(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 29/10

(45) 공고일자 2003년11월28일
(11) 등록번호 10-0394184
(24) 등록일자 2003년07월28일

(21) 출원번호	10-1996-0704120	(65) 공개번호	특1997-0700644
(22) 출원일자	1996년07월30일	(43) 공개일자	1997년02월12일
번역문제출일자	1996년07월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1995/00341	(87) 국제공개번호	WO 1995/20559
(86) 국제출원일자	1995년01월30일	(87) 국제공개일자	1995년08월03일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 리투아니아 에스토니아 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 베트남 중국 그루지야 라트비아 AP ARIPO특허 : 케냐 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 타지키스탄 아르메니아 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투칼 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		

(30) 우선권주장 94200255.1 1994년01월31일 EP(EP)

(73) 특허권자 셀 인터나쵸나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자 윌렘 조지 르만
네덜란드왕국 암스테르담 엔엘-1031 씨엠 바드위스베그 3
유진 마리 갓프라이드 앙드레 반 크루쉬텐
네덜란드왕국 암스테르담 엔엘-1031 씨엠 바드위스베그 3
(74) 대리인 차순영, 차윤근

심사관 : 강전관

(54) 알킬렌글리콜의제조방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 촉매의 존재하에서 알킬렌 산화물과 물을 반응시킴으로써 알킬렌 글리콜을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 알킬렌 글리콜 특히, 모노알킬렌 글리콜은 확고한 산업적 관심사이다. 예를 들면, 모노알킬렌 글리콜은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(예를 들면, 섬유 또는 병) 생산의 용매 또는 기본 물질로서 동결 방지 조성물에 사용되고 있다.

<3> 알킬렌 산화물의 가수분해에 의한 알킬렌 글리콜의 생산은 예를 들면 알킬렌 산화물 몰 당 20 내지 25 몰의 과량의 물을 이용한 알킬렌 산화물의 액체상 수화 또는 불균질한 시스템내에서의 수화 모두에 의해 공지되어 있다. 반응은 친핵성 치환반응이며, 알킬렌 산화물 고리가 열림으로써 물이 친핵체로서의 역할을 하게된다고 생각된다. 일차적으로 형성된 모노알킬렌 글리콜이 또한 친핵체로서의 역할을 하기 때문에, 일반적으로 모노알킬렐 글리콜, 디알킬렌 글리콜 및 고급 알킬렌 글리콜의 혼합물이 형성된다. 모노알킬렌 글리를에 대한 선택성을 높이기 위해, 알킬렌 산화물의 가수분해와 경쟁하는 일차 산물과 알킬렌 산화물간의 이차 반응을 억제할 필요가 있다.

<4> 이차 반응을 억제하기 위한 효과적인 방법은 반응 혼합물내에 존재하는 물의 상대량을 증가시키는 것이다. 그렇게 함으로써 모노알킬렌 글리콜에 대한 선택성이 증가되기는 하지만 반응 혼합물로부터 모노알킬렌 글리콜의 회수를 위해서는 다량의 물이 제거되어야 하는 문제가 발생한다. 이것은 일반적으로 증발에 의해 수행되며 이후 증발 잔유물로부터 원하는 산물이 증류된다. 산물로부터 다량의 물을 분리하는 것은 많은 에너지의 소비를 필요로 하며 경제적으로 매력적이지 못하다.

<5> 과량의 물을 사용하지 않고 모노알킬렌 글리콜에 대한 선택성을 높이는 대안을 찾으려는 노력이 많이 기울여졌다. 일반적으로 이러한 노력은 보다 활성이 높은 수화 촉매의 선택에 촛점이 맞추어져 왔으며 다양한 유형의 촉매를 사용하여 수득한 결과가 기재된 많은 간행물이 있다.

<6> 산 및 알칼리 수화 촉매 모두가 연구되었으며 산 촉매를 사용한 것은 선택성에 심각한 영향 없이 반응 속도를 증가시킨 반면, 알칼리 촉매를 사용한 것은 일반적으로 모노알킬렌 글리콜에 대한 선택성을 감소시키는 것으로 나타났다.

<7> US-A-4,393,254에서는 알킬렌 산화물의 수화 방법이 기술되었으며 예를 들면, 트리에틸아민으로 50% 중화된 Amberlyst XN-1010과 같은 부분적으로 아민-중화된 황산 수지가 촉매로서 사용되었다. 이러한 촉매는 낮은 물/알킬렌 산화물 비를 가능하게 하지만, 수득되는 전환율이 즉, 약 70%로 만족스럽지 못하다.

<8> 높은 전환율, 우수한 선택성 및 낮은 물/알킬렌 산화물 비는 EP-A-156,449에 공개되어 있는 방법에 의해 수득될 수 있다. 이 특허문헌에 따라, 알킬렌 산화물의 가수 분해는 바람직하게는 메탈레이트 음이온에 대해 친화력을 가지는 양전기적 착화 부위를 갖는 고체인 선택성-촉진 메탈레이트 음이온-함유 물질의 존재하에서 수행된다. 고체는 바람직하게는 음이온 교환 수지이며 메탈레이트 음이온은 몰리브데이트, 텅스테이트, 메타바나데이트, 히드로겐피로바나데이트 및 피로바나데이트 음이온으로 특정된다. 이 방법의 어려운 점은 알킬렌 글리콜-함유 산물 스트림 또한 고체 메탈레이트 음이온-함유 물질의 양전기적 착화 부위로부터 치환된 상당량의 메탈레이트 음이온을 포함하고 있다는 점이다. 알킬렌 글리콜-함유 산물 스트림내의 메탈레이트 음이온의 양을 감소시키기 위하여 이 스트림은 메탈레이트 음이온에 의해 치환 가능한 음이온과 결합되어 있는 양전기적 착화 부위를 가지는 고체와 접촉된다.

<9> 비수웅성 바나데이트 및 몰리브데이트 염을 사용함으로써 산물 회수 공정을 단순화하는 방법이 제안되었다. 그러나 이러한 메탈레이트 음이온 염을 사용하여 수득된 선택성은 수용성 메탈레이트를 이용한 것에 비해 현저히 낮다.

<10> EP-A-326799에는 양자가 임의적인 배합에 의해 사용될 수 있는 카복실산 및 카복실산 염의 촉매 배합의 존재하에서 각각의 알킬렌 산화물의 수화에 의한 에틸렌 글리콜 및/또는 프로필렌 글리콜의 제조 방법이 공개되어 있다. 이러한 산/염 배합물은 용액 상태이며 반응 산물로부터 이들의 분리가 필수적이다.

<11> JP-A-57-139026에는 할로겐 유형 음이온 교환 수지 및 이산화탄소의 존재하에서 알킬렌 산화물과 물을 반응시키는 방법이 공개되어 있다.

<12> RU-C-2001901에서는 앞선 공개특허들이 비점이 서로 유사하여 글리콜로부터의 분리가 어려울 탄산염이 반응 혼합물내에 형성되는 단점이 있음을 지적한다.

<13> 이 특허 공보는 발명으로서 하나 또는 '압출 반응기(들)'의 연속(연속 반응)에 있어 중탄산염 형태의 '애니오나이트'(4급 암모니움 유형의 음이온 교환 수지) 및 이산화탄소 존재하에서 알킬렌 산화물 수화 반응의 수행능력을 공개한다. 일본 특허 공보인 전자와의 근본적인 차이는 할로겐 형태 대신에 중탄산염 형태의 음이온 교환제를 사용하는 것으로 보인다. 그러나 러시아 특허는 공급물에 이산화탄소를 첨가하지 않는다.

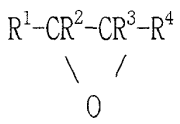
발명의 상세한 설명

<14> 본 발명에 이르러 실질적으로 메탈레이트 또는 할로겐 음이온을 포함하지 않는 특별한 촉매 조성물의 도움으로 반응을 수행함으로써 알킬렌 글리콜의 제조가 모노알킬렌 글리콜로의 높은 전환율과 선택성으로 진행됨이 확인되었다.

<15> 본 발명은 메탈레이트 또는 할로겐 음이온 이외의 음이온 하나 이상과 배위 결합을 하는 하나 이상의 양전기 부위를 갖는 고체 물질을 포함하는 촉매 조성물의 존재하에서 알킬렌 산화물과 물을 반응시켜 알킬렌 글리콜을 제조하는 방법에 관한 것으로서 규정될 수 있으며, 단 고체 물질이 4급 암모니움 유형의 음이온 교환 수지이고 음이온이 중탄산염일 때 공정은 실질적으로 이산화탄소 없이 수행된다.

<16> 본 발명의 방법에서 출발물질로서 사용된 알킬렌 산화물은 예를 들면 분자내에 근접한 산화물(에폭시) 그룹을 가진 화합물이라는 일반적인 의미를 가진다.

<17> 특히 적절한 것은 하기 일반식의 알킬렌 산화물이다.



<19> 상기 식에서,

<20> R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의로 치환된 1 내지 6개 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹이다. R^1, R^2, R^3 및/또는 R^4로 표현되는 임의의 알킬 그룹은 바람직하게 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 치환체로서 수산기와 같은 불활성 부분이 존재할 수 있다. 바람직하게, R^1, R^2 및 R^3는 수소 원자를 나타내며, R^4는 비치환된 C_1-C_3 알킬 그룹을 나타내며 보다 바람직하게는 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 모두 수소 원자를 나타낸다.

<21> 따라서 적절한 알킬렌 산화물의 예는 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 1,2-에폭시부탄, 2,3-에폭시부탄 및 글리시돌을 포함한다. 에틸렌 산화물과 프로필렌 산화물은 특히 산업적으로 중요하다.

<22> 앞서 언급한 바와 같이 과량의 물을 사용하지 않고 알킬렌 산화물의 가수분해를 수행하는것이 유리하다. 본 발명에 따른 방법에 있어서, 알킬렌 산화물 몰당 1 내지 15 몰 범위의 물량이 매우 적절하며, 동일한 기준에서 1 내지 6 범위의 양이 바람직하다. 본 발명의 방법에 있어서, 알킬렌 산화물 1몰당 단지

4 또는 5 몰의 물이 공급될때 모노알킬렌 글리콜에 대한 높은 선택성이 종종 쉽게 달성된다.

<23> 하나 이상의 양전기적 부위를 갖는 적절한 고체 물질에는 실리카, 실리카-알루미나, 점토 및 제올라이트와 같은 무기물질 및 이온-교환 수지, 특히 음이온 교환 수지와 같은 유기물질이 포함된다.

<24> 3급 아민 또는 4급 암모니움 그룹을 포함하는 고체물질을 이용하여 매력적인 결과가 수득되었다.

<25> 이러한 그룹들은 고체물질 메트릭스와 연결되며 반응 조건하에서 양전기적 부위를 제공한다.

<26> 적절한 3급 아민 그룹은 특히, 벤질 그룹을 통해 고체 물질 메트릭스에 연결된 저급 알킬아민 이다.

<27> 4급 암모니움 그룹 특히, 트리메틸벤질 암모니움 그룹이 바람직하다.

<28> 본 방법에서 사용하기에 적합한 음이온 교환 수지는 그 자체로서 알려져 있다. 이중에 다수는 시판되고 있으며 본 발명의 공정에서 유리하게 이용될 수 있다. 시판되는 물질의 적절한 예는 Lewatit M 500 WS(Lewatit는 상표명), Duolite A 368 (Duolite는 상표명), Amberlite IRA 400(디비닐벤젠과 가교 결합되어 있으며 폴리스티렌 수지에 모두 기본한) 및 Reillex 425(디비닐벤젠에 가교 결합되어 있으며 폴리비닐피리딘 수지에 기본한) 이다.

<29> 본 출원인은 특별한 반응 기작에 의존하기를 원치 않으나, 고체 물질과 배위 화합물간의 배위 결합은 알킬렌 산화물과 반응하여 쉽게 가수 분해 가능한 착화합물을 형성시킬 수 있는 배위 결합된 친핵 그룹의 존재를 유도함이 가능하다고 생각하고 있다. 반응 동안의 고체 물질의 양전기적 부위에서의 배위 정도는 알려져 있지 않으나 이러한 배위는 배위 화합물 및/또는 양전기적 부위를 구성하는 그룹의 성질에 관계될 것이다.

<30> 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 배위 화합물은 중성 또는 약 산성 화합물로부터 유도되며, 중탄산염, 중아황산염 및 인산염과 같은 무기 비-메탈레이트, 비-할로겐 음이온 및 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 카복실레이트 특히, 포메이트, 아세테이트 및 프로피오네이트와 같은 유기 음이온을 포함한다. 바람직한 음이온은 중탄산염, 중아황산염 및 포메이트 이다. 하나 이상의 배위 화합물이 주어진 고체 물질에 사용될 수 있다.

<31> 본 발명에 따른 촉매 조성물은 배위 화합물의 수용액을 고체 물질에 가함으로써 제조될 수 있으며 앞서의 제조 단계에 적용시키거나 적용시키지 않을 수 있다. 예를 들면, 고체 물질이 4급 암모니움을 포함하는 음이온 교환 수지이며 배위 음이온이 중탄산염일때, 촉매 조성물은 수지에 중탄산 나트륨과 같은 알칼리 금속 중탄산염의 수용액을 가하고 물로 세척함으로써 한단계 과정으로 제조되거나 다른 방법으로는 제 1 단계로 수지를 수성 수산화 나트륨과 같은 수산화물로 히드록실 형태로 전환시키고 차후에 이산화탄소 기체를 가한 다음 물로 세척함으로써 촉매 조성물이 제조될 수 있다.

<32> 원칙적으로는 공정을 그 자리에서 형성되는 촉매 조성물 존재하에 수행하는 것이 가능하다, 예를 들면, 공정은 고체 물질 및 이산화 탄소를 반응 혼합물에 첨가함으로써 그 자리에서 형성되는 중탄산염 부분의 존재하에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 고체 물질이 3급 아민 이고/이거나 배위 화합물이 중아황산염일때 이산화탄소를 반응 혼합물에 첨가하는 것은 유리함이 밝혀졌다. 그러나, 고체 물질이 4급 암모니움을 함유하는 음이온 교환수지이고 배위 화합물이 중탄산염 또는 포메이트일때 본 발명에 따른 방법은 바람직하게 반응 혼합물내에 실질적으로 이산화탄소가 없는 즉, 0.1 wt% 미만, 바람직하게는 0.01 wt% 미만에서 수행되어야 한다.

<33> 본 발명의 방법은 배치 작업으로 수행될 수 있다. 그러나, 공정을 대규모로 실시하는 경우에는 연속식으로 수행하는 것이 선호된다.

<34> 충분한 시간-수율을 수득하기 위해 승온 및 승압 조건하에서 공정을 수행하는것이 권장된다.

<35> 적절한 반응 온도는 일반적으로 80 내지 200℃ 범위이며 90 내지 150℃ 범위의 온도가 바람직하다. 반응 압력은 일반적으로 200 내지 3000, 바람직하게는 200 내지 2000 kPa 범위에서 선택된다. 공정의 배치 작업을 위하여 선택된 반응 압력은 질소와 같은 불활성 기체로 가압함으로써 유리하게 얻어진다. 만약 원한다면, 예를 들면-앞서 지적한것을 제외하고-어떤 경우에 있어서는 유리한 이산화탄소와 질소의 혼합물과 같은 기체의 혼합물이 사용될 수 있다.

<36> 하기의 실시예는 본 발명을 예시한다.

실시예

<38> 실시예 1, 촉매 조성물의 제조

<39> 촉매 A

<40> 클로라이드 음이온(Cl^-)과 중탄산염(HCO_3^-)을 교환하기 위하여 4급 암모니움 유형의 강 염기성 이온 교환수지인 Lewatit M 500 WS(ex-Bayer, 클로라이드 형태, 교환 용량 1.5 meq/㎖)를 하기와 같이 처리한다 :

<41> - 150 ml(69.12g)의 습윤된 수지를 물로 채워진 유리 튜브(60×2.5cm)내에서 슬러리를 형성시킨다.

<42> - 수지를 375㎖의 메탄올로 1시간 동안 세척한다(LHSV : 2.5)

<43> - 수지를 질소 스트림으로 1.5 시간동안 건조시킨다.

<44> - 수지 베드를 중탄산 나트륨 수용액(2500g 물내의 192g $NaHCO_3$; 10 몰 과량)으로 대략 5시간 동안 플러싱(flushing)함으로써 클로라이드를 중탄산염으로 교환한다(LHSV : 4)

<45> - 교환된 수지를 1200㎖의 물로 2시간 동안 세척한다(LHSV : 4)

<46> 이 단계에서 99.94%의 클로라이드 음이온이 중탄산염으로 교환된다 :

<47> 처리되지 않고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 12.35 wt%

<48> 교환되고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 0.007 wt%

<49> 촉매 B

<50> 플러쉉 용액으로 수산화 나트륨 수용액(1500g 물 내의 90g NaOH; 10 몰 과량 ; 2.5 시간 및 LHSV 4)을 이용하여 촉매 A에서 기술한 방법으로 Lewatit M 500 WS의 클로라이드 음이온을 우선 히드록실(OH^-)로 교환한다.

<51> 이 공정에서 87%의 클로라이드 음이온이 히드록실로 치환된다 :

<52> 처리되지 않고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 12.35 wt%

<53> 교환되고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 1.63 wt%

<54> 히드록실 형태의 생성된 수지는 차후에 수지를 CO_2 포화된 물과 CO_2 기체(2시간 ; LHSV : 4)로 세척하고 물로 세척(2시간; LHSV : 4)함으로써 중탄산염 형태로 전환되었다.

<55> 촉매 C

<56> 플러쉉 용액으로 아황산 나트륨 수용액(1500g 물 내의 234g의 $NaHSO_3$; 10 몰 과량 ; 2.5, 시간 및 LHSV는 4)을 사용함으로써 촉매 A에서 기술한 바와 같은 방법으로 Lewatit M 500 WS의 클로라이드 음이온을 아황산염(HSO_3^-)로 교체한다.

<57> 이 공정에서 99.98%의 클로라이드 음이온이 아황산염으로 치환된다 :

<58> 처리되지 않고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 12.35 wt%

<59> 교환되고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 0.0028 wt%

<60> 촉매 D

<61> 플러쉉 용액으로 나트륨 포메이트 수용액(1500g 물 내의 153g의 HCOONa ; 10 몰 과량)을 사용함으로써 촉매 A에서 기술한 바와 같은 방법으로 Lewatit M 500 WS의 클로라이드 음이온을 포메이트($HCOO^-$)로 교환한다.

<62> 이 공정에서 99.97%의 클로라이드 음이온이 포메이트로 치환된다 :

<63> 처리되지 않고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 12.35 wt%

<64> 교환되고 건조된 수지의 클로라이드 함량 : 0.004 wt%

<65> 촉매 E

<66> 4급 암모니움 유형의 강염기성 음이온 교환 수지인 Amberlite 400(ex-Rohm & Haas. Cl^-형태, 교환 용량 1.4 meq/ml)은 다음과 같이 중탄산염을 충전한다 :

<67> - 40 ml(18.45g)의 습윤된 수지를 물로 채워진 유리 튜브(60×2.5cm)내에서 슬러리로 형성시킨다.

<68> - 수지 베드를 중탄산 나트륨 수용액(600g 물내의 24g $NaHCO_3$)으로 플러쉉함으로써 클로라이드를 중탄산염으로 교환한다.

<69> - 교환된 수지를 42㎖의 물로 세척한다.

<70> 촉매 F

<71> 3급 아민 유형의 약염기성 음이온 교환수지인 Duolite A 368(ex-Duolite International Co.)를 2.5시간 동안 CO_2 포화된 물과 CO_2 기체로 세척함으로써 처리되며(LHSV : 4) 이후에 순수한 물로 2 시간 동안 처리된다(LHSV : 4).

<72> 하기의 실시예 2-4에서, 고체 성분(촉매 A-F 및 변형되지 않은 Lewatit 및 Duolite 수지)이 습윤되고 배수된 형태로서 사용되며 산물 샘플은 원료(EO 및 프로필렌 산화물 각각) 전환율과 모노에틸렌 글리콜(MEG) 및 모노프로필렌 글리콜(MPG) 각각에 대한 선택성을 결정하기 위해 기체 크로마토그래피로 분석된다.

<73> 실시예 2, 배치 작업에서 에틸렌 글리콜의 수화

<74> 550㎖ 용량의 오토클레이브를 촉매(35g), 물(90g; 5mol) 및 EO(44g; 1mol)로 채우고 1100 pKa 가스 압력에서 1시간 동안 120℃로 가열한다. 첨가된 기체는 순수한 질소, 순수한 이산화탄소(오토클레이브 내에서 물과 EO에대해 4.99wt%의 CO_2가 흡수됨) 또는 2:98의 CO_2/N_2 혼합물(오토클레이브내에서 물과 EO에 대해 0.19wt%의 CO_2가 흡수됨)이다. 반응 혼합물은 120℃에서 2시간 동안 연속 교반 상태에서 유지된다. 결과는 표 1에 나타내었다.

<75> [표 1]

<76> EO의 배치 전환

실험 번호	고체 성분	기체 cap	EO 전환율 (% 몰)	MEG 선택성 (% 몰)
2.1	없음	N_2	100	67.6
2.2	Lewatit	N_2	99.9	53.4
2.3	Lewatit	N_2/CO_2	100	76.4
2.4	촉매 A	N_2	99.7	89.7
2.5	촉매 A	N_2/CO_2	99.9	88.5
2.6	촉매 A	CO_2	99.9	81.2
2.7	촉매 B	N_2	99.9	92.7
2.8	촉매 B	N_2/CO_2	99.7	91.2
2.9	촉매 B	CO_2	100	79.9
2.10	촉매 C	N_2	100	65.7
2.11	촉매 C	CO_2	100	70.4
2.12	촉매 D	N_2	99.9	84.8
2.13	촉매 D	CO_2	100	81.3
2.14	촉매 F	N_2	98.3	40.0
2.15	촉매 F	CO_2	99.9	82.1
2.16	Doulite	N_2	99.8	37.8
2.17	Doulite	CO_2	99.9	86.4

<78> 이 결과는 CO_2가 중탄산염 촉매 A와 B 및 포메이트 촉매 D의 선택성에 유해함을 보여준다. 반대로, CO_2는 Lewatit 상의 아황산염 촉매 C 및 CO_2 예비처리된 Duolite 촉매 F에 대한 변형되지 않은 이온 교환제 Lewatit 및 Duolite에는 유익하다.

<79> 실시예 3, 연속 공정에서 촉매 A를 이용한 에틸렌 글리콜의 수화

<80> 3.1, 공급물 스트림에 첨가된 CO_2의 효과

<81> 물/EO 공급물(몰비는 5:1)은 20㎖의 습윤된 촉매 A를 포함한 20㎖의 등온(80℃) 고정 베드 파이프 반응기 상에서 1600kPa 압력 및 2의 액체 시간 공간 속도(LHSV)에서 펌핑되었다.

<82> 공급물내의 CO_2 효과를 연구하기 위해 공급되는 물을 CO_2로 포화시키고 물 공급 용기내 400kPa CO_2 압력하에 유지시켜 공급되는 물중의 CO_2를 0.45 wt%가 되게한다. 반응기에서 나온 샘플을 주기적으로 취한다. 결과는 표 2에 나타내었다.

<83> [표 2]

<84> 연속 EO 전환 ; 공급물내의 CO2 효과(실시예 3.1)

실행 시간 (시간)	샘 플	공급물내의 CO_2	LHSV	EO 전환율 (몰 %)	MEG 선택성 (몰 %)
0	1	없음	0.5	100	97
27	2	있음	0.5	74	93
30	3	있음	0.5	68	92
72	4	있음	1	45	95
96	5	있음	0.5	71	92
198	6	없음	2	81	94
213	7	없음	2	87	96
238	8	없음	2	91	97
260	9	없음	0.5	100	97
267	10	없음	1	99	96

<86> 이 결과는 공급물내의 CO_2 존재가 EO 전환 및 MEG에대한 선택성의 모든 면에서 촉매 A의 효과에 대해 유해하다는 것을 보여준다. 촉매가 CO_2 함유 공급물과 접촉할때 원래의 활성정도로 돌아가기 위해 비교적 긴 "재생" 시간이 요구된다.

<87> 3.2. 안정성 시험

<88> 전체 1820 시간동안 공급물내 CO_2없이 실시예 3.1에서와 같은 동일한 공정 장치가 물, EO 및 촉매 A와 함께 사용되었다. 이 기간 동안 공정 파라미터가 변화된다(1 내지 10 사이의 LHSV, 물:EO의 몰비는 3 내지 10 사이, 온도는 60 내지 90℃). 산물 스트림은 공정 조건이 실시예 3.1에서와 같이 "표준화" 되었을때(LHSV는 2 ; 물:EO 의 몰비는 5, 온도는 80℃) 주기적으로 샘플이 취해진다. 결과는 표 3에 나타내었다.

<89> [표 3]

<90> 연속 EO 전환 ; 안정성 시험 (실시예 3.2)

실행 시간(시간)	샘 플	EO 전환(몰 %)	MEG 선택성(몰%)
330	1	98	97
352	2	98	98
906	3	97	97
1048	4	97	98
1711	5	96	97
1820	6	98	97

<92> 이 실험 결과는 장기 실험 동안에 촉매가 활성 또는 선택성 면에서 질이 저하되지 않았음을 보여준다.

<93> 실시예 4, 배치 작업에서 촉매 E를 이용한 프로필렌 글리콜의 수화

<94> 실시예 4.1

<95> 500㎖ 용량의 스테인레스 강 오토클레이브에 0.8 몰의 프로필렌 산화물, 4.2 몰의 물 및 42㎖의 사용된 촉매 E를 채운다.

<96> 오토클레이브는 질소로 가압한다(1100kPa). 반응 온도는 120℃이며 반응 기간은 3.6시간이다.

<97> 산물의 분석은 프로필렌 산화물의 99% 이상이 전환되었으며 모노프로필렌글리콜에대한 선택성은 95.5%이고 디프로필렌글리콜에 대한 선택성은 3.9% 임을 보여준다.

<98> 실시예 4.2

<99> 프로필렌 산화물, 물 및 촉매 조성물이 각각 0.4몰, 2.1몰 및 40㎖이며 반응 시간이 2 시간임을 제외하고는 실질적으로 실시예 4.1에서 기술한바와 같이 실험이 수행되었다.

<100> 산물의 분석은 프로필렌 산화물의 99% 이상이 전환되었으며 모노프로필렌 글리콜에대한 선택성은

97.8%이고 디프로필렌 글리콜에대한 선택성은 1.2%임을 보여준다.

<101> 실시예 4.3 (비교)

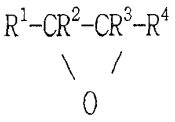
<102> 촉매가 사용되지 않았으며 160℃의 온도, 프로필렌 산화물과 물의 양이 각각 1몰 및 5몰이며 반응시간이 3 시간임을 제외하고는 실시예 4.1에서와 유사한 방법으로 실험이 수행되었다.

<103> 산물의 분석은 프로필렌 산화물의 99%이상이 전환되었으며 모노프로필렌 글리콜에대한 선택성은 81.5%이고 디프로필렌 글리콜에대한 선택성은 17.8%임을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

중탄산염, 중아황산염 및 1-20개 탄소원자를 함유하는 카복실레이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나이상의 음이온과 배위되는 하나 이상의 양전기적 부위를 갖는 고체물질을 포함하는 촉매조성물의 존재하에서 하기 구조식의 산화에틸렌과 물을 반응시킴으로써 에틸렌 글리콜을 제조하는 방법(단, 고체 물질이 4급 암모늄 유형의 음이온 교환 수지이고 음이온이 중탄산염일 때 공정은 이산화탄소의 실질적인 부재하에서 수행됨):



상기 식에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 모두 수소원자를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 고체 물질이 음이온-교환 수지인 것을 특징으로하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 음이온-교환 수지가 4급 암모늄 유형인 것을 특징으로하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 카복실레이트가 포메이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 이산화탄소의 실질적인 부재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항 및 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 물과 산화 알킬렌 간의 몰비가 1 : 1 내지 15 : 1 이며 반응 온도가 80 내지 200℃ 범위이고 압력이 200 내지 3000 kPa인 것을 특징으로 하는 방법.

요약

고체 물질이 4급 암모니움 유형의 음이온 교환 수지이고 음이온이 중탄산염일때 공정이 실질적으로 이산화탄소 없이 수행된다는 조건하에서 금속 및 할로겐 음이온을 제외한 하나이상의 음이온과 배위되는 하나이상의 양전기적 부위를 갖는 고체물질을 포함하는 촉매조성물의 존재하에서 알킬렌 산화물과 물을 반응시킴으로써 알킬렌 글리콜을 제조하는 방법.