(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월19일
(11) 등록번호 10-0839680
(24) 등록일자 2008년06월12일

(51) Int. Cl.
C07C 407/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7008589
(22) 출원일자 2003년06월25일
심사청구일자 2006년12월15일
번역문제출일자 2003년06월25일
(65) 공개번호 10-2003-0094225
(43) 공개일자 2003년12월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/014992
국제출원일자 2001년12월17일
(87) 국제공개번호 WO 2002/51801
국제공개일자 2002년07월04일
(30) 우선권주장
00311709.0 2000년12월27일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US5723637A
US4539181A
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
셸 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아이르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자
메스터스카롤루스마티아스안나마리아
네덜란드엔엘-1031씨엠암스테르담바뒤스베스3
(74) 대리인
차윤근

심사관 : 강영진

(54) 오염물량이 감소된 유기 하이드로과산화물을 제조하는 방법

(57) 요 약

(a) 유기 화합물을 산화시켜 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물을 수득하는 단계;

(b) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물의 적어도 일부를 염기성 수용액과 접촉시키는 단계;

(c) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상을 수성상과 분리시키는 단계;

(d) 분리된 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상의 적어도 일부를 세척하는 단계; 및

(e) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상의 적어도 일부를 공극 함량이 50 내지 98부피%인 고체 흡착제 함유 가드 베드와 접촉시키는 단계

를 포함하여, 오염물량이 감소된 유기 하이드로과산화물을 제조하는 방법.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 유기 화합물을 산화시켜 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물을 수득하는 단계;

(b) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물을 염기성 수용액과 접촉시키는 단계;

(c) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상을 수성상과 분리시키는 단계;

(d) 분리된 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상을 세척하는 단계; 및

(e) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상을 50 내지 98부피%의 공극 부피를 갖는 고체 흡착제 함유 가드 베드와 접촉시키는 단계

를 포함하는, 오염물량이 감소된 유기 하이드로과산화물을 제조하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 유기 화합물이 알킬 아릴인 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 추가로

(f) 단계 (e)에서 수득된 유기 하이드로과산화물 함유 탄화수소 상을 탄소원자수가 3 내지 10개인 올레핀 및 촉매와 접촉시켜 알킬 아릴 하이드록사이드 및 옥시란 화합물을 수득하는 단계,

(g) 상기 알킬 아릴 하이드록사이드로부터 옥시란 화합물을 분리하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 염기성 수용액이 금속 화합물을 함유하는 염기성 수용액인 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 알킬 아릴이 에틸 벤젠, 디(이소프로필)벤젠, 또는 쿠멘인 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 고체 흡착제가 실리카, 실리카겔, 유리, 알루미나, 분자체, 점토 및 광물로 구성된 군 중에서 선택되는 1종 이상의 고체인 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 가드 베드 중의 고체가 55 내지 90 부피%의 공극 함량을 가진 것이 특징인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 오염물량이 감소된 유기 하이드로과산화물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 유기 하이드로과산화물은 프로필렌 옥사이드의 제조에 사용하기에 적합하다.

배 경 기 술

<2> 유기 하이드로과산화물의 도움으로 프로필렌 옥사이드를 제조하는 방법은 당해 기술분야에 공지되어 있다. US-A-5,883,268호에 기술된 바와 같이 이러한 방법은 통상적으로 에틸 벤젠의 과산화 단계, 과산화 반응 산물을 이의 산성 성분을 중화시키기에 충분한 함량의 수성 염기와 접촉시키는 단계, 및 그 결과 수득되는 혼합물을 상

분리시켜 수성상과 유기상을 분리하는 단계를 포함한다. 에틸 벤젠 하이드로과산화물을 함유하는 유기상은 고체 이종 촉매하에 프로필렌과 반응하여 프로필렌 옥사이드를 형성할 수 있다. US-A-5,883-268호는 유기상을 수세척하여 염기성 물질을 제거한 다음, 결과적으로 얻어지는 유기상으로부터 물을 제거함으로써 프로펜 에폭시화에서의 심각한 촉매 불활성화가 방지된다고 기술하고 있다.

<3> US-A-5,723,637호는 프로필렌 옥사이드를 생산하는 유사 방법으로서, 에틸벤젠을 자동산화시켜 에틸벤젠에 에틸벤젠 하이드로과산화물이 함유된 원료 용액을 수득하고, 이를 티타늄 함유 고체 촉매의 존재하에 프로필렌과 반응시켜 프로필렌 옥사이드를 생산하는 방법을 기술하고 있다. 시간 경과에 따른 티타늄 함유 고체 촉매의 활성 저하를 억제하기 위하여 상기 원료 용액은 에틸벤젠에 에틸벤젠 하이드로과산화물이 함유된 용액을 젖산 농도가 5 중량ppm 이하가 되도록 알칼리 수용액으로 세척하여 준비한다. 알칼리 세척 후 수득한 오일상은 물로 추가 세척할 수 있다.

<4> 이와 같은 선택적인 알칼리 금속염의 염기성 수용액을 이용한 유기 하이드로과산화물의 세척과 이후 수세척에도 불구하고 산물 중에는 상당량의 오염물이 존재하는 것으로 밝혀져 있다. 금속염의 염기성 수용액을 이용한 세척은 유기상 내에 금속 이온을 도입시키는 것으로 밝혀져 있다. 오염물, 특히 금속 이온은 유기 하이드로과산화물을 추가 가공할 때 문제를 일으킬 수 있다. 유기 하이드로과산화물이 프로필렌 옥사이드의 제조에 사용되어야 하는 경우 유기 하이드로과산화물류 내의 금속 이온은 프로펜으로부터 프로필렌 옥사이드를 제조하는데 일반적으로 적용되는 촉매의 불활성화를 더욱 촉진시킬 수 있다.

<5> 본 발명자는 현재 공극량이 50 내지 98 부피%인 고체 흡착제를 함유하는 가드 베드(guard bed)와 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소상을 접촉시킴으로써 오염물의 함량이 특히 용이하고도 효율적으로 감소될 수 있음을 발견하게 되었다. 유기 과산화물이 이후 올레핀, 보다 상세하게는 프로펜 및 촉매와 접촉하여 알킬 아릴 하이드록사이드 및 프로필렌 옥사이드를 형성하는 경우에는 촉매의 불활성화가 현저하게 감소된다는 것을 관찰하였다. 이러한 불활성화의 감소는 반응 혼합물 중의 화합물이 유기상에 용해되는 것으로 생각되므로 매우 놀라운 것이다.

발명의 상세한 설명

<6> 따라서, 본 발명은

<7> (a) 유기 화합물을 산화시켜 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물을 수득하는 단계;

<8> (b) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물의 적어도 일부를 염기성 수용액과 접촉시키는 단계;

<9> (c) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상을 수성상과 분리시키는 단계;

<10> (d) 분리된 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상의 적어도 일부를 세척하는 단계; 및

<11> (e) 유기 하이드로과산화물을 함유하는 탄화수소 상의 적어도 일부를 공극 함량이 50 내지 98부피%인 고체 흡착제 함유 가드 베드와 접촉시키는 단계

<12> 를 포함하여, 오염물량이 감소된 유기 하이드로과산화물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<13> 본 발명의 방법은 일련의 방법 단계 순서로 기술하고 있지만 기술된 각 방법 단계 사이 마다 추가의 방법 단계를 수행할 수도 있다. 이 방법 동안 반응하지 않은 유기 화합물은 분리해내는 것이 일반적이다. 이것은 본 발명의 방법 동안 어떤 시기에도 실시할 수 있다.

<14> 유기 하이드로과산화물은 다양한 방법에 유용하다. 이 방법 중 하나는 유기 하이드로과산화물을 탄소원자수가 3 내지 10개, 바람직하게는 3 내지 6개, 보다 바람직하게는 3개 내지 4개인 올레핀, 가장 바람직하게는 프로펜과 반응시켜 출발 올레핀과 동일한 탄소원자수를 함유하는 옥시란 화합물을 수득하는 반응이다. 이러한 방법에 일반적인 유기 화합물은 알킬 아릴이다. 이 방법은 추가로 (f) 단계 (e)에서 수득된 유기 하이드로과산화물 함유 탄화수소 상의 적어도 일부를 탄소원자수가 3 내지 10개인 올레핀 및 촉매와 접촉시켜 알킬 아릴 하이드록사이드 및 옥시란 화합물을 수득하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 이러한 방법은 추가로 (g) 알킬 아릴 하이드록사이드로부터 옥시란 화합물의 적어도 일부를 분리하는 단계를 포함한다.

<15> 단계 (g)에서 수득된 알킬 아릴 하이드록사이드는 다양한 방법에 사용될 수 있다. 이러한 방법 중 하나는 전술한 단계와 추가로 (h) 단계 (g)에서 수득한 알킬 아릴 하이드록사이드의 적어도 일부를 탈수시키는 단계를 포함한다.

<16> 본 발명의 방법에 사용되는 유기 화합물은 본래 임의의 화합물일 수 있지만 가장 흔히 사용되는 유기 화합물은 알킬 아릴 화합물이다. 가장 흔히 사용되는 알킬 아릴 화합물은 알킬 치환체의 탄소원자수가 1 내지 10개, 바람직하게는 2 내지 8개인 알킬 치환체를 1개 이상 함유하는 벤젠 화합물이다. 바람직하게는 벤젠 화합물은 1 내지 2개의 구성원을 포함하는 것이 좋다. 가장 많이 사용되는 알킬 아릴 화합물은 에틸 벤젠, 디(이소프로필)벤젠 및/또는 쿠멘이다.

<17> 유기 화합물의 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 수득되는 산물과 반응하지 않는 화합물이 바람직하다. 하지만, 희석제는 또한 반응 중에 반드시 존재해야 하는 화합물일 수도 있다. 예를 들어, 알킬아릴이 에틸벤젠이라면 희석제 역시 에틸벤젠일 수 있다.

<18> 산화는 반응의 발열 본성을 고려하여 반응 혼합물을 냉각시키면서 유기 화합물을 통해 공기를 송풍시켜줌으로써 편리하게 실시될 수 있다.

<19> 유기 화합물의 산화 동안에는 목적하는 유기 하이드로과산화물 외에 다양한 오염물이 형성될 수 있다. 이 오염물은 대부분 소량으로 존재하지만 특히 유기산의 존재는 유기 하이드로과산화물의 추가 사용에 문제를 일으킬 수 있다. 종래 기술에 기술된 바와 같이, 오염물의 양을 감소시키는 방법은 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물을 염기성 수용액, 보다 구체적으로 금속염 수용액과 접촉시킨 다음, 추후 수 세척하는 것이다. 하지만, 금속염 수용액과의 접촉은 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물 내로 금속 이온을 도입시키는 것으로 관찰되었다. 따라서, 알칼리 금속염 수용액을 이용한 세척에 의해 유기산의 양은 감소될 수 있지만 알칼리 금속의 양은 보통 증가된다.

<20> 본 발명의 방법은 단계 (c)에서 수득된 분리된 유기 하이드로과산화물 함유 탄화수소 상의 금속 함량을 감소시키기에 특히 적합하다. 금속은 보통 금속 이온의 형태로 존재한다. 본 발명의 방법은 특히 염기성 수용액이 금속 염의 염기성 수용액인 방법에 적합하다.

<21> 본 발명의 방법에서 유기 하이드로과산화물 함유 반응 산물은 염기성 수용액, 보다 구체적으로 금속 화합물을 함유하는 염기성 수용액과 접촉된다. 금속 화합물은 흔히 금속 염이지만 또 다른 금속 화합물도 존재할 수 있다. 염기성 수용액에 사용하기에 적합한 염으로는 알칼리 금속염과 알칼리 토금속염이 있다. 바람직하게는, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 및/또는 알칼리 금속 탄산수소염이 사용되는 것이 좋다. 이러한 화합물의 예로는 NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, $NaHCO_3$ 및 $KHCO_3$가 있다. 입수용이성을 고려할 때 NaOH 및/또는 Na_2CO_3 를 사용하는 것이 바람직하다.

<22> 상업적 이용시에는 염기성 수용액의 적어도 일부가 재사용되는 것이 일반적이다. 상업적 용도로 단계 (b)에서 사용된 염기성 수용액은 이전 세척에서 유래하는 오염물의 존재로 인하여 다양한 화합물을 포함할 수 있다.

<23> 수성상에 바람직한 오염물양이 존재하는 평형에 도달되는 속도는 당업자에게 공지된 방식으로 증가시킬 수 있다. 즉, 방법 단계 (b)는 승온 및/또는 유기 하이드로과산화물을 함유하는 반응 산물과 염기성 수용액의 강력한 혼합 동안 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 강력한 혼합은 당해 기술 분야에 공지된 임의의 방식으로 이루어질 수 있다. 단계 (b)가 실시되는 정확한 조건은 다른 환경에 따라 크게 좌우된다.

<24> 단계 (b) 이후 탄화수소상은 단계 (c)에서 수성 상으로부터 분리된다. 바람직한 방법은 탄화수소상과 수성상을 침강시킨 뒤, 이어서 이 상들 중에서 한 상을 완전히 또는 일부를 분리하는 것을 포함한다. 단계 (b)에서 수득한 산물 전체를 반드시 단계 (c)로 처리할 필요는 없다. 하지만, 단계 (b)의 모든 산물은 단계 (c)로 처리되는 것이 바람직하다.

<25> 단계 (d)에서는, 단계 (c)에서 얻어진 분리된 탄화수소상의 적어도 일부가 세척된다. 분리된 탄화수소상의 세척은 당업자에게 공지된 임의의 방식으로 수행할 수 있다. 세척용 액체는 물인 것이 바람직하다. 하지만, 본 발명의 방법이나 또는 다른 방법에서 물의 적어도 일부가 사전에 사용되었을 수 있으므로 세척용 액체는 다양한 다른 화합물을 포함할 수 있다. 사용되는 세척수는 산성 화합물을 포함할 수는 있지만, 세척액의 pH가 적어도 7.5인 화합물의 혼합물로 존재하는 것이 일반적이다.

<26> 단계 (d)의 세척은 필요한 만큼 반복할 수 있다. 일반적으로, 세척은 1 내지 5회 실시할 수 있다. 가능하다면 세척 단계의 회수를 제한하는 것이 유리하다는 것은 자명한 것이다.

<27> 오염물의 수를 더욱 감소시키기 위하여 유기 하이드로과산화물 함유 탄화수소상의 적어도 일부를 그 다음 가드

베드와 접촉시킨다. 탄화수소상의 일부가 사용될 수도 있으나, 보통 효율적 측면에서 탄화수소 상 전체를 접촉시키는 것이 바람직하다. 매우 놀랍게도, 고체 흡착제를 함유하는 베드가 탄화수소 상내에 적어도 일부가 용해되어 있을 것으로 생각되는 오염물을 제거할 수 있었으며, 상기 흡착제는 공극 함량이 50 내지 98부피%이다. 하지만, 단계 (e)에서 수득한 산물을 추가의 변환 단계에 사용하는 경우에는 상당히 감소되는 압력 강하가 관찰될 정도로 흡착제가 오염물을 제거할 수 있는 것으로 관찰되었다.

<28> 고체 흡착제의 공극 함량은 고체 입자 사이의 공극 부피인 것으로 간주된다. 고체 입자 내부의 잠재적인 소공은 고려하지 않는다. 공극 함량은 고체 흡착제 입자의 총 부피와 이 입자들 사이의 부피에 근거한다. 가드 베드의 공극 함량은 바람직하게는 55부피% 이상, 보다 바람직하게는 60부피% 이상이다. 그 상한값은 고체 흡착제 입자의 필요한 강도에 따라 달라진다. 통상, 공극 함량은 98% 이하, 보다 바람직하게는 90% 이하, 가장 바람직하게는 80% 이하인 것이 좋다.

<29> 다양한 고체 흡착제가 본 발명에 사용하기에 적합하다. 일부 흡착제는 유기 하이드로과산화물에 대한 반응성 측면에서 다른 흡착제 보다 덜 바람직한 것으로 관찰되었다. 고체 흡착제는 유기 하이드로과산화물과 유의적인 정도로 반응하지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 흡착제는 불활성 고체인 것이 바람직하고, 실리카, 실리카 겔, 유리, 알루미나, 특히 알파-알루미나, 분자체, 점토 및 광물로 구성된 군 중에서 선택되는 1종 또는 그 이상의 고체인 것이 보다 바람직하다.

<30> 이 고체가 가질 수 있는 유기 하이드로과산화물과의 임의의 잔류 반응성을 감소시키기 위하여 고체 흡착제의 표면적은 작은 것이 바람직하다. 표면적은 바람직하게는 50㎡/g 미만, 보다 바람직하게는 20㎡/g 미만, 가장 바람직하게는 15㎡/g 미만인 것이 좋다.

<31> 고체 흡착제는 공극 함량이 수득되기만 한다면 어떤 형태이어도 좋다. 본 발명에 사용되는 흡착제는 압출 성형될 수 있다. 또한, 중공의 원통형 입자로 성형된 압출물이 양호한 결과를 산출하는 것으로 발견되었다. 바람직한 구체예에서, 고체 흡착제의 형태는 밀도구배된 가드 베드 형태인 것이 좋다. 밀도구배된 가드 베드에서는 보다 큰 공극을 가진 보다 큰 고체는 가드 베드가 유기 하이드로과산화물 함유 탄화수소 상과 먼저 접촉하는 위치에 배치하는 한편, 공극이 보다 작은 미세한 고체 입자는 전체 공극 함량을 50% 이상으로 유지시키면서 하류에 배치한다.

<32> 가드 베드는 별도의 반응기에 배치할 수도 있으나, 경제적 측면에서 가드 베드는 유기 하이드로과산화물이 추가 변환되는 촉매 베드의 상부에 배치되는 것이 좋다.

<33> 선택적 방법 단계 (f)에서, 단계 (e)에서 수득한 유기 하이드로과산화물 함유 탄화수소 상의 적어도 일부는 탄소원자수가 3 내지 10개인 올레핀 및 촉매와 접촉되어 알킬 아릴 하이드록사이드와 옥시란 화합물을 형성시킨다. 이 방법에 적합하게 사용할 수 있는 촉매로는 실리카 상의 티타늄 및/또는 실리케이트 상의 티타늄이 있다. 바람직한 촉매에 대해서는 EP-A-345856에 기술되어 있다. 반응은 일반적으로 보통 온도와 보통 압력, 특히 0 내지 200℃ 범위, 바람직하게는 25 내지 200℃ 범위의 온도에서 진행시킨다. 반응 혼합물이 액체 상태를 유지하기에 충분하다면 정확한 압력은 중요하지 않다. 대기압이면 충분하다. 일반적으로, 압력은 1 내지 100 x 10^5 N/㎡ 범위일 수 있다.

<34> 에폭시화 반응의 마지막에, 목적 산물을 함유하는 액체 혼합물과 촉매를 분리한다. 그 다음, 알킬 아릴 하이드록사이드를 함유하는 반응 산물로부터 당업자에게 적합한 것으로 공지된 임의의 방식으로 옥시란 화합물을 분리할 수 있다. 액체 반응 산물은 분별 증류, 선택적 추출 및/또는 여과에 의해 가공될 수 있다. 용매, 촉매 및 임의의 미반응 올레핀 또는 알킬 아릴 하이드로과산화물은 재순환되거나 다른 방법에 사용될 수 있다.

<35> 본 방법에서 수득된 알킬 아릴 하이드록사이드는 촉매의 존재하에 탈수될 수 있다. 이 단계에 사용될 수 있는 방법에 대해서는 WO 99/42425 및 WO 99/42426에 기술되어 있다. 하지만, 원칙적으로는 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다.