(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07D 301/19

(11) 공개번호 특2003-0059334
(43) 공개일자 2003년07월07일

(21) 출원번호 10-2003-7007769
(22) 출원일자 2003년06월11일
번역문 제출일자 2003년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/14748
(86) 국제출원출원일자 2001년12월13일
(87) 국제공개번호 WO 2002/48125
(87) 국제공개일자 2002년06월20일

(30) 우선권주장 09/736,522 2000년12월13일 미국(US)

(71) 출원인 셀 인터나쵸나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 머레이브렌단더모트
미국텍사스77077휴스톤스톤니힐드라이브1118

바포르시얀가로가르비스
네덜란드엔엘-1031씨엠암스테르담바뒤스베그3

(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 없음

# (54) 옥시란 화합물을 제조하는 방법

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 옥시란 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

프로필렌 옥사이드와 같은 옥시란 화합물을 제조하는 방법은 오래 전부터 알려져 있다. US-A-3,350,422호는 올레핀계 불포화 화합물, 바람직하게는 프로필렌을 용해성 바나듐 화합물의 유효 용해 촉매량의 존재하에 유기 하이드로과산화물과 반응시키는 것을 포함하는 방법에 대하여 기술하고 있다. 이 문헌에서는 에폭시화 반응 동안 유기 하이드로과산화물이 이에 상응하는 알코올로 거의 정량적으로 변환된다고 기술하고 있다. 알코올은 공동산물로서 회수할 수 있거나 올레핀으로의 탈수반응, 올레핀의 수소첨가반응 및 하이드로과산화물로의 산화반응에 의해 또는 탄화수소로의 가수소분해반응 후 하이드로과산화물로의 산화반응에 의해 하이드로과산화물로 재변환될 수 있다.

NL-C-1010372호는 프로펜을 에틸벤젠 하이드로과산화물과 반응시켜 프로필렌 옥사이드와 1-페닐 에탄올을 수득하는 방법에 대하여 기술하고 있다. 이 1-페닐 에탄올은 이어서 탈수되어 스티렌을 형성하며, 이것은 다른 화학 반응의 유용한 출발 물질이다. NL-C-1012749호는 프로펜을 쿠멘하이드로과산화물과 반응시켜 프로펜 옥사이드와 2-페닐-2-프로판올을 수득하는 유사한 방법에 대하여 기술하고 있다. 2- 페닐-2-프로판올은 이어서 탈수되어 알파메틸스티렌을 형성하며, 이것은 산업적으로 이용가능성이 있는 화합물이라고 기술하고 있다.

이와 같이 종래 기술의 옥시란 화합물을 제조하는 방법에서 공동생산되는 많은 산물들에 대한 적당한 분출구는 종종 찾아볼 수 있다. 하지만, 프로필렌 옥사이드와 같은 옥시란 화합물을 단독으로 생산할 수 있는 것이 유리한 경우도 있다.

본 발명자들은 현재 동시에 추가 화합물을 제조할 필요 없이 옥시란 화합물을 제조할 수 있도록 하는 제조방법을 발견하였다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명은

(i) 알킬아릴을 산화시켜 알킬아릴 하이드로과산화물을 수득하는 단계,

(ii) 단계 (i)에서 수득한 알킬아릴 하이드로과산화물의 적어도 일부분을 촉매의 존재하에 올레핀과 접촉시켜 옥시란 화합물과 알킬아릴 하이드록실을 수득하는 단계,

(iii) 단계 (ii)의 반응 산물로부터 옥시란 화합물을 분리시키는 단계, 및

(iv) 옥시란 화합물이 분리된 반응 산물의 적어도 일부를 수소와 접촉시켜 알킬아릴을 수득하고, 이 중 적어도 일부는 단계 (i)로 재순환시키는 단계를 포함하며, 이 방법에서 알킬아릴은 알킬 치환체를 1개 이상 함유하는 알킬아릴 화합물인 것이 특징인 옥시란 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

전술한 방법에서 알킬 치환체를 1개 이상 함유하는 알킬아릴 화합물의 사용은 에틸벤젠이나 쿠멘이 사용되는 유사 방법에서 보다 알킬아릴의 양을 줄일 수 있 다는 것을 발견하였다. 특정 이론에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 알킬 치환체를 1개 이상 함유하는 알킬아릴 치환체는 하이드로과산화물 기를 1개 이상 보유하기 위한 선택권을 가질 뿐만 아니라 존재하는 알킬 치환체는 또한 산화 시간 단위 시간 당 알킬아릴 단위 리터 당 하이드로과산화물 기의 수로 측정되는 바와 같이 하이드로과산화물 기로 더 신속하게 변환되는 것으로 생각된다.

본 발명에 기술된 방법에 이용되는 알킬아릴 화합물은 1개 이상의 알킬 치환체를 함유하는 알킬아릴 화합물이다. 본 발명에 따른 방법에 알킬아릴 화합물의 혼합물이 존재한다면 알킬아릴 화합물의 혼합물은 중량 평균으로 1개 이상의 알킬 치환체를 보유해야 한다. 본 발명에 사용하기 위한 알킬아릴 화합물은 알킬 치환체를 1개 이상 포함하는 것이 바람직하고, 이 알킬 치환체 중 적어도 하나는 3개 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 분지형 알킬 치환체이다. 여러 치환체를 함유하는 알킬아릴 화합물은 여러 하이드로과산화물 기를 함유할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 잠재적인 부반응의 측면에서 치환체는 3개 이하인 것이 바람직하다. 알킬아릴 화합물 또는 알킬아릴 화합물의 혼합물은 중량 평균으로 1.5 내지 2.5개의 치환체를 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 알킬아릴 화합물은 약 2개의 알킬 치환체를 함유하는 것이 좋다. 가장 바람직하게는 알킬아릴 화합물은 디(이소프로필)벤젠인 것이 좋다. 여러 알킬아릴 화합물의 혼합물이 사용될 수는 있지만 특정 화합물에 대한 방법 조건을 최적화할 수 있도록 1종의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

바람직하게는 본 발명에 사용하기 위한 알킬아릴은 프로펜을 적합한 촉매의 존재하에 벤젠과 반응시키는 쿠멘 제조 방법으로 제조한다. 이러한 방법은 EP-A-361755 및 EP-A-371738호에 기술되어 있다. 이 방법들은 일반적으로 부산물로서 디이소프로필벤젠을 보유한다. 통상적으로, 이러한 미정제 반응 산물을 벤젠이 분리되는 제1 증류 컬럼으로 전달한다. 이어서, 제1 컬럼의 바닥 산물을 쿠멘이 분리되는 제2 컬럼으로 전달하고, 마지막으로, 제2 컬럼의 바닥 산물을 디이소프로필벤젠이 분리되는 제3 증류 컬럼으로 전달한다.

통상적으로, 디이소프로필벤젠은 알킬교환반응 촉매의 존재하에 벤젠과 반응하여 쿠멘을 형성하는 알킬교환반응 단위로 전달된다. 본 발명에 따른 방법은 프로펜과 벤젠을 반응시키는 방법에서 제조된 디이소프로필벤젠의 일부를 사용하는 것이 바람직하다.

알킬아릴의 산화는 당해 기술분야에 공지된 임의의 적합한 방법으로 실시할 수 있다. 산화는 희석제의 존재하에 액체상에서 실시될 수 있다. 이 희석제는 반응 조건하에 액체이고 출발 물질 및 수득된 산물과 반응하지 않는 화합물이 바람직하다. 하지만, 희석제는 또한 반응 중에 반드시 존재해야 하는 화합물일 수도 있다. 예를 들어, 알킬아릴이 디(이소프로필)벤젠이라면 희석제 역시 디(이소프로필)벤젠일 수 있다. 당업자에게는 공지된 바와 같이 산화 동안에 물이 존재할 수 있다. 물이 존재하면 물은 약간 염기성인 것이 바람직하다. 물은 pH가 7 보다 크고 8 이하인 것이 바람직하다.

단계 (i)에서 수득되는 산물은 그대로 단계 (ii)에서 사용될 수 있거나 또는 일부 화합물은 분리해내는 것이 바람직하거나 또는 수득된 산물의 일부만을 사용하 고 나머지 부분은 다른 방법에서 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 당업자라면 단계 (i)의 산물 중에 다양한 화합물이 존재할 수 있음을 잘 알 것인데, 그 이유는 각 알킬 기가 하이드로과산화물 기로 또는 하이드록실 기로 변환되거나 미변환 상태로 유지될 수 있기 때문이다. 놀랍게도 단계 (i)의 산물을 단계(ii)에 사용하기 전에 정제할 필요가 없다는 것을 발견하였다.

또한 오르토-치환된 알킬아릴을 함유하는 화합물이 본 발명에 따른 방법에 사용하기에 덜 바람직하다는 것을 발견하였다. 즉, 오르토-치환된 알킬아릴이 일반적으로 반응성이 적다는 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명에 제시된 방법의 단계 (i)에 사용되는 알킬아릴 중 80중량% 이상은 메타-치환 또는 파라-치환된 알킬아릴인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 본 발명의 방법에 사용하기 위한 알킬아릴 중 90중량% 이상, 보다 특이적으로 95중량% 이상이 메타-치환 또는 파라-치환된 알킬아릴인 것이 좋다.

본 발명에 따른 방법에서 반응성이 적은 알킬아릴의 증가를 방지하기 위하여 본 발명에 따른 방법은 반응성이 적은 알킬아릴 화합물의 적어도 일부를 제거하는 추가 단계를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 방법 단계는 단계 (i)의 산물 중 적어도 일부를 증류처리하는 것이다. 그 바닥 산물을 단계 (ii)에 사용할 수 있다. 증류분리된 산물은 비교적 다량의 반응성이 적은 알킬아릴을 함유할 것이다. 이 산물은 전술한 바와 같은 알킬교환반응 단위로 전달될 수 있다. 알킬교환반응 단위에서 산물은 반응성이 더 큰 화합물을 함유하는 산물로 변환될 수 있거나 방향족 기에 단일 알킬 치환체를 함유하는 화합물로 변환될 수 있다.

단계 (i)에서 수득된 알킬아릴 하이드로과산화물은 단계 (ii)에서 촉매의 존재하에 올레핀과 접촉하여 옥시란 화합물과 하이드록시알킬아릴을 형성한다. 이와 같은 방법에 적합하게 사용될 수 있는 촉매로는 실리카 및/또는 실리케이트 상의 티탄이 있다. 바람직한 촉매는 EP-B-345856에 기술되어 있다. 이와 같은 촉매로는 고형 실리카 및/또는 무기 실리카라이트와 화학적으로 조합된 티탄을 포함하며, 이 촉매는 a) 실리슘 화합물을 사염화티탄 기체류로 함침시키는 단계, b) 단계 a)에서 수득된 반응 산물을 하소시키는 단계 및 c) 단계 b)의 산물을 가수분해시키는 단계에 의해 수득될 수 있다. 이 반응은 일반적으로 중간 온도와 압력에서, 구체적으로 0 내지 200℃, 바람직하게는 25 내지 200℃ 범위의 온도에서 진행시킨다. 정확한 압력은 반응 혼합물이 액체 조건을 유지하기에 충분하다면 중요하지 않다. 대기압이면 충분할 것이다. 일반적으로, 압력은 1 내지 100x10 $^{5}$ N/m $^{2}$ 범위일 수 있다.

본 발명의 방법에 사용되는 올레핀은 제조되는 옥시란 화합물에 따라 달라진다. 바람직하게는, 올레핀은 2 내지 10개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 것이 좋다. 가장 바람직하게는 올레핀이 프로펜인 것이다.

에폭시화 반응의 마지막에 목적 산물을 함유하는 액체 혼합물에서 촉매를 분리해낸다. 그 다음, 반응 산물로부터 당업자에게 적당한 것으로 알려진 임의의 방식으로 옥시란 화합물을 분리해낼 수 있다. 액체 반응 산물은 분별 증류, 선택적 추출 및/또는 여과로 처리될 수 있다. 촉매와 존재할 수 있는 임의의 용매 및 임의 의 미반응 올레핀 또는 알킬아릴 하이드로과산화물은 재순환되어 추가 이용될 수 있다.

방법 단계 (ii)는 슬러리 형태, 이동상 형태 또는 유동상 형태의 촉매를 사용하여 실시할 수 있다. 하지만, 대규모 산업용도의 경우에는 고정상이 바람직하다. 이 방법은 배취식, 반연속식 또는 연속식으로 실시될 수 있다. 반응물을 함유하는 액체는 그 다음 촉매 상을 통해 통과하여 반응 구역에서 얻어지는 유출물은 촉매를 거의 함유하지 않는다.

이어서, 옥시란 화합물이 분리된 하이드록시알킬아릴을 함유하는 반응 산물의 적어도 일부를 수소첨가반응시킨다. 사용될 수 있는 수소첨가 처리는 반응 산물을 100 내지 330℃, 바람직하게는 140 내지 330℃, 더 바람직하게는 180 내지 330℃, 좀 더 바람직하게는 180℃ 내지 320℃의 온도에서 0.1 내지 100 x 10 $^{5}$ N/m $^{2}$ , 보다 바람직하게는 0.1 내지 50 x 10 $^{5}$ N/m $^{2}$ , 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 30 x 10 $^{5}$ N/m $^{2}$ 의 압력하에 수소와 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매와 접촉되는 알킬아릴 수산화물에 대한 수소의 비율(mol/mol)은 바람직하게는 0.5 이상, 보다 바람직하게는 1.0 이상, 가장 바람직하게는 1.4 이상이다. 수소첨가 처리는 수소첨가 촉매의 존재하에 실시한다. 일반적으로, 수소첨가 촉매는 금속이 수소첨가반응을 촉매하는 고체 담체 상의 금속을 포함한다. 바람직한 촉매는 담체 상에 금속 또는 금속 화합물을 0.5 내지 5 wt% 함유하는 촉매이다. 바람직하게는, 금속 또는 금속 화합물로서 존재하는 금속은 문헌(Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition)에 기 술된 원소주기율표의 1b족, 2b족, 3a족, 4a족, 4b족, 5b족, 6b족, 7b족 및 8족 중에서 선택되는 1종 이상의 금속이다. 가장 바람직하게는 금속 또는 금속 화합물로서 존재하는 금속은 팔라듐인 것이다. 이러한 촉매는 높은 변환율을 제공할 수 있는 것으로 관찰되었다.

옥시란 화합물이 분리되어지는 하이드록시알킬아릴을 함유하는 반응 산물의 적어도 일부를 수소첨가하는데 사용하기에 적합한 촉매는 미국 특허 제5,475,159호에 기술된 촉매이다. 이 촉매는 구리 화합물, 아연 화합물 및 알루미늄, 지르코늄, 마그네슘, 희토류 및 이의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 함유하는 촉매이다. 이 촉매는 비교적 저온에서 우수한 결과를 제공하는 것으로 관찰되었다. 본 발명의 방법 중 단계 (iv)에서 이 촉매는 100 내지 250℃의 온도에서 사용되는 것이 바람직하다. 이 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때

약 10중량% 내지 약 80중량%의 구리를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 이 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량%의 아연을 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량% 함량의 구리, 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량%의 아연 및 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 0.1중량% 내지 약 20중량% 범위의 희토류를 포함한다. 또 다른 바람직한 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량% 범위의 구리와, 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량%의 아 연 및 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.05중량% 내지 약 30중량% 범위의 알루미늄을 포함한다. 또 다른 바람직한 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량% 범위의 구리와, 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량%의 아연 및 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.05중량% 내지 약 30중량% 범위의 지르코늄을 포함한다. 또 다른 바람직한 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량% 범위의 구리와, 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량%의 아연, 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.05중량% 내지 약 30중량% 범위의 지르코늄 및 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.05중량% 내지 약 30중량%의 알루미늄을 포함한다. 또 다른 바람직한 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량% 범위의 구리와, 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 10중량% 내지 약 80중량%의 아연, 촉매의 총 중량을 기준으로 약 0.05중량% 내지 약 30중량% 범위의 마그네슘 및 촉매의 총 중량을 기준으로 산화물로서 계산했을 때 약 0.1중량% 내지 약 20중량% 범위의 희토류를 포함한다.

수소첨가 후, 수소첨가된 산물은 전체적으로 또는 부분적으로 재순환될 수 있다. 수소첨가된 산물의 일부만이 재순환된다면 목적 분획은 당업자에게 적합한 것으로 공지된 임의의 방식으로 분리해낼 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.
(i) 알킬아릴을 산화시켜 알킬아릴 하이드로과산화물을 수득하는 단계,

(ii) 단계 (i)에서 수득한 알킬아릴 하이드로과산화물의 적어도 일부분을 촉매의 존재하에 올레핀과 접촉시켜 옥시란 화합물과 알킬아릴 하이드록실을 수득하는 단계,

(iii) 단계 (ii)의 반응 산물로부터 옥시란 화합물을 분리시키는 단계, 및

(iv) 옥시란 화합물이 분리된 반응 산물의 적어도 일부를 수소와 접촉시켜 알킬아릴을 수득하고, 이 알킬아릴 중 적어도 일부는 단계 (i)로 재순환시키는 단계를 포함하며, 상기 알킬아릴은 1개 이상의 알킬 치환체를 함유하는 알킬아릴 화합물인 것이 특징인 옥시란 화합물을 제조하는 방법.

### 청구항 2.
제1항에 있어서, 알킬아릴 화합물이 알킬 치환체가 3 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 분지형 알킬 치환체인 알킬벤젠인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3.
제1항 또는 제2항에 있어서, 알킬아릴 화합물이 약 2개의 알킬 치환체를 함유하는 알킬 아릴 화합물인 것이 특징인 방법.

### 청구항 4.
제3항에 있어서, 알킬아릴 화합물이 디(이소프로필)벤젠인 것이 특징인 방법.

### 청구항 5.
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에서 알킬아릴 하이드로과산화물이 실리카 및/또는 실리케이트 상의 티탄을 함유하는 촉매의 존재하에 0 내지 200℃ 범위의 온도와 1 내지 100 x $10^{5}$ $N/m^{2}$ 범위의 압력하에 프로펜과 접촉되는 것이 특징인 방법.

### 청구항 6.
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 (iv)의 수소첨가반응이 180 내지 330℃ 범위의 온도와 0.1 내지 50 x $10^{5}$ $N/m^{2}$ 범위의 압력하에 실시되는 것이 특징인 방법.

## 요약

(i) 알킬아릴을 산화시켜 알킬아릴 하이드로과산화물을 수득하는 단계,

(ii) 단계 (i)에서 수득한 알킬아릴 하이드로과산화물의 적어도 일부분을 촉매의 존재하에 올레핀과 접촉시켜 옥시란 화합물과 알킬아릴 하이드록실을 수득하는 단계,

(iii) 단계 (ii)의 반응 산물로부터 옥시란 화합물을 분리시키는 단계, 및

(iv) 옥시란 화합물이 분리된 반응 산물의 적어도 일부를 수소와 접촉시켜 알킬아릴을 수득하고, 이 알킬아릴 중 적어도 일부는 단계 (i)로 재순환시키는 단계를 포함하며, 상기 알킬아릴은 1개 이상의 알킬 치환체를 함유하는 알킬아릴 화합물인 것이 특징인 옥시란 화합물을 제조하는 방법.

색인어

옥시란 화합물, 프로필렌 옥사이드, 하이드로과산화물, 알킬아릴