

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6707553号
(P6707553)

(45) 発行日 令和2年6月10日 (2020.6.10)

(24) 登録日 令和2年5月22日 (2020.5.22)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 D 301/12 (2006.01)	C O 7 D 301/12
C O 7 D 303/04 (2006.01)	C O 7 D 303/04
C O 7 D 303/08 (2006.01)	C O 7 D 303/08
B O 1 J 31/22 (2006.01)	B O 1 J 31/22 Z
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 14 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-543806 (P2017-543806)	(73) 特許権者	519414848
(86) (22) 出願日	平成28年2月3日 (2016.2.3)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(65) 公表番号	特表2018-508505 (P2018-508505A)		ベーハー
(43) 公表日	平成30年3月29日 (2018.3.29)		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/052216		レリングハウザー シュトラーセ 1 -
(87) 国際公開番号	W02016/131649		1 1
(87) 国際公開日	平成28年8月25日 (2016.8.25)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成30年7月20日 (2018.7.20)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(31) 優先権主張番号	15155390.6		ンハルト
(32) 優先日	平成27年2月17日 (2015.2.17)	(74) 代理人	100098501
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続的にオレフィンと過酸化水素とを、マンガン錯体を含む水溶性のエポキシ化触媒の存在下で反応させることを含み、前記反応を水性液相と有機液相とを含む反応混合物中で、ループ型反応器を使用して前記液相を混合しながら行う、オレフィンのエポキシ化方法であって、前記反応の間に前記水性液相中の過酸化水素濃度を 1 . 0 質量 % 未満に維持すること、かつ前記ループ型反応器がループ内に測定領域を含み、前記測定領域において流速を下げることによって液相が一時的に分離されて、分離された水相と分離された有機相となり、測定装置が前記測定領域内で、前記分離された水相と接触して配置され、且つ、前記分離された水相中の過酸化水素の濃度が前記測定装置によって測定されることを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

前記液相が、流速を下げることによって一時的に分離されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記測定領域において流れの断面積を拡大することによって流速を下げることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記測定領域が前記ループ型反応器に対する支流内に位置することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

バルブを使用して前記測定領域において流速を低下させるか、または一時的に流れを停止させることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

過酸化水素濃度を分光法によって測定することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

過酸化水素濃度をラマン分光法によって測定することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記測定領域が前記ループ型反応器の支流内に位置し、且つ過酸化水素濃度を測定する間、2つのバルブによって遮断されていることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ループ型反応器への過酸化水素の添加および/またはエポキシ化触媒の添加を、過酸化水素の決定された濃度に基づき制御することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

エポキシ化触媒の添加を、本質的に一定の過酸化水素濃度を維持するように制御することを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記オレフィンがプロペンまたは塩化アリルであることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記マンガン錯体が、1, 4, 7 - トリメチル - 1, 4, 7 - トリアザシクロノナン配位子を含むことを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記反応を、シュウ酸塩緩衝剤の存在下で行うことを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記反応の間、前記水性液相の pH を 2.5 ~ 5 の範囲に維持することを特徴とする、請求項 12 または 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マンガン錯体を含有する水溶性エポキシ化触媒の存在下での、過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化方法であって、該反応を、水性液相と有機液相とを含む反応混合物中で行う前記方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水溶性マンガン錯体をエポキシ化触媒として使用する、過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化方法は、D. E. De Vos et al., Tetrahedron Letters 39 (1998) 3221 - 3224 から、および US 5329024 号から公知である。WO 2010/012361 号は、有機相と水相とを含む二相系においてエポキシ化を行うことを教示している。WO 2010/012361 号は、最適な過酸化水素効率を確実にする触媒性エポキシ化の反応速度とほぼ等しい速度で過酸化水素を添加することも提案している。

【0003】

WO 2011/107188 号は、有機相と水相とを含む多相の反応混合物中でこの触媒を用いたエポキシ化のためのループ型反応器の使用を開示している。

【0004】

WO2014/056603号は、アルカリ土類金属イオンの存在下でこの触媒を用いたエポキシ化を開示し、且つ0.05～4質量%の濃度で酸化剤を供給することを提案している。その実施例において、エポキシ化は、バッチ式で攪拌容器内にて、様々な過酸化水素供給を用いて濃度0.1質量%を狙って行われている。

【0005】

US6774992号は、パルプ漂白排水の水相中での過酸化水素濃度の測定を開示している。水相中に存在するさらなる種の量を追加的に測定するために、種々の波数でのラマン強度が測定されている。

【発明の概要】

【0006】

2つの液相を含む反応混合物中でのエポキシ化について、エポキシ化の間の過酸化水素の分解が、水相中の過酸化水素濃度に強く依存することが判明した。水相中の過酸化水素濃度を、1.0質量%未満、好ましくは0.7質量%未満に維持することが、過酸化水素の分解および酸素の形成を著しく減少させる。

【0007】

さらに、連続的に稼働するエポキシ化反応の水相中の過酸化水素濃度の測定が困難であることも判明し、なぜなら、前記濃度は、反応混合物から引き出される試料中で急速に変化するからである。過酸化水素濃度の信頼性の高い測定は、反応混合物の液相が一時的に分離される測定領域に測定装置が配置され且つ前記測定装置が分離された水相と接触する、インライン測定によって可能である。測定は好ましくは分光法、特にラマン分光法である。

【0008】

従って、本発明の対象は、オレフィンのエポキシ化方法において、連続的にオレフィンと過酸化水素とを、マンガン錯体を含む水溶性のエポキシ化触媒の存在下で反応させることを含み、前記反応が水性液相と有機液相とを含む反応混合物中で、ループ型反応器を使用して、液相を混合しながら行われ、反応の間に前記水性液相中の過酸化水素濃度が1.0質量%未満に維持される、前記方法である。

【0009】

好ましくは、ループ型反応器は測定領域を含み、そこで、流速を下げることによって、液相が一時的に分離されて、分離された水相と分離された有機相とになる。測定装置は、分離された水相と接触して測定領域に配置され、且つ、分離された水相中の過酸化水素の濃度はこの測定装置を用いて測定される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、2つのバルブによって遮断された支流中に測定領域を有する本発明の方法の好ましい実施態様を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

発明の詳細な説明

本発明の方法では、オレフィンを、水溶性エポキシ化触媒の存在下で、水性液相と有機液相とを含む反応混合物中で、過酸化水素と反応させる。

【0012】

オレフィンとは1つまたは複数の炭素・炭素二重結合を含有できる。2つまたはそれより多くの二重結合を含有するオレフィン中で、二重結合は孤立していても、または共役していてもよく、孤立した二重結合が好ましい。前記オレフィンは、直鎖、分枝または環式であることができ、且つ置換基、特にアリール基、ハロゲン、遊離且つエステル化ヒドロキシル基、アルコキシ基およびカルボキシル基から選択される1つまたはそれより多くの置換基を有することができる。前記置換基は、ビニル位またはアリル位にあってよいが、またはオレフィンの他の位置に結合されていてよく、アリル位における置換基が好ましい。

【0013】

前記オレフィン好ましくは、20 で0.01 g/L ~ 100 g/L、より好ましくは20 で0.01 g/L ~ 10 g/Lの水中での可溶性を有して、エポキシ化における高い反応速度と、溶剤の添加なく有機液相を形成することとの両方を達成する。

【0014】

好ましい実施態様において、前記オレフィンは塩化アリルであり、且つ本発明の方法は反応生成物としてエピクロロヒドリンをもたらす。他の好ましい実施態様において、前記オレフィンはプロペンであり、且つ本発明の方法は反応生成物としてプロペンオキシドをもたらす。

【0015】

過酸化水素を、好ましくは20 ~ 75質量%、最も好ましくは40 ~ 70質量%の過酸化水素を含有する水溶液として使用できる。好ましくは、アントラキノン法により製造された過酸化水素水溶液を使用する。アントラキノン法の抽出段階において得られた粗製過酸化水素溶液を、本発明の方法において使用できる。

【0016】

前記水溶性エポキシ化触媒はマンガン錯体を含む。前記マンガン錯体は好ましくは少なくとも1つの多座配位子を含み、前記配位子は好ましくは窒素原子を通じて、最も好ましくは三級アミノ基を通じて配位している。前記マンガン錯体は、式 $[LMnX_m]Y_n$ の単核錯体、式 $[LMn(\mu-X)_mMnL]Y_n$ の複核錯体、または式 $[L_pMn_p(\mu-X)_m]Y_n$ の多核錯体であってよく、前記式中、Lは多座配位子であり、前記Xは配位種であり、 $\mu-X$ は架橋配位種であり、Yは配位していない対イオンであり、mは1、2または3であり、nは錯体の電荷的中性をもたらす整数であり、且つpは3 ~ 5である。Xおよび $\mu-X$ は好ましくは RO^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 NCS^- 、 N_3^- 、 I_3^- 、 NH_3 、 NR_3 、 $RCOO^-$ 、 RSO_3^- 、 $ROSO_3^-$ 、 OH^- 、 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、 HOO^- 、 H_2O 、 SH^- 、 CN^- 、 OCN^- 、 $C_2O_4^{2-}$ および SO_4^{2-} からなる群から選択され、前記Rはアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアラルキルであって20以下の炭素原子を有するものである。Yは好ましくは RO^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 $RCOO^-$ 、 SO_4^{2-} 、 PF_6^- 、p-トリルスルホネートおよびトリフルオロメチルスルホネートからなる群から選択され、前記Rはアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアラルキルであって20以下の炭素原子を有するものである。マンガンは酸化状態+2、+3、+4または+7であることができ、酸化状態+3および+4が好ましい。

【0017】

好ましい多座配位子は、主鎖内に少なくとも7個の原子を含有する非環式ポリアミン、または環内に少なくとも9個の原子を含有する環式ポリアミンであって、各々、少なくとも2つの炭素原子によって分離された窒素原子を有するものである。最も好ましくは1, 4, 7-トリアザシクロノナン(Tacn)環系を有する配位子であり、前記は、各々20個までの炭素原子を含有する1つまたはそれより多くのアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアラルキル基で置換されていてよい。好ましい置換基はメチル基である。Tacn環系を有する適した配位子は、 N' 、 N'' 、 N''' -トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン(TmTacn)および2-メチル-1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンであり、TmTacnが好ましい。他の適した配位子は、1, 5, 9-トリメチル-1, 5, 9-トリアザシクロドデカンである。

【0018】

最も好ましくは、複核マンガン錯体 $[(TmTacn)Mn^{IV}(\mu-O)_3Mn^{IV}(TmTacn)](PF_6)_2$ および $[(TmTacn)Mn^{IV}(\mu-O)_3Mn^{IV}(TmTacn)](CH_3COO)_2$ である。

【0019】

前記マンガン錯体を、多座配位子とマンガン塩、好ましくは硫酸マンガン、酢酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガンまたは臭化マンガンであって Mn^{2+} または Mn^{3+} を有するものとの反応による反応混合物中で形成できる。好ましくは、マンガン錯体を別途に調製し、且つ反応混合物に添加する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

前記水溶性エポキシ化触媒は、マンガン錯体の他に、好ましくはシュウ酸、シュウ酸塩または両者の混合物を助触媒として含む。前記助触媒は好ましくはマンガン錯体に対してモル過剰で、好ましくは助触媒対マンガン錯体のモル比 1 0 : 1 ~ 1 0 0 0 0 : 1 の範囲で使用される。

【 0 0 2 1 】

反応を、水性液相および有機液相を含む反応混合物中で、前記液相を混合しながら行う。好ましくは水相の体積対有機相の体積の比は、1 0 : 1 ~ 1 : 1 0、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 4 の範囲に維持される。液相の混合を、反応混合物の乱流によって、反応混合物を固定式の混合要素、例えばスタティックミキサー、構造化充填物またはランダム充填物を通過させることによって、または可動式の混合要素、例えば攪拌機または回転ポンプによって実施できる。

10

【 0 0 2 2 】

前記水相は好ましくは 3 0 質量%未満、より好ましくは 5 質量%未満の溶剤を含む。前記有機相は水不溶性の溶剤を含有してもよいが、好ましくは 3 0 質量%未満、より好ましくは 5 質量%未満の溶剤を含有する。両者の例において、溶剤との用語は、オレフィン、エポキシ化触媒、助触媒およびそれらの成分と共に導入された不純物の他に添加される化合物に関し、オレフィンから形成される生成物は包含しない。

【 0 0 2 3 】

エポキシ化反応を好ましくは 0 ~ 7 0、より好ましくは 5 ~ 4 0、および最も好ましくは 1 0 ~ 3 0 の温度で行う。オレフィンの 1 b a r での沸点が反応温度に近いがあるいはそれより高い場合、エポキシ化を高められた圧力で行い、液相のオレフィンを維持する。オレフィンがプロペンである場合、エポキシ化反応を好ましくは 0 . 8 ~ 2 . 0 M P a の圧力で行う。オレフィンが塩化アリルである場合、エポキシ化反応を好ましくは 0 . 1 2 ~ 1 . 0 M P a の圧力で行う。

20

【 0 0 2 4 】

反応をループ型反応器内で連続的に行う。本願においてループ型反応器との用語は、反応混合物がポンプ駆動によって循環される反応器に関する。反応混合物のポンプ輸送は、液相の混合をもたらす。前記ループ型反応器は、ループ内の容積を増加させ且つ所望の過酸化水素変換を達成するために必要な滞留時間をもたらすための容器を含むことができる。好ましくは、かかる容器内で、例えばスタティックミキサー、直径を拡大された管内に配置された構造化充填物またはランダム充填物によって、または反応器ループ内に配置された攪拌容器によって、反応混合物がさらに混合される。好ましくは、反応混合物の冷却のために、ループ内に熱交換器が配置されて反応熱が除去され、反応混合物は好ましくはループの全てのサイクルで熱交換器を通過する。前記熱交換器は好ましくは管巢型熱交換器であり、反応混合物は管またはプレート型の交換器を通過する。管の直径またはプレート間の距離は好ましくは、乱流をもたらす且つ 2 つの液相を混合するために十分に狭くなるように選択される。

30

【 0 0 2 5 】

ループ型反応器内での平均滞留時間は、ループ型反応器の容積を、ループ型反応器に入る全ての流量の合計で割った比として計算され、好ましくは過酸化水素の変換率 8 5 % 超、より好ましくは 9 5 % ~ 9 9 . 5 % をもたらすように選択される。このために、平均滞留時間は好ましくは 2 0 ~ 2 4 0 分である。

40

【 0 0 2 6 】

反応の間、水相の p H は好ましくは 2 ~ 6、より好ましくは 2 . 5 ~ 5 の範囲に維持される。好ましくは、p H をこの範囲に安定させるために、緩衝剤が添加される。前記緩衝剤は、無機緩衝剤、例えばリン酸塩緩衝剤、または好ましくは有機緩衝剤、例えばカルボン酸またはカルボン酸塩緩衝剤であってよい。最も好ましくは、シュウ酸 / シュウ酸塩緩衝剤が使用され、これは緩衝剤および助触媒の両方として作用する。前記緩衝剤を、それをループ型反応器に供給する前に調製してもよいし、または好ましくはループ型反応器内

50

で、酸と塩基とをループ型反応器に別々に供給することによって生成させてもよい。より好ましくは、シュウ酸および水酸化ナトリウムの水溶液を別々にループ型反応器に供給し、最も好ましくは、シュウ酸の溶液を本質的に一定の速度で供給し、且つ水酸化ナトリウムの溶液の供給を調節して所望の範囲のpHを維持する。

【0027】

オレフィンを好ましくは過酸化水素に対してモル過剰で使用して、過酸化水素の高い変換率を達成し、且つループ型反応器に供給されるオレフィンの、ループ型反応器に供給される過酸化水素に対するモル比は好ましくは1.2:1~12:1、より好ましくは2:1~8:1である。ループ型反応器に供給される触媒の量は好ましくは、ループ型反応器に供給される過酸化水素の、ループ型反応器に供給されるマンガンに対するモル比100:1~1000000:1、より好ましくは1000:1~1000000:1、および最も好ましくは10000:1~1000000:1をもたらすように選択される。

10

【0028】

本発明の方法においては、反応の間、水性液相中の過酸化水素濃度を1.0質量%未満に維持する。好ましくは、過酸化水素の濃度を、0.1~0.7質量%、より好ましくは0.2~0.5質量%に維持する。水性液相中の過酸化水素の濃度は、ループ型反応器に供給されるオレフィン対過酸化水素のモル比を調節することによって、ループ型反応器へ過酸化水素を供給するための供給速度を調節することによって、または前記反応器へエポキシ化触媒を供給するための供給速度を調節することによって調節でき、オレフィン対過酸化水素のモル比が高いほど、過酸化水素についての供給速度が低いほど、またはエポキシ化触媒についての供給速度が高いほど、水性液相中での過酸化水素のより低い濃度をもたらされる。

20

【0029】

水性液相中の過酸化水素の濃度は、先行技術から公知の任意の方法で測定できる。しかしながら、ループ型反応器から引き出された水性液相の試料中で過酸化水素の濃度が急速に変化するので、過酸化水素の濃度を好ましくはオンラインで測定し、より好ましくはインラインで測定する。本願においてオンラインとの用語は、反応ループから引き出された水性液相の試料上でループ型反応器に取り付けられた測定装置を用いて測定が行われることを意味し、且つ、インラインとの用語は、反応ループ内を循環する水性液相において測定が行われることを意味する。

30

【0030】

本発明の方法の好ましい実施態様において、ループ型反応器は測定領域を含み、そこで、液相が一時的に分離されて、分離された水相と分離された有機相とになる。測定装置は、分離された水相と接触して測定領域に配置され、且つ、分離された水相中の過酸化水素の濃度はこの測定装置を用いて測定される。

【0031】

測定領域はループ型反応器の主ループ内に位置していてもよいが、好ましくはループ型反応器に対する支流に位置する。本願において支流との用語は、ループ型反応器から連続的に引き出され、且つ少なくとも部分的にループ型反応器に返送される流れに関する。好ましくは、支流の全体がループ型反応器に返送される。支流における流速は、主ループにおける流速とは独立して、例えばポンプによってまたは支流内のバルブによって調節できる。

40

【0032】

前記液相を、沈殿によって、または遠心力によって一時的に分離することができ、且つ好ましくは流速を下げることによって沈殿をみちびいて分離する。好ましい実施態様においては、測定領域において流れの断面積を拡大することによって流速を下げる。好ましくは、支流は、直径が拡大された領域を有する水平のパイプを通過し、そこで流速の低下が沈殿によって一時的な相分離をみちびく。他の好ましい実施態様において、測定領域は支流内に位置し、且つバルブを使用して、測定領域において流速を低下させるか、または一時的に流れを停止させる。

50

【0033】

原理的に、水溶液中の過酸化水素濃度の測定のために先行技術から公知の任意の装置を、測定領域における測定装置として使用できる。かかる装置の例は、過酸化水素の電気化学的還元または酸化により稼働される電流測定センサ、または分離された水相から引き出された試料上で稼働するオンライン滴定分析器である。好ましくは、分光法によって過酸化水素の濃度を測定する装置が使用される。分光測定は、赤外線分光法、近赤外線分光法、UV分光法またはラマン分光法によるものであってよく、ラマン分光法が好ましい。最も好ましくは、過酸化水素の濃度はラマン分光法によって、ループ型反応器に対する支流内に位置する測定領域において測定され、且つ前記測定領域は過酸化水素濃度の測定の間、2つのバルブによって遮断される。測定領域の遮断は、工程の安全性を改善し、且つラマン分光法のために使用されるレーザーによる測定領域における可燃性の混合物の発火が、主反応ループに伝搬し得ることを防ぐ。

10

【0034】

好ましくは、IRレーザー、好ましくは波長785nmで稼働するIRレーザーを、ラマン分光法による過酸化水素濃度の測定のために使用して、蛍光からの干渉を最小化する。過酸化水素濃度は好ましくは 786 cm^{-1} でのラマンピークの強度から決定される。溶解されたオレフィンおよびオレフィンオキシドのラマンピークからの干渉は、好ましくは、オレフィンおよびオレフィンオキシドについて特徴的なラマンピークの強度、例えばプロペンについて特徴的な 1646 cm^{-1} でのピークおよびプロペンオキシドについて特徴的な 730 cm^{-1} でのピークを、一次結合または計量化学法を使用して例えばUS5242602号およびUS6774992号から公知のとおり、追加的に測定することにより補償される。ラマン分光法による過酸化水素、オレフィンおよびオレフィンオキシドの濃度の同時の測定についての較正を、市販のソフトウェアを用いて、例えばPLS/Plus IQ (商標) (Thermo Scientific) を用いて行うことができる。ラマン分光法による水相中のオレフィンの濃度のさらなる測定は、オレフィンの水相への相間移動を監視し、且つ相間移動限界を超えるためのループ型反応器内の混合の強度を調節することも可能にする。

20

【0035】

好ましくは、ループ型反応器への過酸化水素の添加および/またはエポキシ化触媒の添加を、過酸化水素の決定された濃度に基づき制御する。より好ましくは、エポキシ化触媒の添加を、本質的に一定の過酸化水素濃度を維持するように制御する。最も好ましくは、過酸化水素の一定の供給速度で行って、わずかな過酸化水素分解しか伴わないエポキシ化反応の定常的な連続稼働を達成する。

30

【0036】

他の好ましい実施態様において、ループ型反応器への過酸化水素の供給を、測定された過酸化水素濃度が予め設定された安全限界を超えた際に停止して、ループ型反応器の過酸化水素のホールドアップを制限し、そのことにより、ループ型反応器内での暴走反応の危険を防ぐ。

【0037】

図1は、2つのバルブによって遮断された支流中に測定領域を有する本発明の方法の好ましい実施態様を示す。

40

【0038】

図1は、循環ポンプ(1)、反応混合物を冷却するための熱交換器(2)、およびループ型反応器に対する支流内に位置し2つのバルブ(4、5)によって遮断された測定領域(3)を含むループ型反応器を示す。触媒(6)、過酸化水素(7)およびオレフィン(8)がループ型反応器に供給される。緩衝剤および助触媒もループ型反応器に供給されることがあるが、図示はしていない。供給物に相応する反応混合物の量を生成物流(9)として引き出し、前記は反応によって形成されるオレフィンオキシドを、未反応のオレフィンおよび過酸化水素、過酸化水素および随意的添加剤、例えば緩衝剤および助触媒から形成され且つそれらと共に導入される水と共に含む。前記反応混合物は、ポンプ(1)によ

50

ってループ内を循環され、バルブ（４、５）が開いている際に支流が測定領域（３）を通過する。ラマン分光器を含む測定装置（１０）は、測定領域において相分離が生じる際に水相と接触する位置で測定領域（３）に配置される。バルブ（４、５）を閉じ、滞留時間の間に反応混合物を測定領域（３）内で沈殿させて、前記バルブ間に閉じ込められた反応混合物を分離させて、分離された水相と分離された有機相とにし、滞留時間の後、分離された水相中の過酸化水素の濃度をラマン分光器で測定し、且つ、この測定の後、バルブ（４、５）を再度開いて分離された相を主ループに返送し、且つ支流を復帰させることによって、酸化水素濃度が断続的に測定される。バルブの開閉は、測定装置（１０）によって稼働され、前記装置は、測定された過酸化水素濃度に基づき触媒（６）の供与量を調節し、過酸化水素濃度が所望の値よりも高いときには触媒の供与量を増加し且つ過酸化水素濃度が所望の値よりも低いときには触媒の供与量を減少させるためのバルブ（１１）も制御する。

10

【実施例】

【００３９】

総論

プロペンの連続的なエポキシ化を、鋼管で構成され、前記管内に冷却ジャケットおよびスタティックミキサーを備える、ループ型反応器内で行った。前記ループ型反応器は、出発材料のための供給ライン、２つの循環ポンプ、および反応混合物のための引き出しラインを直列に含んだ。反応混合物のための引き出しラインは、引き出された反応混合物を液体の水相、液体の有機相および気相へと分離するための相分離器に接続された。窒素を第２の相分離器に導入し、且つ、圧力調節バルブを用いて気相を引き出し、１．４５～１．５０ＭＰａの一定の圧力を維持した。前記ループ型反応器のループは、全容積１２００ｍｌを有し、１００ｋｇ／ｈの循環速度で稼働された。前記ループ型反応器はまた、ラマン分光測定のための光学窓および前記光学窓の上流と下流とに２つの遮断バルブを含む第二の群の管型反応器をバイパスする支流内の測定領域を含んだ。

20

【００４０】

エポキシ化を、１４～１５℃で、触媒としての $[(TmTacn)Mn^{IV}(\mu-O)_3Mn^{IV}(TmTacn)](CH_3COO)_2$ を含有する水性触媒溶液、シュウ酸／シュウ酸ナトリウム緩衝剤の水溶液、過酸化水素水溶液および液体プロペンを別々に供給しながら行った。適宜、少量の水酸化ナトリウム溶液を添加することによって、反応混合物の水相のｐＨを４．１～４．３の範囲に維持した。

30

【００４１】

水相、有機相および気相を、ＧＣによってプロペンオキシドについて分析した。過酸化水素の分解を、気相の流速を測定すること、および気相の酸素含有率の常磁性測定によって測定した。反応混合物中の水相中の過酸化水素濃度を、支流中の遮断バルブを閉じ、１０秒間、相分離のために待ち、且つ分離された水相の過酸化水素含有率のラマン分光測定をし、次いで遮断バルブを再度開くことによって、オンラインで測定した。ラマンスペクトルを波長７８５ｎｍで採取し、 786 cm^{-1} でのラマンピークの強度から過酸化水素濃度を決定し、 1646 cm^{-1} および 730 cm^{-1} でのラマンピークの強度に基づくプロペンおよびプロペンオキシドからの干渉について補正した。過酸化水素濃度のオフライン測定を、二相の反応混合物の試料を引き出し、プロペンの脱ガスで試料を放圧し、有機相と水相との分離のために待ち、且つ水相の分取物における過酸化水素をセリウム滴定することによって行い、ここで、試料の引き出しから滴定の終点までの時間は約２分であった。

40

【００４２】

例１～４

例１～４は、供給物中の過酸化水素濃度を变化させることにより行った。触媒溶液、緩衝剤溶液、および過酸化水素溶液の合わせた供給速度は５７０ｇ／ｈであり、触媒を０．１２２ｍｍｏｌ／ｈで、シュウ酸を１７．９ｍｍｏｌ／ｈで、シュウ酸ナトリウムを１６．８ｍｍｏｌ／ｈで、および表１に示される量の過酸化水素を供給した。プロペンを５４６ｇ／ｈの速度で供給した。ラマン分光法によって測定された過酸化水素濃度、プロペン

50

オキシドの収率（装入された過酸化水素に基づく）、および酸素へと分解した過酸化水素の画分を表 1 に示す。

【表 1】

表 1

実施例	供給される H ₂ O ₂ [mol/h]	H ₂ O ₂ 濃度 [質量%]	プロペンオキシド収率 [%]	酸素へと分解した H ₂ O ₂ [%]
1	2.32	0.55	74	0.3
2	2.86	0.7	72	2.3
3	3.47	2.2	49	31
4	4.02	3.5	41	39

10

【0043】

例 5 および 6

例 5 および 6 を、供給物水溶液の同一の供給速度および濃度で、プロペンの供給速度を変化させて行う。両方の例において、0.063 質量%の触媒溶液を 120 g/h で、1 質量%のシュウ酸二水和物および 1 質量%のシュウ酸ナトリウムを含有する緩衝剤溶液を 228 g/h で、および 30 質量%の過酸化水素溶液を 330 g/h で供給した。プロペンの供給速度は、例 6 において 546 g/h であり、例 7 において 336 g/h であった。ラマン分光法によってオンラインで測定され、およびセリウム滴定によってオフラインで測定された過酸化水素濃度、プロペンオキシドの収率（装入された過酸化水素に基づく）、および酸素へと分解した過酸化水素の画分を表 2 に示す。

20

【表 2】

表 2

実施例	インラインラマン による H ₂ O ₂ 濃度 [質量%]	オフライン滴定による H ₂ O ₂ 濃度 [質量%]	プロペンオキシド 収率 [%]	酸素へと分解した H ₂ O ₂ [%]
5	0.7	0.02	73	2.2
6	1.6	0.06	63	13

30

【0044】

前記の例は、過酸化水素の分解が、反応混合物の水相中の過酸化水素濃度に伴って急激に増加すること、および 1 質量%未満の過酸化水素濃度を維持することによって、低レベルの過酸化水素分解を達成できることを実証する。例 5 および 6 はまた、引き出された試料のオフライン測定は過酸化水素濃度について誤って低い値をもたらし、それは反応混合物中での過酸化水素濃度の調節のためには使用され得ない一方で、一時的な相分離を用いたインライン測定は、反応混合物の水相中での過酸化水素のより正確な測定を可能にすることを実証する。

40

【符号の説明】

【0045】

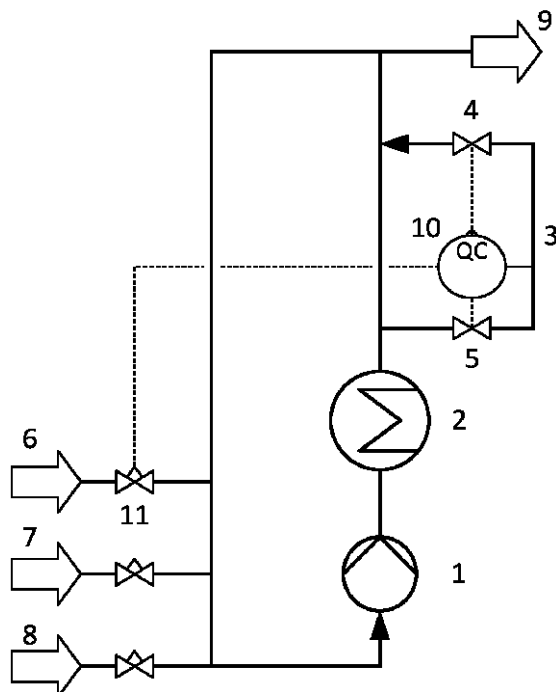
- 1 循環ポンプ
- 2 熱交換器
- 3 測定領域
- 4 バルブ
- 5 バルブ

50

- 6 触媒
- 7 過酸化水素
- 8 オレフィン
- 9 生成物流
- 10 ラマン分光器を含む測定装置
- 11 バルブ

【図 1】

Fig. 1



フロントページの続き

- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 ユルゲン シュトゥック
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アウフ デム ミュールベルク 30 ツェー
- (72)発明者 ウーヴェ ブライテンバッハ
ドイツ連邦共和国 グリュンダウ ベアクホーフシュトラッセ 10
- (72)発明者 ゼバスティアン イム
ドイツ連邦共和国 バート・フィルベル ラントグラーベンシュトラッセ 25
- (72)発明者 ユルゲン ノイロート
ドイツ連邦共和国 フランクフルト レーンシュトラッセ 96
- (72)発明者 ブリギッテ メス
ドイツ連邦共和国 ミュンスター フリードリヒ - レーア - シュトラッセ 2
- (72)発明者 マティアス パスカリー
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アウフ デム ミュールベルク 83

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特表2014-520128(JP, A)
特表2011-529862(JP, A)
特表2013-518835(JP, A)
特開平08-233740(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D
CAplus/REGISTRY(STN)