



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월20일
 (11) 등록번호 10-1799718
 (24) 등록일자 2017년11월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 29/03* (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C07D 301/12 (2006.01) *C07D 301/19* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 37/0203 (2013.01)
B01J 21/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7021598
- (22) 출원일자(국제) 2015년01월22일
 심사청구일자 2017년02월15일
- (85) 번역문제출일자 2016년08월08일
- (65) 공개번호 10-2016-0111941
- (43) 공개일자 2016년09월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/012382
- (87) 국제공개번호 WO 2015/112672
 국제공개일자 2015년07월30일
- (30) 우선권주장
 61/930,192 2014년01월22일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2005279587 A*
 KR1020020032628 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 라이온델 케미칼 테크놀로지, 엘.피.
 미국 77010 텍사스주 휴스턴 원 휴스턴 센터 맥키
 니 1221 스위트 700
- (72) 발명자
 그레이, 로저
 미국, 텍사스 77010, 휴스턴, 매키니 스트리트
 1221
 잭슨, 데브라
 미국, 텍사스 77010, 휴스턴, 매키니 스트리트
 1221
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 **에폭시화 촉매의 제조 방법**

(57) 요약

에폭시화 촉매의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 방법은: (a) 무기 규산질 고체를 컬럼에 첨가하여 고체 충전된 컬럼을 생성하는 단계; (b) 상기 고체 충전된 컬럼에 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액을 첨가하여 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성하는 단계; 및 (c) 상기 사염화 타이타늄 함침된 고체를 500℃ 내지 1000℃의 온도에서 소성시켜 촉매를 생성하는 단계를 포함한다. 이 무기 규산질 고체는 적어도 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는다.

(52) CPC특허분류

B01J 21/08 (2013.01)
B01J 29/0308 (2013.01)
B01J 29/89 (2013.01)
B01J 35/10 (2013.01)
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C07D 301/12 (2013.01)
C07D 301/19 (2013.01)

나지, 샌더

미국, 텍사스 77010, 휴스턴, 매키니 스트리트
1221

(72) 발명자

화이트, 다니엘, 에프.

미국, 텍사스 77010, 휴스턴, 매키니 스트리트
1221

명세서

청구범위

청구항 1

촉매의 제조 방법으로서,

- (a) 무기 규산질 고체를 컬럼에 첨가하여 고체 충전된 컬럼을 생성하는 단계;
- (b) 상기 고체 충전된 컬럼에 사염화 티탄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액을 첨가하여 사염화 티탄 함침된 고체를 생성하는 단계; 및
- (c) 상기 사염화 티탄 함침된 고체를 질소 스트림 하에 500 내지 1000℃의 온도에서 소성시켜 촉매를 생성하는 단계를 포함하고,

단계(c)로부터 얻은 상기 촉매는 C₁-C₄ 알코올에 의해 세척되어 알코올 세척된 촉매를 생성하고,

여기서 상기 촉매는 소성 후 증기처리의 부재 하에 제조되는, 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(b)로부터 얻은 상기 사염화 티탄 함침된 고체는 단계(c)에서 소성 전에 톨루엔 및 헥산으로부터 선택되는 추가의 탄화수소 용매에 의해 세척되는, 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알코올 세척된 촉매는 실릴화제와 반응하여 실릴화된 촉매를 생성하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 규산질 고체는 25 내지 1000 m²/g의 표면적을 갖는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계(b)에서 발생한 단열 온도 변화는 용액 중의 사염화 티탄의 농도, 상기 용액의 상기 컬럼으로의 첨가 속도, 또는 둘 다를 조절함으로써 제어되는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매는 이 촉매의 양을 기준으로 0.5 내지 10 중량%의 티탄을 포함하는, 방법.

청구항 8

올레핀과 과산화물의 용액을 제1항에 따른 방법에 의해 생성된 촉매와 접촉시켜 에폭시드를 생성하는 것을 포함하는, 에폭시드의 형성 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 올레핀은 프로필렌인, 공정.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 과산화물은 과산화수소 및 유기 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 공정.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 유기 하이드로과산화물은 *tert*-부틸하이드로과산화물 및 에틸벤젠 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 공정.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 과산화물 전환은 적어도 50%인, 공정.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 과산화물 선택성은 95%를 초과하는, 공정.

청구항 14

촉매의 제조 방법으로서,

(a) 200°C의 온도에서 2 시간 동안 건조된 기공 부피 0.98 내지 3.2 cm³/g을 포함하는 메조포러스 규산질 고체를 컬럼에 첨가하여 고체 충전된 컬럼을 생성하는 단계;

(b) 상기 고체 충전된 컬럼에 사염화 티탄과, 톨루엔 및 헥산으로부터 선택되는 탄화수소 용매를 포함하는 용액을 첨가하여 사염화 티탄 함침된 고체를 생성하는 단계; 및

(c) 상기 사염화 티탄 함침된 고체를 100 mL/분의 질소 스트림 하에 600 내지 700°C의 온도에서 2 내지 4 시간 동안 소성시켜 촉매를 생성하는 단계를 포함하고,

단계(c)로부터 얻은 상기 촉매는 C₁-C₄ 알코올에 의해 세척되어 알코올 세척된 촉매를 생성하고,

여기서 상기 촉매는 소성 후 증기처리의 부재 하에 제조되는, 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 C₁-C₄ 알코올은 메탄올 및 에탄올로부터 선택되는, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 무기 규산질 고체는 적어도 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는, 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 1월 22일자로 출원된 미국 가출원 제61/930,192호의 우선권 및 혜택을 주장하며, 그의 내용은 참고 문헌으로서 그의 전문으로 본원에 인용된다.

[0002] 본 발명은 실리카 상의 타이타늄 촉매의 제조 및 에폭시드를 생산하기 위한 올레핀의 에폭시화를 위한 타이타늄

화된 실리카 촉매의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 촉매는 많은 화학 제조 공정의 중요한 요소이며, 문제의 반응의 속도를 가속화하기 위해서 및/또는 원하는 생성물(들)에 대한 선택성 또는 효율을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 촉매는 많은 반응과 관련하여 사용될 수 있다. 특히, 촉매는 올레핀의 에폭시화에 사용될 수 있다. 향상된 이중 에폭시화 촉매가 요구된다.

발명의 내용

[0004] 일반적으로, 본 발명은 촉매의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 컬럼에 무기 규산질 고체를 첨가하여 고체 충전된 컬럼을 생성하는 단계를 포함한다. 사염화 타이타늄 및 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 사염화 타이타늄 함침된 고체는 500°C 내지 1000°C의 온도에서 소성되어 촉매를 생성한다. 무기 규산질 고체는 적어도 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는다.

[0005] 몇몇 실시 양태에서, 상기 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성 전에 추가의 탄화수소 용매에 의해 세척된다.

[0006] 몇몇 실시 양태에서, 상기 소성된 촉매는 C₁-C₄ 알코올로 세척되어 알코올 세척된 촉매를 생성한다.

[0007] 특정 실시 양태에서, 상기 알코올 세척된 촉매는 실릴화제와 반응하여 실릴화된 촉매를 생성한다.

[0008] 몇몇 실시 양태에서, 상기 규산질 고체는 적어도 2.0 cm³/g의 기공 부피를 갖는다.

[0009] 몇몇 실시 양태에서, 상기 규산질 고체는 25 내지 1000 m²/g의 표면적을 갖는다.

[0010] 추가의 실시 양태에서, 상기 규산질 고체는 이 규산질 고체를 컬럼에 첨가하기 전 또는 후에 100°C 내지 700°C의 온도에서 건조된다.

[0011] 몇몇 실시 양태에서, 발생하는 단열 온도 변화는 용액 중의 사염화 타이타늄의 농도, 상기 용액의 상기 컬럼으로의 첨가 속도, 또는 둘 다를 조절함으로써 제어된다.

[0012] 몇몇 실시 양태에서, 상기 촉매는 이 촉매의 양을 기준으로 0.5 내지 10 중량%의 타이타늄을 포함한다.

[0013] 몇몇 실시 양태에서, 상기 탄화수소 용매는 방향족 탄화수소이다.

[0014] 본 발명은 또한 에폭시드의 형성 공정을 제공한다. 그 공정은 올레핀과 과산화물의 용액을 촉매와 접촉시켜 에폭시드를 생성하는 단계를 포함한다. 촉매는 무기 규산질 고체를 컬럼에 첨가하여 고체 충전된 컬럼을 생성하는 단계, 그 고체 충전된 컬럼에 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액을 첨가하여 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성하는 단계, 및 사염화 타이타늄 함침된 고체를 500°C 내지 1000°C의 온도에서 소성시켜 촉매를 생성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 무기 규산질 고체는 적어도 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는다.

[0015] 몇몇 실시 양태에서, 상기 올레핀은 프로필렌이다.

[0016] 몇몇 실시 양태에서, 상기 과산화물은 과산화수소 및 유기 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0017] 특정 실시 양태에서, 상기 유기 하이드로과산화물은 tert-부틸하이드로과산화물 및 에틸벤젠 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0018] 추가의 실시 양태에서, 상기 과산화물 전환은 적어도 50%이다.

[0019] 몇몇 실시 양태에서, 상기 과산화물 선택성은 95%를 초과한다.

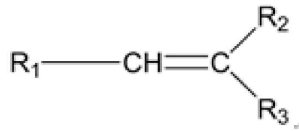
[0020] 본 발명은 추가의 에폭시드 형성 공정을 제공한다. 이 공정은 올레핀과 과산화물의 용액을 촉매와 접촉시켜 에폭시드를 생성하는 단계를 포함한다. 촉매는 무기 규산질 고체를 컬럼에 첨가하여 고체 충전된 컬럼을 생성하는 단계, 이 고체 충전된 컬럼에 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액을 첨가하여 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성하는 단계, 사염화 타이타늄 함침된 고체를 500°C 내지 1000°C의 온도에서 소성시켜 촉매를 생성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 상기 무기 규산질 고체는 적어도 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는다. 상기 과산화물 전환은 50% 내지 99%의 범위 내이고 상기 과산화물 선택성은 95%를 초과한다.

- [0021] 몇몇 실시 양태에서, 상기 올레핀은 프로필렌이다.
- [0022] 몇몇 실시 양태에서, 상기 과산화물은 과산화수소 및 유기 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0023] 특정 실시 양태에서, 상기 유기 하이드로과산화물은 *tert*-부틸하이드로과산화물 및 에틸벤젠 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

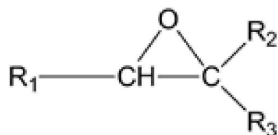
[0024] 본 발명의 촉매 제조 방법은 상승된 온도에서 가스-상 사염화 타이타늄을 다루는 부식 문제를 피하고, 담체에 전달된 TiCl₄의 양에 대한 제어를 허용하고, 용액 또는 초기 습윤 방법에 의해 제조된 촉매와 비교할 때 예상외로 더 나은 하이드로과산화물 전환 및 에폭시드 선택성을 제공한다. 본 발명의 촉매 제조 방법은 저렴하고 용이하게 입수할 수 있는 실리카를 이용할 수 있다. 또한, 그의 높은 에너지 비용 및 작업자 노출 위험에 의해 촉매의 증기 처리는 실온 알코올 처리에 의해 회피될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 정의
- [0026] 본 발명에 사용된 특정 용어들은 다음 단락에서 다음과 같이 정의된다:
- [0027] "올레핀"은 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 유기 화합물을 의미한다. 특정 실시예들에서, 올레핀은 다음 식을 갖고:



- [0028] 식에서, R₁은 수소, 알킬, 치환 또는 미치환 알킬로부터 독립적으로 선택되고; R₂는 수소, 알킬, 치환 또는 미치환 알킬로부터 독립적으로 선택되며; R₃은 수소, 알킬, 치환 또는 미치환 알킬로부터 독립적으로 선택된다.
- [0030] "과산화물"은 1개 이상의 -O-OH 관능기를 갖는 화합물을 의미하고 과산화수소(H₂O₂) 및 유기 하이드로과산화물(R-O-O-H, 식에서 R은 탄화수소 또는 기능화된 탄화수소임)를 포함할 수 있다.
- [0031] "에폭시드"는 고리의 두 구성원이 탄소이고 하나는 산소인 1개 이상의 3-원 고리를 갖는 유기 화합물을 의미한다. 더 구체적으로, 에폭시드는 다음 식을 갖고:



- [0032] 식에서, R₁은 수소, 알킬, 치환 또는 미치환 알킬로부터 독립적으로 선택되고; R₂는 수소, 알킬, 치환 또는 미치환 알킬로부터 독립적으로 선택되며; R₃은 수소, 알킬, 치환 또는 미치환 알킬로부터 독립적으로 선택된다.
- [0034] 본 발명의 모든 양태의 목적 상, "알킬" 기는 일가 포화 탄화수소로서 정의되고, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있거나, 또는 시클릭 기이거나 또는 시클릭 기를 포함할 수 있다. 알킬 기의 비제한적인 예는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 및 n-펜틸 기이다. 바람직하게는, 알킬 기는 직쇄 또는 분지쇄이고, 그의 탄소 골격 내에 어떠한 헤테로 원자도 포함하지 않는다. 바람직하게는, 알킬 기는 C₁-C₁₂ 알킬 기이고, 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기로서 정의된다. 더욱 바람직하게는, 알킬 기는 C₁-C₆ 알킬 기이고, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기로서 정의된다. 알킬 기는 C₁-C₄ 알킬 기일 수도 있고, 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기로서 정의된다.
- [0035] 본 발명의 목적 상, 치환된 기는 --F, --Cl, --Br, --I, --CF₃, --CCl₃, --CBr₃, --CI₃, --OH, --SH, --NH₂, --CN, --NO₂, 및/또는 --COOH 중의 하나 이상으로 일가로 치환될 수 있다. 임의의 치환기(들)은 임의의 치환기(들)로 치환된 부모 기 내의 탄소 원자들의 총수를 산출할 때 고려되지 않는다. 바람직하게는, 치환된 기

0.01 내지 100 밀리몰의 타이타늄의 범위 내이고; 더욱 바람직한 범위는 올레핀의 몰당 0.1 내지 10 밀리몰의 타이타늄이다.

- [0054] 촉매
- [0055] 본 발명에 유용한 촉매는 일반적으로 타이타늄 및 규산질 고체를 포함한다. 몇몇 실시 양태에서, 타이타늄은 촉매 중에 이 촉매의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 6 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 5 중량%의 범위의 양으로(이 촉매의 총 중량을 기준으로) 존재한다. 타이타늄의 제공원은 다양할 수 있고, 타이타늄 할라이드류, 타이타늄 알콕사이드류, 타이타늄 에스테르류 동일 수 있다. 타이타늄 할라이드류가 바람직하고, 사염화 타이타늄이 특히 바람직하다.
- [0056] 타이타늄 이외에, 촉매는 규산질 고체를 포함한다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체는 촉매 중에 이 촉매의 총 중량을 기준으로 90 내지 99.5 중량%, 바람직하게는 94 내지 99 중량%, 및 가장 바람직하게는 95 내지 97 중량% 범위 내의 양으로(이 촉매의 총 중량을 기준으로) 존재한다.
- [0057] 본 발명에 유용한 촉매는 규산질 고체를 포함한다. 사용하기 적합한 무기 규산질 고체는 일반적으로 잘 공지되어 있다. 이 고체는 큰 비율의 이산화규소(SiO₂)를 함유하고, 일반적으로 여기서 "실리카"라고 지칭될 수 있다. 무정형(즉, 비-결정질) 규소 산화물이 바람직하다.
- [0058] 적합한 무기 규산질 고체는 합성 다공질 실리카, 실리카 분말, 내화성 산화물, 메조포러스 분자체, 본질적으로 순수한 실리카, 및 기타 규산질 고체를 포함한다.
- [0059] 적합한 합성 다공질 실리카는 무정형 실리카 입자들이 비교적 치밀하고 조밀하게 압축된 덩어리를 형성하도록 서로 응집되거나 또는 연결된 무정형 실리카의 입자들로 구성되어 있다. 대표적인 그러한 물질은 실리카 겔 및 침전된 실리카이다. 이들 실리카 제품은 그들의 구조 전반에 걸쳐 수많은 기공, 보이드 또는 틈새를 갖는다.
- [0060] 적합한 실리카 분말은 개방-압축되고, 용이하게 붕해되고, 느슨하게 짜인 집합체로 응집된 무정형 실리카의 입자들로 구성된 합성 실리카 분말을 포함할 수 있다. 예시적인 실리카 분말은 수소 및 산소와 사염화 규소 또는 사불화 규소의 연소에 의해 얻어진 발연 및 발열성 실리카를 포함한다.
- [0061] 내화성 산화물은 또한 사용하기 적합하다. 이들 합성 무기 산화물 재료는 큰 비율의 실리카를 함유한다. 적합한 내화성 산화물은 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-알루미나-보리아, 실리카-알루미나-마그네시아 등을 함유한다.
- [0062] 분자체, 특히 MCM-41, MCM-48 및 M41S와 같은 큰 기공성 또는 메조포러스 분자체가 또한 무기 규산질 고체로서 이용될 수 있다.
- [0063] 특히 바람직한 합성 무기 규산질 고체는 본질적으로 순수한 실리카를 포함한다. 본 명세서에 정의된 "본질적으로 순수한" 실리카는 적어도 97 중량% 실리카이다. 바람직한 본질적으로 순수한 실리카는 적어도 98 중량% 실리카, 바람직하게는 적어도 99 중량% 실리카를 함유할 수 있다. 많은 실리카가 박층 크로마토그래피, 컬럼 크로마토그래피, 촉매 담체, 및 기타 용도 등의 다양한 목적을 위해 상업적으로 이용되고 판매된다. 적합한 실리카는 예를 들면, Davisil[®] 643 등의 Davisil[®] 실리카 겔(Grace Davison사 제품) 및 폴리올레핀 촉매를 담지하기 위해 통상적으로 사용되는 등급인 MS-3050 실리카를 포함하여 "MS-" 시리즈로 PQ 사에 의해 제조되는 미소구체 실리카 겔을 포함한다.
- [0064] 다른 규산질 무기 고체는 함수 마그네슘 실리케이트 등의 천연 발생 미네랄 실리케이트, 및 핵토라이트, 카올린, 벤토나이트 등의 점토 미네랄을 포함한다.
- [0065] 적합한 무기 규산질 고체는 적어도 0.8 cm³/g, 더욱 바람직하게는 적어도 1 cm³/g, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 2 cm³/g, 및 가장 바람직하게는 적어도 3 cm³/g의 기공 부피를 갖는다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체는 0.8 cm³/g 내지 5 cm³/g 범위의 기공 부피를 갖는다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체는 1.0 cm³/g 내지 4.5 cm³/g 범위의 기공 부피를 갖는다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체는 2.0 cm³/g 내지 5 cm³/g 범위의 기공 부피를 갖는다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체는 3.0 cm³/g 내지 5 cm³/g 범위의 기공 부피를 갖는다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체는 3.0 cm³/g 내지 4.5 cm³/g 범위의 기공 부피를 갖는다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체는

3.2 cm³/g 범위의 기공 부피를 갖는다.

- [0066] 바람직한 규산질 고체는 특히 적어도 25 m²/g, 바람직하게는 적어도 200 m²/g, 더욱 바람직하게는 적어도 400 m²/g, 및 가장 바람직하게는 적어도 500 m²/g의 큰 표면적을 갖는다. 바람직한 범위는 25 내지 1000 m²/g, 더욱 바람직하게는 200 내지 1000 m²/g이다.
- [0067] 몇몇 실시 양태에서, 촉매의 물리적 형태는 분말, 플레이크, 과립, 구체, 또는 펠렛을 포함하지만, 이들로만 제한되지 않는다. 무기 규산질 고체는 함침 및 소성 전에 그러한 형태일 수 있거나, 또는 대안적으로 함침 및/또는 소성 후에 압출, 펠렛화, 분쇄 등의 통상적인 기술에 의해 하나의 형태에서 상이한 물리적 형태로 전환될 수 있다.
- [0068] 몇몇 실시 양태에서, 촉매는 실릴화제와 반응할 수 있다. 일반적으로, 사용된 실릴화제의 양은 규산질 고체 상의 표면 히드록실 기의 농도를 감소시키고, 그들 기의 적어도 일부를 실릴 에테르로 전환시키는데 효과적인 양이다. 몇몇 실시 양태에서, 사용된 실릴화제의 양은 촉매의 총량을 기준으로 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위 내일 것이다. 다른 실시 양태에서, 사용된 실릴화제의 양은 규산질 고체 중에 존재하는 유리 히드록실 기의 몰당 0.2 내지 2 몰, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 몰 범위 내일 것이다.
- [0069] 적합한 실릴화제는 조성물, 일반적으로 규산질 고체의 1개 이상의 히드록실 기와 반응하여 적어도 하나의 규소-산소 단일 결합을 형성할 수 있는 규소 화합물이다. 적합한 실릴화제는 예를 들면, 오르가노실란류, 오르가노실릴아민류 및 오르가노실라잔류를 포함한다. 적합한 오르가노실란류, 예를 들면, 클로로트리메틸실란, 디클로로디메틸실란, 클로로트리에틸실란, 클로로디메틸페닐실란 등을 포함한다. 바람직한 실릴화제는 염소, 브롬 및 요오드로부터 선택되는 1 내지 3개의 할로 치환기를 갖고, 치환기의 나머지가 메틸, 에틸 또는 이들의 조합물인 테트라-치환 실란을 포함한다. 적합한 오르가노디실라잔류는 다음 식을 가질 수 있다:
- [0070] R₃Si-NH-Si-R₃
- [0071] 식에서, 각각의 R은 독립적으로 알킬 기(바람직하게는, C₁-C₄ 알킬) 또는 수소이다. 예를 들면, 헥사메틸디실라잔 등의 헥사알킬-치환 디실라잔류가 특히 바람직하다.
- [0072] 일 양태에서, 본 발명은 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 몇몇 실시 양태에서, 이 촉매는 올레핀 에폭시화 반응을 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, 이 촉매의 제조 방법은 3 단계를 포함한다. 제1 단계에서, 무기 규산질 고체가 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 촉매를 생성한다.
- [0073] 몇몇 실시 양태에서, 촉매의 제조 방법은 사염화 타이타늄 함침된 고체가 탄화수소 용매로 세척되는 단계를 포함한다. 따라서, 제1 단계에서, 무기 규산질 고체는 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 이 사염화 타이타늄 함침된 고체는 탄화수소 용매로 세척되어 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제4 단계에서, 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 촉매를 생성한다.
- [0074] 다른 실시 양태에서, 촉매의 제조 방법은 소성된 사염화 타이타늄 함침된 고체가 C₁-C₄ 알코올로 세척되는 단계를 포함한다. 따라서, 제1 단계에서, 무기 규산질 고체는 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 이 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 소성된 고체를 생성한다. 제4 단계에서, 이 소성된 고체는 바람직하게는 실온에서 C₁-C₄ 알코올로 세척되어 알코올 세척된 촉매를 생성한다.
- [0075] 특정 실시 양태에서, 촉매의 제조 방법은 탄화수소 세척 단계 및 알코올 세척 단계 모두를 포함한다. 따라서, 제1 단계에서, 무기 규산질 고체는 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 이 사염화 타이타늄 함침된 고체는 탄화수소 용매로 세척되어 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제4 단계에서, 이 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 소성된 고체를 생성

한다. 제5 단계에서, 이 소성된 고체는 바람직하게는 실온에서 C₁-C₄ 알코올로 세척되어 알코올 세척된 촉매를 생성한다.

[0076] 몇몇 실시 양태에서, 촉매의 제조 방법은 실릴화제로 처리하여 실릴화된 촉매를 생성하는 단계를 포함한다.

[0077] 특정 실시 양태에서, 촉매의 제조 방법은 4 단계를 포함한다. 제1 단계에서, 무기 규산질 고체는 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 이 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 소성된 고체를 생성한다. 제4 단계에서, 이 소성된 고체는 실릴화제와 반응하여 실릴화된 촉매를 생성한다.

[0078] 또 다른 특정 실시 양태에서, 탄화수소 세척 단계가 포함된다. 따라서, 제1 단계에서, 무기 규산질 고체는 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 이 사염화 타이타늄 함침된 고체는 탄화수소 용매로 세척되어 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제4 단계에서, 이 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 소성된 고체를 생성한다. 제5 단계에서, 이 소성된 고체는 실릴화제와 반응하여 실릴화된 촉매를 생성한다.

[0079] 또 다른 특정 실시 양태에서, 알코올 세척 단계가 포함된다. 따라서, 제1 단계에서, 무기 규산질 고체는 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 이 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 소성된 고체를 생성한다. 제4 단계에서, 이 소성된 고체는 바람직하게는 실온에서 C₁-C₄ 알코올로 세척되어 알코올 세척된 고체를 생성한다. 제5 단계에서, 이 알코올 세척된 고체는 실릴화제와 반응하여 실릴화된 촉매를 생성한다.

[0080] 또 다른 특정 실시 양태에서, 탄화수소 및 세척 단계가 포함된다. 따라서, 제1 단계에서, 무기 규산질 고체는 컬럼에 첨가되어 고체 충전된 컬럼을 생성한다. 제2 단계에서, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액은 이 고체 충전된 컬럼에 첨가되어 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제3 단계에서, 이 사염화 타이타늄 함침된 고체는 탄화수소 용매로 세척되어 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. 제4 단계에서, 이 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체는 소성되어 소성된 고체를 생성한다. 제5 단계에서, 이 소성된 고체는 바람직하게는 실온에서 C₁-C₄ 알코올로 세척되어 알코올 세척된 고체를 생성한다. 제6 단계에서, 이 알코올 세척된 고체는 실릴화제와 반응하여 실릴화된 촉매를 생성한다.

[0081] 본 발명의 실시 양태들에서, 무기 규산질 고체가 컬럼에 첨가된다. 적합한 컬럼은 크로마토그래피에 사용될 수 있는 컬럼을 포함하지만, 이것으로만 제한되지 않는다. 컬럼은 다양한 재료로 제조될 수 있지만, 규산질 고체가 사염화 타이타늄 용액과 접촉할 때 HCl이 그 부위에서 발생되기 때문에 컬럼은 내산성이어야 한다. 또한, 컬럼은 높은 소성 온도로 인해 내온도성이어야 한다. 예를 들면, 석영 컬럼이 소규모 실험실 제조를 위해 특히 바람직하다. 적합한 컬럼은 원통 형상을 가질 수 있다.

[0082] 첨가는 임의의 바람직한 방식으로 수행될 수 있고, 사용된 규산질 고체의 양은 다양할 수 있다. 몇몇 실시 양태에서, 상황들이 시사할 수 있듯이 컬럼의 작은 비율만을 또는 컬럼의 대부분을 충전시키는 것이 가능하다. 예를 들면, 이것이 그 경우일 필요는 없지만, 컬럼은 그 컬럼의 내부 직경을 초과하는 컬럼 높이까지 규산질 고체로 충전될 수 있다. 몇몇 경우에, 컬럼에 대한 대용품으로서 필터 깔대기 또는 유사한 장치를 사용하는 것이 바람직할 수 있고, 어떤 경우에는, 실리카 컬럼의 직경이 종종 그의 높이를 초과할 것이다. 규산질 고체를 컬럼에 첨가함에 따라, 고체 충전된 컬럼이 생산된다.

[0083] 무기 규산질 고체는 원할 경우 이를 컬럼에 첨가하기 전 또는 후에 건조될 수 있다. 건조는 예를 들면 100°C 내지 700°C, 바람직하게는 200°C 내지 600°C의 온도에서 수 시간 동안 무기 규산질 고체를 가열함으로써 달성될 수 있다. 진공 또는 질소 등의 건조 가스의 흐르는 스트림이 건조를 가속화하기 위해 적용될 수 있다.

[0084] 본 발명의 실시 양태들에서, 규산질 고체를 컬럼에 첨가한 후, 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액이 고체 충전된 컬럼에 첨가된다. 이는 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성한다. TiCl₄ 용액 및 규산질 고체는 질소, 아르곤, 헬륨, 등의 불활성 분위기, 바람직하게는 질소 하에 조합되는 것이 바람직하다.

[0085] 사염화 타이타늄의 임의의 바람직한 공급원이 사용될 수 있고, 다양한 탄화수소 용매가 의도된 용도에 가장 적합할지도 모른다. "맞춤" 용액은 예를 들면 충분히 순수한 사염화 타이타늄을 원하는 탄화수소와 조합하여 제조

됨으로써 필요한 $TiCl_4$ 농도의 용액을 얻는다. 몇몇 실시예에서, 톨루엔 또는 헥산 중의 1 M $TiCl_4$ 의 탄화수소 용액이 사용될 수 있다. 적합한 탄화수소는 예를 들면, C_4 - C_{30} 알킬, 지방족, 지환족, 및 방향족 탄화수소를 포함한다. 톨루엔 또는 자일렌, 특히 톨루엔 등의 방향족 탄화수소가 특히 바람직하다. 사염화 타이타늄 용액은 일반적으로 컬럼 내의 온도를 조절하는데 효과적인 방식으로 규산질 고체의 컬럼에 적용된다. 얻어진 생성물은 사염화 타이타늄 함침된 고체이다.

[0086] 컬럼 및 사염화 타이타늄 용액, 특히 시판 중인 1 M 용액의 사용은 제어된 속도로 사염화 타이타늄의 특정량을 전달하는데 큰 정확도를 허용한다. 본 발명의 방법에 의해 제공된 정확도의 레벨은 실리카를 사염화 타이타늄으로 처리하는 다른 방법, 특히 실리카의 사염화 타이타늄에 의한 가스-상 처리를 사용할 때 달성하기 어렵다.

[0087] 본 발명의 몇몇 실시 양태에서, $TiCl_4$ 용액이 컬럼 내의 규산질 고체에 적용될 때 발생하는 단일 온도 변화는 용액 내의 사염화 타이타늄의 농도, 용액의 컬럼으로의 첨가 속도, 또는 둘 다를 조절함으로써 제어된다. 일 지점 또는 복수의 지점에서의 컬럼 온도는 $TiCl_4$ 의 첨가 속도가 너무 느린지, 너무 빠른지, 또는 원하는 속도로 진행되고 있는지 여부에 대한 결정을 통보하기 위해 열전쌍 또는 유사한 수단을 사용하여 용이하게 모니터링된다. 결과적으로, 공정 제어는 필요한 경우 $TiCl_4$ 용액의 컬럼으로의 전달을 자동화하기 위해 구현될 수 있다.

[0088] 몇몇 실시 양태에서, 염화 타이타늄 용액을 컬럼에 첨가한 후 및 임의의 소성 전에, 추가의 탄화수소 용매는 사염화 타이타늄 함침된 고체를 세척하기 위해 사용될 수 있다. 얻어진 생성물은 세척된 사염화 타이타늄 함침된 고체이다. 바람직하게는, 이 용매는 $TiCl_4$ 용액을 위해 사용된 것과 동일하다. 바람직하게는, $TiCl_4$ 의 톨루엔 또는 헥산 용액이 사용되고, 추가의 톨루엔 또는 헥산이 사염화 타이타늄 함침된 고체를 세척하기 위해 사용된다. 톨루엔이 $TiCl_4$ 용매로서 및 세척 용매로서 가장 바람직하다. 사염화 타이타늄 함침된 고체를 세척하기 위해 사용된 탄화수소의 양은 다양할 수 있고, 당업자의 재량에 맡겨진다. 특정 실시 양태에서, 잔류 $TiCl_4$ 시약을 제거하기 위해 충분한 탄화수소 용매가 사용된다. 바람직하게는, 세척 용매는 증류 또는 다른 수단에 의해 회수되고, 세척 용매로서 재사용된다. 세척 공정은 바람직하게는 컬럼 내에서 실온에서 수행된다.

[0089] 컬럼을 통한 탄화수소 용매의 용출 속도는 임의의 원하는 수단에 의해 제어될 수 있다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체의 등급은 탄화수소 용매의 유속을 최적화하기 위해 선택된다. 특정 실시 양태에서, 이 유속은 최소량의 탄화수소 용매에 의한 철저한 세척을 제공하면서 효율적으로 조절된다. 일반적으로, 세척 단계는 수시간보다는 오히려 수분 내에 완료될 것이다.

[0090] 탄화수소 세척은 컬럼으로부터 염화 수소와 같은 다른 부산물뿐만 아니라, 과량의 사염화 타이타늄, 즉, 규산질 고체와 반응하지 않는 사염화 타이타늄을 제거하는데 도움이 될 수 있다.

[0091] 몇몇 실시 양태에서, 사염화 타이타늄 함침된 고체는, 선행 단락에 기재된 세척 단계의 존재 또는 부재 하에 500°C 내지 1000°C의 온도에서 소성되어 소성된 고체 또는 촉매를 생성할 수 있다. 바람직하게는, 소성은 질소, 아르곤, 헬륨 등, 바람직하게는 질소 등의 불활성 분위기에서 수행된다. 바람직하게는, 소성은 500°C 내지 750°C, 더욱 바람직하게는 600°C 내지 700°C의 온도에서 수행된다. 필요하지 않지만, 사염화 타이타늄 함침된 고체를 제조하는 데 사용된 동일한 컬럼 내에서 소성을 수행하는 것이 편리하다. 소성은 일반적으로 0.1 내지 24 시간, 또는 1 내지 18 시간, 또는 1 내지 4 시간 동안 수행된다.

[0092] 소성된 고체 또는 촉매는 올레핀의 에폭시드로의 높은 전환, 큰 에폭시드 선택성, 또는 둘 다를 달성하는데 더욱 효과적일 수 있다.

[0093] 본 발명의 몇몇 실시 양태에서, 촉매는 소성 후 C_1 - C_4 알코올에 의해 세척되어 알코올 세척된 촉매를 생성할 수 있다. 적합한 C_1 - C_4 알코올은 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 이소부틸 알코올, *n*-부틸 알코올, *sec*-부틸 알코올, *tert*-부틸 알코올 등을 포함한다. 메탄올 및 에탄올이 바람직하다. 메탄올이 가장 바람직하다. C_1 - C_4 알코올과 물의 용액이 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 메탄올과 물의 9:1 용액이 효과적이다(아래 표 7 참조). 세척 공정은 바람직하게는 컬럼 내 및 실온에서 수행된다.

[0094] 컬럼을 통한 C_1 - C_4 알코올의 용출 속도는 임의의 원하는 수단에 의해 제어될 수 있다. 몇몇 실시 양태에서, 규산질 고체의 등급은 C_1 - C_4 알코올의 유속을 최적화하기 위해 선택된다. 특정 실시 양태에서, 유속은 최소량의 C_1 - C_4 알코올에 의한 철저한 세척을 제공하면서 효과적으로 조절된다. 일반적으로, C_1 - C_4 알코올 세척 공정은 수시간보

다는 오히려 수분 내에 완료될 것이다.

[0095] 놀랍게도, 알코올 세척은 소성 후 촉매를 증기 처리할 어떠한 요구도 극복하는 것으로 밝혀졌다. 증기 처리는 염화물 함량을 감소시키기 위해 통상적으로 사용되지만, 그 처리는 에너지 비용 및 잠재적 작업자 노출을 포함하여 고온 응축물을 취급하는데 있어서 어려움 때문에 회피되는 것이 바람직하다. 촉매를 세척하기 위해 사용된 C₁-C₄ 알코올(존재하는 경우)의 양은 다양할 수 있고 당업자의 재량에 맡겨진다. 특정 실시 양태에서, 충분한 C₁-C₄ 알코올이 존재하는 잔류 염화물 이온을 제거하기 위해 사용된다. 바람직하게는, C₁-C₄ 알코올은 증류 또는 다른 수단에 의해 회수되고, 세척 용매로서 재사용된다.

[0096] 몇몇 실시 양태에서, 촉매는 실릴화제와 반응하여 실릴화된 촉매를 생성할 수 있고, 이는 에폭시드 선택성을 개선시킬 수 있다. 일반적으로, 사용된 실릴화제의 양은 규산질 고체 상의 표면 히드록실 기의 농도를 감소시키고, 그들 기의 적어도 일부를 실릴 에테르로 전환시키는데 효과적인 양이다. 실릴화는 소성 및 임의의 알코올 세척 단계 후 임의로 사용된다. 실릴화제에 의한 처리는 액상으로(즉, 실릴화제가 액체로서, 그 자체로 또는 탄화수소 등의 적합한 용매 중의 용액으로서 촉매에 적용되는 경우) 또는 기상으로(즉, 실릴화제가 가스 형태의 촉매와 접촉되는 경우) 수행될 수 있다. 처리 온도는 바람직하게는 80°C 내지 450°C이고, 단, 실릴화제가 오르가노할로실란일 때 다소 더 높은 온도(예, 300°C 내지 425°C)가 바람직하고, 다소 낮은 온도(예, 80°C 내지 300°C)가 오르가노실리잔을 위해 바람직하다.

[0097] 본 발명은 에폭시드의 형성 공정을 제공한다. 이 공정은 올레핀, 바람직하게는 프로필렌과 과산화물의 용액을 촉매와 접촉시켜 에폭시드를 생성하는 단계를 포함한다. 위에서 이미 상세히 논의된 촉매는 무기 규산질 고체를 컬럼에 첨가하여 고체 충전된 컬럼을 생성하는 단계; 이 고체 충전된 컬럼에 사염화 타이타늄과 탄화수소 용매를 포함하는 용액을 첨가하여 사염화 타이타늄 함침된 고체를 생성하는 단계; 및 이 사염화 타이타늄 함침된 고체를 500°C 내지 1000°C의 온도에서 소성시켜 촉매를 생성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 무기 규산질 고체는 적어도 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는다.

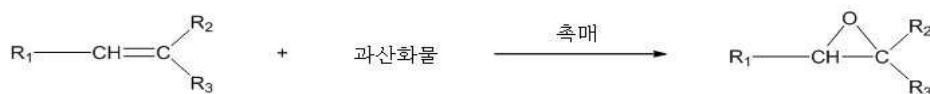
[0098] 일반적으로, 에폭시화는 용매 중에서 또는 반응 온도 및 압력에서 액체이고 반응물 및 그로부터 생성된 생성물에 대해 실질적으로 불활성인 희석제 중에서 액상으로 수행된다. 상업적 실시에서, 유기 하이드로과산화물 반응물을 생성하기 위해 사용되는 탄화수소 또는 알코올을 용매로서 사용하는 것이 일반적으로 가장 경제적이다. 예를 들면, *tert*-부틸하이드로과산화물이 이용될 때, *tert*-부틸 알코올이 에폭시화 용매로서 바람직하다.

[0099] 몇몇 실시 양태에서, 과산화물은 과산화수소 및 유기 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 유기 하이드로과산화물은 *tert*-부틸하이드로과산화물 및 에틸벤젠 하이드로과산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유기 하이드로과산화물은 에폭시화 반응 혼합물(올레핀을 포함함) 중에서 약 1 내지 50 중량%의 농도로 존재할 수 있다.

[0100] 에폭시드화는 적당한 온도 및 압력에서 수행될 수 있다. 적합한 반응 온도는 0°C 내지 200°C로 다양할 수 있지만, 바람직하게는 25°C 내지 150°C이다. 이 반응은 바람직하게는 대기압 이상에서 수행된다. 압력은 1 기압 내지 100 기압으로 다양할 수 있다. 반응 혼합물은 예를 들면 비-기상으로서 또는 2-상(기체/액체) 시스템으로서 실질적으로 유지될 수 있다. 촉매는 물론 이중이고, 따라서 에폭시화 공정 동안 고체상으로 존재한다.

[0101] 에폭시화에 적합한 반응기 구성은 연속, 배치 또는 반연속 절차를 포함하지만, 이들로만 제한되지 않는다. 에폭시화가 원하는 정도까지 진행될 때, 생성물 혼합물이 분리되고 생성물들(에폭시드 및 유기 하이드로과산화물로부터 유도된 알코올)은 분별 증류, 선택적 추출, 여과 등의 통상적인 방법에 의해 회수된다. 반응 용매, 촉매 조성물, 및 임의의 미반응 올레핀 또는 유기 하이드로과산화물은 재순환 및 재사용될 수 있다.

[0102] 에폭시화 반응은 다음 반응 도식에 따라 에폭시드 생성물을 제공한다:



[0103]

[0104] 적합한 에폭시드 생성물은 상기 식을 갖고, 식에서 각각의 R₁, R₂, 및 R₃은 독립적으로 수소, 알킬, 또는 히드록실 기 또는 할라이드 기와 같이 과산화물 및 촉매와 혼화될 수 있는 1개 이상의 관능기로 치환된 알킬이다. 몇몇 실시 양태에서, R₁, R₂, 및 R₃은 독립적으로 수소 또는 C₁-C₃₀ 알킬이다. 특정 실시 양태에서, R₁, R₂, 및 R₃은

독립적으로 수소 또는 C₁-C₁₀ 알킬이다.

- [0105] 에폭시드는 C₂-C₆₀ 올레핀, 더욱 바람직하게는 C₃-C₁₀ 올레핀의 에폭시화로부터 유도될 수 있다. 특히 바람직한 에폭시드는 비환식 C₃-C₁₀ 올레핀의 에폭시화에 기인하여 산화프로필렌, 산화1,2-부텐, 산화이소부틸렌, 펜텐 산화물, 헥센 산화물, 헵탄 산화물, 옥탄 산화물, 노넨 산화물, 데센 산화물 등의 에폭시드를 얻는다. 또한 글리시딜 및 에피클로로하이드린과 같이 히드록실 또는 할로겐으로 치환된 에폭시드가 바람직하다. 산화 프로필렌이 가장 바람직하다.
- [0106] 몇몇 실시 양태에서, 과산화물 전환은 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 60%, 더욱 바람직하게는 적어도 70%, 및 가장 바람직하게는 적어도 80%이다. 바람직한 범위는 50 내지 99%, 바람직하게는 60 내지 99%, 더욱 바람직하게는 70 내지 99%이다. 아래 실시예들에 도시된 같이, 과산화물 전환은 본 발명의 컬럼 제조 방법이 사용될 때 개선된다. 본 명세서에 사용된 용어 "과산화물 전환"은 물 또는 알코올로 각각 전환되는 무기 과산화물 또는 유기 하이드로과산화물의 백분율을 지칭한다. 따라서, 예를 들면, TBHP가 과산화물일 때, *tert*-부틸 알코올로 전환되는 TBHP 분자의 백분율은 "과산화물 전환"이다.
- [0107] 몇몇 실시 양태에서, 과산화물 선택성은 95%를 초과하고, 바람직하게는 97%를 초과하며, 더욱 바람직하게는 98%를 초과한다. 아래 실시예들에 도시된 같이, 과산화물 선택성은 본 발명의 컬럼 제조 방법이 사용될 때 개선된다. 본 명세서에 사용된 용어 "과산화물 선택성"은 과산화물로부터의 활성 산소가 에폭시드 생성물 내로 혼입되는 것에 대한 무기 과산화물 또는 유기 하이드로과산화물의 백분율을 지칭한다. 따라서, 예를 들면, TBHP가 과산화물이고, 프로필렌이 올레핀일 때, 산화프로필렌 분자 내로 혼입되는 전환된 TBHP 분자로부터의 활성 산소의 백분율이 "과산화물 선택성"이다.
- [0108] 촉매 제조 실시예
- [0109] 실리카 담체
- [0110] 시험된 실리카 담체는 MCM-41 메조포러스 실리카(Aldrich, 표면적: 1000 m²/g, 기공 부피: 0.98 cm³/g), Davisil[®] 643 실리카(Grace Davison사 제품, 표면적: 300 m²/g, 기공 부피: 1.15 cm³/g), 및 MS-3050 실리카(PQ Corporation사의 시판품, 표면적: 490 m²/g, 기공 부피: 3.2 cm³/g)를 포함한다.
- [0111] 컬럼-제조된 촉매
- [0112] 촉매 1A: 메조포러스 실리카("MCM-41", 0.5 g)의 샘플을 작은(3/8" ID) 컬럼 에 충전하고 200°C에서 2 시간 동안 가열한다. 컬럼이 냉각된 후, 사염화 타이타늄의 용액(톨루엔 중의 1.0 M 용액 0.5 mL)을 질소 분위기 하에서 컬럼의 상부에 서서히 첨가한다. TiCl₄ 첨가가 완료되면, 추가의 톨루엔(3.0 mL)을 컬럼의 상부에 첨가하여 생성된 촉매를 세척한다. 생성물을 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다.
- [0113] 촉매 1B: n-헥산 중의 사염화 타이타늄의 1.0 M 용액이 사용되고(0.5 mL), TiCl₄ 첨가가 완료되면, 추가의 n-헥산(3.0 mL)을 사용하여 촉매를 세척하는 것을 제외하고는 촉매 1A를 제조하기 위해 사용된 절차가 반복된다. 생성물을 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다.
- [0114] 촉매 2A: Davisil[®] 643 실리카(0.50 g, 200°C에서 2 시간 소성됨)가 MCM-41 대신에 사용되고, 사용된 1.0 M 사염화 타이타늄/톨루엔의 양이 1.5 mL인 것을 제외하고는 촉매 1A를 제조하기 위해 사용된 절차가 반복된다. 생성물을 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다.
- [0115] 촉매 3A(메탄올 세척을 포함함): MCM-41 실리카(3.77 g)의 샘플을 작은(1/2" ID) 컬럼에 충전하고 200°C에서 2 시간 동안 가열한다. 컬럼이 냉각된 후, 사염화 타이타늄의 용액(톨루엔 중의 1.0 M 용액 7.5 mL)을 컬럼의 상부에 서서히 첨가한다. TiCl₄ 첨가가 완료되면, 추가의 톨루엔(23 mL)을 컬럼의 상부에 첨가하여 생성된 촉매를 세척한다. 생성물을 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다. 이후, 촉매를 메탄올(40 mL)로 세척하고 200°C에서 2 시간 동안 건조시킨다. 여전히 컬럼 내의 건조된 생성물을 헥사메틸디실라잔("HMDS", 1.2 mL)으로 처리하고 100 mL/분의 질소 스트림 하에 170°C에서 0.5 시간 동안 가열한다.
- [0116] 촉매 3B(메탄올 세척을 포함함): 촉매 3A를 제조하기 위해 사용된 절차는 다음과 같이 변경된다. 200°C에서 하룻밤 소성된 MCM-41 실리카(0.509 g)가 사용된다. 사염화 타이타늄의 용액(톨루엔 중의 1.0 M 용액 1.0 mL)을

컬럼의 상부에 서서히 첨가한다. $TiCl_4$ 첨가가 완료되면, 추가의 톨루엔(3.0 mL)을 컬럼의 상부에 첨가하여 생성된 촉매를 세척한다. 생성물을 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다. 이후, 촉매를 메탄올(10 mL)로 세척하고 200°C에서 2 시간 동안 건조시킨다. 여전히 컬럼 내의 건조된 생성물을 HMDS(0.3 mL)로 처리하고 100 mL/분의 질소 스트림 하에 170°C에서 0.5 시간 동안 가열한다.

[0117] 촉매 4A(메탄올 세척을 포함함): MS-3050 실리카(2.01 g)의 샘플을 작은(1/2" ID) 컬럼에 충전하고 200°C에서 2 시간 동안 가열한다. 컬럼이 냉각된 후, 사염화 타이타늄의 용액(톨루엔 중의 1.0 M 용액 4.0 mL) 컬럼의 상부에 서서히 첨가한다. $TiCl_4$ 첨가가 완료되면, 추가의 톨루엔(12 mL)을 컬럼의 상부에 첨가하여 생성된 촉매를 세척한다. 생성물을 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다. 이후, 촉매를 메탄올(40 mL)로 세척하고 200°C에서 2 시간 동안 건조시킨다. 여전히 컬럼 내의 건조된 생성물을 HMDS(1.2 mL)로 처리하고 100 mL/분의 질소 스트림 하에 170°C에서 0.5 시간 동안 가열한다.

[0118] 비교 촉매

[0119] 촉매 1C: MCM-41 실리카(2.02 g)의 샘플을 컬럼 내에서 200°C에서 2 시간 동안 소성시켰다. 순수한 사염화 타이타늄(0.57 mL)을 컬럼의 상부에 삽입된 석영 울 플러그에 적용한다. 플러그는 질소 스트림(100 mL/분)에서 200°C로 가열하여 컬럼을 통해 통과하는 $TiCl_4$ 증기의 흐름을 생성한다. 이후, 촉매를 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다.

[0120] 촉매 1D: MCM-41 실리카를 250°C에서 2 시간 동안 소성시킨다. 소성된 실리카(0.50 g)의 샘플을 둥근-바닥 플라스크에 배치한다. 사염화 타이타늄(톨루엔 중의 1.0 M 용액 0.80 mL)을 실리카에 첨가하여 습식 케이크를 형성한다. 혼합물을 2 일 동안 반응하게 한다. 이후, 촉매를 질소 하에 700°C에서 4 시간 동안 소성시킨다.

[0121] 촉매 2B: Davisil[®] 실리카를 250°C에서 2 시간 동안 소성시킨다. 소성된 실리카(0.50 g)의 샘플을 둥근-바닥 플라스크에 배치한다. 사염화 타이타늄(톨루엔 중의 1.0 M 용액 0.70 mL)을 실리카에 첨가하고 혼합하여 자유-유동 분말을 형성한다. 혼합물을 2 일 동안 반응하게 한다. 이후, 촉매를 질소 하에 700°C에서 4 시간 동안 소성시킨다.

[0122] 촉매 2C: Davisil[®] 실리카를 250°C에서 2 시간 동안 소성시킨다. 소성된 실리카(0.30 g)의 샘플을 둥근-바닥 플라스크에 배치하고 톨루엔(3.0 mL)으로 슬러리화시킨다. 사염화 타이타늄(톨루엔 중의 1.0 M 용액 0.50 mL)을 현탁액에 첨가한다. 혼합물을 0.5 시간 동안 교반시키고, 이어서 여과시킨다. 고체를 더 많은 톨루엔(3 mL)으로 세척하고, 생성된 촉매를 질소 하에 700°C에서 4 시간 동안 소성시킨다.

[0123] 촉매 3C(증기 처리를 포함함): MCM-41 실리카(2.0 g)의 샘플을 작은(1/2" ID) 컬럼에 충전하고 200°C에서 하룻밤 가열한다. 컬럼이 냉각된 후, 사염화 타이타늄의 용액(톨루엔 중의 1.0 M 용액 4.0 mL)을 컬럼의 상부에 서서히 첨가한다. $TiCl_4$ 첨가가 완료되면, 추가의 톨루엔(3.0 mL)을 컬럼의 상부에 첨가하여 생성된 촉매를 세척한다. 생성물을 100 mL/분의 질소 스트림 하에 700°C에서 2 시간 동안 소성시킨다. 이후, 촉매를 400°C에서 증기 처리한다(H_2O 3.0 mL). 여전히 컬럼 내의 생성물을 HMDS(1.2 mL)로 처리하고 100 mL/분의 질소 스트림 하에 170°C에서 0.5 시간 동안 가열한다.

[0124] TBHP 옥시테이트를 사용한 1-옥텐의 배치 에폭시화

[0125] *tert*-부틸 알코올(1-옥텐 중의 TBHP 4.4 중량%) 중의 *tert*-부틸하이드로과산화물(TBHP) 41%의 1-옥텐 용액의 부피량(14 mL)을 자성 교반 막대가 장착된 둥근-바닥 플라스크에 배치한다. 혼합물을 질소 하에서 80°C까지 가열한다. 에폭시화 반응은 특정 중량의 촉매 샘플을 첨가함으로써 개시된다(표 1 내지 4 참조). 샘플을 인-라인 필터를 갖는 바늘을 사용하여 플라스크로부터 제거한 후, 반응을 1 시간 동안 지속시킨다. 시험 전후 TBHP 함량은 요오드 적정(iodometric titration)에 의해 결정하고, % 전환율을 산출한다. 결과는 표 1 내지 4에 나타낸다.

촉매	양. g	제조 방법	TBHP 전환. %
1A	0.046	컬럼(톨루엔)	55.8
1B	0.048	컬럼(헥산)	51.4
1C*	0.056	TiCl ₄ 의 기상 첨가	45.1
1D*	0.109	초기 습윤. 2 일 반응	10.2
* 비교예			

[0126]

[0127]

표 1은 메조포러스 실리카인 MCM-41에 의한 결과를 요약한다. 촉매의 컬럼 제조는 가스-상 TiCl₄(촉매 1C)에 의한 실리카의 처리에 의한 제조 또는 초기 습윤(촉매 1D)에 의한 제조와 비교할 때 개선된 TBHP 전환을 제공한다. 흥미롭게도, 방향족 탄화수소(톨루엔)이 TiCl₄를 위한 용매 및 세척 용매로서 지방족 탄화수소(헥산) 대신에 사용될 때 추가적으로 상당한 개선이 있다.

[0128]

[0129]

촉매	양. g	제조 방법	TBHP 전환. %
2A	0.057	컬럼(톨루엔)	46.6
2B*	0.109	초기 습윤. 2 일 반응	44.2
2C*	0.108	슬러리	48.6
* 비교예			

표 2는 용이하게 입수할 수 있고 저렴한 실리카 등급인 Davisil[®] 643 실리카가 MCM-41 대신에 사용될 때 컬럼 제조 기술의 사용으로부터 유사한 개선을 보여준다. 촉매 2B 및 2C는 촉매 2A와 유사한 TBHP 전환을 얻기 위해 거의 두배의 양의 촉매를 필요로 함에 주의한다.

[0130]

[0131]

촉매	양. g	제조 방법	TBHP 전환. %
3A	0.056	컬럼(톨루엔), MeOH 세척, HMDS	70.5
3B	0.050	컬럼(톨루엔), MeOH 세척, HMDS	68.1
3C*	0.055	컬럼(톨루엔), 증기 처리, HMDS	67.7
* 비교예			

TiCl₄가 실리카 상의 표면 히드록실과 반응한 후 촉매 상의 나머지 염화물을 제거하기 위해 타이타늄화된 실리카의 증기 처리가 요구되었다고 이전에 생각되었지만(Catalysis Today 93-95(2004), 202페이지 참조), 놀랍게도 실온에서의 메탄올에 의한 세척 공정은 증기 처리에 대한 필요성을 제거할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 표 3은 더욱 도전적이고 에너지-집약적 증기 처리를 피하면서 높은 TBHP 전환이 유지될 수 있음을 보여준다.

[0132]

[0133]

촉매	양. g	제조 방법: 컬럼	TBHP 전환. %
1A	0.046	MCM-41: SA=1000 m ² /g, PV=0.98 cm ³ /g	55.8
2A*	0.057	Davisil [®] 643: SA=300 m ² /g, PV=1.15 cm ³ /g	46.6
제조 방법: 컬럼, MeOH 세척			
4A	0.051	MS-3050: SA=490 m ² /g, PV=3.2 cm ³ /g	67.5
3A*	0.056	MCM-41: SA=1000 m ² /g, PV=0.98 cm ³ /g	70.5
* 비교예			

표 4는 실리카의 표면적 및 기공 부피의 영향을 보여준다. 촉매 제조의 컬럼 방법이 사용되면, 300 내지 1000

m^2/g 의 표면적(촉매 1A 대 촉매 2A)을 세배로 하는 것은 더 적은 촉매에 의한 더 큰 TBHP 전환을 제공한다. 기공 부피의 영향은 실시예의 두 번째 쌍으로 나타내고, 여기서 기공 부피는 $0.98 \text{ cm}^3/g$ 내지 $3.2 \text{ cm}^3/g$ 의 세배로 된다. 여기서, MS-3050의 표면적은 MCM-41의 표면적의 단지 절반이지만, 더 큰 기공 부피가 보상되고, TBHP(정규화된 촉매량을 고려함)를 전환시키는데 적어도 효과적인 촉매를 초래한다. 그러나, 중요하게는, 올레핀 중합 촉매를 담지하기 위해 널리 사용되는 담체인 MS-3050은 저렴하고, 용이하게 입수할 수 있으며, 내구성이 있고, 높은 배치-대-배치 일관성으로 얻어질 수 있다. 따라서, MS-3050 및 그의 유사체는 MCM-41에 대한 매력적인 대안이다.

[0134] 연속 프로필렌 에폭시화

[0135] 작은 연속 유닛은 다음 조건 하에 촉매 성능을 비교하기 위해 사용된다: 압력: 800 psig; 온도: 80°C ; 프로필렌 공급 속도: 5 g/h(9.6 mL/h); TBHP 공급 속도: 8.55 g/h(10.0 mL/h); 총 체적 흐름: 19.6 mL/h; 프로필렌의 TBHP에 대한 몰비: 3.1. 시험된 촉매는 MCM-41 실리카(Aldrich) 상의 4.5% Ti 및 MS-3050 실리카(PQ Corporation) 상의 4.9% Ti이다. 두 촉매는 이전에 기재된 컬럼 처리 방법을 사용하여 TiCl_4 (톨루엔 중의 1M 용액)를 실리카에 첨가함으로써 제조된다. 스트림 상에서 100 시간 후 연속 에폭시화의 결과는 표 5에 나타낸다.

표 5. 프로필렌의 연속 에폭시드화의 결과(스트림 상에서 100 시간)

	촉매 질량, g	촉매 부피, mL	TBHP 전환, %	TBHP->PO 선택성	PO 생산성, g/mL	km 200*100
MCM-41 상의 4.5% Ti	1.35	8.4	85.0	99.7	0.098	10.1
MS-3050 상의 4.9% Ti	1.35	7.1	88.0	99.8	0.101	11.2

두 촉매를 제조하기 위해 사용된 컬럼 기술.

[0136]

[0137] 표 5는 MCM-41 또는 MS-3050 실리카에 의해 컬럼 기술을 사용하여 제조된 촉매들이 연속 프로필렌 에폭시화 유닛에서 시험되었을 때 양호한 TBHP 전환 및 양호한 산화프로필렌 생산성을 제공하고, 그 값들은 스트림 상에서 100 시간 후에도 양호하게 유지됨을 보여준다.

[0138] 추가의 실시예: 컬럼 대 초기 습윤 비교

[0139] 컬럼 기술은 일반적으로 표 6에서 확인된 담체 및 실험 세부 사항을 사용하여 추가의 촉매를 제조하기 위해 상술한 바와 같이 사용된다(촉매 5A-5C에 의한 실시예 참조). 초기 습윤에 의해 제조된 비교 촉매들이 또한 시험된다(촉매 5D-5L). TBHP 전환 및 선택성에 대한 결과는 표에 나타낸다.

표 6. 컬럼 대 초기 습윤 제조 방법

촉매	실리카	제조 방법	TBHP 전환, %	TBHP 선택, %
5A	D-643	컬럼: 0.3 g 실리카, 0.5 mL 1M TiCl ₄ (전체), 3 mL 톨루엔(4 내지 5 중량% Ti)으로 세척	65	>95
5B	MCM-41	컬럼: 0.1 g 실리카, 0.5 mL 1M TiCl ₄ (전체), 1 mL 톨루엔(4 내지 5 중량% Ti)으로 세척	84	>95
5C	MCM-41	컬럼: 0.1 g 실리카, 0.5 mL 1M TiCl ₄ (전체), 3 mL 톨루엔(4 내지 5 중량% Ti)으로 세척	88	>95
5D*	D-643	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.7 mL 1M TiCl ₄ (전체), (6.3 중량% Ti)	44	>95
5E*	D-643	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.4 mL 1M TiCl ₄ (전체), (3.7 중량% Ti)	44	>95
5F*	D-643	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.2 mL 1M TiCl ₄ (전체), (1.9 중량% Ti)	30	>95
5G*	D-643	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.1 mL 1M TiCl ₄ (전체), (0.95 중량% Ti)	38	>95
5H*	MCM-41	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.7 mL 1M TiCl ₄ (전체), (6.3 중량% Ti)	36	>95
5J*	MCM-41	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.4 mL 1M TiCl ₄ (전체), (3.7 중량% Ti)	34	92
5K*	MCM-41	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.2 mL 1M TiCl ₄ (전체), (1.9 중량% Ti)	39	91
5L*	MCM-41	초기 습윤, 0.5 g 실리카, 0.1 mL 1M TiCl ₄ (전체), (0.95 중량% Ti)	36	88

* 비교예.

[0140]

[0141]

표 6에서 실시예는 초기 습윤에 의해 제조된 촉매와 비교하였을 때 MCM-41 또는 Davisil[®] 643 실리카를 기준으로 타이타늄화된 촉매의 컬럼 제조로부터 이용할 수 있는 우수한 결과를 나타낸다. Ti 함량의 범위(0.95 내지 6.3 중량%)를 나타내는 비교 촉매들(촉매 5D 내지 5L) 중의 어느 것도 컬럼-제조된 촉매들(촉매 5A 내지 5C)에 의해 관찰되는 높은 TBHP 전환 및 선택성을 달성하지 않는다.

[0142]

추가 실시예: 알코올 세척 대 증기 처리

[0143]

실온에서 메탄올 세척 또는 증기 처리에 의한 컬럼 기술은 MCM-41을 사용하여 추가 촉매를 제조하기 위해 사용된다. 일반적으로, 담체를 질소 흐름 하에 수직 석영 튜브 내에서 200°C에서 2 시간 동안 건조시킨다. 건조 MCM-41을 동일한 컬럼 내에 실온에서 사염화 타이타늄(톨루엔 중의 1 M 용액, 2 mL/g)으로 처리하고, 이어서 톨루엔으로 세척한다. 이어서, 타이타늄화된 담체를 700°C에서 2 시간 동안 소성시켰다. 이후, 촉매를 실온에서 메탄올(또는 9:1 MeOH/H₂O 용액)으로 세척하거나 또는 400°C에서 증기 처리한다. 메탄올-세척된 촉매를 200°C에서 2 시간 동안 소성시켰다. 두 촉매 유형은 시험 이전에 180°C에서 HMDS(0.6 mL/g)으로 처리한다. 촉매 활성 및 TBHP 선택성에 대한 결과는 표 7에 나타낸다.

표 7. 티탄화된 MCM-41에 대한 알코올 세척 대 증기 처리의 효과

촉매	처리	세척/담체, mL/g	활성, g TBHP/g cat/h	TBHP 선택성, %
6A	MeOH 세척, 25°C	20	6.17	100
6B	MeOH 세척, 25°C	20	6.33	100 ^a
6C	MeOH 세척, 25°C	15	5.70	99.8
6D	MeOH 세척, 25°C	10	5.74	100 ^b
6E	MeOH:H ₂ O(9:1) 세척, 25°C	20	5.77	100
6F*	증기, 400°C	1.5	6.20	99.1
6G*	증기, 400°C	1.5	6.46	97.1 ^c

* 비교예. ^a 하룻밤 건조된 담체에 의한 반복 실험 ^b 4배 확대 ^c 주말에 걸쳐 공기에 노출된 촉매.

[0144]

[0145]

표 7은 알코올 세척이 400°C에서 증기 처리에 대한 바람직한 대안임을 보여준다. 높은 활성 및 높은 TBHP 선택성은 메탄올 또는 실온에서 촉매의 수성 메탄올 세척에 의해 달성된다.