소 ppm(parts per million) = (사용되는 적정제 밀리리터(mL)) (0.01N) (17000)/샘플 g. 적정은 DM140 센서가 달린 Mettler Toledo DL5x V2.3 적정기를 사용하여 수행한다.
- [0049] 실시예 1
- [0050] 파트 A. - TS-1 촉매의 전처리
- [0051] TS-1 촉매(6.90g)를 25°C에서 1시간 동안 MeOH(50mL)와 함께 교반한다. 촉매를 0.45μm 여과지를 통해 진공 여과하고, 데시케이터에서 공기-건조시킨다. 이러한 방법으로 제조된 TS-1 촉매를 이하에서는 "전처리된 TS-1 촉매"라고 한다.
- [0052] 파트 B. - 전처리된 TS-1 촉매를 사용한 프로필렌 옥사이드 공정
- [0053] 프로필렌(363.10g, Sigma Aldrich로부터 입수함) 및 상기 파트 A에서 제조한 전처리된 TS-1 촉매(7.173g, Si/Ti = ~30)를 스테인리스 강 냉각 코일, 열전대, 기계적 교반기, 첨가 펀넬, 가스 스크러버가 있는 N₂ 퍼지 및 환류 응축기/콜드 평거 컴비네이션이 달린 750-mL 재킷화 유리 반응기에 가한다. 32wt%/수성(aq.) 과산화수소(80.02g)를 첨가 펀넬에 충전하고, 이어서, 프로필렌/촉매 혼합물을 25.5°C로 되게 한 후 서서히 반응기에 가한다. 혼합물을 600rpm에서 교반하고, 냉각 코일을 사용하여 대략 25°C에서 반응을 유지시킨다.
- [0054] 300분 후, 반응기 내용물을 두 개의 250mL 원심분리관에 똑같이 배수한 다음, 3000rpm에서 0°C에서 30분 동안 원심분리한다. 액체를 촉매로부터 분리 펀넬로 경사여과하고, 분리 펀넬에서 생성된 유기 상과 수성 상을 별도로 수집한다.
- [0055] 유기 상과 수성 상은 GC로 분석하고, 남아있는 퍼옥사이드의 양은 티오황산나트륨을 사용한 적정에 의해 결정한다.
- [0056] 본 발명의 기재내용이 제한된 수의 양태를 포함하고 있지만, 본 기재내용의 이익을 갖는 또 다른 양태가 당업자들에게 가능하기 때문에 본 발명의 범위는 본원의 양태에 의해서가 아니라 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한되어야 한다.