(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-517842
(P2004-517842A)
(43)公表日　平成16年6月17日(2004.6.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C07D 301/16	C07D 301/16	4H006
C07C 1/22	C07C 1/22	4H039
C07C 15/085	C07C 15/085	
C07D 303/04	C07D 303/04	
// C07B 61/00	C07B 61/00　300	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 30 頁）

(21)出願番号　特願2002-549657(P2002-549657)
(86)(22)出願日　平成13年12月13日(2001.12.13)
(85)翻訳文提出日　平成15年6月12日(2003.6.12)
(86)国際出願番号　PCT/EP2001/014750
(87)国際公開番号　WO2002/048126
(87)国際公開日　平成14年6月20日(2002.6.20)
(31)優先権主張番号　09/736,522
(32)優先日　平成12年12月13日(2000.12.13)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　590002105
シエル・インターナシヨナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー
オランダ国、ザ・ハーグ・２５９６・ハー・エル、カレル・フアン・ビユランドトラーン・３０
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100113332
弁理士　一入　章夫
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100103920
弁理士　大崎　勝真

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オキシラン化合物を調製する方法

(57)【要約】
オキシラン化合物を調製する方法であって、工程に：（ｉ）アルキルアリールを酸化してアルキルアリールヒドロペルオキシドを得るステップと、（ｉｉ）ステップｉで得られたアルキルアリールヒドロペルオキシドの少なくとも一部を触媒の存在下でオレフィンと接触させてオキシラン化合物とアルキルアリールヒドロキシルを得るステップと、（ｉｉｉ）場合によって、ステップｉで得られたアルキルアリールヒドロペルオキシドの少なくとも一部を反応させてフェノールおよびケトンを得るステップと、（ｉｖ）ステップｉｉの反応生成物からオキシラン化合物を分離するステップと、（ｖ）オキシラン化合物を分離した反応生成物の少なくとも一部を水素化触媒の存在下で水素と接触させてアルキルアリールを得、少なくともその一部をステップｉにリサイクルするステップとが含まれる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ｉ）アルキルアリールを酸化してアルキルアリールヒドロペルオキシドを得るステップと、
（ｉｉ）ステップ（ｉ）で得られたアルキルアリールヒドロペルオキシドの少なくとも一部を触媒の存在下でオレフィンと接触させて、オキシラン化合物とアルキルアリールヒドロキシルを得るステップと、
（ｉｉｉ）場合によって、ステップ（ｉ）で得られたアルキルアリールヒドロペルオキシドの少なくとも一部を反応させてフェノールおよびケトンを得るステップと、
（ｉｖ）ステップ（ｉｉ）の反応生成物からオキシラン化合物を分離するステップと、
（ｖ）オキシラン化合物を分離した反応生成物の少なくとも一部を水素化触媒の存在下で水素と接触させてアルキルアリールを得、少なくともその一部をステップ（ｉ）にリサイクルするステップとを含むオキシラン化合物を調製する方法。
【請求項２】
アルキルアリール化合物が、アルキル置換基が３～１０個の炭素原子を有する枝分れアルキル置換基であるアルキルベンゼンである請求項１に記載の方法。
【請求項３】
アルキルアリール化合物が、クメンおよび／またはジ（イソプロピル）ベンゼンである請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
ステップ（ｉｉｉ）の反応生成物からフェノールおよびケトンの少なくとも一部を分離し、残留している反応生成物の全部または一部をステップ（ｖ）で水素と接触させる請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
ステップ（ｉｉ）で、シリカおよび／またはケイ酸塩上にチタンを含む触媒の存在下、０～２００℃の範囲内の温度、および１～１００×10^5 Ｎ／m^2 の範囲内の圧力で、アルキルアリールヒドロペルオキシドとプロペンとを接触させる請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
方法のステップ（ｖ）における水素化を、１００～３３０℃の温度、および０．１～５０×10^5 Ｎ／m^2 の圧力で行う請求項１から５のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、オキシラン化合物を調製する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
プロピレンオキシド等のオキシラン化合物を調製する方法は、知られてから久しい。文献ＵＳ－Ａ－３，３５０，４２２には、オレフィン系不飽和化合物、好ましくはプロピレンを、可溶性バナジウム化合物の有効溶解触媒量の存在下で有機ヒドロペルオキシドと反応させるステップを含む方法が記述されている。エポキシ化反応の間にその有機ヒドロペルオキシドは、ほとんど定量的に対応するアルコールに転化することが記述されている。そのアルコールは、副生物として回収することができ、あるいは、脱水してオレフィンとし、そのオレフィンを水素化しかつ酸化してヒドロペルオキシドにするか、または、水素化分解して炭化水素とし、次いで酸化によってヒドロペルオキシドにすることによりヒドロペルオキシドに再転化することができる。
【０００３】
文献ＮＬ－Ｃ－１０１０３７２には、プロペンをエチルベンゼンヒドロペルオキシドと反応させてプロピレンオキシドと１－フェニルエタノールを得るステップを含む方法が記述されている。この１－フェニルエタノールは、その後脱水して、他の化学反応の有用な出

発原料であるスチレンを得ている。文献ＮＬ－Ｃ－１０１２７４９には、類似の方法が記述されており、プロペンをクメンヒドロペルオキシドと反応させてプロペンオキシドと２－フェニル－２－プロパノールを得ている。後者は、その後脱水して、工業的応用が可能とされるα－メチルスチレンにすることが記述されている。

【０００４】

オキシラン化合物を製造するための従来技術の方法において副生する製品の多くに対して、適当なはけ口を見出すことはしばしばできる。しかしながら、プロピレンオキシド等のオキシラン化合物だけを取り出すことができれば有益であり得る。

【０００５】

文献ＥＰ－Ｂ－６０９４５５には、（１）シメンを酸化して第三級ヒドロペルオキシドと第一級ヒドロペルオキシドを含有する酸化生成物の溶液を得ること、（２）第一級ヒドロペルオキシドの部分を還元すること、（３）反応混合物を分解してクレゾールといくつかの副産物を得ること、および（４）分解混合物を水素化させることにより副産物の一部をシメンおよび／またはクレゾールに転化することにより、クレゾールを取り出す方法が記述されている。文献ＥＰ－Ｂ－６０９４５５は、クレゾールを調製することだけに関係している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

オキシラン化合物を、余分な化合物を同時に調製することを必要としないで調製することを可能にする方法が今や見出された。本発明による方法のステップのいくつかはそれ自体知られてはいるが、それらの方法のステップをこの独特のやり方で組み合わせることの教示またはヒントは従来技術には存在しない。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明は、工程に：

（ｉ）アルキルアリールを酸化してアルキルアリールヒドロペルオキシドを得るステップと、

（ｉｉ）ステップ（ｉ）で得られたアルキルアリールヒドロペルオキシドの少なくとも一部を触媒の存在下でオレフィンと接触させてオキシラン化合物とアルキルアリールヒドロキシルを得るステップと、

（ｉｉｉ）場合によって、ステップ（ｉ）で得られたアルキルアリールヒドロペルオキシドの少なくとも一部を反応させてフェノールおよびケトンを得るステップと、

（ｉｖ）ステップ（ｉｉ）の反応生成物からオキシラン化合物を分離するステップと、

（ｖ）オキシラン化合物を分離した反応生成物の少なくとも一部を水素化触媒の存在下で水素と接触させてアルキルアリールを得、少なくともその一部をステップ（ｉ）にリサイクルするステップとが含まれるオキシラン化合物を調製する方法に関するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

文献ＵＳ－Ａ－３，３５０，４２２には、アルコールを、脱水してオレフィンとし、そのオレフィンを水素化しかつ酸化してヒドロペルオキシドにするか、または水素化分解して炭化水素とし、次いで酸化によってヒドロペルオキシドにすることによりヒドロペルオキシドに再転化することができることが述べられている。しかしながら、文献ＵＳ－Ａ－３，３５０，４２２には、アルコールをいかにしたら技術的および工業的に魅力あるやり方でそのヒドロペルオキシドに再転化することができるかについての明確な情報は含まれていない。

【０００９】

意外なことに、本発明の方法においては、水素の応援および水素化触媒存在下で、アルキルアリール水酸化物をアルキルアリールに転化することができることが今や見出された。多くの場合、前のステップで形成された望ましくない副産物も望ましいアルキルアリール

に同様に転化された。最後のことは、それによって工程の全般的な収量が増加するという点で魅力がある。

【００１０】

エチルベンゼンは、オキシラン化合物の調製で目下最も広く使用されるアルキルアリール化合物であるが、方法のステップ（ｉ）は、採用するアルキルアリール化合物がアルキルベンゼンであり、該アルキル置換基が３～１０個の炭素原子を有する枝分れアルキル置換基である場合に、より高い転化率およびより高い選択性で実行することができることが見出された。さらに好ましいアルキルアリール化合物は、１個または２個のアルキル置換基を含有する。数個の置換基を含有するアルキルアリール化合物には、数個のヒドロペルオキシド基を含有することができるという利点がある。しかしながら、潜在的な副反応を考慮すると、置換基の存在は３個以下であることが好ましく、より好ましくは、置換基は２個以下である。最も好ましくは、アルキルアリール化合物は、クメンおよび／またはジ（イソプロピル）ベンゼンである。異なるアルキルアリール化合物の混合物を用いることもできるが、この特定の化合物に対する工程条件を最適化することができるようにするためには単一タイプの化合物の方が好ましい。

【００１１】

アルキルアリールの酸化は、当技術分野で知られている任意の適当な方法で実行することができる。酸化は、希釈剤が存在する液相で行うことができる。この希釈剤は、好ましくは、反応条件下で液体であり、出発原料および得られた生成物と反応しない化合物である。しかしながら、その希釈剤はまた反応の途中で必然的に存在する化合物でもあり得る。たとえば、アルキルアリールがクメンである場合、希釈剤も同様にクメンであることができる。

【００１２】

ステップ（ｉ）で得られた生成物は、ステップ（ｉｉ）でそのものとして使用することができ、または、いくつかの化合物を分離する方が好ましいこともあり、あるいは、得られた生成物の一部を使用するのみとし他の部分は他の工程で使用する方が好ましいこともあり得る。

【００１３】

好ましくは、ステップ（ｉ）の生成物の一部は、ステップ（ｉｉｉ）、すなわちフェノールおよびケトンを得るためのアルキルアリールヒドロペルオキシドの反応で使用する。得られるフェノールは、置換基を含有することができる。アルキルアリールヒドロペルオキシドの反応は、アルキルアリールヒドロペルオキシドを、酸性触媒、たとえば硫黄を含有する酸性触媒、と接触させることによって達成することができる。酸性触媒としては、硫酸、塩酸、過塩素酸、二酸化硫黄、三酸化硫黄；ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、クレゾールスルホン酸、クロロ酢酸等の有機酸；シリカ－アルミナ、アルミナ、酸性イオン交換樹脂等の固体酸；タングストケイ酸、タングストリン酸、モリブドホスリン酸等のヘテロポリ酸を使用することができる。好ましくは、硫酸および／またはクレゾールスルホン酸を使用する。使用する触媒量は、通常、処理すべき反応混合物を基準として、０．０００１～１重量％の範囲である。反応温度は、通常、３０～１５０℃の範囲である。

【００１４】

アルキルアリールは、ステップ（ｉ）の反応生成物から他の化合物を分離した後に反応にかけることができる。しかしながら、ステップ（ｉ）の反応生成物の一部をステップ（ｉｉ）の分解反応に直接かける方が好ましい。

【００１５】

ステップ（ｉｉｉ）における反応は、通常、副産物を生成する。しばしば見出される副産物は、エチルベンゼンおよび１－メチルスチレンである。本方法の収率をもっと増加させるためには、所望の生成物であるフェノールおよびケトンをステップ（ｉｉｉ）の反応生成物から分離し、その後残留する反応生成物の全部または一部をステップ（ｖ）の水素化にかけることができる。したがって、本発明による方法は、好ましくは、フェノールおよ

びケトンの少なくとも一部をステップ（ｉｉｉ）の反応生成物から分離するステップと、残留している反応生成物の全部または一部をステップ（ｖ）で水素と接触させるステップとを含む。ステップ（ｉｉｉ）で得られ、好ましくはステップ（ｖ）に送られる化合物は、エチルベンゼンおよび１－メチルスチレンである。したがって、ステップ（ｖ）に送られるステップ（ｉｉｉ）の反応生成物の画分はいずれも、好ましくはエチルベンゼンおよび／または１－メチルスチレンを含有する。ステップ（ｉｉｉ）の反応生成物は、ステップ（ｖ）にそのまま送ってもよく、または、ステップ（ｉｉｉ）の反応生成物とオキシラン化合物を分離したステップ（ｉｖ）の反応生成物とを組み合わせた後、ステップ（ｖ）に送る。

【００１６】

所望のフェノールおよびケトンは、当分野の技術者に知られている何らかの方法でステップ（ｉｉｉ）の反応生成物から分離することができる。好ましくは、フェノールおよびケトンは、ステップ（ｉｉｉ）の反応生成物から相当量を除去し、一方、フェノールおよびケトン以外の反応生成物の少なくとも一部は、統合した工程に送り返す。

【００１７】

アルキルアリルヒドロペルオキシドの一部をフェノールおよびケトンに転化させる場合は、アルキルアリールとしてはクメンが好ましく、それはクメンがステップ（ｉｉｉ）でフェノールおよびアセトンを生ずるためである。

【００１８】

ステップ（ｉ）で得られたアルキルアリールヒドロペルオキシドは、ステップ（ｉｉ）で、オキシラン化合物およびヒドロキシアルキルアリールを得るために、触媒の存在下でオレフィンと接触させる。上記の工程で適切に使用することができる触媒は、シリカおよび／またはケイ酸塩上にチタンを含む。好ましい触媒は、文献ＥＰ－Ｂ－３４５８５６に記載されている。上記の触媒は、固体シリカおよび／または無機シリカライトと化学的に結合しているチタンを含み、その触媒は、ａ）ケイ素化合物にガス状の四塩化チタンを含浸させるステップと、ｂ）得られたステップａ）の反応生成物をか焼するステップと、ｃ）ステップｂ）の生成物を加水分解するステップとにより得ることができる。反応は、一般に中位の温度および圧力、特に温度は、０～２００℃の範囲内、好ましくは２５～２００℃の範囲内で進行する。正確な圧力は、反応混合物を液体状態に維持するのに十分である限り重要ではない。大気圧で十分であるかもしれない。一般に圧力は、１～１００×10^5 Ｎ／m^2 の範囲内である。

【００１９】

本発明の方法で使用するオレフィンは、調製するオキシラン化合物に依存する。好ましくは、オレフィンは、２～１０個の炭素原子、より好ましくは、２～８個の炭素原子を含有する。最も好ましくは、オレフィンはプロペンである。

【００２０】

エポキシ化反応が終結したら、所望の生成物を含む液体混合物を触媒から分離する。オキシラン化合物は、次に当分野の技術者が適当であると認める何らかの方法で反応生成物から分離する。液体反応生成物は、分別蒸留、選択抽出および／または濾過によって処理することができる。触媒、存在するかもしれない溶媒、未反応のオレフィンまたはアルキルアリールヒドロペルオキシドをさらに利用するためにリサイクルすることができる。

【００２１】

方法のステップ（ｉｉ）は、移動床または流動床のスラリーの形態をした触媒により行うことができる。しかしながら、大規模な工業用の適用には固定床の方が好ましい。工程は、バッチ方式、半連続式または連続式で行うことができる。反応物を含有する液体は次いで触媒層を通過させればよく、その結果反応域からの溶出液には実質的に触媒がない。

【００２２】

続いて、オキシラン化合物を分離したヒドロキシアルキルアリールを含有する反応生成物の少なくとも一部を水素化にかける。利用することができる水素化処理は、１００～３３０℃、好ましくは１４０～３３０℃、好ましくは１８０～３３０℃、好ましくは１８０～

３２０℃の温度、および、０．１～１００×10^5Ｎ／m^2、より好ましくは０．１～５０×10^5Ｎ／m^2、最も好ましくは０．１～３０×10^5Ｎ／m^2の圧力で、反応生成物を水素と接触させるステップを含む。触媒と接触する水素対アルキルアリール水酸化物の比（ｍｏｌ／ｍｏｌ）は、好ましくは少なくとも０．５、より好ましくは少なくとも１．０、最も好ましくは少なくとも１．４である。水素化処理は、水素化触媒の存在下で行う。一般に、水素化触媒は固体の担体上に金属を含有し、その金属が水素化の触媒作用をする。好ましい触媒は、担体上に０．５～５重量％の金属または金属化合物を含有する触媒である。好ましくは、金属または金属化合物として存在する金属は、ｔｈｅ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ，６３ｒｄ Ｅｄｉｔｉｏｎの元素の周期律表の族１ｂ、２ｂ、３ａ、４ａ、４ｂ、５ｂ、６ｂ、７ｂ、８から選択される１つまたは複数の金属である。最も好ましくは、金属または金属化合物として存在する金属は、パラジウムである。上記の触媒は、高い転化率を与えられることがわかった。

【００２３】

オキシラン化合物を分離したヒドロキシアルキルアリールを含有する反応生成物の少なくとも一部を水素化するために使用する適切な触媒は、米国特許第５，４７５，１５９号に記載されている触媒である。これらの触媒は、銅化合物、亜鉛化合物、および、アルミニウム、ジルコニウム、マグネシウム、希土類およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも１つの化合物を含む触媒である。上記の触媒は、比較的低温で好結果を与えることがわかった。本発明のステップ（ｖ）では、これらの触媒を１００～２５０℃の温度で使用するのが好ましい。好ましくは、上記触媒は、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した銅を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント含む。さらに、上記触媒は、好ましくは、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した亜鉛を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント含有する。好ましい触媒は、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した銅を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した亜鉛を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、および、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した希土類を約０．１重量パーセントから約２０重量パーセントを含有する。さらに好ましい触媒は、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した銅を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した亜鉛を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、および、触媒の全体重量を基準として、アルミニウムを約０．０５重量パーセントから約３０重量パーセントを含有する。さらに好ましい触媒は、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した銅を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した亜鉛を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、および、触媒の全体重量を基準として、ジルコニウムを約０．０５重量パーセントから約３０重量パーセントを含有する。別の好ましい触媒は、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した銅を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した亜鉛を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、触媒の全体重量を基準として、ジルコニウムを約０．０５重量パーセントから約３０重量パーセント、および、触媒の全体重量を基準として、アルミニウムを約０．０５重量パーセントから約３０重量パーセントを含有する。そしてさらに好ましい触媒は、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した銅を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した亜鉛を約１０重量パーセントから約８０重量パーセント、触媒の全体重量を基準として、マグネシウムを約０．０５重量パーセントから約３０重量パーセント、および、触媒の全体重量を基準として、酸化物として計算した希土類を約０．１重量パーセントから約２０重量パーセントを含有する。

【００２４】

水素化の後、水素化した生成物は全部または一部をリサイクルすることができる。水素化した生成物の一部のみをリサイクルする場合、所望の画分は、当分野の技術者が適当と認

める何らかの方法で分離することができる。
【００２５】
本発明による方法を以下の実施例によって説明する。
【実施例１】
【００２６】
エポキシ化の触媒は、文献ＥＰ－Ａ－３４５８５６の教示による例に記載されているとおりに調製したシリカ上にチタンを含有する触媒とした。
【００２７】
水素化の触媒は、文献ＵＳ－Ａ－５，４７５，１５９の実施例３によって調製した、銅、亜鉛およびジルコニウムを含有する触媒とした。
【００２８】
新しいクメンとリサイクルしたクメンを反応器に供給した。８時間にわたって反応器の底に空気を吹き込み反応器の頂部から出るようにする。反応中は反応器を冷却する。得られた反応生成物は、クメンヒドロペルオキシドを２８重量％、クメンを７０重量％、さらなる化合物を２重量％含有していた。
【００２９】
クメンヒドロペルオキシドのモルあたり１－オクテン約６モルを含有する反応混合物を、新しい上記のエポキシ化触媒を含有する反応器に４０℃の温度で供給した。オクテンオキシドを分離した。１－オクテンの５５重量％がオクテンオキシドに転化したことがわかった。
【００３０】
２－フェニル－２－プロパノールを１７重量％とクメンを８３重量％含有する混合物を、上記の水素化触媒の存在下、１４０℃の温度および２０×10^5 Ｎ／m^2 の圧力で２時間にわたって水素と接触させた。得られた生成物は、１－プロピルシクロヘキサンはなく、クメンを８６重量％、２－フェニル－２－プロパノールを１０重量％、１－メチルスチレンを４重量％含有していた。
【実施例２】
【００３１】
２－フェニル－２－プロパノールを１７重量％とクメンを８３重量％含有する混合物を、木炭担体上にパラジウムを５重量％含む水素化触媒の存在下、２２５℃の温度および２０×10^5 Ｎ／m^2 の圧力で２時間にわたって水素と接触させた。得られた生成物は、２－フェニル－２－プロパノールを１重量％、クメンを９４重量％、１－プロピルシクロヘキサンを３重量％、さらなる化合物を２重量％含有していた。
【実施例３】
【００３２】
温度を２８０℃に変えて実施例２の実験を繰り返した。得られた生成物は、２－フェニル－２－プロパノールはなく、クメンを８９重量％、１－プロピルシクロヘキサンを１０重量％、さらなる化合物を１重量％含有していた。
【実施例４】
【００３３】
新しいエチルベンゼンとリサイクルしたエチルベンゼンを反応器に供給した。８時間にわたって反応器の底に空気を吹き込み反応器の頂部から出るようにする。反応器は、酸化が発熱性のため反応中冷却する。得られた反応生成物は、エチルベンゼンヒドロペルオキシドを１０重量％、エチルベンゼンを８８重量％、さらなる化合物を２重量％含有していた。
【００３４】
エチルベンゼンヒドロペルオキシドのモルあたり１－オクテン約６モルを含有する反応混合物を、実施例１に記した新しいエポキシ化触媒を含有する反応器に４０℃の温度で供給した。オクテンオキシドを分離した。１－オクテンの４１重量％がオクテンオキシドに転化したことがわかった。

【実施例５】
【００３５】
実施例５～７で使用したフィードは、次の組成を有していた：

クメン	７４．７％
１－メチルスチレン	０．８％
２－フェニル－２－プロパノール	２４．５％

フィードは、ガスクロマトグラフィーによる分析によると、１０個以上の炭素原子を含有する重質化合物（Ｃ１０＋材料）は含有していなかった。
【００３６】
水素化の触媒は、文献ＵＳ－Ａ－５，４７５，１５９の実施例３によって調製した、銅、亜鉛およびジルコニウムを含有する実施例１で使用した触媒とした。
【００３７】
水素化触媒の固定床を、毎時重量空間速度（ＷＨＳＶ）１．０ｈｒ$^{-1}$（１時間あたりフィード３３．６４ｇ）、反応器の床温度２００℃、反応器運転圧力２０×１０^{5} Ｎ／ｍ^{2}、供給される２－フェニル－２－プロパノールの１モルあたり０．８モルの水素で、フィードと接触させた。次の組成の生成物が得られた：

クメン	９３．１％
１－メチルスチレン	０．７％
２－フェニル－２－プロパノール	５．９％
Ｃ１０＋材料	０．３％

【実施例６】
【００３８】
水素の量を、供給される２－フェニル－２－プロパノールの１モルあたり１．６モルの水素としたことを除いて実施例５を繰り返した。さらなる反応条件としては、毎時重量空間速度（ＷＨＳＶ）が１．０ｈｒ$^{-1}$（１時間あたりフィード３３．６４ｇ）、反応器の床温度が２００℃、反応器運転圧力が２０×１０^{5} Ｎ／ｍ^{2}であった。得られた生成物は次の組成を有していた：

クメン	９７．３％
１－メチルスチレン	０．３％
２－フェニル－２－プロパノール	０．１％
Ｃ１０＋材料	２．３％

【実施例７】
【００３９】
反応器の床の温度を２２０℃に上げたことを除いて実施例６を繰り返した。さらなる反応条件としては、水素の流速が供給される２－フェニル－２－プロパノールの１モルあたり１．６モル、ＷＨＳＶが１．０ｈｒ$^{-1}$（１時間あたりフィード３３．６４ｇ）、反応器運転圧力が２０×１０^{5} Ｎ／ｍ^{2}であった。得られた生成物は次の組成を有していた：

クメン	９７．８％
１－メチルスチレン	０．０％
２－フェニル－２－プロパノール	０．０％
Ｃ１０＋材料	２．２％

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
20 June 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/48126 A2

(51) International Patent Classification⁷: C07D 301/00

(21) International Application Number: PCT/EP01/14750

(22) International Filing Date:
13 December 2001 (13.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/736,522 13 December 2000 (13.12.2000) US

(71) Applicant: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.** [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR The Hague (NL).

(72) Inventors: **MURRAY, Brendan, Dermot**; 1118 Stoney Hill Drive, Houston, TX 77077 (US). **VAPORCIYAN, Garo, Garbis**; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/48126 A2

(54) Title: PREPARATION OF OXIRANE COMPOUNDS

(57) Abstract: Process for the preparation of oxirane compounds, which process comprises: (i) oxidation of an alkylaryl to obtain an alkylaryl hydroperoxide, (ii) contacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) with olefin in the presence of a catalyst to obtain an oxirane compound and alkylaryl hydroxyl, (iii) optionally reacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) to obtain phenol and a ketone, (iv) separating oxirane compound from reaction product of step (ii), and (v) contacting at least part of the reaction product from which an oxirane compound has been separated, with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst ot obtain alkylaryl at least part of which is recycled to step (i).

PREPARATION OF OXIRANE COMPOUNDS

The present invention relates to a process for the preparation of oxirane compounds.

Processes for preparing oxirane compounds such as propylene oxide, have been known for a long time. US-A-3,350,422 describes a method comprising reacting olefinically unsaturated compounds, preferably propylene, with an organic hydroperoxide in the presence of an effective dissolved catalytic amount of a soluble vanadium compound. It is described that during the epoxidation reaction the organic hydroperoxide is converted almost quantitatively to the corresponding alcohol. The alcohol can be recovered as co-product, or reconverted to the hydroperoxide by dehydration to olefin, hydrogenation of the olefin, and oxidation to hydroperoxide, or by hydrogenolysis to hydrocarbon followed by oxidation to hydroperoxide.

NL-C-1010372 describes a process comprising reacting propene with ethylbenzene hydroperoxide to obtain propylene oxide and 1-phenyl ethanol. The 1-phenyl ethanol is subsequently dehydrated to obtain styrene, which is a useful starting material for other chemical reactions. NL-C-1012749 describes a similar process in which propene is reacted with cumenehydroperoxide to obtain propene oxide and 2-phenyl-2-propanol. The latter is described to be subsequently dehydrated into alpha-methylstyrene which is described to be an industrially applicable compound.

Suitable outlets can often be found for many of the products co-produced in the prior art processes for manufacturing oxirane compounds. However, it can be

beneficial to be able to produce solely the oxirane compound such as propylene oxide.

In EP-B-609455, a process is described for producing cresol by (1) oxidation of cymene to obtain a solution of oxygenation products containing tertiary hydroperoxide and primary hydroperoxide, (2) reduction of the content of primary hydroperoxide, (3) decomposition of the reaction mixture to obtain cresol and some by-products, and (4) subjecting the decomposition mixture to hydrogenation to convert part of the by-products to cymene and/or cresol. EP-B-609455 solely relates to the preparation of cresol.

A process has now been found which makes it possible to prepare oxirane compounds without the need to prepare further compounds at the same time. Although some of the process steps of the process according to the present invention are known per se, there is no teaching or hint in the prior art to combine these process steps in this particular way.

The present invention relates to a process for the preparation of oxirane compounds, which process comprises:

(i) oxidation of an alkylaryl to obtain an alkylaryl hydroperoxide,

(ii) contacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) with olefin in the presence of a catalyst to obtain an oxirane compound and alkylaryl hydroxyl,

(iii) optionally reacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) to obtain phenol and a ketone,

(iv) separating oxirane compound from reaction product of step (ii),

(v) contacting at least part of the reaction product from which the oxirane compound has been separated, with

hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst, to obtain alkylaryl at least part of which is recycled to step (i).

US-A-3,350,422 mentions that an alcohol can be reconverted to its hydroperoxide by dehydration to olefin, hydrogenation of the olefin, and oxidation to hydroperoxide, or by hydrogenolysis to hydrocarbon followed by oxidation to hydroperoxide. However, US-A-3,350,422 contains no specific information on how an alcohol can be reconverted to its hydroperoxide in a technically and commercially attractive way.

It has now surprisingly been found that in the process of the present invention, the alkylaryl hydroxide can be converted into the alkylaryl with the help of hydrogen and in the presence of a hydrogenation catalyst. In many cases undesired by-products which were formed in a previous step, were converted into the desired alkylaryl as well. The latter is attractive in that it increases the overall yield of the process.

Although ethylbenzene is the alkylaryl compound most widely used in the preparation of an oxirane compound at present, it has been found that process step (i) can be carried out at higher conversion and higher selectivity if the alkylaryl compound employed is an alkylbenzene in which the alkyl substituent is a branched alkyl substituent comprising from 3 to 10 carbon atoms. A more preferred alkylaryl compound contains 1 or 2 alkyl substituents. An alkylaryl compound containing several substituents has the advantage that it can contain several hydroperoxide groups. However, in view of potential side-reactions, it is preferred that there are no more than 3 substituents, more preferably no more than 2 substituents. Most preferably, the alkylaryl compound is cumene and/or di(iso-propyl)benzene. Although mixtures of different alkylaryl compounds can be employed, a

single type of compound is preferred in order to be able to optimise the process conditions for this specific compound.

The oxidation of the alkylaryl can be carried out by any suitable process known in the art. The oxidation can be carried out in the liquid phase in the presence of a diluent. This diluent is preferably a compound which is liquid under the reaction conditions and does not react with the starting materials and product obtained. However, the diluent can also be a compound necessarily present during the reaction. For example, if the alkylaryl is cumene the diluent can be cumene as well.

The product obtained in step (i) can be used as such in step (ii), or it can be preferred to separate off some compounds, or it can be preferred to only use part of the product obtained and to use another part in another process.

Preferably, part of the product of step (i) is used in step (iii), namely reaction of the alkylaryl hydroperoxide to obtain phenol and ketone. The phenol obtained can contain substituents. The reaction of the alkylaryl hydroperoxide can be attained by contacting the alkylaryl hydroperoxide with an acidic catalyst such as acidic catalysts containing sulphur. As the acidic catalyst can be used sulphuric acid, hydrochloric acid, perchloric acid, sulphur dioxide and sulphur trioxide; organic acids such as benzenesulphonic acid, p-toluenesulphonic acid, cresolsulphonic acid and chloroacetic acid; solid acids such as silica-alumina, alumina and acidic ion exchange resins; heteropolyacids such as tungstosilicic acid, tungstophosphoric acid and molybdophosphosphoric acid. Preferably, sulphuric acid and/or cresolsulphonic acid are used. The amount of catalyst to be used is usually in the range of from 0.0001 to 1 %wt, based on the reaction

mixture to be treated. The reaction temperature is usually in the range of from 30 to 150 °C.

The alkylaryl can be subjected to the reaction after other compounds have been separated off from the reaction product of step (i). However, it is preferred to subject part of the reaction product of step (i) directly to the decomposition reaction of step (iii).

The reaction in step (iii) usually produces by-products. By-products which are frequently found, are ethylbenzene and 1-methyl styrene. In order to further increase the yield of the present process, the desired products phenol and ketone can be separated from the reaction product of step (iii), after which either all or part of the remaining reaction product is subjected to the hydrogenation of step (v). Therefore, the process according to the present invention preferably comprises separating at least part of the phenol and ketone from the reaction product of step (iii), and contacting either all or part of the remaining reaction product with hydrogen in step (v). Compounds which are obtained in step (iii) and which are preferably sent to step (v) are ethylbenzene and 1-methyl styrene. Therefore, any fraction of the reaction product of step (iii) which is sent to step (v) preferably contains ethylbenzene and/or 1-methyl styrene. Reaction product of step (iii) can be sent to step (v) as such, or the reaction product of step (iii) is combined with reaction product of step (iv) from which oxirane compound has been separate off, before being sent to step (v).

The desired phenol and ketone can be separated from the reaction product of step (iii) in any way known to someone skilled in the art. Preferably, the phenol and ketone are substantially removed from the reaction product of step (iii), while at least part of the

reaction products other than phenol and ketone is sent back to the integrated process.

If part of the alkylaryl hydroperoxide is converted into phenol and ketone, it is preferred that the alkylaryl is cumene as this gives phenol and acetone in step (iii).

In step (ii), alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) is contacted with olefin in the presence of a catalyst to obtain an oxirane compound and hydroxy-alkylaryl. A catalyst which can suitably used in such process comprises titanium on silica and/or silicate. A preferred catalyst is described in EP-B-345856. Such catalyst comprises titanium in chemical combination with a solid silica and/or inorganic silicalite which catalyst is obtainable by a) impregnating the silicium compound with a stream of gaseous titanium tetrachloride, b) calcining the obtained reaction product of step a) and c) hydrolysis of the product of step b). The reaction generally proceeds at moderate temperatures and pressures, in particular at temperatures in the range of from 0 to 200 °C, preferably in the range from 25 to 200 °C. The precise pressure is not critical as long as it suffices to maintain the reaction mixture in a liquid condition. Atmospheric pressure may be satisfactory. In general, pressures can be in the range of from 1 to 100 x 10^5 N/m^2.

The olefin to be used in the process in the present invention depends on the oxirane compound to be prepared. Preferably, the olefin contains from 2 to 10 carbon atoms, more preferably from 2 to 8 carbon atoms. Most preferably, the olefin is propene.

At the conclusion of the epoxidation reaction, the liquid mixture comprising the desired products is separated from the catalyst. The oxirane compound can then be separated from the reaction product in any way

known to be suitable to someone skilled in the art. The liquid reaction product may be worked up by fractional distillation, selective extraction and/or filtration. The catalyst, any solvent which might be present and any unreacted olefin or alkylaryl hydroperoxide may be recycled for further utilization.

Process step (ii) can be carried out with the catalyst in the form of a slurry, of a moving bed or a fluidized bed. However, a fixed bed is preferred for large-scale industrial application. The process may be carried out in a batch-wise manner, semi-continuously or continuously. The liquid containing the reactants may then be passed through the catalyst bed, so that the effluent from the reaction zone is substantially free from catalyst.

Subsequently, at least part of the reaction product containing hydroxyalkylaryl from which an oxirane compound has been separated off, is subjected to hydrogenation. A hydrogenation treatment which can be used comprises contacting reaction product with hydrogen at a temperature of from 100 to 330 °C, preferably of from 140 to 330 °C, preferably of from 180 to 330 °C, preferably of from 180 to 320 °C, and a pressure of from 0.1 to 100 x 10^5 N/m^2, more preferably of from 0.1 to 50 x 10^5 N/m^2, most preferably of from 0.1 to 30 x 10^5 N/m^2. The ratio (mol/mol) of hydrogen to alkylaryl hydroxide contacted with the catalyst is preferably at least 0.5, more preferably at least 1.0, most preferably at least 1.4. The hydrogenation treatment is carried out in the presence of a hydrogenation catalyst. Generally, the hydrogenation catalyst will contain a metal on a solid carrier which metal catalyses hydrogenation. Preferred catalysts are catalysts containing from 0.5 to 5 %wt of metal or a metal compound on a carrier. Preferably, the metal present as metal or

metal compound is one or more metal chosen from Group 1b, 2b, 3a, 4a, 4b, 5b, 6b, 7b and 8 of the Periodic Table of the Elements described in the Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition. Most preferably, the metal present as metal or metal compound is palladium. It was found that such catalysts can give a high conversion.

Catalysts suitable for use in hydrogenating at least part of the reaction product containing hydroxyalkylaryl from which an oxirane compound has been separated off, are the catalysts described in US 5,475,159. These catalysts are catalysts comprising a copper compound, a zinc compound and at least one compound selected from the group consisting of aluminium, zirconium, magnesium, a rare earth and mixtures thereof. Such catalysts were found to give good results at relatively low temperature. In step (v) of the present process, these catalysts are preferably used at a temperature of from 100 to 250 °C. Preferably, such catalysts comprise from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of copper. Further, such catalysts preferably contain from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of zinc. A preferred catalyst contains from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of copper, from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of zinc, and from about 0.1 percent by weight to about 20 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of rare earth. A further preferred catalyst contains from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of copper, from

about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of zinc, and from about 0.05 percent by weight to about 30 percent by weight, basis the total weight of the catalyst, of aluminium. A further preferred catalyst contains from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of copper, from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of zinc, and from about 0.05 percent by weight to about 30 percent by weight, basis the total weight of the catalyst, of zirconium. Another preferred catalyst contains from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of copper, from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of zinc, from about 0.05 percent by weight to about 30 percent by weight, basis the total weight of the catalyst, of zirconium, and from about 0.05 percent by weight to about 30 percent by weight, basis the total weight of the catalyst, of aluminium. And a further preferred catalyst contains from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of copper, from about 10 percent by weight to about 80 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of zinc, from about 0.05 percent by weight to about 30 percent by weight, basis the total weight of the catalyst, of magnesium, and from about 0.1 percent by weight to about 20 percent by weight, calculated as the oxide, basis the total weight of the catalyst, of rare earth.

After hydrogenation, the hydrogenated product can be recycled in toto or in part. If only part of the hydrogenated product is recycled, the desired fraction can be separated off in any way known to be suitable to someone skilled in the art.

The process according to the present invention is illustrated by the following Examples.

Example 1

The epoxidation catalyst was a catalyst containing titanium on silica which was prepared as described in the Example according to the teaching of EP-A-345856.

The hydrogenation catalyst was a catalyst containing copper, zinc and zirconium prepared according to Example 3 of US-A-5,475,159.

Fresh cumene and recycled cumene are fed to a reactor. During 8 hours, air is bubbled in at the bottom of the reactor and leaves at the top of the reactor. The reactor is cooled during the reaction. The reaction product obtained contained 28 %wt of cumene hydroperoxide, 70 %wt of cumene and 2 %wt of further compounds.

A reaction mixture containing about 6 mol of 1-octene per mol of cumene hydroperoxide was fed to a reactor containing the fresh epoxidation catalyst described above at a temperature of 40 °C. Octene oxide was separated off. It was found that 55 %wt of 1-octene was converted into octene oxide.

A mixture containing 17%wt of 2-phenyl-2-propanol and 83 %wt of cumene was contacted with hydrogen in the presence of the hydrogenation catalyst described above at a temperature of 140 °C and a pressure of 20 x 10^5 N/m^2 during 2 hours. The product obtained contained no i-propylcyclohexane, 86 %wt of cumene, 10 %wt of 2-phenyl-2-propanol and 4 %wt of 1-methyl styrene.

Example 2

A mixture containing 17 %wt of 2-phenyl-2-propanol and 83 %wt of cumene was contacted with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst comprising 5 %wt of palladium on a charcoal carrier, at a temperature of 225 °C and a pressure of 20 x 10^5 N/m^2 during 2 hours. The product obtained contained 1 %wt of 2-phenyl-2-propanol, 94 %wt of cumene, 3 %wt of i-propylcyclohexane and 2 %wt of further compounds.

Example 3

The experiment of Example 2 was repeated with the difference that the temperature was 280 °C. The product obtained contained no 2-phenyl-2-propanol, 89 %wt of cumene, 10 %wt of i-propylcyclohexane and 1 %wt of further compounds.

Example 4

Fresh ethylbenzene and recycled ethylbenzene are fed to a reactor. During 8 hours, air is bubbled in at the bottom of the reactor and leaves at the top of the reactor. The reactor is cooled during the reaction due to the exothermic nature of the oxidation. The reaction product obtained contained 10 %wt of ethyl benzene hydroperoxide, 88 %wt of ethylbenzene and 2 %wt of further compounds.

A reaction mixture containing about 6 mol of 1-octene per mol of ethylbenzene hydroperoxide was fed to a reactor containing the fresh epoxidation catalyst described in Example 1 at a temperature of 40 °C. Octene oxide was separated off. It was found that 41 %wt of 1-octene was converted into octene oxide.

Example 5

The feed used in Examples 5-7 had the following composition:

cumene	74.7%
1-methyl styrene	0.8%
2-phenyl-2-propanol	24.5%

The feed contained no heavy compounds containing at least 10 carbon atoms (C10+ material), based on analysis by gas chromatography.

The hydrogenation catalyst was a catalyst as used in Example 1 containing copper, zinc and zirconium prepared according to Example 3 of US-A-5,475,159.

A fixed bed of the hydrogenation catalyst was contacted with the feed at a weight hourly space velocity (WHSV) of 1.0 hr^{-1} (33.64 g of feed per hour), a reactor bed temperature of 200 °C, a reactor operating pressure of 20 x 10^5 N/m^2 and 0.8 mole of hydrogen per mole of 2-phenyl-2-propanol fed. A product of the following composition was obtained:

cumene	93.1%
1-methyl styrene	0.7%
2-phenyl-2-propanol	5.9%
C10+ material	0.3%

Example 6

Example 5 was repeated except that the amount of hydrogen was 1.6 mole of hydrogen per mole of 2-phenyl-2-propanol fed. The further reaction conditions were a weight hourly space velocity (WHSV) of 1.0 hr^{-1} (33.64 g of feed per hour), a reactor bed temperature of 200 °C, and a reactor operating pressure of 20 x 10^5 N/m^2. The product obtained had the following composition:

cumene	97.3%
1-methyl styrene	0.3%
2-phenyl-2-propanol	0.1%
C10+ material	2.3%

Example 7

Example 6 was repeated except that the temperature of the reactor bed was increased to 220 °C. The further reaction conditions were a hydrogen flow rate of 1.6 mole of hydrogen per mole of 2-phenyl-2-propanol fed, a WHSV of 1.0 hr^{-1} (33.64 g of feed per hour), and a reactor operating pressure of 20 x 10^5 N/m^2. The product obtained had the following composition:

cumene	97.8%
1-methyl styrene	0.0%
2-phenyl-2-propanol	0.0%
C10+ material	2.2%

C L A I M S

1. Process for the preparation of oxirane compounds, which process comprises:
(i) oxidation of an alkylaryl to obtain an alkylaryl hydroperoxide,
(ii) contacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) with olefin in the presence of a catalyst to obtain an oxirane compound and alkylaryl hydroxyl,
(iii) optionally reacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) to obtain phenol and a ketone,
(iv) separating oxirane compound from reaction product of step (ii), and
(v) contacting at least part of the reaction product from which an oxirane compound has been separated, with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst to obtain alkylaryl at least part of which is recycled to step (i).

2. Process according to claim 1, in which process the alkylaryl compound is an alkylbenzene in which the alkyl substituent is a branched alkyl substituent comprising from 3 to 10 carbon atoms.

3. Process according to claim 1 or 2, in which process the alkylaryl compound is cumene and/or di(isopropyl)benzene.

4. Process according to any one of claims 1 to 3, in which at least part of the phenol and ketone are separated from the reaction product of step (iii), and either all or part of the remaining reaction product is contacted with hydrogen in step (v).

5. Process according to any one of claims 1 to 4, in which in step (ii) alkylaryl hydroperoxide is contacted with propene at a temperature in the range of from 0 to 200 °C, and a pressure in the range of from 1 to 100 x 10^5 N/m^2 in the presence of a catalyst comprising titanium on silica and/or silicate.

6. Process according to any one of claims 1 to 5, in which the hydrogenation of in process step (v) is carried out at a temperature of from 100 to 330 °C, and a pressure of from 0.1 to 50 x 10^5 N/m^2.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
20 June 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/048126 A3

(51) International Patent Classification⁷: C07D 301/20

(21) International Application Number: PCT/EP01/14750

(22) International Filing Date:
13 December 2001 (13.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/736,522 13 December 2000 (13.12.2000) US

(71) Applicant: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.** [NL/NL]; Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR The Hague (NL).

(72) Inventors: **MURRAY, Brendan, Dermot**; 1118 Stoney Hill Drive, Houston, TX 77077 (US). **VAPORCIYAN, Garo, Garbis**; Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
17 April 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/048126 A3

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING OXIRANE COMPOUNDS

(57) Abstract: Process for the preparation of oxirane compounds, which process comprises: (i) oxidation of an alkylaryl to obtain an alkylaryl hydroperoxide, (ii) contacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) with olefin in the presence of a catalyst to obtain an oxirane compound and alkylaryl hydroxyl, (iii) optionally reacting at least part of the alkylaryl hydroperoxide obtained in step (i) to obtain phenol and a ketone, (iv) separating oxirane compound from reaction product of step (ii), and (v) contacting at least part of the reaction product from which an oxirane compound has been separated, with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst ot obtain alkylaryl at least part of which is recycled to step (i).

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/14750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D301/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 345 856 A (SHELL INT RESEARCH) 13 December 1989 (1989-12-13) cited in the application page 1, line 1 -page 2, line 53 claim 1	1-6
Y	EP 0 361 755 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 4 April 1990 (1990-04-04) cited in the application example 1 claim 1	1-6
Y	US 6 160 137 A (ISHINO MASARU ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) cited in the application example 1 claim 1	1-6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 July 2002	18/07/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Samsam Bakhtiary, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No
PCT/EP 01/14750

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 371 738 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 6 June 1990 (1990-06-06) cited in the application page 4, line 11-20 example 1 claim 1	1-6
Y	US 4 400 558 A (NEMET-MAVRODIN MARGARET I ET AL) 23 August 1983 (1983-08-23) claim 1	1-6
Y	US 5 430 200 A (HOOD HORACE E) 4 July 1995 (1995-07-04) claim 1	1-6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter al Application No
PCT/EP 01/14750

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0345856	A	13-12-1989	CA	1327206 A1	22-02-1994
			CN	1039418 A ,B	07-02-1990
			DE	68902364 D1	10-09-1992
			DE	68902364 T2	25-03-1993
			EP	0345856 A1	13-12-1989
			JP	2042072 A	13-02-1990
			JP	2909911 B2	23-06-1999
			KR	134883 B1	22-04-1998
			MX	171239 B	13-10-1993
			SG	45593 G	25-06-1993
EP 0361755	A	04-04-1990	AT	106376 T	15-06-1994
			CA	1320500 A1	20-07-1993
			CN	1041581 A ,B	25-04-1990
			CZ	8905549 A3	16-08-1995
			DD	297802 A5	23-01-1992
			DE	68915672 D1	07-07-1994
			DE	68915672 T2	15-09-1994
			EP	0361755 A2	04-04-1990
			ES	2057138 T3	16-10-1994
			JP	2174737 A	06-07-1990
			JP	2774607 B2	09-07-1998
			KR	132775 B1	13-04-1998
			PL	165409 B1	30-12-1994
			RO	103772 B1	02-10-1993
			SG	20395 G	18-08-1995
			RU	2014318 C1	15-06-1994
			US	5017729 A	21-05-1991
US 6160137	A	12-12-2000	JP	11140068 A	25-05-1999
			CN	1219536 A	16-06-1999
			ES	2147713 A1	16-09-2000
			NL	1010372 C2	13-07-1999
			NL	1010372 A1	10-05-1999
			SG	65096 A1	25-05-1999
EP 0371738	A	06-06-1990	JP	2149534 A	08-06-1990
			JP	2593212 B2	26-03-1997
			JP	2172927 A	04-07-1990
			JP	2603711 B2	23-04-1997
			AT	102179 T	15-03-1994
			CA	2003925 A1	28-05-1990
			CN	1043120 A ,B	20-06-1990
			DD	334939 A7	07-05-1992
			DD	301689 A9	01-07-1993
			DD	344377 A7	07-05-1992
			DD	344378 A7	07-05-1992
			DE	68913448 D1	07-04-1994
			DE	68913448 T2	01-06-1994
			EP	0371738 A2	06-06-1990
			ES	2052030 T3	01-07-1994
			JP	2231442 A	13-09-1990
			KR	149008 B1	15-10-1998
			SG	20295 G	18-08-1995
			SU	1839668 A3	30-12-1993
			US	5015786 A	14-05-1991
			RO	105956 B1	30-01-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter[illegible] Application No
PCT/EP 01/14750

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4400558	A	23-08-1983	NONE		
US 5430200	A	04-07-1995	US	5371305 A	06-12-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100124855
弁理士 坪倉 道明
(72)発明者 マレー，ブレンダン・ダーモツト
アメリカ合衆国、テキサス・７７０７７、ヒユーストン、ストーニー・ヒル・ドライブ・１１１８
(72)発明者 バポーシヤン，ガロ・ガービス
オランダ国、エヌ・エル－１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３

Ｆターム(参考) 4H006 AA02 AC11 BA25 BA55 BC10 BC11 BD33 BD52 BE20
4H039 CA19 CA63 CB40 CC40 CF10