



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0117509
(43) 공개일자 2017년10월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 29/90</i> (2006.01) <i>B01J 29/89</i> (2006.01)
 <i>B01J 38/12</i> (2006.01) <i>B01J 38/48</i> (2006.01)
 <i>C07D 301/12</i> (2006.01) <i>C07D 303/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 29/90</i> (2013.01)
 <i>B01J 29/89</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7025695</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년02월12일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년09월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/052983</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/128538
 국제공개일자 2016년08월18일</p> <p>(30) 우선권주장
 15154998.7 2015년02월13일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 62/115,658 2015년02월13일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎈 38
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040</p> <p>(72) 발명자
 리델 도미닉
 독일 68623 람페르트하임 리하르트-베버-슈트라쎈 20
 텔레스 요아킴 헨리케
 독일 67165 발트제 필립-히르쉬-슈트라쎈 4
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김태홍</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 프로필렌 에폭시화용 티타늄 제올라이트 촉매의 재생 방법

(57) 요약

본 발명은, 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 반응기 속에 도입하는 스텝, 촉매의 존재하에서 반응기에서 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하는 스텝, 반응기로부터 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함한 생성물 스팀(steam)을 제거하는 스텝, 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝, 액체 수성 시스템으로 촉매를 세정하는 스텝 및 세정된 촉매를 하소하는 스텝을 포함한 단계를 포함한, 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 38/12 (2013.01)

B01J 38/48 (2013.01)

C07D 301/12 (2013.01)

C07D 303/04 (2013.01)

Y02P 20/52 (2015.11)

Y02P 20/584 (2015.11)

(72) 발명자

어반지크 다니엘

독일 64347 그리스하임 다름슈테터 슈트라쎄 86

베게를레 올리케

독일 67550 보름스 상트-보니파티우스-슈트라쎄 11

스피스케 루이스

독일 64342 제하임-유겐하임 임 한뵐 11

파르블레스쿠 안드레이-니콜라

독일 67152 루페르츠베르크 하웁트슈트라쎄 74

슈뢰더 알렉산더

독일 67319 바텐하임 쥐드슈트라쎄 9

필러 올리히

독일 67435 노이슈타트 암 스택켄 14아

바이텐바흐 마이놀프

독일 21682 스타데 케딘저르토르스월 3

비츨 베르너 제이

독일 21682 스타데 쾨닉스마르크슈트라쎄 11

명세서

청구범위

청구항 1

촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법으로서,

(i) (a) (a1) 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 것;

(a2) 촉매의 존재하에 상기 반응기에서 (a1)에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;

(a3) 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 반응기로부터 제거하는 것

을 포함하는, 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;

(b) 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;

(c) 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 스텝

를 포함하고, 추가로 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회(n은 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계

를 포함하고, 추가로

(ii) 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회 반복한 후 (c)로부터 수득된 촉매를 하소시키는 것을 포함하는 단계

를 포함하며, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서를 선택적으로 m회(m이 1 이상의 정수) 반복하고, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서의 각 반복에서, n은 동일하거나 상이한 것인 촉매 재생 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 용매가 메탄올 또는 아세토니트릴, 바람직하게는 아세토니트릴인 촉매 재생 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 MFI 골격 구조 또는 MWW 골격 구조, 바람직하게는 MWW 골격 구조를 갖고, 티타늄 함유 제올라이트의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량% 골격 구조가 규소, 티타늄, 및 산소로 구성되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 Zn을 포함하는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매가 반응기에서 고정층 촉매로서 존재하는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, (c)에 따른 액체 수성 시스템이 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 95 중량% 이상, 바람직하게는 99.9 중량% 이상의 물을 함유하는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (c)에 따라, 촉매의 세정이 촉매를 함유하는 반응기에서 연속적으로 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, (a)에 따른 반응기가 튜브 반응기 또는 튜브 다발 반응기이고 (c)에 따른 세정이 1~20 m/h,

바람직하게는 5~10 m/h 범위의 액 공간 속도(LHSV)에서 액체 수성 시스템으로 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (c)에 따른 세정이 30~90℃, 바람직하게는 40~80℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, (c)에 따른 세정이, 촉매와 접촉된 후 액체 수성 시스템의 총 유기 탄소 농도가 (c)에서 세정 동안 검출된 최대 총 유기 탄소 농도의 5% 이하, 바람직하게는 1% 이하일 때까지 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, (a2)에 따른 에폭시화 반응의 선택도가 스텝 (a) 수행의 첫 100 시간 동안 (a2)에 따른 에폭시화 반응의 평균 선택도에 비하여 4% 이하, 바람직하게는 3% 이하, 더 바람직하게는 2% 이하 감소된 경우, 스텝 (b) 및 (c)의 순서가 수행되고, 에폭시화 반응의 선택도는 (a2)에서 전환된 과산화 수소의 몰량에 대한 (a2)에서 수득된 산화프로필렌의 몰량으로서 정의되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, n이 1~6, 더 바람직하게는 1~4의 범위인 것인 촉매 재생 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에 따른 하소가, 바람직하게는, 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림을 이용하여, 300~600℃, 바람직하게는 350~550℃, 더 바람직하게는 400~500℃ 범위의 촉매의 온도에서 수행되고, 가스 스트림이 바람직하게는 공기, 희박 공기, 또는 이들의 혼합물, 더 바람직하게는 공기 또는 희박 공기인 것인 촉매 재생 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에 따른 하소가 촉매를 함유한 반응기에서 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서가 m회 반복되고 m은 1~6, 더 바람직하게는 1~4 범위의 정수인 촉매 재생 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 또는 수득된, 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 재생 촉매.

청구항 17

제16항에 있어서, 산화프로필렌의 제조 방법에서 5 K 이하, 바람직하게는 2 K 이하, 더 바람직하게는 1 K 이하의 차등 전환 온도를 나타내고 및/또는 산화프로필렌의 제조 방법에서 1 이하의 차등 선택도를 나타내며,

상기 차등 전환 온도는

(A1) 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소의 사전-결정된 전환이 달성되는 온도와,

(B1) 각각의 새로운 촉매가 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소의 상기 사전-결정된 전환이 달성되는 온도

사이의 절대차로서 정의되고,

상기 차등 선택도는

(A2) 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소에 기반한 선택도와,

(B2) 각각의 새로운 촉매가 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소에 기반한 선택도로서, 과산화수소에 기반한 선택도가 전환된 과산화수소의 몰로 나눈 생성된 산화프로필렌의 몰 $\times 100$ 으로서 정의되는 선택도

사이의 절대차(% 포인트)로서 정의되는 것인 재생 촉매.

청구항 18

(i') (a') (a1') 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 제1 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 것;

(a2') 촉매의 존재하에 상기 제1 반응기에서 (a1')에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;

(a3') 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 제1 반응기로부터 제거하는 것

을 포함하는, 제1 반응기에서 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;

(b') 제1 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;

(c') 액체 수성 시스템으로 촉매를 세정하는 스텝

을 포함하는 단계로서, 추가로 스텝 (a') 내지 (c')의 순서를 n'회(n'는 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계

를 포함하고, 추가로

(ii') 스텝 (a') 내지 (c')의 순서를 n'회 반복한 후 (c')로부터 수득된 촉매를 하소하는 것을 포함하는 단계

를 포함하며, 단계 (i') 내지 (ii')의 순서를 m'회(m'은 1 이상의 정수) 선택적으로 반복하고, 스텝 (i') 내지 (ii')의 순서의 각 반복에서 n'가 동일하거나 상이한, 산화프로필렌의 연속 제조 방법으로서, 추가로

(i'') (a'') (a1'') 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 제2 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 스텝;

(a2'') 촉매의 존재하에 상기 제2 반응기에서 (a1'')에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;

(a3'') 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 제2 반응기로부터 제거하는 것

을 포함하는, 제2 반응기에서 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;

(b'') 제2 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;

(c'') 액체 수성 시스템으로 촉매를 세정하는 스텝

을 포함하는 단계로서, 추가로 스텝 (a'') 내지 (c'')의 순서를 n''회(n''는 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계

를 포함하고, 추가로

(ii'') 스텝 (a'') 내지 (c'')의 순서를 n''회 반복한 후 (c'')로부터 수득된 촉매를 하소하는 것을 포함하는 단계

를 포함하며, 단계 (i'') 내지 (ii'')의 순서를 m''회(m''은 1 이상의 정수) 선택적으로 반복하고, 스텝 (i'') 내지 (ii'')의 순서의 각 반복에서 n''가 동일하거나 상이하며,

스텝 (b') 및 (c')의 적어도 하나의 순서 또는 스텝 (b''), (c'') 및 (ii')의 적어도 하나의 순서 동안 산화프로필렌이 (a'')에 따라 제조되는, 산화프로필렌의 연속 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법, 재생 촉매, 및 산화프로필렌의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지난 몇 년 동안, 다양한 티타늄함유 제올라이트는 유기 반응 예컨대 올레핀의 에폭사이드로의 전환 촉매화에 유용한 것을 개발하였다. 예를 들어, WO 98/55229 A1은 올레핀의 에폭시화용 티타늄 함유 제올라이트의 생산 및 추가 용도를 개시한다.

[0003] 티타늄 함유 제올라이트는 대단한 산업적 관심이 있고, 이러한 맥락에서 경제적 및 환경적 고려사항은 유의미한 관련성이 있다. 유기 반응의 촉매작용에서 후속의 재사용을 위한 상기 제올라이트의 효율적인 재생은 새로운 촉매로 그들의 대체에 대해 강력하게 바람직할 것이다.

[0004] EP 1 221 442 A1은 과산화수소로 올레핀의 에폭시화에서 사용된 티타늄 제올라이트 촉매의 재생을 개시하고, 상기 방법은 에폭시화 반응 실행을 포함하고, 여기서 소비된 촉매의 재생은 올레핀의 존재하에 과산화수소로 수행되어 이로써 에폭시화 반응은 계속되고 여기서 상기 재생은 과산화수소의 공급 방향의 전도에 의해 달성된다. 과산화수소는 또한 귀중한 개시 물질이고 그 자체로 자발적으로 분해하는 그들의 경향 때문에 다루기 어렵다.

[0005] WO 2005/000827 A1은 과산화수소로 프로펜의 연속 에폭시화 방법 이후 티타늄 실리칼라이트 촉매의 재생을 개시한다. 촉매는 적어도 100℃의 온도에서 메탄올 용매로 주기적으로 재생된다. 메탄올은 값비싸고 회수에 시간이 걸리는 귀중한 유기 화합물이다. 재생 이후, 에폭시화는 WO 2005/000827 A1에서 새로운 촉매와 비교하여 더 높은 온도에서 재시작되어야 한다.

[0006] WO 2007/013739 A1은, 물 또는 알코올로 소비된 촉매의 전처리 이후, 상기 전처리된 촉매가 과산화수소, 물, 및 알코올을 포함하는 혼합물과 접촉하게 되는 티타늄 함유 분자채 촉매의 재생을 개시한다. 상기 방법은 따라서 소비된 촉매가 2개의 상이한 용액과 접촉하게 되는 2개의 의무적인 및 후속의 스텝을 포함한다. 추가로, 과산화수소, 물, 및 알코올을 포함한 혼합물의 워크업이 요구된다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 올레핀의 에폭시화에서 사용된 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 단순 및 비용-효율적 재생 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이었다. 올레핀의 에폭시화에서 쉽게 재사용될 수 있는 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 재생 촉매를 제공하는 것이 본 발명의 추가 목적이었다.

[0008] 따라서, 본 발명은, 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것으로, 이 방법은

[0009] (i) (a) (a1) 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 것;

[0010] (a2) 촉매의 존재하에 상기 반응기에서 (a1)에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;

[0011] (a3) 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 반응기로부터 제거하는 것

[0012] 을 포함하는, 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;

[0013] (b) 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;

[0014] (c) 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 스텝

[0015] 를 포함하고, 추가로 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회(n은 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계

[0016] 를 포함하고, 추가로

[0017] (ii) 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회 반복한 후 (c)로부터 수득된 촉매를 하소시키는 것을 포함하는 단계

- [0018] 를 포함하며, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서를 선택적으로 m회(m이 1 이상의 정수) 반복하고, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서의 각 반복에서, n은 동일하거나 상이하다.
- [0019] 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법에 있어서, 올레핀의 에폭시화에서 사용된 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생은 적어도 한번 후속의 하소 없이 단계 (i)의 스텝 (c)에 따라 액체 수성 시스템으로 촉매의 세정에 의해 달성될 수 있고, 여기서 상기 세정 이후, 촉매는 이미 하소 스텝 없이 각각의 새로운 촉매로서 동일한 또는 적어도 실질적으로 동일한 촉매적 활성을 나타내고, 여기서 재생의 결과는 하나 이상의 추가 세정 스텝 이후 단계 (ii)에 따라 촉매 하소에 의해 심지어 향상될 수 있다.
- [0020] 단계 (i)
- [0021] 본 방법의 단계 (i)은
- [0022] (a) (a1) 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 것;
- [0023] (a2) 촉매의 존재하에 상기 반응기에서 (a1)에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;
- [0024] (a3) 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 반응기로부터 제거하는 것
- [0025] 을 포함하는, 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;
- [0026] (b) 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;
- [0027] (c) 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 스텝
- [0028] 을 포함하고; 추가로 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회(n은 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함한다.
- [0029] 스텝 (a1)
- [0030] (a1)에 따른 공급 스트림은 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함한다.
- [0031] 과산화수소 또는 과산화수소 공급원
- [0032] 양쪽 과산화수소 및 과산화수소 공급원은 (a1)에 따른 공급 스트림에서 에폭시화 제제로서 이용될 수 있다.
- [0033] 과산화수소가 이용되는 경우에, 과산화수소가 과산화수소 수용액인 것이 바람직하고, 여기서 상기 용액은 물의 총량에 대해 바람직하게는 30 내지 50 중량% 과산화수소를 포함한다.
- [0034] 과산화수소가, 예를 들어 적합한 지지체 예컨대 목탄 또는 적합한 무기 산화물 또는 무기 산화물의 혼합물에서 지지된, 적합한 촉매 또는 촉매 시스템의 존재하에, 예를 들어 하나 이상의 귀금속을 추가로 함유한 티타늄 함유 제올라이트, 또는 티타늄 함유 제올라이트 및 하나 이상의 귀금속을 함유한 추가의 촉매의 존재하에 수소 및 산소로부터 반응 혼합물에서 제자리 형성되는 것이 또한 가능하다.
- [0035] (a1)에 따른 공급 스트림에서 과산화수소의 제조를 위하여 안트라퀴논 방법은 사용될 수 있다. 상기 방법은 대응하는 안트라퀴논으로퀴논 화합물을 형성하기 위한 안트라퀴논 화합물의 촉매적 수소화, 과산화수소를 형성하기 위한 산소와 이의 후속의 반응 및 형성된 과산화수소의 후속의 추출에 기반된다. 사이클은 산화에서 재차 형성된 안트라퀴논 화합물의 재수소화에 의해 완료된다. 안트라퀴논 방법의 검토는 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, volume 13, pages 447 to 456]에서 주어진다. 대안으로서, 과산화수소는 과산화2황산을 생산하기 위해 캐소드에서 수소의 동시 발생과 황산의 애노드 산화에 의해 수득될 수 있다. 과산화2황산의 가수분해는, 이렇게 회수되는, 먼저 과산화황산 및 그 다음 과산화수소 및 황산을 형성한다. 추가 대안에서, 과산화수소는 원소 수소 및 산소로부터 직접적으로 수득될 수 있다.
- [0036] 바람직하게는, 과산화수소는 (a1)에 따라 공급 스트림에서 사용된다.
- [0037] 유기 용매
- [0038] (a1)에서 이용되는 유기 용매는 원칙적으로 이러한 목적을 위해 공지된 모든 용매이다. 유기 용매 예컨대 알코올, 니트릴, 및 이들의 혼합물, 선택적으로 또한 물이 선호된다. 바람직하게는, 유기 용매는 메탄올 및 아세트 니트릴로 구성된 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 유기 용매는 아세트니트릴이다.

- [0039] (a1)에 따른 공급 스트림
- [0040] 일반적으로, (a1)에 따른 공급 스트림은 임의의 생각할 수 있는 방법에 따라 제조될 수 있다. 따라서, (a1)에서 공급 스트림은, 프로펜을 포함한 스트림, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림, 및 유기 용매를 포함한 스트림의 혼합에 의해 제조될 수 있고, 순차적인 혼합, 즉, 프로펜을 포함한 스트림의 유기 용매를 포함한 스트림과의 혼합 및 수득한 스트림의 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림과의 혼합을 포함한다.
- [0041] 일반적으로, (a1)에 따른 공급 스트림은 프로펜 및 과산화수소 또는 과산화수소 공급원에서 비롯된 과산화수소의 1 당량의 몰비에 관하여 제한되지 않는다. 바람직하게는, 프로펜은 과산화수소 또는 과산화수소 공급원에서 비롯된 과산화수소의 1 당량에 관하여 (a1)에 따른 공급 스트림에서 몰 과량으로 존재한다. 바람직하게는, (a1)에 따른 공급 스트림에서 프로펜 및 과산화수소 또는 과산화수소 공급원에서 비롯된 과산화수소의 1 당량의 몰비는 1 내지 1.6, 더 바람직하게는 1.1 내지 1.55, 더 바람직하게는 1.2 내지 1.5, 더 바람직하게는 1.40 내지 1.45이다.
- [0042] 일반적으로, 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함한 (a1)에 따른 공급 스트림은 공급 스트림에 의해 포함된 추가 구성요소에 관하여 제한되지 않는다. 따라서, (a1)에 따른 공급 스트림은 적어도 하나의 추가의 구성요소, 예를 들어 적어도 하나의 칼륨 포함 염을 추가로 포함할 수 있다.
- [0043] 칼륨 포함 염
- [0044] 적어도 하나의 칼륨 염의 화학적 성질에 관하여, 특별한 제약은 존재하지 않는다. 바람직하게는 적어도 하나의 칼륨 염은 적어도 하나의 무기 칼륨 염, 적어도 하나의 유기 칼륨 염, 및 적어도 하나의 무기 칼륨 염과 적어도 하나의 유기 칼륨 염의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0045] 바람직한 무기 칼륨 포함 염은, 비제한적으로, 할로겐화칼륨 예컨대 염화칼륨 또는 브롬화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 황산수소칼륨, 수산화칼륨, 과염소산칼륨, 인을 포함한 칼륨 염 예컨대 인산2수소칼륨 또는 인산수소2칼륨 또는 인산칼륨 또는 피로인산칼륨 예컨대 제1피로인산칼륨 또는 제2피로인산칼륨 또는 제3피로인산칼륨 또는 제4피로인산칼륨, 또는 에티드론산칼륨 예컨대 제1에티드론산칼륨 또는 제2에티드론산칼륨 또는 제3에티드론산칼륨 또는 제4에티드론산칼륨, 시안산칼륨, 칼륨 산화물 예컨대 산화칼륨(K_2O) 또는 초산화칼륨(KO_2) 또는 과산화칼륨(K_2O_2)을 포함한다.
- [0046] 바람직한 유기 칼륨 포함 염은, 비제한적으로, 탄산칼륨 (K_2CO_3), 탄산수소칼륨, 지방족 포화 카복실산 예컨대 바람직하게는 1 내지 6, 더 바람직하게는 1 내지 5, 더 바람직하게는 1 내지 4, 더 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 모노카복실산 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산, 바람직하게는 2 내지 6, 더 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 디카복실산 예컨대 옥살산, 말론산, 석신산, 타르타르산, 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 트리카복실산 예컨대 시트르산 또는 이소시트르산 또는 프로판-1,2,3-트리카복실산, 또는 테트라카복실산의 칼륨 염을 포함한다. 바람직하게는, 유기 칼륨 염은 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 포화 모노카복실산의 칼륨 염, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 구성된 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 유기 칼륨 염은 포름산칼륨, 아세트산칼륨, 프로피온산칼륨, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 구성된 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 유기 칼륨 염은 포름산칼륨, 아세트산칼륨, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0047] 따라서, 칼륨 포함 염은 바람직하게는 수산화칼륨, 할로겐화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 황산수소칼륨, 과염소산칼륨, 인산2수소칼륨 또는 인산수소2칼륨 또는 인산칼륨 또는 피로인산칼륨 예컨대 제1피로인산칼륨 또는 제2피로인산칼륨 또는 제3피로인산칼륨 또는 제4피로인산칼륨, 또는 에티드론산칼륨 예컨대 제1에티드론산칼륨 또는 제2에티드론산칼륨 또는 제3에티드론산칼륨 또는 제4에티드론산칼륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기 칼륨 염, 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 포화 모노카복실산의 칼륨 염, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 칼륨 염, 및 적어도 하나의 무기 칼륨 염 중 적어도 하나 및 적어도 하나의 유기 칼륨 염 중 적어도 하나의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0048] 더 바람직하게는, 칼륨 포함 염은 인산2수소칼륨 또는 인산수소2칼륨 또는 인산칼륨 수산화칼륨, 할로겐화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 황산수소칼륨, 과염소산칼륨으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 무기 칼륨 염, 포름산칼륨, 아세트산칼륨, 프로피온산칼륨, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 구성된 군으로부터 선택되는

적어도 하나의 유기 칼륨 염, 및 적어도 하나의 무기 칼륨 염 중 적어도 하나 및 적어도 하나의 유기 칼륨 염 중 적어도 하나의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0049] 특히 바람직하게는, 칼륨 포함 염은 인산2수소칼륨, 인산수소2칼륨, 또는 포름산칼륨이다. 따라서, 하나의 단일 칼륨 염이 이용되면, 칼륨 포함 염은 가장 바람직하게는 인산2수소칼륨, 인산수소2칼륨, 또는 포름산칼륨이다. 2 이상의 칼륨 포함 염이 이용되면, 하나의 칼륨 염은 인산2수소칼륨, 인산수소2칼륨, 또는 포름산칼륨이다.

[0050] 공급 스트림에서 칼륨 포함 염의 농도에 관하여, 특별한 제약은 존재하지 않는다. 바람직하게는, 공급 스트림내 칼륨 포함 염의 농도는 공급 스트림에서 칼륨 포함 염의 용해도 한계의 적어도 10%, 바람직하게는 10 내지 100%, 바람직하게는 20 내지 100%, 더 바람직하게는 30 내지 100%, 더 바람직하게는 40 내지 100%의 범위이다. 본 발명의 문맥에서 사용된 바와 같이 용어 "액체 공급 스트림에서 적어도 하나의 칼륨 염의 용해도 한계"는 액체 공급 스트림에서 칼륨 포함 염의 포화 농도에 관한 것이고, 여기에서 칼륨 포함 염의 더 많은 첨가에 의해, 혼합물에서 용질로서 칼륨 포함 염의 농도는 증가하지 않고 칼륨 포함 염은 침전하기 시작할 것이다. 공급 스트림에서 칼륨 포함 염의 용해도 한계는 혼합물의 조성 및 공급 스트림이 제공되는 조건 예컨대 온도, 및 압력에 의존할 것이다. 혼합물에서 칼륨 포함 염의 용해도 한계 결정은 주어진 혼합물의 상기 조건 및 상기 조성을 아는 숙련가에 쉽고 간단한 과제이다. 첨가되는 칼륨 포함 염의 양이 용해도 한계 초과인지 여부를 평가하기 위한 단순 절차는 공급 스트림 통과 다음 필터를 통해 (a2)에서 예폭시화 조건에 적용 및 필터를 거친 압력 강하 측정이다. 필터를 거친 압력 강하가 스트림에서 경시적으로 증가하고 칼륨 포함 염이 오프라인으로 취득된 경우 필터에서 발견되면, 첨가되는 칼륨 포함 염의 양은 이미 용해도 한계 초과이다.

[0051] 바람직하게는 (a1)에서, 공급 스트림에서 포함된 과산화수소 또는 과산화수소 공급원에서 비롯된 과산화수소의 1 당량에 대한 칼륨 포함 염에서 포함된 칼륨의 몰비는 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 더 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 의 범위이다. 2 이상의 칼륨 포함 염이 이용되면, 칼륨 포함 염에 포함된 칼륨의 몰량은 (a1)에서 이용된 전체 칼륨 포함 염에 포함된 칼륨의 총 몰량에 관련한다.

[0052] 추가로 바람직하게는 (a1)에서, 공급 스트림에서 과산화수소 또는 과산화수소 공급원에서 비롯된 과산화수소의 1 당량에 대한 칼륨의 몰비는 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $5000 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $15 \times 10^{-6}:1$ 내지 $2500 \times 10^{-6}:1$, 더 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1,500 \times 10^{-6}:1$, 더 바람직하게는 $25 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1,300 \times 10^{-6}:1$, 더 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1,000 \times 10^{-6}:1$ 의 범위이다.

[0053] 바람직하게는, (a1)에 따른 공급 스트림은 인산2수소암모늄이 없다. 더 바람직하게는, (a1)에 따른 공급 스트림은 인산암모늄, 인산수소암모늄 및 인산2수소암모늄이 없다. 더 바람직하게는, (a1)에 따른 공급 스트림은 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 인산2수소암모늄, 인산수소암모늄, 인산암모늄, 피로인산수소암모늄, 피로인산암모늄, 염화암모늄, 질산암모늄, 및 아세트산암모늄이 없다. 더 바람직하게는, (a1)에 따른 공급 스트림은 암모늄 염이 없다. 본 맥락에서 사용된 바와 같이 용어 "이 없는"은 공급 스트림의 총중량을 기준으로 많아야 2 중량ppm, 바람직하게는 많아야 1 중량ppm의 각각의 화합물의 농도에 관련한다.

[0054] 바람직하게는, (a1)에 따른 공급 스트림은 $1 \times 10^{-6}:1$ 내지 $250 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $5 \times 10^{-6}:1$ 내지 $50 \times 10^{-6}:1$ 의 범위에서 과산화수소 또는 과산화수소 공급원에서 비롯된 과산화수소의 1 당량에 대한 나트륨의 몰비로 나트륨을 함유한다. 바람직하게는, 혼합물, 바람직하게는 (a1)에 따른 공급 스트림은 용해된 인산2수소나트륨 (NaH_2PO_4), 더 바람직하게는 용해된 인산2수소나트륨도 용해된 인산수소2나트륨 (Na_2HPO_4), 더 바람직하게는 용해된 인산2수소나트륨도 용해된 인산수소2나트륨도 용해된 인산나트륨 (Na_3PO_4)도 포함하지 않는다.

[0055] (a1)에 따른 공급 스트림이 적어도 하나의 칼륨 포함 염을 추가로 포함하는 경우에, 액체 공급 스트림은 바람직하게는 적어도 4개 개별 스트림의 조합에 의해 제조된다. 바람직하게는, 적어도 하나의 용해된 칼륨 포함 염을 포함한 수성 스트림은 프로펜을 포함한 스트림과, 또는 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림과, 또는 유기 용매를 포함한 스트림과, 또는 이들 스트림의 2개 또는 3개의 혼합된 스트림과, 바람직하게는 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림과, 또는 유기 용매를 포함한 스트림과, 또는 이들의 혼합된 스트림과 조합된다.

[0056] 프로펜을 포함한 스트림은 프로판올을 추가로 포함할 수 있고, 여기서 스트림의 바람직하게는 적어도 98 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%

는 프로펜 및 프로판으로 구성된다. 바람직하게는, 스트림에서 프로판에 대한 프로펜의 중량 비는 적어도 7:3이다. 예를 들어, 폴리머 등급 프로펜 또는 화학 등급 프로펜일 수 있는 상업적으로 입수가 가능한 프로펜이 이용될 수 있다. 전형적으로, 폴리머 등급 프로펜은 99 내지 99.8 중량%의 범위에서 프로펜 함량 및 0.2 내지 1 중량%의 범위에서 프로판 함량을 갖는다. 화학 등급 프로펜은 전형적으로 92 내지 98 중량%의 범위에서 프로펜 함량 및 2 내지 8 중량%의 범위에서 프로판 함량을 갖는다. 바람직하게는, 99 내지 99.8 중량%의 범위에서 프로펜 함량 및 0.2 내지 1 중량%의 범위에서 프로판 함량을 갖는 스트림이 이용된다.

[0057] 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림은 모든 생각할 수 있는 방법에 따라 제조될 수 있다. 캐소드에서 수소의 동시 발생과 애노드 산화에 의한 황산의 과산화2황산으로의 전환에 의해 과산화수소를 포함한 스트림을 수득하는 것이 생각할 수 있다. 과산화2황산의 가수분해는 그 다음 과산화1황산을 통해 역으로 이렇게 수득되는 과산화수소 및 황산으로 이어진다. 원소로부터 과산화수소의 제조는 또한 생각할 수 있다. 특별한 제조 방법에 따라, 과산화수소를 포함한 스트림은, 예를 들어, 수성 또는 수성/메탄올성 과산화수소 스트림, 바람직하게는 수성 과산화수소 스트림일 수 있다. 수성 과산화수소 공급이 이용되는 경우에서, 과산화수소에 관하여 스트림의 함량은 보통 3 내지 85 중량%, 바람직하게는 25 내지 75 중량%, 더 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 예컨대 30 내지 40 중량% 또는 35 내지 45 중량%의 40 내지 50 중량%의 범위이다. 바람직하게는, 과산화수소를 포함한 스트림의 적어도 25 중량%, 더 바람직하게는 적어도 30 중량%, 더 바람직하게는 적어도 35 중량%는 물 및 과산화수소로 구성된다. 바람직한 범위는 30 내지 80 중량% 또는 35 내지 75 중량% 또는 40 내지 70 중량%이다.

[0058] 물, 바람직하게는 본질적으로 순수한 물을 이용한 추출 동안 과산화수소의 충분한 안정성을 제공하기 위해, 적합한 안정제는 물, 바람직하게는 사용된 본질적으로 순수한 물에 보통 첨가된다. 특히, 무기 강산 및/또는 킬레이트제가 언급된다. 바람직한 추출 공정에 있어서, 질산염 및/또는 인산염 및 피로인산염, 각각의 소량은, 안정제로서, 산으로서 또는 나트륨 염으로서 첨가된다. 이들 안정제는 미정제 과산화수소 수용액이, 미정제 과산화수소 수용액에서 함유된 과산화수소에 관하여 계산된 각각의 경우에, 50 내지 400 중량ppm 나트륨 양이온, 인산염(PO_4^{3-})으로서 계산된 100 내지 700 중량ppm 인, 및 50 내지 400 중량ppm 질산염 음이온을 함유하도록 하는 양으로 보통 첨가된다. 바람직한 범위는, 예를 들어, 나트륨 양이온의 50 내지 200 중량ppm 또는 50 내지 100 중량ppm, 인의 100 내지 500 중량ppm 또는 100 내지 300 중량ppm, 및 질산염의 50 내지 200 중량ppm 또는 50 내지 100 중량ppm이다. 추가로, 다른 안정제 예컨대 아주석산나트륨(Na_2SnO_2) 같은 아주석산염 및/또는 유기 포스폰산, 특히 에티드론산 같은 유기 디포스폰산이 사용되는 것이 생각할 수 있다. 바람직하게는, 수성 과산화수소 스트림은 1×10^{-6} :1 내지 250×10^{-6} :1, 더 바람직하게는 5×10^{-6} :1 내지 50×10^{-6} :1의 범위에서 과산화수소에 대한 나트륨의 몰비로 나트륨을 포함한다.

[0059] 일반적으로, (a1)에서 제공된 공급 스트림에서 유기 용매에 대한 물의 몰비는 임의의 특별한 제약을 받지 않는다. 바람직하게는, 특히 유기 용매가 아세토니트릴인 경우에, 유기 용매에 대한 물의 몰비는 많아야 1:4, 더 바람직하게는 1:50 내지 1:4, 바람직하게는 1:15 내지 1:4.1, 더 바람직하게는 1:10 내지 1:4.2의 범위이다.

[0060] (a1)에 따른 촉매

[0061] 일반적으로, 촉매 활성 물질로서 사용된 티타늄 함유 제올라이트는 하기 3문자 암호에 따라 제올라이트 골격 구조(framework structure) 유형을 가질 수 있다: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON, 또는 이들 골격 구조의 2 이상의 혼합된 구조. 3문자 암호 및 그들의 정의에 관하여, 문헌["Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England (2001)]이 참조된다.

[0062] 티타늄 함유 제올라이트가 MFI 골격 구조, MEL 골격 구조, MWW 골격 구조, MWW유형 골격 구조, 또는 이들 골격 구조의 2 이상의 혼합된 구조, 바람직하게는 MFI 골격 구조, MWW 골격 구조 또는 MWW유형 골격 구조, 더 바람직

하계는 MWW 골격 구조 또는 MWW유형 골격 구조를 갖는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 티타늄 함유 제올라이트는 "TS-1" (티타늄 실리칼라이트-1) 또는 "TiMWW"로서 공지된 제올라이트이다.

[0063] 바람직하게는, 특히 티타늄 함유 제올라이트가 TiMWW인 경우에, 티타늄 함유 제올라이트는 Al, B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, Cd의 하나 이상, 바람직하게는 B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, Cd의 하나 이상, 더 바람직하게는 Zn을 포함한다.

[0064] 본 발명의 문맥에서 사용된 바와 같이, 또한 "TiMWW"로 칭하는, 용어 "골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트"는 제올라이트 골격에서 동형 치환 원소로서 티타늄을 함유하는 골격 구조 MWW의 제올라이트에 관한 것이다. 바람직하게는, 제올라이트 골격은 알루미늄이 본질적으로 없고 규소, 티타늄, 및 산소로 본질적으로 구성된다. 바람직하게는, 제올라이트 골격의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 규소, 티타늄, 및 산소로 구성된다. 선택적으로, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 MWW 제올라이트 골격의 일부가 아닌 모든 티타늄 종으로서 이해되는 골격외의 티타늄을 포함할 수 있다. TiMWW 촉매의 제조는, 예를 들어, US 2007043226 A1에서, 특히 그안에 실시예 3 및 5에서 기재된다.

[0065] 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 티타늄 함량은 임의의 특별한 제약을 받지 않는다. 바람직하게는, (a1)에서 촉매에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는, 원소 티타늄으로서 계산된, 티타늄을 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유한다. 따라서, 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 방법에 관한 것이고, 여기서 (a1)에서 촉매에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는, 원소 티타늄으로서 계산된, 티타늄을 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 규소 범위의 양으로 함유한다.

[0066] 티타늄에 더하여, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 티타늄, 규소, 및 산소 이외의 적어도 하나의 추가 원소를 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 적어도 하나의 추가 원소가 MWW 제올라이트 골격 구조의 일부인 동형 치환 원소인 것이 생각할 수 있다. 바람직하게는, 상기 적어도 하나의 추가 원소는 동형 치환 원소가 아니다. 동형 치환 원소가 아닌 그와 같은 추가 원소는, 예를 들어, 분무 방법, 습성 함침 방법 예컨대 초기 습식 방법, 또는 임의의 다른 적합한 방법에 의해 제올라이트에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 적어도 하나의 추가 원소는 Al, B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, Cd 및 2 이상의 조합으로 구성된 군, 바람직하게는 2 이상의 B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, Cd 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 티타늄, 규소, 및 산소에 더하여 추가 원소로서 아연을 함유한다. 더 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 티타늄, 규소, 및 산소에 더하여 단독 추가 원소로서 아연을 함유한다. 더 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 제올라이트 골격 구조의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%가 규소, 티타늄, 및 산소로 구성되는 티타늄, 규소, 및 산소에 더하여 단독 추가 원소로서 아연을 함유한다. 더 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트가 단독 추가 원소로서 아연을 함유하는 경우에서, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%는 아연, 티타늄, 규소, 및 산소로 구성되고; 단독 추가 원소로서 아연을 함유하는 골격 구조 유형 MWW의 상기 티타늄 제올라이트는 또한 "ZnTiMWW"로 칭해진다.

[0067] ZnTiMWW 촉매

[0068] 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 아연 함량은 임의의 특별한 제약을 받지 않는다. 바람직하게는, (a1)에서 촉매에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는, 원소 아연으로서 계산된, 아연을 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유한다. 따라서, 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 방법에 관한 것이고, 여기서 (a1)에서 촉매에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는, 원소 아연으로서 계산된, 아연을 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유한다.

[0069] 따라서, (a1)에서 촉매에 포함되는 티타늄 함유 제올라이트가 MWW 골격 구조를 갖고, 아연을 포함하고, 원소 티타늄으로서 계산된, 티타늄을 티타늄 함유 제올라이트의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유하고, 원소 아연으로서 계산된, 아연을 티타늄 함유 제올라이트의 총중량을

기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유하는 것이 바람직하다.

- [0070] 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트를 포함한, (a1)에 따른 촉매는 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트로 구성될 수 있고, 바람직하게는 기재된 바와 같이 TiMWW 또는 ZnTiMWW로 구성될 수 있다. 그와 같은 경우에, 촉매는, 예를 들어 과립, 마이크로구형체 예컨대 분무 건조로부터 또는 분무 과립화에 의해 수득된 마이크로구형체, 예를 들어, 펠렛, 정제, 실린더, 휠, 별 또는 구체의 형상을 갖는 형상화된 바디로서 성형될 수 있는 제올라이트 분말의 형태로 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트일 수 있다.
- [0071] 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트, 바람직하게는 TiMWW 또는 ZnTiMWW를 포함한, (a1)에 따른 촉매는, 적어도 하나의 결합제와 및/또는 적어도 하나의 결합제 전구체, 및 선택적으로 적어도 하나의 기공형성제 및/또는 적어도 하나의 가소제와 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트를 적합하게 혼합함으로써, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트, 바람직하게는 TiMWW 또는 ZnTiMWW를 포함하는 성형물로서 제조된다. 성형물은 모든 생각할 수 있는 기하학 예컨대, 예를 들어 직사각형, 삼각 육각형, 정사각형, 타원형, 또는 원형 단면, 별, 정제, 구형, 중공 실린더, 등등을 갖는 스트랜드(strand)로 형상화될 수 있다. 상기 결합제의 예는 금속 산화물, 예컨대, 예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO 또는 점토 혹은 Si, Al, Ti, Zr, 및 Mg의 적어도 2개의 이들 산화물 또는 혼합된 산화물의 2 이상의 혼합물이고, SiO_2 가 바람직하다. 기공형성제 예컨대 중간기공형성제는 폴리머 비닐 화합물, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드 같은 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르를 포함한다. 첨부제는 유기, 특히 친수성 폴리머, 예컨대 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 예컨대 메틸 셀룰로오스, 및 전분, 예컨대 감자 전분 같은 탄수화물, 벽지 플라스터, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리이소부텐 또는 폴리테트라하이드로푸란을 포함한다. 첨부제로서, 물, 알코올 또는 글리콜 또는 이들의 혼합물, 예컨대 물과 알코올, 또는 물과 글리콜, 예컨대 예를 들어 물과 메탄올, 또는 물과 에탄올, 또는 물과 프로판올, 또는 물과 프로필렌 글리콜의 혼합물의 이용은 언급될 수 있다. 바람직하게는, (a1)에 따른 촉매는 압출물, 바람직하게는 1 내지 10 mm, 더 바람직하게는 1 내지 7 mm, 더 바람직하게는 1 내지 5 mm의 길이, 및 바람직하게는 0.1 내지 5 mm, 더 바람직하게는 0.2 내지 4 mm, 더 바람직하게는 0.5 내지 2 mm 직경을 갖는 바람직하게는 압출물의 형상을 갖는 성형물로서 이용된다. 특히 (a1)에 따른 ZnTiMWW 포함한 바람직한 촉매가 관련되는 한, 상기 촉매를 미세분말의 형태로 또는 성형물의 형태로 이용하는 것이 바람직하고, 여기서 성형물은 바람직하게는 상기 미세분말을 함유한다.
- [0072] ZnTiMWW를 포함한, 미세분말의 형태로 (a1)에 따른 상기 촉매는, 주어진 종속에 따른 구현예의 조합을 포함하여, 바람직하게는 하기 특징 및 구현예를 특징으로 한다:
- [0073] 1. 입자가 적어도 2 마이크로미터의 D_{v10} 값을 갖는, 미세분말로서, 상기 미세분말은 DIN 66133에 따른 Hg 다공성측정에 의해 결정된 바와 같이 2 내지 50 nm의 범위에서 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 중간기공을 포함하고, 미세분말의 중량을 기준으로, 티타늄 및 아연을 함유한 구조 유형 MWW의 미세다공성 무알루미늄 제올라이트 물질(ZnTiMWW)의 적어도 95 중량%를 포함하는, 미세분말. D_{v10} 값은 WO 2013/117536의 참조예 8에 따라 결정되는 것으로 이해된다.
- [0074] 2. 구현예 1에 있어서, 2 내지 5.5 마이크로미터, 바람직하게는 3 내지 5.5 마이크로미터의 범위에서 D_{v10} 값을 갖는 미세분말.
- [0075] 3. 구현예 1 또는 2에 있어서, 7 내지 25 마이크로미터의 범위에서 D_{v50} 값 및 선택적으로 26 내지 85 마이크로미터의 범위에서 D_{v90} 값을 갖는 미세분말. D_{v50} 및 D_{v90} 값은 WO 2013/117536의 참조예 8에 따라 결정되는 것으로 이해된다.
- [0076] 4. 구현예 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 중간기공이, DIN 66133에 따른 Hg 다공성측정에 의해 결정된 바와 같이, 10 내지 50 nm, 바람직하게는 15 내지 40 nm, 더 바람직하게는 20 내지 30 nm의 범위에서 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 미세분말.
- [0077] 5. 구현예 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 50 nm 초과인 범위에서 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 거대기공을 추가로 포함하고, 상기 거대기공이 바람직하게는, DIN 66133에 따른 Hg 다공성측정에 의해 결정된 바와 같이, 0.05 내지 3 마이크로미터의 범위에서 평균 기공 직경을 갖는 미세분말.
- [0078] 6. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, ZnTiMWW의 미세기공이 DIN 66135에 따른 질소 흡착에 의해 결정된 바와 같이 1.0 내지 1.2 나노미터의 범위에서 평균 기공 직경을 갖는 미세분말.

- [0079] 7. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 미세분말의 중량을 기준으로 ZnTiMWW의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.7 중량%를 포함하는 미세분말.
- [0080] 8. 구현예 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, ZnTiMWW가, Zn으로서 계산된 및 ZnTiMWW의 중량을 기준으로, 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.9 중량%의 양으로 아연을 함유하는 미세분말.
- [0081] 9. 구현예 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, ZnTiMWW가 Ti로서 계산된 및 ZnTiMWW의 중량을 기준으로, 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.8 중량%의 양으로 티타늄을 함유하는 미세분말.
- [0082] 10. 구현예 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, X-선 회절 (XRD) 분석에 의해 결정된 바와 같이, 적어도 (80 +/- 10)%, 바람직하게는 적어도 (85 +/- 10)%의 결정도를 갖는 미세분말. 결정도는 WO 2013/117536의 참조예 10에 따라 결정되는 것으로 이해된다.
- [0083] 11. 구현예 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 미세분말의 총중량을 기준으로 및 원소로서 계산된, 바람직하게는 금, 은, 백금, 팔라듐, 이리듐, 루테튬, 오스뮴, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 더 바람직하게는 금, 백금, 금, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 귀금속의 0.001 중량% 미만, 바람직하게는 0.0001 중량% 미만을 포함하는 미세분말.
- [0084] 12. 구현예 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 미세분말의 총중량을 기준으로 및 원소로서 계산된, 붕소의 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 미만을 포함하는 미세분말.
- [0085] 13. 구현예 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 80 내지 100 g/ml의 범위에서 벌크 밀도를 갖는 미세분말.
- [0086] 14. 구현예 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 바람직하게는 분무건조에 의해 수득가능하거나 수득된, 스프레이 분말인 미세분말.
- [0087] 추가로, ZnTiMWW를 포함한, 성형물의 형태로 (a1)에 따른 상기 촉매는 바람직하게는, 주어진 종속에 따른 구현예의 조합을 포함하여, 하기 특징 및 구현예를 특징으로 한다:
- [0088] 1. 티타늄 및 아연을 함유한 구조 유형 MWW(ZnTiMWW)의 미세다공성 무알루미늄 제올라이트 물질을 포함한 성형물로서, 상기 성형물이 바람직하게는, 미세분말의 중량을 기준으로, 티타늄 및 아연을 함유한 구조 유형 MWW(ZnTiMWW)의 미세다공성 무알루미늄 제올라이트 물질의 적어도 95 중량%를 포함한 미세분말을 포함하고, 상기 성형물이 더 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 미세분말 구현예 1 내지 14 중 어느 하나에 따른 미세분말을 포함하고, 성형물이 바람직하게는 적어도 하나의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 추가로 포함하는 성형물.
- [0089] 2. 구현예 1에 있어서, DIN 66133에 따른 Hg 다공성측정에 의해 결정된 바와 같이 4 내지 40 nm, 바람직하게는 20 내지 30 nm의 범위에서 평균 기공 직경을 갖는 중간기공을 포함하는 성형물.
- [0090] 3. 구현예 1 또는 2에 있어서, XRD 분석에 의해 결정된 바와 같이, 적어도 (55 +/- 10)%, 바람직하게는 ((55 내지 75) +/- 10)%의 범위에서 결정도를 갖는 성형물. 결정도는 WO 2013/117536의 참조예 10에 따른 결정되는 것으로서 이해된다.
- [0091] 4. 구현예 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 70 내지 80 중량% 범위의 양으로 미세분말 및 30 내지 20 중량%의 양으로 실리카 결합제를 포함하고, 실리카 결합제와 함께 미세분말이 성형물의 적어도 99 중량%를 구성하는 성형물로서, 상기 성형물이 ²⁹Si MAS NMR에 따라 결정된 바와 같이 많아야 6%, 바람직하게는 많아야 3%의 Si 원자의 총 수에 관하여 실란올기의 농도를 갖는 성형물. 실란올기의 농도는 WO 2013/117536의 참조예 3에 따라 결정되는 것으로서 이해된다.
- [0092] 5. 구현예 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 원형 단면 및 1.5 내지 1.7 mm의 범위에서 직경을 갖고 적어도 5 N, 바람직하게는 5 내지 20 N의 범위에서, 더 바람직하게는 12 내지 20 N의 범위에서 크러쉬(crush) 강도를 갖는 스트랜드인 성형물로, 크러쉬 강도는 WO 2013/117536의 참조예 2에 기재된 바와 같은 방법에 따라 크러쉬 강도 시험기 Z2.5/TS1S에 의해 결정된다.
- [0093] 6. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 성형물의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼이 하기 위치에서 6개 피크를 포함하는 성형물:
- [0094] -98 +/- x ppm에서 피크 1,

- [0095] -104 +/- x ppm에서 피크 2,
- [0096] -110 +/- x ppm에서 피크 3,
- [0097] -113 +/- x ppm에서 피크 4,
- [0098] -115 +/- x ppm에서 피크 5,
- [0099] -118 +/- x ppm에서 피크 6,
- [0100] 피크의 어느 하나에서 x는 1.5, 바람직하게는 1.0, 더 바람직하게는 0.5이고,
- [0101] 여기서
- [0102]
$$Q = 100 * \{[a_1+a_2]/[a_4+a_5+a_6]\}/a_3$$
- [0103] 으로서 정의되는 Q는 많아야 2.5, 바람직하게는 많아야 1.6, 바람직하게는 많아야 1.4이고, $[a_1+a_2]$ 는 피크 1 및 2의 피크 면적의 합계이고, $[a_4 + a_5 + a_6]$ 은 피크 4, 5, 및 6의 피크 면적의 합계이고, a_3 은 피크 3의 피크 면적이다. 이들 ^{29}Si -NMR 특징은 WO 2013/117536의 참조예 4에 따라 결정되는 것으로 이해된다.
- [0104] 7. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 3 내지 8 중량%, 바람직하게는 4 내지 7 중량%의 범위에서 수 흡수를 갖는 성형물. 수 흡수는 WO 2013/117536의 참조예 6에 따라 결정되는 것으로서 이해된다.
- [0105] 8. 구현예 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 성형물의 적외선 스펙트럼이 $(3700 - 3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 밴드 및 $(3670 - 3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 밴드를 포함하는 성형물로서, $(3670 - 3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 밴드에 대한 $(3700 - 3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 밴드의 강도 비가 많아야 1.5, 바람직하게는 많아야 1.4인 성형물. 이들 IR 특징은 WO 2013/117536의 참조예 5 따라 결정되는 것으로서 이해된다.
- [0106] 추가로, ZnTiMWW를 포함하는, 미세분말 및/또는 성형물의 형태로 (a1)에 따른 상기 촉매의 바람직한 제조 방법은, 주어진 종속에 따른 구현예의 조합을 포함하여, 하기 특징 및 구현예를 특징으로 한다:
- [0107] 1. (a) 티타늄 및 아연을 함유한 구조 유형 MWW(ZnTiMWW)의 미세다공성 무알루미늄 제올라이트 물질을 함유한 현탁액을 제공하는 스텝;
- [0108] (b) (a)에서 제공된 현탁액을 분무건조시켜 미세분말을 수득하는 스텝;
- [0109] (c) (b)에서 수득된 미세분말을 선택적으로 하소하는 스텝
- [0110] 를 포함하는 방법으로서,
- [0111] (b) 또는 (c)에서, 바람직하게는 (c)에서 수득된 미세분말이 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 상기 미세분말 구현예 1 내지 14 중 어느 하나에 따른 미세분말인 방법.
- [0112] 2. 구현예 1에 있어서, (a)에서 제공된 현탁액이 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위에서 고형물 함량을 갖고, 현탁액이 바람직하게는 수성 현탁액인 방법.
- [0113] 3. 구현예 1 또는 2에 있어서, (a)에 따른 ZnTiMWW가, Zn으로서 계산된, 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.9 중량%의 양으로 아연, 및 Ti로서 계산된 및 ZnTiMWW의 중량을 기준으로, 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.8 중량%의 양으로 티타늄을 함유하는 방법.
- [0114] 4. 구현예 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, 분무장치, 바람직하게는 분무타워가 현탁액 분무건조에 사용되고, 상기 장치가 적어도 하나의 분무노즐, 바람직하게는 적어도 하나의 2구성요소 노즐을 갖고, 상기 노즐이 3.5 내지 4.5 mm의 범위에서 직경을 갖는 방법.
- [0115] 5. 구현예 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, 분무장치, 바람직하게는 분무타워가 현탁액 분무건조에 사용되고, 상기 장치가 20 내지 50℃, 바람직하게는 20 내지 30℃ 범위의 온도를 갖는 노즐 가스, 및 250 내지 350℃, 바람직하게는 275 내지 325℃ 범위의 온도를 갖는 건조 가스로 작동되고, 상기 노즐 가스가 바람직하게는 불활성 가스, 더 바람직하게는 테크니컬 질소이고, 상기 건조 가스가 바람직하게는 불활성 가스, 더 바람직하게는 테크니컬 질소인 방법.
- [0116] 6. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, 미세분말이 0.5 내지 6 시간의 범위에서 지속기간 동안

600 내지 700℃ 범위의 온도에서 하소되는 방법.

- [0117] 7. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서,
- [0118] (d) (b) 또는 (c)에서 수득된 미세분말을 형상화하여 성형물을 수득하는 스텝;
- [0119] (e) (d)에서 수득된 성형물을 선택적으로 건조하고/하거나 하소하는 스텝
- [0120] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0121] 8. 구현예 7에 있어서, (d)에 따른 형상화가
- [0122] (aa) 결합제 또는 결합제 전구체, 바람직하게는 실리카 결합제 또는 실리카 결합제 전구체와 미세분말을 혼합시켜, 여기서 실리카 결합제에서 함유된 또는 이로부터 비롯된 실리카에 대한 미세분말에서 함유된 ZnTiMWW의 중량 비가 3:7 내지 1:4의 범위로서, 혼합물을 수득하는 스텝;
- [0123] (bb) (aa)에서 수득된 혼합물을 형상화하여 성형물을 수득하는 스텝으로서, 상기 형상화가 바람직하게는 (aa)에서 수득된 혼합물을 바람직하게는 1.0 내지 2.0 mm, 더 바람직하게는 1.5 내지 1.7 mm의 범위에서 직경을 갖는 스트랜드가 바람직하게는 수득되는 압출에 적용을 포함하는 스텝
- [0124] 을 포함하는 방법.
- [0125] 9. 구현예 8에 있어서, (aa)에서, 탄수화물 및/또는 물이 첨부제로서 첨가되는 방법.
- [0126] 10. 구현예 8 또는 9에 있어서, (aa)에서 혼합이 15 내지 60 분, 바람직하게는 30 내지 55 분, 더 바람직하게는 40 내지 50 분의 범위에서 지속기간 동안 수행되는 방법.
- [0127] 11. 구현예 7 내지 10 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, 폴리알킬렌 옥사이드 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드, 및 폴리에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 중간기공형성제가 첨가되지 않는 방법.
- [0128] 12. 구현예 7 내지 11 중 어느 하나에 있어서, (e)에서, 성형물이 10 내지 20 시간 범위의 지속기간 동안 100 내지 150℃ 범위의 온도에서 건조되고 0.5 내지 2 시간 범위의 지속기간 동안 500 내지 600℃ 범위의 온도에서 하소되는 방법.
- [0129] 13. 구현예 7 내지 12 중 어느 하나에 있어서,
- [0130] (f) (d) 또는 (e)에서, 바람직하게는 (e)에서 수득된 성형물을 수처리시키는 스텝;
- [0131] (g) 수처리된 성형물을 선택적으로 건조하고/하거나 하소하는 스텝
- [0132] 를 추가로 포함하는 방법으로서,
- [0133] (f) 또는 (g)에서, 바람직하게는 (g)에서 수득된 성형물이 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 상기 성형물 구현예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 성형물인 방법.
- [0134] 14. 구현예 13에 있어서, (f)에서, 수처리가 2 내지 24 시간, 바람직하게는 6 내지 10 시간의 기간 동안 100 내지 200℃, 바람직하게는 125 비스(bis) 175℃, 더 바람직하게는 140 내지 150℃ 범위의 온도에서 자생 압력하에 고압증기멸균기에서 액상수로 성형물 처리를 포함하는 방법.
- [0135] 15. 구현예 13 또는 14에 있어서, (f)에서, 물에 대한 성형물의 중량 비가 0.02 내지 0.08, 바람직하게는 0.03 내지 0.07, 더 바람직하게는 0.04 내지 0.06의 범위인 방법.
- [0136] 16. 구현예 13 내지 15 중 어느 하나에 있어서, (g)에서, 수처리된 성형물이 10 내지 20 시간 범위의 지속기간 동안 100 내지 150℃ 범위의 온도에서 건조되고 1 내지 3 시간 범위의 지속기간 동안 400 내지 500℃ 범위의 온도에서 하소되는 방법.
- [0137] 17. 구현예 7 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 성형물이 증기화되지 않는 방법.
- [0138] 구현예 1 내지 17에 의해 상기 기재된, ZnTiMWW를 포함한, 미세분말 및/또는 성형물의 형태로 (a1)에 따른 상기 촉매의 상기 바람직한 제조 방법에 관하여, 구현예 1.(a)에서 현탁액이 제공되는 것에 기반된 ZnTiMWW는 모든 생각할 수 있는 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 티타늄을 함유한 구조 유형 MWW(TiMWW)의 미세다공성 무알루미늄 제올라이트 물질을 제조하는 것 및 TiMWW를 적합하게 처리시켜 ZnTiMWW를 수득하는 것이 가능하다. 추가로, 구조 유형 MWW(MWW)의 무알루미늄 제올라이트 물질을 제조하는 것 및 MWW를 적합하게 처리시켜, 예를

들어, Zn 및 Ti 둘 모두가 MWW에서 적합하게 편입되는 ZnTiMWW를 수득하는 것이 가능하다. 추가로, MWW유형 골격의 합성 동안, Ti가 도입되고 수득한 물질이 적합하게 처리되어 Zn을 편입하거나, Zn이 도입되고 수득한 물질이 적합하게 처리되어 Ti를 편입하거나, Zn 및 Ti 둘 모두가 도입되는 구조 유형 MWW의 무알루미늄 제올라이트 물질을 제조하는 것이 생각할 수 있다. TiMWW의 생각할 수 있는 제조 방법으로서, 예를 들어, US 6,114,551(또는 Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), pp. 774-775)에 기재된 바와 같은 방법이 언급될 수 있다. 바람직하게는, Ti를 함유한 구조 유형 MWW(TiMWW)의 무알루미늄 제올라이트 물질은 제1 단계에서 제조되고, 그리고 제2 단계에서, TiMWW는 적합하게 처리되어 ZnTiMWW를 수득한다. 더 바람직하게는, ZnTiMWW는

- [0139] (I) 붕소를 함유한 구조 유형 MWW(B-MWW)의 무알루미늄 제올라이트 물질을 제조하는 스텝;
- [0140] (II) B-MWW를 탈붕소화하여 구조 유형 MWW(MWW)의 무알루미늄 제올라이트 물질을 수득하는 스텝;
- [0141] (III) 티타늄(Ti)을 MWW에 편입시켜 Ti를 함유한 구조 유형 MWW(TiMWW)의 무알루미늄 제올라이트 물질을 수득하는 스텝;
- [0142] (IV) 바람직하게는 TiMWW를 산처리하는 스텝;
- [0143] (V) TiMWW를 아연(Zn) 함침시켜 ZnTiMWW를 수득하는 스텝
- [0144] 를 포함한 방법에 따라 제조된다.
- [0145] 바람직하게는, 단계 (I)에서, B-MWW는 바람직한 스텝 및 조건이 하기 구현에 1 내지 28 및 나타낸 바와 같은 각각의 종속에 의해 정의되는 방법으로 제조된다:
- [0146] 1. 골격 구조 MWW를 포함한 무알루미늄 붕소 함유 제올라이트 물질(B-MWW)의 제조 방법으로서,
- [0147] (a) 물, 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 9 초과 pH를 갖는 그의 모액에서 B-MWW 전구체를 수득하는 MWW 주형 화합물(template compound)을 함유한 합성 혼합물로부터 B-MWW 전구체를 수열로 합성하는 스텝;
- [0148] (b) (a)에서 수득된 및 B-MWW 전구체를 함유한, 모액의 pH를 6 내지 9 범위의 값으로 조정하는 스텝;
- [0149] (c) 여과 장치에서 여과에 의해 (b)에서 수득된 pH조정된 모액으로부터 B-MWW 전구체를 분리하는 스텝
- [0150] 을 포함하는 방법.
- [0151] 2. 구현에 1에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물의 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%가 물, 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 주형 화합물로 구성되는 방법.
- [0152] 3. 구현에 1 또는 2에 있어서, (a)에서, 규소 공급원이 발연 실리카, 콜로이드성 실리카, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 규소 공급원이 바람직하게는 콜로이드성 실리카, 더 바람직하게는 암모니아 안정화된 실리카이고, 붕소 공급원이 붕산, 붕산염, 산화붕소, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 붕소 공급원이 바람직하게는 붕산이고, MWW 주형 화합물이 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디아민 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헵틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헥실트리메틸암모늄 하이드록사이드, N,N,N-트리메틸-1-아다만틸-암모늄 하이드록사이드, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, MWW 주형 화합물이 바람직하게는 피페리딘인 방법.
- [0153] 4. 구현에 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물이, 원소 규소로서 계산된, 규소 공급원에 대한, 원소 붕소로서 계산된 붕소 공급원을 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 더 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1 범위의 몰비로, 원소 규소로서 계산된, 규소 공급원에 대한 물을 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 3:1 내지 25:1, 더 바람직하게는 6:1 내지 20:1 범위의 몰비로; 그리고 원소 규소로서 계산된, 규소 공급원에 대한 주형 화합물을 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 더 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1 범위의 몰비로 함유하는 방법.
- [0154] 5. 구현에 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 수열 합성이 160 내지 180°C 미만, 바람직하게는 170 내지 175°C 범위의 온도에서, 1 내지 72 시간, 바람직하게는 6 내지 60 시간, 더 바람직하게는 12 내지 50 시간의 범위에서 일정한 기간 동안 수행되는 방법.
- [0155] 6. 구현에 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 수열 합성이 적어도 부분적으로 교반 하에 수행되는

방법.

- [0156] 7. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물이 추가로 씨딩 물질, 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함한 제올라이트 물질, 더 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함한 붕소 함유 제올라이트 물질을 포함하는 방법.
- [0157] 8. 구현예 7에 있어서, 합성 혼합물이, kg으로 이산화규소로서 계산된 규소 공급원에서 함유된 규소에 대한 kg으로 씨딩 물질의 양으로서 계산된, 0.01:1 내지 1:1, 바람직하게는 0.02:1 내지 0.5:1, 더 바람직하게는 0.03:1 내지 0.1:1 범위의 중량 비로, 규소 공급원에 대한 씨딩 물질을 함유하는 방법.
- [0158] 9. 구현예 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, (a)로부터 수득된 모액의 pH가 10 초과, 바람직하게는 10.5 내지 12, 더 바람직하게는 11 내지 11.5의 범위인 방법.
- [0159] 10. 구현예 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, (a)에서 수득된 모액의 pH가 6.5 내지 8.5, 바람직하게는 7 내지 8 범위의 값으로 조정되는 방법.
- [0160] 11. 구현예 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, pH가
- [0161] (aa) B-MWW 전구체를 함유한 (a)로부터 수득된 모액에 산을 첨가하는 스텝으로서, 첨가가 바람직하게는 적어도 부분적으로 교반하에 수행되는 스텝
- [0162] 을 포함하는 방법에 의해 조정되는 방법.
- [0163] 12. 구현예 11에 있어서, (aa)에서, 첨가가 20 내지 70℃, 바람직하게는 30 내지 65℃, 더 바람직하게는 40 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행되는 방법.
- [0164] 13. 구현예 11 또는 12에 있어서, (aa)에서, 산이 무기 산, 바람직하게는 무기 산을 함유한 수용액인 방법.
- [0165] 14. 구현예 13에 있어서, 무기 산이 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 무기 산이 바람직하게는 질산인 방법.
- [0166] 15. 구현예 11 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 방법이 추가로
- [0167] (bb) 산이 (aa)에 따라 첨가된 모액을 교반하는 스텝으로서, (bb) 동안, 산이 모액에 첨가되지 않는 스텝
- [0168] 을 포함하는 방법.
- [0169] 16. 구현예 15에 있어서, (bb)에서, 교반이 20 내지 70℃, 바람직하게는 25 내지 65℃, 더 바람직하게는 30 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행되는 방법.
- [0170] 17. 구현예 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, 각각의 Dv10, Dv50, 및 Dv90 값으로 표현된, 모액에서 함유된 입자의 크기가 Dv10에 관하여 적어도 2%, 바람직하게는 적어도 3%, 더 바람직하게는 적어도 4.5%, Dv50에 관하여 적어도 2%, 바람직하게는 적어도 3%, 더 바람직하게는 적어도 4.5%, 및 Dv90에 관하여 적어도 5%, 바람직하게는 적어도 6%, 더 바람직하게는 적어도 7%로 증가되는 방법.
- [0171] 18. 구현예 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, (b)로부터 수득된 pH조정된 모액이 (b)로부터 수득된 pH조정된 모액의 총중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 4 내지 9 중량%, 더 바람직하게는 7 내지 8 중량%의 범위에서 고형물 함량을 갖는 방법.
- [0172] 19. 구현예 1 내지 18 중 어느 하나에 있어서, (b)로부터 수득된 pH조정된 모액이 10 내지 50 mPa*s/m², 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m², 더 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m²의 범위에서 여과 저항성을 갖는 방법.
- [0173] 20. 구현예 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서,
- [0174] (d) (c)로부터 수득된 B-MWW 전구체, 바람직하게는 (c)로부터 수득된 필터 케이크의 세정 스텝으로서, 상기 세정이 세정제인 물을 이용하여 바람직하게는 수행되는 스텝
- [0175] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0176] 21. 구현예 20에 있어서, (d)에서, (c)로부터 수득된 필터 케이크가 10 내지 50 mPa*s/m², 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m², 더 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m²의 범위에서 세정 저항성을 갖는 방법.

- [0177] 22. 구현에 20 또는 21에 있어서, 여과물의 전도도가 많아야 300 마이크로시멘스/cm, 바람직하게는 많아야 250 마이크로시멘스/cm, 더 바람직하게는 많아야 200 마이크로시멘스/cm인 때까지 세정이 수행되는 방법.
- [0178] 23. 구현에 1 내지 22 중 어느 하나에 있어서,
- [0179] (e) 20 내지 50℃, 바람직하게는 20 내지 40℃, 더 바람직하게는 20 내지 30℃ 범위의 온도에서, (c)로부터, 바람직하게는 (d)로부터 수득된 B-MWW 전구체의 건조 스텝으로서, 건조가 바람직하게는 B-MWW를 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에 적용함으로써 수행되는 스텝
- [0180] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0181] 24. 구현에 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, (c)로부터, 바람직하게는 (d)로부터, 더 바람직하게는 (e)로부터 수득된 B-MWW 전구체의 잔류 수분이 80 내지 90 중량%, 바람직하게는 80 내지 85 중량%의 범위인 방법.
- [0182] 25. 구현에 1 내지 24 중 어느 하나에 있어서,
- [0183] (f) (c)로부터, 바람직하게는 (d)로부터, 더 바람직하게는 (e)로부터 수득된 B-MWW 전구체를 함유한, 및 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 18 중량%, 더 바람직하게는 14 내지 16 중량%의 범위에서 고형물 함량을 갖는 현탁액, 바람직하게는 수성 현탁액을 제조하는 스텝;
- [0184] (g) B-MWW 전구체를 함유한 (f)로부터 수득된 현탁액을 분무 건조하여, 스프레이분말을 수득하는 스텝;
- [0185] (h) 1 내지 24 시간, 바람직하게는 2 내지 18 시간, 더 바람직하게는 6 내지 12 시간의 범위에서 일정한 기간 동안 바람직하게는 500 내지 700℃, 더 바람직하게는 550 내지 650℃, 더 바람직하게는 575 내지 625℃ 범위의 온도에서 B-MWW 전구체를 함유한 (g)로부터 수득된 스프레이분말을 하소시켜, 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%가 B-MWW로 구성되는 스프레이분말을 수득하는 스텝
- [0186] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0187] 26. 구현에 25에 있어서, (h)에서, 하소가 연속식으로, 바람직하게는 회전식 하소기에서, 바람직하게는 시간당 0.5 내지 20 kg 스프레이분말의 범위에서 처리량으로 수행되는 방법.
- [0188] 27. 구현에 25 또는 26에 있어서, (h)로부터 수득된 스프레이분말에서 함유된 B-MWW의 결정화도가 XRD를 통해 결정된 바와 같이 적어도 (75 ± 5)%, 바람직하게는 적어도 (80 ± 5)%인 방법.
- [0189] 28. 구현에 25 내지 27 중 어느 하나에 있어서, (h)로부터 수득된 스프레이분말에서 함유된 B-MWW의 BET 비표면적이 DIN 66131에 따라 결정된 바와 같이 적어도 300 m²/g, 바람직하게는 300 내지 500 m²/g의 범위인 방법.
- [0190] 바람직하게는, 단계 (II)는 바람직한 스텝 및 조건이 하기 구현에 1 내지 7 및 나타낸 바와 같이 각각의 종속에 의해 정의되는 방법에 의해 수행된다:
- [0191] 1. 제올라이트 물질의 제조 방법으로서,
- [0192] (a) 단계 (I)에 따라 수득된 구조 유형 MWW의 붕소-함유 제올라이트 물질(B-MWW)을 제공하는 스텝;
- [0193] (b) B-MWW를 액체 용매계로 처리함으로써 B-MWW를 탈붕소화시켜 이로써 탈붕소화된 B-MWW(MWW)를 수득하는 스텝
- [0194] 을 포함하는 방법에 있어서;
- [0195] 액체 용매계가 물, 1가 알코올, 다가 알코올, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 상기 액체 용매계가 무기 또는 유기 산 또는 이들의 염을 함유하지 않고, 산이 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.
- [0196] 2. 구현에 1에 있어서, 액체 용매계가 무기 또는 유기 산, 또는 이들의 염을 함유하지 않는 방법.
- [0197] 3. 구현에 1 또는 2에 있어서, 액체 용매계가 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 물인 방법.
- [0198] 4. 구현에 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (b)에 따른 처리가 50 내지 125℃ 범위의 온도에서 수행되는 방법.
- [0199] 5. 구현에 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (b)에 따른 처리가 6 내지 20 시간 범위의 시간 동안 수행되는 방법.

- [0200] 6. 구현에 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (b)에 따른 처리가 적어도 2 분리된 스텝에서 수행되고, 적어도 2 처리 스텝 사이에서, MWW가 바람직하게는 100 내지 150℃ 범위의 온도에서 건조되는 방법.
- [0201] 7. 구현에 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서,
- [0202] (c) (b)로부터 수득된 MWW를
- [0203] (c.1) MWW를 액체 용매계로부터 분리시킴;
- [0204] (c.2) 바람직하게는 분무건조에 의해 분리된 MWW를 바람직하게는 건조시킴;
- [0205] (c.3) 바람직하게는 500 내지 700℃ 범위의 온도에서 (c.1) 또는 (c.2)로부터 수득된 MWW를 선택적으로 하소시킴
- [0206] 을 포함하는 방법에 의해 후처리하는 스텝
- [0207] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0208] 단계 (III)이 연관되는 한, MWW 및 Ti 함유 전구체를 함유한, 및 바람직하게는 적어도 하나의 적합한 미세기공 형성제를 함유한, 바람직하게는 적합한 출발 혼합물, 바람직하게는 수성 혼합물은 자생 압력 하에 수열 결정화에 적용된다. 적어도 하나의 적합한 씨딩 물질을 이용하는 것이 생각할 수 있다. 적합한 Ti 함유 전구체로서, 테트라알킬오르토티타네이트 예컨대 테트라부틸 오르토티타네이트는 예로써 언급될 수 있다. 적합한 미세기공 형성제로서, 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, 또는 피페리딘과 헥사메틸렌 이민의 혼합물은 예로써 언급될 수 있다. 바람직하게는, 결정화 시간은 4 내지 8 일, 더 바람직하게는 4 내지 6 일의 범위이다. 수열 합성 동안, 결정화 혼합물은 교반될 수 있다. 결정화 동안 적용된 온도는 바람직하게는 160 내지 200℃, 더 바람직하게는 160 내지 180℃의 범위이다. 수열 합성 이후, 수득된 결정질 제올라이트 물질 TiMWW는 바람직하게는 모액으로부터 적합하게 분리된다. 그의 모액에서 TiMWW의 모든 분리 방법은 생각할 수 있다. 이들 방법은, 예를 들어, 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심분리 방법 또는, 예를 들면, 분무 건조 공정 및 분무 과립화 공정을 포함한다. 이들 방법의 2 이상의 조합은 적용될 수 있다. 본 발명에 있어서, TiMWW는 바람직하게는 여과에 의해 그의 모액으로부터 분리되어 바람직하게는 물로 바람직하게는 세정 적용되는 필터 케이크를 수득한다. 그 뒤에, 수득된 적합한 현탁액에 선택적으로 추가로 가공된, 필터 케이크는 분무 건조 또는 한외여과에 적용된다. 그의 모액으로부터 TiMWW 분리에 앞서, 현탁액 농축에 의해 모액의 TiMWW 함량을 증가시키는 것이 가능하다. 세정이 적용되면, 세정수가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만의 전도도를 가질 때까지 세정 공정을 계속하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 여과를 통해, 및 세정 이후 달성된, 그의 모액으로부터 TiMWW의 분리 이후, TiMWW를 함유한 세정된 필터 케이크는, 예를 들어 바람직하게는 4 내지 10 시간, 더 바람직하게는 5 내지 8 시간 범위의 시간 동안 필터 케이크를 적합한 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에 적용시킴으로써, 바람직하게는 예비건조에 적용된다. 그 뒤에, 예비건조된 필터 케이크는 바람직하게는 적합한 분위기 예컨대 테크니컬 질소, 공기, 또는 희박 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 희박 공기 중에서 100 내지 300℃, 더 바람직하게는 150 내지 275℃, 더 바람직하게는 200 내지 250℃ 범위의 온도에서 건조된다. 그와 같은 건조는, 예를 들어, 분무건조에 의해 달성될 수 있다. 건조 후, TiMWW는 적합한 분위기 예컨대 테크니컬 질소, 공기, 또는 희박 공기 중에서, 바람직하게는 공기 또는 희박 공기 중에서 500 내지 700℃, 더 바람직하게는 550 내지 675℃, 더 바람직하게는 600 내지 675℃ 범위의 온도에서 하소에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 하소는 (III)에 따라 수행된다.
- [0209] 바람직하게는, 단계 (III) 및 (IV)는 바람직한 스텝 및 조건이 하기 구현에 1 내지 27 및 나타낸 바와 같이 각각의 종속에 의해 정의되는 방법에 의해 수행된다:
- [0210] 1. MWW 골격 구조를 가진 티타늄함유 제올라이트 물질의 제조 방법으로서,
- [0211] (a) 단계 (II)에 따라 수득된 탈붕소화된 결정질 제올라이트 물질 MWW를 제공하는 스텝;
- [0212] (b) (a)에서 제공된 제올라이트 물질에 티타늄을 편입하는 스텝으로서,
- [0213] (b.1) (i)에서 제공된 제올라이트 물질, MWW 주형 화합물 및 티타늄 공급원을 함유한 수성 합성 혼합물을 제조하고, 여기서 SiO₂로서 계산된 및 (a)에서 제공된 제올라이트 물질에 함유된, Si에 대한 MWW 주형 화합물의 몰비가 0.5:1 내지 1.4:1의 범위임;

- [0214] (b.2) (b.1)에서 제조된 수성 합성 혼합물로부터 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질을 수열 합성하여, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질을 포함한 모액을 수득함
- [0215] 을 포함하는 스텝;
- [0216] (c) MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질을 포함한 (b.2)로부터 수득된 모액을 분무건조하는 스텝
- [0217] 을 포함하는 제조 방법.
- [0218] 2. 구현예 1에 있어서, (b.1)에서, MWW 주형 화합물이 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-헨단디암모늄 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헵틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헥실트리메틸암모늄 하이드록사이드, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, MWW 주형 화합물이 바람직하게는 피페리딘인 방법.
- [0219] 3. 구현예 1 또는 2에 있어서, (b.1)에서, 티타늄 공급원이 테트라부틸 오르토티타네이트, 테트라이소프로필 오르토티타네이트, 테트라-에틸 오르토티타네이트, 이산화티타늄, 사염화티타늄, tert-부톡시화티타늄, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 티타늄 공급원이 바람직하게는 테트라부틸 오르토티타네이트인 방법.
- [0220] 4. 구현예 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (b.1)내 수성 합성 혼합물에서, SiO₂로서 계산된 및 많아야 0.02:1의 몰비 B₂O₃:SiO₂를 갖는 제올라이트 물질에서 함유된, Si에 대한, TiO₂로서 계산된 및 티타늄 공급원에서 함유된, Ti의 몰비가 0.005:1 내지 0.1:1, 바람직하게는 0.01:1 내지 0.08:1, 더 바람직하게는 0.02:1 내지 0.06:1의 범위인 방법.
- [0221] 5. 구현예 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (b.1)내 수성 합성 혼합물에서, SiO₂로서 계산된 및 많아야 0.02:1의 몰비 B₂O₃:SiO₂를 갖는 제올라이트 물질에서 함유된, Si에 대한 H₂O의 몰비가 8:1 내지 20:1, 바람직하게는 10:1 내지 18:1, 더 바람직하게는 12:1 내지 16:1의 범위인 방법.
- [0222] 6. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (b.1)내 수성 합성 혼합물에서, SiO₂로서 계산된 및 (i)에서 제공된 제올라이트 물질에서 함유된, Si에 대한 MWW 주형 화합물의 몰비가 0.5:1 내지 1.7:1, 바람직하게는 0.8:1 내지 1.5:1, 더 바람직하게는 1.0:1 내지 1.3:1의 범위인 방법.
- [0223] 7. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, (b.2)에서, 수열 합성이 80 내지 250℃, 바람직하게는 120 내지 200℃, 더 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위의 온도에서 수행되는 방법.
- [0224] 8. 구현예 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, (b.2)에서, 수열 합성은 10 내지 100 시간, 더 바람직하게는 20 내지 80 시간, 더 바람직하게는 40 내지 60 시간 범위의 기간 동안 수행되는 방법.
- [0225] 9. 구현예 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, (b.2)에서, 수열 합성이 자생 압력 하에 닫힌계(closed system)에서 수행되는 방법.
- [0226] 10. 구현예 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, (b.2) 동안, (b.2) 이후 및 (c) 이전, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질이 그의 모액으로부터 분리되는 방법.
- [0227] 11. 구현예 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질을 포함한 (c)에 적용된 모액이, 티타늄함유 제올라이트 물질을 포함한 모액의 총중량을 기준으로, 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위에서, 선택적으로 농축 또는 희석 이후, 고형물 함량을 갖는 방법.
- [0228] 12. 구현예 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, (c)에서 분무건조 동안, 건조 가스 유입구 온도가 200 내지 350℃의 범위이고 건조 가스 유출구 온도가 70 내지 190℃의 범위인 방법.
- [0229] 13. 구현예 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, (c)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이, 각 경우에 제올라이트 물질의 총중량을 기준으로, 원소 Si로서 계산된 30 내지 40 중량%의 범위에서 Si 함량, 0 내지 14 중량%의 범위에서 총 유기 탄소 함량(TOC), 및 원소 티타늄으로서 계산된, 2.1 내지 2.8 중량%의 Ti 함량을 갖는 방법.
- [0230] 14. 구현예 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서,
- [0231] (d) (iii)으로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질을 많아야 5의 pH를 갖는 수용액으

로 처리하는 스텝

- [0232] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0233] 15. 구현예 14에 있어서, (c)이후 및 (d)이전, (c)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 분무 건조된 티타늄함유 제올라이트 물질이 하소에 적용되지 않는 방법.
- [0234] 16. 구현예 14 또는 15에 있어서, (d)에서, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질에 대한 수용액의 중량 비가 10:1 내지 30:1, 바람직하게는 15:1 내지 25:1, 더 바람직하게는 18:1 내지 22:1의 범위인 방법.
- [0235] 17. 구현예 14 내지 16 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, 수용액이 바람직하게는 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이들의 2 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 무기 산을 포함하고, 수용액이 바람직하게는 질산을 포함하는 방법.
- [0236] 18. 구현예 14 내지 17 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, 수용액이 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 3, 더 바람직하게는 0 내지 2의 범위에서 pH를 갖는 방법.
- [0237] 19. 구현예 14 내지 18 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질이 50 내지 175℃, 바람직하게는 70 내지 125℃, 더 바람직하게는 95 내지 105℃ 범위의 온도에서 수용액으로 처리되는 방법.
- [0238] 20. 구현예 14 내지 19 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질이 0.1 내지 6 시간, 바람직하게는 0.3 내지 2 시간, 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5 시간 범위의 기간 동안 수용액으로 처리되는 방법.
- [0239] 21. 구현예 14 내지 20 중 어느 하나에 있어서, (d)에 따른 처리가 자생 압력 하에 닫힌계에서 수행되는 방법.
- [0240] 22. 구현예 14 내지 21 중 어느 하나에 있어서,
- [0241] (e) (d)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질을 수용액으로부터 분리하고, 선택적으로 그 다음 MWW 골격을 갖는 분리된 티타늄함유 제올라이트 물질을 세정하는 스텝
- [0242] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0243] 23. 구현예 22에 있어서, (e)가 MWW 골격 구조를 갖는 분리된 및 선택적으로 세정된 티타늄함유 제올라이트 물질의 건조를 포함하는 방법.
- [0244] 24. 구현예 14 내지 23 중 어느 하나에 있어서,
- [0245] (f) (d)로부터, 바람직하게는 (e)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄함유 제올라이트 물질을 함유한 현탁액, 바람직하게는 수성 현탁액을 제조하는 스텝으로서, 상기 현탁액이 현탁액의 총중량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위에서 고형물 함량을 갖는 스텝 및 현탁액을 분무건조하는 스텝
- [0246] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0247] 25. 구현예 24에 있어서, 분무건조 동안, 건조 가스 유입구 온도가 200 내지 330℃의 범위이고 건조 가스 유출구 온도가 120 내지 180℃의 범위인 방법.
- [0248] 26. 구현예 14 내지 25 중 어느 하나에 있어서,
- [0249] (g) (d)로부터, 바람직하게는 (e)로부터, 더 바람직하게는 (f)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 하소하는 스텝으로서, 상기 하소가 바람직하게는 400 내지 800℃, 더 바람직하게는 600 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행되는 스텝
- [0250] 을 추가로 포함하는 방법.
- [0251] 27. 구현예 26에 있어서, (vii)에서, 하소가 연속식으로, 바람직하게는 시간당 0.2 내지 2.0 kg 제올라이트 물질, 더 바람직하게는 시간당 0.5 내지 1.5 kg 제올라이트 물질의 범위내 속도로 수행되는 방법.
- [0252] 단계 (V)에 있어서, 단계 (IV)에 따라 바람직하게는 수득된 TiMWW는 적합하게 Zn 처리되어 (a)에 따른 현탁액의 제조에 사용된 ZnTiMWW를 수득한다. 일반적으로, (V)가 연관되는 한, 특별한 제약은 존재하지 않고, 단, 바람직한 Zn 및 Ti 함량을 갖는 상기 정의된 바람직한 ZnTiMWW가 수득될 수 있다. 가장 바람직하게는, 단계 (V)는 적

어도 하나의 적합한 합침 단계, 더 바람직하게는 적어도 하나의 습성 합침 단계를 포함한다. 상기 합침 단계에 관련하여, 접촉되는 (IV)에 따라 수득된 바와 같이 바람직하게는 TiMWW를 적어도 하나의 적합한 용매(습성 합침), 가장 바람직하게는 물에서 적어도 하나의 적합한 Zn-함유 전구체와 접촉하는 것이 바람직하다. 적합한 Zn함유 전구체로서, 수용성 Zn 염은 특히 바람직하고, 아세트산아연 2수화물이 특히 바람직하다. Zn함유 전구체의 용액, 바람직하게는 수용액을 제조하는 것, 및 상기 용액에 TiMWW를 현탁하는 것이 추가로 바람직하다. 추가로 바람직하게는, 합침은 바람직하게는 3.5 내지 5 시간, 더 바람직하게는 3 내지 6 시간의 범위내 시간 동안, 바람직하게는 75 내지 125℃, 더 바람직하게는 85 내지 115℃의 범위에서 실온에 비해 상승된 온도에서 수행된다. 합침 동안 현탁액 교반은 바람직하다. 합침 이후, 수득된 ZnTiMWW는 바람직하게는 현탁액으로부터 적합하게 분리된다. 현탁액으로부터 ZnTiMWW의 모든 분리 방법은 생각할 수 있다. 특히 바람직하게는, 분리는 여과, 한외 여과, 정용여과 또는 원심분리 방법을 통해 수행된다. 이들 방법의 2 이상의 조합은 적용될 수 있다. 본 발명에 있어서, ZnTiMWW는 여과에 의해 현탁액으로부터 바람직하게는 분리되어 바람직하게는 물로 바람직하게는 세정에 적용되는 필터 케이크를 수득한다. 세정이 적용되면, 세정수가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 더 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만의 전도도를 가질 때까지 세정 공정을 계속하는 것이 바람직할 수 있다. 그 뒤에, 바람직하게는 세정된 필터 케이크는, 바람직하게는 5 내지 15 시간, 더 바람직하게는 8 내지 12 범위의 시간 동안, 예를 들어 필터 케이크를 적합한 가스 스트림, 바람직하게는 질소 스트림에 적용시킴으로써, 예비건조에 적용된다.

[0253] TiMWW 또는 ZnTiMWW가 본 발명에 따른 촉매 활성 물질로서 사용되면, 유기 용매가 아세토니트릴인 것이 바람직하다.

[0254] 일반적으로, 바람직한 ZnTiMWW 촉매는 그 전체가 참고로 본원에서 포함되는 WO 2013/117536 A2에서 개시된 바와 같이 특별한 교시에 따라 제조될 수 있다.

[0255] TS-1 촉매

[0256] 본 발명에 있어서, 티타늄 실리칼라이트-1 촉매, 바람직하게는 고정층 티타늄 실리칼라이트-1 촉매는 촉매로서 이용될 수 있다. 티타늄 실리칼라이트-1은 알루미늄을 함유하지 않고 실리케이트 격자에서 Si(IV)가 Ti(IV)로서 티타늄에 의해 부분적으로 대체되는 구조 유형 MFI의 미세다공성 제올라이트이다. 본 발명의 문맥에서 사용된 바와 같이 용어 "미세기공"은, DIN 66134에 따라 결정된, 2 nm 미만의 기공 크기를 갖는 기공에 관한 것이다.

[0257] 촉매의 티타늄 실리칼라이트-1 제올라이트는 원칙적으로 임의의 생각할 수 있는 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 본 발명에 따른 적어도 하나의 티타늄 제올라이트의 합성은, 수성 현탁액에서, 예를 들어 염기성 현탁액에서 요망된 티타늄 제올라이트를 형성할 수 있는 적어도 하나의 주형 화합물과, 산화규소의 활성 공급원 및 티타늄 공급원, 예컨대 산화티타늄의 조합을 포함한 수열 시스템에서 수행된다. 전형적으로, 유기 주형이 이용된다. 바람직하게는, 합성은 상승된 온도, 예를 들어 150 내지 200℃, 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위의 온도에서 수행된다.

[0258] 원칙적으로, 임의의 적합한 화합물은 산화규소 공급원으로서 사용될 수 있다. 산화규소(SiO₂)의 전형적인 공급원은 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이드성 실리카, 발연 실리카, 테트라알콕시실란, 수산화규소, 침전된 실리카 및 점토를 포함한다. 소위 "습성 방식" 이산화규소 및 소위 "건성 방식" 이산화규소 둘 모두가 이용될 수 있다. 이들 경우에, 이산화규소는 특히 바람직하게는 비정질이고, 여기서 이산화규소 입자의 크기는, 예를 들어, 5 내지 100 nm의 범위이고 이산화규소 입자의 표면적은, 예를 들어, 50 내지 500 m²/g의 범위이다. 콜로이드성 이산화규소는, 특히, Ludox[®], Syton[®], Nalco[®], 또는 Snowtex[®]로서 상업적으로 입수가능하다. "습성 방식" 이산화규소는, 특히, Hi-Sil[®], Ultrasil[®], Vulcasil[®], Santocel[®], Valron-Estersil[®], Tokusil[®] 또는 Nipsil[®]로서 상업적으로 입수가능하다. "건성 방식" 이산화규소는, 특히, Aerosil[®], Reolosil[®], Cab-O-Sil[®], Fransil[®] 또는 ArcSilica[®]로서 상업적으로 입수가능하다. 산화규소 공급원으로서 이산화규소 전구체 화합물을 사용하는 것이 또한 본 발명의 범위내이다. 예를 들어, 테트라알콕시실란, 예컨대 예를 들어, 테트라에톡시실란 또는 테트라프로폭시실란은 전구체 화합물로서 언급될 수 있다.

[0259] 주형으로서, 요망된 MFI 제올라이트 구조를 제공하기에 적합한 임의의 주형이 사용될 수 있다. 특히, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 더 바람직하게는 테트라-n-프로필암모늄 하이드록사이드가 이용된다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 적어도 하나의 기공 형성제는, 아래 기재된 바와 같이, 하소에 의해 나중 스텝

에서 제거된다.

- [0260] 전형적으로, 티타늄 실리칼라이트-1의 합성은 티타늄 실리칼라이트-1 제올라이트가 수득된 때까지 수많은 시간 또는 며칠 동안 반응 현탁액이 자생 압력에 적용되도록 고압증기멸균기에서 배치식으로 수행된다. 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 합성은 일반적으로 수열 결정화 스텝 동안 온도가 전형적으로 150 내지 200℃의 범위, 바람직하게는 160 내지 180℃의 범위인 상승된 온도에서 진행된다. 보통, 반응은 몇시간 내지 며칠 범위의 시간 동안, 바람직하게는 12 시간 내지 48 시간, 더 바람직하게는 20 내지 30 시간 범위의 시간 동안 수행된다. 합성 배치에 씨드 결정체를 첨가하는 것이 추가로 생각할 수 있다.
- [0261] 본 발명의 구현예에 있어서, 수득된 결정질 티타늄 실리칼라이트-1은 반응 현탁액, 즉 모액으로부터 분리 제거되고, 선택적으로 세정되고 건조된다.
- [0262] 현탁액으로부터 결정질 티타늄 실리칼라이트-1의 분리에 대하여 공지된 모든 방법은 이용될 수 있다. 특히, 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심분리 방법이 언급될 수 있다.
- [0263] 수득된 결정질 티타늄 실리칼라이트-1이 세정된 경우에서, 상기 세정 스텝은 임의의 적합한 세정 물질, 예컨대, 예를 들어, 물, 알코올, 예컨대 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 또는 메탄올 및 프로판올, 또는 에탄올 및 프로판올, 또는 메탄올 및 에탄올 및 프로판올, 또는 물과 적어도 하나의 알코올, 예컨대, 예를 들어, 물과 에탄올 또는 물과 메탄올, 또는 물과 에탄올, 또는 부식물(eater)과 프로판올, 또는 물과 메탄올 및 에탄올, 또는 물과 메탄올 및 프로판올, 또는 물과 에탄올 및 프로판올 또는 물과 에탄올 및 메탄올 및 프로판올의 혼합물을 이용하여 수행될 수 있다. 물 또는 물과 적어도 하나의 알코올, 바람직하게는 물과 에탄올의 혼합물이 세정 물질로서 사용된다.
- [0264] 결정질 티타늄 실리칼라이트-1의 건조는, 일반적으로, 80 내지 160℃, 바람직하게는 90 내지 145℃, 특히 바람직하게는 100 내지 130℃ 범위의 온도에서 영향받는다.
- [0265] 상기 언급된 분리 방법, 예컨대, 특히, 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심분리 방법 대신, 현탁액은, 대안적 구현예에 따라, 또한 예를 들어 분무과립화 및 분무건조로서 분무 방법에 적용될 수 있다.
- [0266] 결정질 티타늄 실리칼라이트-1의 분리가 분무 방법으로 수행되면, 분리 및 건조 스텝은 단일 스텝으로 조합될 수 있다. 그와 같은 경우에, 반응 현탁액 그 자체 또는 농축된 반응 현탁액은 이용될 수 있다. 추가로, 현탁액에 - 반응 현탁액 그 자체 또는 농축된 현탁액에 - 분무 건조 또는 분무 과립화에 앞서 예를 들어 적어도 하나의 적합한 결합제 및/또는 적어도 하나의 기공 형성제로서 적합한 첨가제를 첨가하는 것이 가능하다. 적합한 결합제는 아래에 상세히 기재된다. 기공 형성제로서 상기 기재된 모든 기공 형성제는 사용될 수 있다. 현탁액이 분무건조되는 경우에서, 기공 형성제는 - 첨가되면 - 두 방식으로 첨가될 수 있다. 첫째, 기공 형성제는 분무 건조에 앞서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 그러나, 분무 건조에 앞서 반응 혼합물에 기공 형성제의 일 부분을 첨가하고, 기공 형성제의 나머지가 분무 건조된 물질에 첨가되는 것이 또한 가능하다.
- [0267] 현탁액이 먼저 농축되어 현탁액에서 티타늄 실리칼라이트-1의 함량을 향상시키는 경우에, 농축은, 예를 들어 감압 하의 증발로서 증발에 의해, 또는 교차유동 여과에 의해, 예를 들어 달성될 수 있다. 마찬가지로, 현탁액은 상기 현탁액을 2개 분획으로 분리시킴으로써 농축될 수 있고, 여기서 양쪽 분획의 하나에 함유된 고형물은 여과, 정용여과, 한외여과 또는 원심분리 방법에 의해 분리 제거되고 현탁액의 다른 분획에서 선택적인 세정 스텝 및/또는 건조 스텝 이후 현탁된다. 이렇게 수득된 농축된 현탁액은 그 다음, 예를 들어 분무 과립화 및 분무 건조로서 분무 방법에 적용될 수 있다.
- [0268] 대안적 구현예에 있어서, 농축은 선택적으로 상기 이미 기재된 바와 같이 적어도 하나의 적합한 첨가제와 함께 현탁액으로부터 적어도 하나의 티타늄 제올라이트의 분리, 및 티타늄 제올라이트의 재현탁에 의해 달성되고, 여기서 티타늄 제올라이트는 재현탁에 앞서 적어도 하나의 세정 스텝 및/또는 적어도 하나의 건조 스텝에 적용될 수 있다. 재현탁된 티타늄 제올라이트는 그 다음 분무 방법에, 바람직하게는 분무 건조에 이용될 수 있다.
- [0269] 분무건조는, 결합제를 종종 추가로 함유하는, 양호하게 분산된 액체-고체 슬러리, 현탁액 또는 용액을 아토마이저에 공급 및 그 뒤에 열기의 스트림에서 플래시건조에 의한 슬러리, 현탁액 또는 용액의 직접 건조 방법이다. 아토마이저는 몇 개의 상이한 유형일 수 있다. 헬로부터 챔버 속으로 돌려 나오게 하고 챔버 벽의 가격에 앞서 플래시건조되는 액적으로 슬러리를 분포시키기 위해 휠 또는 디스크의 고속 회전을 이용한 휠 미립화가 가장 흔하다. 미립화는 슬러리를 작은 노즐을 통해 강제하기 위해 정역학 압력에 의존하는 단일 유체 노즐에 의해 또한 달성될 수 있다. 슬러리를 노즐을 통해 강제하기 위해 가스 압력이 사용된 경우, 다중유체 노즐이 또한 사용된다. 예를 들어 유동층 건조 같이, 분무 건조 및 분무 과립화 방법을 이용하여 수득된 분무된 물질은 고형 및/또

는 중공 구형체를 함유할 수 있고, 예를 들어, 5 내지 500 μm 또는 5 내지 300 μm 의 범위에서 직경을 갖는, 상기 구형체로 실질적으로 구성될 수 있다. 단일 구성요소 또는 다중 구성요소 노즐은 사용될 수 있다. 회전형 분무기의 이용이 또한 생각할 수 있다. 사용된 캐리어 가스용 가능한 유입구 온도는, 예를 들어, 200 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 바람직하게는 300 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 캐리어 가스의 유출구 온도는, 예를 들어, 50 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 최대 10 부피%, 바람직하게는 최대 5 부피%, 더 바람직하게는 5 부피% 미만의, 예를 들어, 최대 2 부피% 같은 산소 함량을 갖는 공기, 희박 공기 또는 산소-질소 혼합물이 캐리어 가스로서 언급될 수 있다. 분무 방법은 역류 또는 병류로 수행될 수 있다.

[0270] 바람직하게는, 티타늄 실리칼라이트-1은 종래의 여과 또는 원심분리에 의해 반응 현탁액으로부터 분리되고, 선택적으로 건조되고/되거나 하소되고, 바람직하게는 혼합물, 바람직하게는 적어도 하나의 결합제 물질 및/또는 하나의 기공형성제의 수성 혼합물에서, 재현탁된다. 수득한 현탁액은 그 다음 바람직하게는 분무건조 또는 분무과립화에 적용된다. 수득된 분무된 물질은 추가의 세정 스텝에 적용될 수 있고, 상기 세정 스텝은 상기 기재된 바와 같이 수행된다. 선택적으로 세정된 분무된 물질은 건조되고 하소되며 여기서 건조 및 하소는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 수행된다.

[0271] 대안적 구현예에 있어서, 티타늄 실리칼라이트-1의 결정화는 상기 기재된 현탁액이 분무 건조되기 전에는 영향받지 않는다. 따라서, 산화규소, 바람직하게는 이산화규소의 공급원, 산화티타늄의 공급원, 및 티타늄 실리칼라이트-1을 형성할 수 있는 주형 화합물을 포함한 현탁액이 먼저 형성된다. 그 다음, 현탁액은 분무건조되고, 그 뒤에, 선택적으로 추가의 기공 형성제는 분무 건조된 티타늄 실리칼라이트-1에 첨가된다.

[0272] 상기 언급된 공정에 따라 수득된 분무 건조된 티타늄 실리칼라이트-1은, 선택적으로, 적어도 하나의 세정 공정에 적용될 수 있다. 적어도 하나의 세정 공정이 수행되면, 바람직하게는 적어도 하나의 건조 스텝 및/또는 적어도 하나의 하소 스텝이 뒤따른다.

[0273] 분무 방법에 의해 선택적으로 수득된, 티타늄 실리칼라이트-1은, 건조 스텝에 후속, 또는 건조 스텝 대신, 본 발명의 바람직한 구현예에 따라 수행되는, 적어도 하나의 하소 스텝에 추가로 적용될 수 있다. 적어도 하나의 하소 스텝은 일반적으로 350 내지 750 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 400 내지 700 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 450 내지 650 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 수행된다.

[0274] 티타늄 실리칼라이트-1의 하소는 임의의 적합한 가스 분위기 하에 영향받을 수 있고, 여기에서 공기 및/또는 희박 공기가 바람직하다. 더욱이, 하소는 머플 노, 회전식 원뿔 및/또는 벨트 하소 노에서 바람직하게는 수행되고, 여기서 하소는 1 시간 이상, 예를 들어 1 내지 24 또는 4 내지 12 시간 범위의 시간 동안 일반적으로 수행된다. 예를 들어, 각 경우에 적어도 1 시간, 예를 들어 각 경우에 4 내지 12 시간, 바람직하게는 4 내지 8 시간 동안 1회, 2회 또는 더욱 종종 티타늄 실리칼라이트-1을 하소하는 것이 본 발명에 따른 방법에서 가능하고, 여기서 하소 스텝 동안 온도를 일정하게 유지하는 것 또는 온도를 연속적으로 또는 불연속적으로 변화시키는 것이 가능하다. 하소가 2회 이상 종종 영향받으면, 개별 스텝에서 하소 온도는 상이할 수 있거나 동일할 수 있다.

[0275] 따라서, 본 발명의 바람직한 구현예는 상기에 기재된 바와 같은 방법에 관한 것이고, 여기서 예를 들어 여과 또는 분무 건조에 의해 현탁액으로부터 분리 제거된 티타늄 실리칼라이트-1은 적합한 세정 물질로 세정되고, 그 뒤에 적어도 하나의 건조 스텝에 적용된다. 건조는, 일반적으로, 80 내지 160 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 90 내지 145 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 100 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 영향받는다. 가장 바람직하게는, 건조 후, 하소 스텝은 수행된다. 상기 스텝은 일반적으로 350 내지 750 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 400 내지 700 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 450 내지 650 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 수행된다.

[0276] 상기 기재된 바와 같이 제조된, 티타늄 실리칼라이트-1은 일반적으로 단계 (i) 및 (iii)에서 촉매로서 직접적으로 이용될 수 있다. 그러나, 양쪽 단계 (i) 및 (iii)에서 고정층 촉매를 사용하는 것, 즉 촉매로서 결정질 제올라이트 물질 자체가 아닌 티타늄 실리칼라이트-1을 포함한 성형물을 제공하기 위해 가공된 결정질 물질을 이용하는 것이 특히 바람직하다. 따라서, 바람직한 구현예에 있어서, 상기 기재된 바와 같이, 티타늄 실리칼라이트-1을 포함한 성형물이 촉매로서 이용된다.

[0277] 일반적으로, 성형물이 촉매로서 이용되는 경우에, 상기 촉매는 본 발명에 따른 티타늄 실리칼라이트-1에 더하여 모든 생각할 수 있는 추가 화합물, 예를 들어, 특히, 적어도 하나의 결합제 및/또는 적어도 하나의 기공형성제를 포함할 수 있다. 더욱이, 촉매는 적어도 하나의 결합제 및/또는 적어도 하나의 기공형성제 대신 또는 적어도 하나의 결합제 및/또는 적어도 하나의 기공형성제에 더하여 적어도 하나의 첨부제를 포함할 수 있다.

- [0278] 결합제 없이 존재할 수 있는 물리흡착을 능가하는 형상화되도록 티타늄 실리칼라이트-1 사이 접촉 및/또는 응집을 제공하는 모든 화합물이 결합제로서 적합하다. 상기 결합제의 예는 금속 산화물, 예컨대, 예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO 또는 점토 혹은 이들 화합물의 2 이상의 혼합물이다. 점토 미네랄 및 천연 발생 또는 합성으로 생산된 알루미늄, 예컨대, 예를 들어, 알파-, 베타-, 감마-, 델타-, 에타-, 카파-, 카이- 또는 제타-알루미나 및 그의 무기 또는 유기금속 전구체 화합물, 예컨대, 예를 들어, 겔사이트, 바이어라이트, 보에마이트 또는 슈도보에마이트 또는 트리알콕시알루미네이트, 예컨대, 예를 들어, 알루미늄 트리이소프로필레이트가 Al_2O_3 결합제로서 특히 바람직하다. 추가로 바람직한 결합제는 극성 및 무극성 모이어티 및 흡연을 갖는 양친매성 화합물이다. 추가 결합제는, 예를 들어, 점토, 예컨대, 예를 들어, 몬모릴로나이트, 카올린, 메타카올린, 헥토라이트, 벤토나이트, 할로이사이트, 디카이트, 내크라이트 또는 아낙사이트이다.
- [0279] 이들 결합제는 그 자체로 사용될 수 있다. 결합제가 성형물의 생산에서 적어도 하나의 추가 스텝에서 형성되는 화합물을 사용하는 것이 또한 본 발명의 범위내이다. 상기 결합제 전구체의 예는 테트라알콕시실란, 테트라알콕시티타네이트, 테트라알콕시지르코네이트 또는 2 이상의 상이한 테트라알콕시실란의 혼합물 또는 2 이상의 상이한 테트라알콕시티타네이트의 혼합물 또는 2 이상의 상이한 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물 또는 적어도 하나의 테트라알콕시실란과 적어도 하나의 테트라알콕시티타네이트 또는 적어도 하나의 테트라알콕시실란과 적어도 하나의 테트라알콕시지르코네이트 또는 적어도 하나의 테트라알콕시티타네이트와 적어도 하나의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물 또는 적어도 하나의 테트라알콕시실란과 적어도 하나의 테트라알콕시티타네이트와 적어도 하나의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물이다.
- [0280] 본 발명의 문맥에서 완전히 또는 부분적으로 SiO_2 를 포함하거나, SiO_2 의 전구체이거나, SiO_2 가 적어도 하나의 추가 스텝에서 형성되는 결합제는 매우 특히 바람직하다. 상기 맥락에서, 양쪽 콜로이드성 실리카 및 소위 "습성 방식" 실리카와 소위 "건성 방식" 실리카는 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 상기 실리카는 비정질 실리카이고, 실리카 입자의 크기는, 예를 들어, 5 내지 100 nm의 범위이고 실리카 입자의 표면적은 50 내지 500 m^2/g 의 범위이다.
- [0281] 바람직하게는 알칼리성 및/또는 암모니아성 용액으로서, 더 바람직하게는 암모니아성 용액으로서, 콜로이드성 실리카는, 특히, 예를 들어 Ludox[®], Syton[®], Nalco[®] 또는 Snowtex[®]로서 상업적으로 입수가능하다. "습성 방식" 실리카는, 특히, 예를 들어 Hi-Sil[®], Ultrasil[®], Vulcasil[®], Santocel[®], Valron-Estersil[®], Tokusil[®] 또는 Nipsil[®]로서 상업적으로 입수가능하다. "건성 방식" 실리카는, 특히, 예를 들어 as Aerosil[®], Reolosil[®], Cab-O-Sil[®], Fransil[®] 또는 ArcSilica[®]로서 상업적으로 입수가능하다. 콜로이드성 실리카의 암모니아성 용액은 본 발명에서 바람직하다. 따라서, 본 발명은 또한, 상기 기재된 바와 같이, 성형물을 함유한 촉매를 기재하고, 상기 성형물은 상기 기재된 바와 같이 티타늄 실리칼라이트-1 및 추가로 SiO_2 를 결합제 물질로서 포함하고 (I)에 따라 사용된 결합제는 SiO_2 를 포함하거나 형성하는 결합제이다. 일반적으로, 티타늄 제올라이트는 또한 결합제의 사용 없이 형상화될 수 있다.
- [0282] 따라서, 본 발명은 또한, 단계 (i) 및 (iii)에서, 티타늄 실리칼라이트-1 촉매가 티타늄 실리칼라이트-1 및 바람직하게는 적어도 하나의 결합제, 특히 실리카 결합제를 포함한 성형물을 제공하기 위해 티타늄 실리칼라이트-1을 형상화함으로써 획득되는 방법에 관한 것이다.
- [0283] 요망하는 경우, 적어도 온(on) 기공 형성제는, 추가 가공을 위하여 및 고정층 촉매로서 이용되는 촉매 형상화된 바디의 형성을 위하여, 티타늄 실리칼라이트-1과 적어도 하나의 결합제 또는 적어도 결합제-전구체의 혼합물에 첨가될 수 있다. 사용될 수 있는 기공 형성제는, 생산된 성형물에 관하여, 특별한 기공 크기 및/또는 특별한 기공 크기 분포 및/또는 특정 기공 용적을 제공하는 모든 화합물이다. 특히, 생산된 성형물에 관하여, 미세기공 및/또는 미세기공, 특히 중간기공 및 미세기공을 제공하는 기공 형성제.
- [0284] 따라서, 본 발명은 또한, 단계 (i) 및 (iii)에서, 티타늄 실리칼라이트-1 및 바람직하게는 적어도 하나의 결합제, 특히 실리카 결합제를 포함한 성형물, 특히 미세기공 및 중간기공을 갖는 성형물을 제공하기 위해 티타늄 실리칼라이트-1을 형상화함으로써 티타늄 실리칼라이트-1 촉매가 획득되는 방법에 관한 것이다.
- [0285] 사용될 수 있는 기공 형성제에 대한 예에 관하여, 상기 이미 언급된 기공 형성제가 참조된다. 바람직하게는, 본 발명의 형상화 방법에서 사용된 기공 형성제는 물에서 또는 수성 용매 혼합물에서 분산가능하거나, 현탁가능하

거나 유약가능한 폴리머이다. 특히 바람직한 폴리머는 폴리머 비닐 화합물, 예컨대, 예를 들어, 폴리알킬렌 옥사이드, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르, 탄수화물, 예컨대, 예를 들어, 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체, 예컨대, 예를 들어, 메틸 셀룰로오스, 또는 당류 또는 천연 섬유이다. 추가로 적합한 기공 형성제는, 예를 들어, 펄프 또는 흑연이다.

[0286] 기공 크기 분포가 달성되기를 요망하는 경우, 2 이상의 기공 형성제의 혼합물은 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 구현예에서, 아래 기재된 바와 같이, 기공 형성제는 다공성 촉매 형상화된 바디를 제공하기 위해 하소로 제거된다. 바람직하게는, 중간기공 및/또는 미세기공, 특히 바람직하게는 중간기공을 제공하는 기공 형성제는 티타늄 실리칼라이트-1의 형상화를 위하여 적어도 하나의 결합제와 티타늄 실리칼라이트-1의 혼합물에 첨가된다. 일반적으로, 티타늄 실리칼라이트-1은 기공 형성제의 사용 없이 촉매 형상화된 바디를 수득하기 위해 또한 형상화될 수 있다.

[0287] 결합제 및 선택적으로 기공 형성제 이외에, 촉매 형상화된 바디를 수득하기 위해 형상화되는 혼합물에, 추가의 구성요소, 예를 들어 적어도 하나의 첨부제를 첨가하는 것이 또한 가능하다.

[0288] 적어도 하나의 첨부제가 사용되면, 상기 첨부제는 적어도 하나의 기공 형성제 대신 또는 이에 더하여 사용된다. 특히, 기공 형성제로서 또한 작용하는 화합물은 첨부제로서 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 첨부제는 이러한 목적에 적합하다고 공지된 모든 화합물이다. 이들은 바람직하게는 유기, 특히 친수성 폴리머, 예컨대, 예를 들어, 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 예컨대, 예를 들어, 메틸 셀룰로오스, 및 전분, 예컨대, 예를 들어, 감자 전분, 벽지 플라스틱, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리이소부텐 또는 폴리테트라하이드로푸란이다. 첨부제로서 물, 알코올 또는 글리콜 또는 이들의 혼합물, 예컨대 물과 알코올, 또는 물과 글리콜, 예컨대 예를 들어 물과 메탄올, 또는 물과 에탄올, 또는 물과 프로판올, 또는 물과 프로필렌글리콜의 혼합물의 사용은 언급될 수 있다. 바람직하게는, 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 물 및 이들 화합물의 2 이상의 혼합물, 예컨대 물 및 셀룰로오스 또는 물 및 셀룰로오스 유도체는 첨부제로서 사용된다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 구현예에서, 적어도 하나의 첨부제는, 아래 추가로 기재된 바와 같이, 성형물을 제공하기 위해, 하소로 제거된다.

[0289] 본 발명의 추가 구현예에 있어서, 적어도 하나의 산성 첨가제는 성형물을 수득하기 위해 형상화되는 혼합물에 첨가될 수 있다. 산성 첨가제가 사용되면, 하소로 제거될 수 있는 유기 산성 화합물이 바람직하다. 상기 맥락에서 카복실산, 예컨대, 예를 들어, 포름산, 옥살산 및/또는 시트르산은 언급될 수 있다. 이들 산성 화합물의 2 이상을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0290] 성형물을 수득하기 위해 형상화되는 혼합물에 구성요소의 첨가의 순서는 임계적이지 않다. 예를 들어, 결합제, 기공 형성제, 첨부제 및 선택적으로 적어도 하나의 산성 화합물의 조합이 이용되면, 먼저 적어도 하나의 결합제 그 다음 적어도 하나의 기공 형성제, 적어도 하나의 산성 화합물 및 마지막으로 적어도 하나의 첨부제를 첨가하는 것 및 적어도 하나의 결합제, 적어도 하나의 기공 형성제, 적어도 하나의 산성 화합물 및 적어도 하나의 첨부제에 관한 순서를 교환하는 것이 가능하다.

[0291] 티타늄 실리칼라이트-1을 포함한 혼합물에 적어도 하나의 결합제 및/또는 적어도 하나의 첨부제 및/또는 적어도 하나의 기공 형성제 및/또는 적어도 하나의 산성 첨가제의 첨가 이후, 혼합물은 10 내지 180 분 동안 전형적으로 균질화된다. 특히, 반죽기, 에지 밀(edge mill) 또는 압출기는 특히 바람직하게는 균질화에 사용된다. 혼합물은 바람직하게는 반죽된다. 산업적 규모로, 에지 밀에서 연삭은 균질화에 바람직하다. 균질화는, 대개, 약 10 °C 내지 첨부제의 비점 범위의 온도 및 대기압 또는 약간 과기압에서 수행된다. 선택적으로, 상기 기재된 화합물의 적어도 하나는 그 다음 첨가될 수 있다. 이렇게 수득된 혼합물은, 압출성 플라스틱 재료가 형성된 때까지, 균질화되고, 바람직하게는 반죽된다.

[0292] 균질화된 혼합물은 그 다음 형상화되어 성형물을 수득한다. 모든 공지된 적합한 형상화 방법, 예컨대 압출, 분무 건조, 분무 과립화, 단광법, 즉 추가의 결합제의 첨가와 무관하게 기계적 압축 또는 펠렛화, 즉 원형 및/또는 회전식 운동에 의한 압축이 이용될 수 있다.

[0293] 바람직한 형상화 방법은 종래의 압출기가 티타늄 실리칼라이트-1을 포함한 혼합물을 형상화하기 위해 이용된다. 따라서, 예를 들어 1 내지 10 mm 및 바람직하게는 2 내지 5 mm의 직경을 갖는 압출물이 수득된다. 압출기의 사용에 더하여, 압출 프레스는 또한 성형물의 제조에 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 생산된 성형물의 형상은 바람직한 대로 선택될 수 있다. 특히, 그 중에서도, 구형, 타원형, 실린더 또는 정제형이 가능하다. 마찬가지로, 예

를 들어 중공 실린더 또는 벌집형 구조 또는 또한 벌형 기하구조 같은 중공 구조가 언급될 수 있다.

- [0294] 형상화는 주위 압력에서 또는 주위 압력보다 더 높은 압력, 예를 들어 1 바(bar) 내지 몇 백 바의 압력 범위에서 발생할 수 있다. 더욱이, 압축은 주위 온도에서 또는 주위 온도보다 더 높은 온도, 예를 들어 20 내지 300℃의 온도 범위에서 발생할 수 있다. 건조 및/또는 하소가 형상화 스텝의 일부이면, 최대 600℃의 온도가 생각할 수 있다. 마지막으로, 압축은 주위 분위기에서 또는 제어된 분위기에서 발생할 수 있다. 제어된 분위기는, 예를 들어, 불활성 가스 분위기, 환원 분위기 및/또는 산화 분위기이다.
- [0295] 형상화 스텝은 바람직하게는 그 다음 적어도 하나의 건조 스텝이 있다. 상기 적어도 하나의 건조 스텝은, 보통 6시간 이상 동안, 예를 들어 6 내지 24 시간의 범위에서, 일반적으로 80 내지 160℃, 바람직하게는 90 내지 145℃ 및 특히 바람직하게는 100 내지 130℃ 범위의 온도에서 수행된다. 그러나, 건조되는 물질의 수분 함량에 따라, 더 짧은 건조 시간, 예컨대, 예를 들어, 약 1, 2, 3, 4 또는 5 시간이 또한 가능하다.
- [0296] 건조 스텝 이전 및/또는 이후, 바람직하게는 수득된 압출물은, 예를 들어, 분쇄될 수 있다. 바람직하게는 0.1 내지 5 mm, 특히 0.5 내지 2 mm의 입자 직경을 갖는 파립 또는 칩은 이로써 수득된다.
- [0297] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 성형물, 각각의 건조는 바람직하게는 그 다음 적어도 하나의 하소 스텝이 있다. 하소는 일반적으로 350 내지 750℃, 바람직하게는 400 내지 700℃, 특히 바람직하게는 450 내지 650℃ 범위의 온도에서 수행된다. 하소는 임의의 적합한 가스 분위기 하에 영향받을 수 있고, 여기에서 공기 및/또는 희박 공기가 바람직하다. 더욱이, 하소는 바람직하게는 머플 노, 회전식 가마 및/또는 벨트 하소 노에서 수행되고, 여기서 하소의 지속기간은 일반적으로 1 시간 이상, 예를 들어 1 내지 24 시간의 범위 또는 3 내지 12 시간의 범위이다. 본 발명에 따른 방법에서, 따라서 예컨대, 예를 들어, 각 경우에 3 내지 12 시간의 범위에서, 각 경우에 적어도 1 시간 동안, 예를 들어, 촉매 형상화된 바디를 1회, 2회 또는 더욱 종종 하소하는 것이 가능하고, 여기서 하소 스텝 동안 온도가 일정하게 남아있거나 연속적으로 또는 불연속적으로 변화되는 것이 가능하다. 하소가 2회 이상 종종 영향받으면, 개별 스텝에서 하소 온도는 상이할 수 있거나 동일할 수 있다.
- [0298] 특히 바람직한 구현예에 있어서, 촉매 형상화된 바디는 수열 처리에 적용된다. 수열 처리는 당해 분야의 숙련가에 공지된 임의의 적합한 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 따라서, 촉매 또는 형상화된 촉매는 일반적으로 물 또는 수증기와 접촉된다. 전형적으로, 상기 수열 처리는 촉매 또는 본 발명에 따라 물과 함께 고압증기멸균기에 투입, 1 내지 48 시간 범위, 바람직하게는 24 내지 48 시간 범위의 기간 동안 1.5 내지 5 바 범위, 바람직하게는 2 내지 3 바 범위의 압력에서 100 내지 200℃ 범위, 바람직하게는 120 내지 150℃ 범위의 온도로 슬러리의 가열에 의해 수행된다. 바람직하게는 세정 물질로서 물을 이용한, 전형적으로 적어도 하나의 세정 스텝이 뒤따른다. 물을 이용한 처리 이후 촉매는 바람직하게는 건조되고/되거나 하소되고, 여기서 건조 및 하소는 상기 이미 기재된 바와 같이 수행된다. 바람직한 구현예에 있어서, 수열 처리는 고압증기멸균기에서 촉매 형상화된 바디의 교반에 의해 수행되고, 여기서 교반 속도는 가능한 한 마멸을 피하기 위한 교반 속도로 조정된다. 촉매가 원통형 압출물의 형태로 사용되면, 그러나, 일부 마멸은 둥근 모서리를 갖는 원통형 압출물을 이루는 것이 요망된다. 둥근 모서리를 갖는 상기 압출물로, 더 높은 벌크 밀도는, 예를 들어 튜브 반응기 R1에서 및/또는 촉 반응기 R2에서 고정층 촉매로서 압출물의 사용을 위하여 달성될 수 있다. 더욱이, 단계 (i) 및 (iii)에서 에폭시화 공정내 상기 촉매의 분진 형성은 감소된다.
- [0299] 추가로, 본 발명의 에폭시화 공정에서, 미세기공 및 중간기공을 갖는, 촉매의 총중량을 기준으로 티타늄 실리칼라이트-1의 49.5 내지 80 중량%, 바람직하게는 69.5 내지 80 중량%, 및 촉매 형상화된 바디의 총중량을 기준으로 적어도 하나의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제의 19.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 19.5 내지 30 중량%를 포함한, 상기 기재된 바와 같이 티타늄 실리칼라이트-1 촉매가 이용된다.
- [0300] TS-1이 본 발명에 따른 촉매 활성 물질로서 사용되면, 유기 용매가 메탄올인 것이 바람직하다.
- [0301] 스텝 (a2)
- [0302] (a2)에 있어서, (a1)에 따른 공급 스트림은 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건에 적용되고, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물이 수득된다.
- [0303] (a2)에서 이용된 반응기는 등온 또는 단열 방식으로 작동될 수 있고, 여기서 (a2)에서 반응기가 등온적으로 작동된 반응기인 것이 바람직하다.
- [0304] 편리하게, 개시 물질의 전환 속도는 온도, 압력, 개시 물질의 WHSV 등등의 조정에 의해 제어될 수 있다. 예로써, 반응 온도는 에폭시화 제제의 적어도 90%가 전환되도록 조정될 수 있다. 에폭시화 반응 이전 및 이후

반응 혼합물에서 존재한 개시 물질의 양은 임의의 적합한 기술, 예를 들면 크로마토그래피에 의해 분석될 수 있다.

[0305] 일반적으로, (a2)에서 연속 에폭시화 반응은 임의의 적절한 용기 또는 반응기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, (a2)에서 반응은 적어도 하나의 연속적으로 작동된 반응기 예컨대 적어도 하나의 튜브를 둘러싸는 적어도 하나의 냉각 재킷을 바람직하게는 함유하는 튜브 반응기 또는 튜브 다발 반응기에서 수행되고, 여기서 반응 혼합물의 온도는, 바람직하게는 반응기의 재킷을 통해 열 전달 매체를 통과시킴으로써, 열 전달 매체를 이용하여 등온적으로 제어된다. (a2)에서 반응이 적어도 하나의 냉각 재킷을 함유한 그와 같은 반응기에서 수행되면, 용어 "에폭시화 반응 온도"는 본 명세서에서 사용된 바와 같이 반응 혼합물의 온도 제어에 앞서 열 전달 매체의 온도로서, 바람직하게는 등온 반응기의 재킷의 입구에서 열 전달 매체의 온도로서 정의된다.

[0306] 바람직하게는, (a2)에 따른 반응이 수행되는 반응기의 적어도 하나는 튜브 반응기 또는 튜브 다발 반응기이다.

[0307] 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는, 분말을 포함한 성형물로서, 또는 미세분말, 바람직하게는 스프레이 분말을 포함한 성형물로서, 분말, 미세분말, 바람직하게는 스프레이분말을 포함한, 본 명세서에서 상기 기재된 모든 생각할 수 있는 형태로 이용될 수 있다. 바람직하게는, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 분말 또는 미세분말, 바람직하게는 스프레이분말을 포함한 성형물로서, 더 바람직하게는 미세분말, 바람직하게는 스프레이분말을 포함한 성형물로서 이용된다.

[0308] 본 발명의 스텝 (a2)에서 사용된 촉매는 모든 생각할 수 있는 방식으로 반응기에서 배치될 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 유동층으로서 또는 고정층으로서, 더 바람직하게는 고정층으로서 배치된다.

[0309] 바람직하게는, (a2)에서 에폭시화 조건은 20 내지 100℃, 더 바람직하게는 25 내지 80℃, 더 바람직하게는 25 내지 60℃, 더 바람직하게는 30 내지 60℃의 범위에서 에폭시화 반응 온도를 포함한다.

[0310] 바람직하게는, (a2)에서 에폭시화 조건은 5 내지 100 바, 더 바람직하게는 10 내지 32 바, 더 바람직하게는 15 내지 25 바의 범위에서 에폭시화 반응 압력을 포함하고, 여기서 에폭시화 반응 압력은 등온 반응기의 출구에서 압력으로서 정의된다.

[0311] 따라서, (a2)에서 에폭시화 조건은 바람직하게는 20 내지 100℃의 범위에서 에폭시화 반응 온도를 포함하고 에폭시화 반응 압력은 5 내지 100 바의 범위이고, 더 바람직하게는 에폭시화 반응 온도는 25 내지 60℃의 범위이고 에폭시화 반응 압력은 10 내지 32 바의 범위이고, 더 바람직하게는 에폭시화 반응 온도는 30 내지 60℃의 범위이고 에폭시화 반응 압력은 15 내지 25 바의 범위이다.

[0312] 본 발명의 상기 맥락에서 사용된 바와 같이 용어 "에폭시화 조건"은 스텝 (a2)에서 에폭시화 반응에 관한 것이고 여기서 전체 반응 시간의 적어도 98%, 바람직하게는 적어도 99%, 더 바람직하게는 적어도 99.9% 동안, 반응 온도 및 압력은 상기 정의된 범위이다. 본 발명의 상기 맥락에서 사용된 바와 같이 용어 "전체 반응 시간"은 폐기되거나 재생에 적용되기 전에 주어진 촉매층이 사용되는 반응 시간에 관한 것이다. 특히 촉매가 신선한 경우 (a2)내 에폭시화 반응의 시작에서, 즉 (a2)내 에폭시화 반응의 개시에서, 반응 온도 또는 압력 또는 둘 모두는 단기간 동안 상기 언급된 범위 밖일 수 있다. 바람직하게는, 열 전달 매체의 유량은 그의 유입구 온도와 그의 유출구 온도 사이 온도 차이가 많아야 3 K, 더 바람직하게는 많아야 2 K, 더 바람직하게는 많아야 1 K이도록 선택된다.

[0313] 바람직하게는, 본 발명의 스텝 (a2)에 따른 에폭시화 반응은 본질적으로 일정한 에폭시화 제제 전환, 바람직하게는 과산화수소 전환에서 수행된다. 바람직하게는, 과산화수소 전환을 결정하기 위해 (a3)에서 제거된 유출물 스트림에서 과산화수소의 몰 유량, 본 명세서에서 일명 $m_{\text{아웃}}$ 은 (a1)에서 제공된 공급 스트림에서 과산화수소의 몰 유량, 본 명세서에서 일명 $m_{\text{인}}$ 과 비교되고, 여기서 과산화수소 전환은 $100 \times (1 - m_{\text{아웃}}/m_{\text{인}})$ 으로서 정의된다.

바람직하게는, 상기 기재된 열 전달 매체의 유입구 온도는 80 내지 100%, 더 바람직하게는 90 내지 100%, 더 바람직하게는 95 내지 100%, 더 바람직하게는 99 내지 100%, 더 바람직하게는 99.5 내지 100%, 더 바람직하게는 99.9 내지 100%의 범위에서 과산화수소 전환을 본질적으로 일정하게 유지하기 위해 상기 언급된 바람직한 범위로 조정된다. 본 발명의 상기 맥락에서 사용된 바와 같이 용어 "에폭시화 조건이 포함한다"는, 전체 반응 시간의 적어도 98%, 바람직하게는 적어도 99%, 더 바람직하게는 적어도 99.9% 동안 과산화수소 전환이 상기 정의된 범위인 스텝 (a2)에서 에폭시화 반응에 관한 것이다. 본 발명의 상기 맥락에서 사용된 바와 같이 용어 "전체 반응 시간"은 폐기되거나 재생에 적용되기 전에 주어진 촉매층이 사용되는 반응 시간에 관한 것이다. 특히 촉매가 신선한 경우 (a2)내 에폭시화 반응의 시작에서, 즉 (a2)내 에폭시화 반응의 개시에서, 과산화수소 전환은 단기

간 동안 상기 언급된 범위 밖일 수 있다. 바람직하게는, 반응 온도는 반응 동안 일정하게 유지되지 않지만 일정한 과산화수소 전환을 허용하기 위해 연속적으로 또는 스텝식으로 조정된다. 일반적으로, 특정 촉매 탈활성화로 인해, 반응 온도는 연속적으로 또는 스텝식으로 증가된다. 바람직하게는, 반응 온도는 많아야 1 K/d (켈빈/1일), 더 바람직하게는 1 K/d 미만만큼 연속적으로 또는 스텝식으로 증가된다.

[0314] 바람직하게는, (a2)내 반응기에서 존재하는 반응 혼합물은 에폭시화 조건 하에 액체이다. 바람직하게는, 반응 혼합물은 단일 액체상, 2 액체상, 또는 3 이상 액체상으로 구성된다. 바람직하게는, (a2)내 반응기에서 반응 혼합물은 단일 액체상 또는 2 액체상, 더 바람직하게는 단일 액체상으로 구성된다.

[0315] 일반적으로, 본 발명의 스텝 (a2)에서 사용된 반응기는 수평으로 또는 수직으로 배치될 수 있다. 바람직하게는, 반응기는 수직으로 배치된다. 바람직하게는 수직으로 배치된 반응기에서, (a1)에서 제공된 공급 스트림은 상류 방식 또는 하류 방식으로 통과될 수 있고, 상류 방식이 바람직하다. 바람직하게는, 공급 스트림의 유동의 방향과 비교하여, 열 전달 매체는 병류 방식으로 재킷을 통해 통과된다.

[0316] 일반적으로, (a2)내 에폭시화 반응은 하나 이상의 반응기에서 수행될 수 있고 여기서 이들 반응기는 병렬로 또는 직렬로 배치될 수 있다. 바람직하게는, (a2)내 반응은, 직렬로 배치되는, 1 반응기에서 또는 적어도 2 반응기, 바람직하게는 2 반응기에서 수행되고 여기서 직렬로 배치된 2 반응기 사이, 적합한 중간체 처리가 수행될 수 있다. 반응이 직렬로 배치된 2 반응기에서 수행되면, 제1 반응기가 상기 기재된 바와 같이, 즉 등온적으로 작동된 반응기로서 작동되고, 제2 반응기, 즉 다운스트림 반응기가 단열 또는 본질적으로 단열 반응기로서 작동되는 것이 바람직하다. 용어 "반응기"는 본 명세서에서 사용된 바와 같이 또한 병렬로 배치된 2 이상의 반응기를 포함하고 여기서 통과된 공급 스트림은 2 이상의 서브스트림으로 분할되고, 각 서브스트림은 반응기 속에 통과되고, 반응기로부터 제거된 유출물 스트림은 조합되어 전체 유출물 스트림을 수득한다. 따라서, 에폭시화 반응은, 병렬로 배치되고 바람직하게는 등온 반응기인, 적어도 하나의 제1 반응기 예컨대 2 이상의 제1 반응기, 예를 들어 2, 3, 4 제1 반응기에서, 및 병렬로 배치되고 바람직하게는 단열 또는 본질적으로 단열 반응기인, 적어도 하나의 제2 반응기 예컨대 2 이상의 제2 반응기, 예를 들어 2, 3, 4 제2 반응기에서 수행될 수 있다.

[0317] (a2)에 따른 에폭시화 반응이 직렬로 배치된 2 반응기에서 수행되면, 바람직하게는 등온적으로 작동된 반응기인 제1 반응기에서 과산화수소 전환이 80 내지 99%, 바람직하게는 85 내지 98%, 더 바람직하게는 90 내지 97%의 범위에서 본질적으로 일정하게 유지되는 것, 및 바람직하게는 단열 또는 본질적으로 단열 반응기로서 설계되는 제2 반응기에서 전체 과산화수소 전환, 즉 제1 및 제2 반응기에서 전환을 고려하는 과산화수소 전환이 99% 초과, 바람직하게는 적어도 99.5%, 더 바람직하게는 적어도 99.9%의 값이 되는 것이 바람직하다.

[0318] 스텝 (a3)

[0319] 스텝 (a3)에 있어서, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림은 반응기로부터 제거된다. 상기 생성물 스트림은 생성물 스트림으로부터 산화프로필렌을 분리시키기 위해 적어도 하나의 워크업 스텝에 전형적으로 적용된다. 추가로, 전형적으로 에폭시화 반응의 부산물을 포함하는 유기 용매는, 바람직하게는 스텝 (a1) 속으로 하나 이상의 정제 스텝 이후, 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴의 재순환을 허용하기 위해 하나 이상의 워크업 스텝에 바람직하게는 적용된다. 워크업 스텝의 바람직한 순서는 본 명세서에서 아래 참조에 2에서 및 도 1 및 2에서 기재된다.

[0320] 스텝 (b)

[0321] (b)에 있어서, (a1)에 따라 반응기 속에 공급 스트림 도입은 중지된다.

[0322] 바람직하게는, 스텝 (b)는 추가로 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매로부터 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물 분리를 포함한다. 티타늄 함유 제올라이트를 포함한 소비된 촉매로부터 반응 혼합물의 상기 분리는 임의의 적합한 방식, 예컨대 펌핑, 배수, 디칸팅(decanting), 여과 등등으로 달성될 수 있다. 선택적으로, (b)는 추가로 (c)에서 세정을 수행하기 전에 촉매의 건조를 포함하고, 여기서 바람직하게는 촉매는 (c)에서 세정을 수행하기 전에 건조되지 않는다. 건조가 수행되면, 상기 건조가, 바람직하게는 40 내지 200°C 범위, 더 바람직하게는 55 내지 150°C 범위, 더 바람직하게는 70 내지 100°C 범위의 상기 가스 스트림의 온도에서, 질소를 포함하는 가스 스트림과 촉매의 접촉을 포함하는 것이 바람직하다. 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴로 반응기를 플러싱(flushing)함으로써 상기 분리는 추가로 달성될 수 있다.

[0323] 따라서, 바람직한 구현예에서, 반응기가 본질적으로 과산화수소, 프로필렌 및 산화프로필렌이 없을 때까지 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴로 본질적으로 구성된 스트림으로 (a1)에 따른 공급 스트림 대체 및 선택적으로 반응기의 감압 및 비움에 의해 반응기는 과산화수소, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱된다. 예를

들어, 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴로 본질적으로 구성된 스트림은 유기 용매의 적어도 60 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더 바람직하게는 적어도 75 중량%, 더 바람직하게는 적어도 80 중량%를 함유하고, 선택적으로, 바람직하게는 물을 포함한 적어도 하나의 추가 액체를 함유한다. 따라서, 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴로 본질적으로 구성된 스트림의 적어도 95 중량%, 더 바람직하게는 적어도 98 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99 중량%가 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴, 및 물로 구성되고, 여기서 스트림의 적어도 60 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더 바람직하게는 적어도 75 중량%, 더 바람직하게는 적어도 80 중량%가 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴로 구성되는 것이 바람직하다. 상기 플러싱은 바람직하게는 20 내지 90℃의 범위에서, 더 바람직하게는 25 내지 80℃의 범위에서, 더 바람직하게는 30 내지 70℃의 범위에서 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴로 본질적으로 구성된 상기 스트림의 온도에서 수행된다.

[0324] 대안적으로 바람직한 구현예에서, 본 방법은 추가로 프로펜을 포함한 스트림, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림, 및 유기 용매를 포함한 스트림의 혼합에 의해 (a1)에서 공급 스트림 제조 스텝을 포함하고, 여기서 스텝 (b)는

[0325] (b1) 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림을 중지시키는 스텝;

[0326] (b2) 프로펜을 포함한 스트림 및 유기 용매를 포함한 스트림을 중지시키는 스텝;

[0327] (b3) 선택적으로 반응기를 감압하거나 비우는 스텝

[0328] 을 포함하고,

[0329] 여기서 스텝 (b2)는, 스텝 (b1)이후, 바람직하게는 적어도 30 분, 더 바람직하게는 적어도 60 분 수행된다.

[0330] 스텝 (c)

[0331] 스텝 (c)에 있어서, 촉매는 액체 수성 시스템으로 세정된다.

[0332] (c)에 따른 액체 수성 시스템의 가능한 구성요소 및 본 명세서에서 이후 기재된 바와 같이 이들 각각의 양은 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매에 첨가에 앞서 (c)에서 이용된 액체 수성 시스템에 관한 것으로 이해되어야 한다.

[0333] 일반적으로, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 거기에 함유된 물의 양에 관하여 제한되지 않는다. 액체 수성 시스템은 따라서 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 예를 들어 적어도 50 중량%, 또는 적어도 75 중량%, 또는 적어도 85 중량% 물을 함유할 수 있다. 바람직하게는, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유한다.

[0334] (c)에서 이용된 물은 임의의 적합한 공급원으로부터 취득될 수 있다. 바람직하게는, (c)에서 이용된 물은 탈이온수 또는 축합물이다.

[0335] 바람직하게는, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 메탄올을 단지 소량으로 함유하고, 반면에 메탄올이 바람직하게는 없거나 적어도 본질적으로 없다. 바람직하게는, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 많아야 5 중량%, 더 바람직하게는 1 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량%, 더 바람직하게는 0.01 중량%, 더 바람직하게는 0.001 중량%, 더 바람직하게는 0.0001 중량% 메탄올을 함유한다.

[0336] 바람직하게는, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 과산화수소를 단지 소량으로 함유하고, 반면에 메탄올이 바람직하게는 없거나 적어도 본질적으로 없다. 바람직하게는, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 많아야 0.1 중량%, 바람직하게는 0.01 중량%, 더 바람직하게는 0.001 중량%, 더 바람직하게는 0.0001 중량% 과산화수소를 함유한다.

[0337] 바람직하게는, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 pH 전극으로 결정된 바와 같이 4 내지 10, 바람직하게는 7 내지 9의 pH 값을 갖는다.

[0338] 특히 바람직하게는, (c)에 따른 액체 수성 시스템은 물로 구성된다.

[0339] (c)에서 세정은 임의의 생각할 수 있는 컨테이너에서 수행될 수 있다. 따라서, 촉매가 (c)에서 세정용 반응기로부터 제거된 경우에 세정은 예를 들어 촉매를 함유한 반응기에서 또는 임의의 또 다른 적합한 용기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, (c)에서 세정은 촉매를 함유한 반응기에서 수행된다.

[0340] 따라서, (c)에서 세정은 바람직하게는 촉매를 함유한 반응기에서 수행되고, 여기서 (c)에 따른 액체 수성 시스템

템은 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유한다.

- [0341] (c)에서 세정은 회분식으로 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 세정이 회분식으로 수행되는 경우에, 촉매는 액체 수성 시스템의 특별한 양과 1회 또는 수회 접촉된다. 세정은 따라서 액체 수성 시스템에서 촉매의 침지에 의해 수행될 수 있다. 세정 동안 촉매와 함께 액체 수성 시스템을 교반시키는 것이 가능하다. (c)에서 세정이 회분식으로 수행되는 경우, 액체 수성 시스템이 1회 이상 대체될 수 있는 것이 생각할 수 있다.
- [0342] 세정이 연속식으로 수행되는 경우에, 촉매는 액체 수성 시스템의 스트림과 연속적으로 접촉된다. 촉매를 포함한 반응기가 수직으로 배치되고 세정이 반응기에서 수행되는 경우에 또는 세정이 임의의 또 다른 적합한 수직으로 배치된 용기내 반응기 밖에서 수행되는 경우에, 세정은 상류 또는 하류 방식으로, 바람직하게는 하류 방식으로 수행될 수 있다. 바람직하게는, (c)에서 세정은 연속식으로 수행된다. 더 바람직하게는, (c)에서 세정은 촉매를 함유한 반응기에서 연속식으로 수행된다.
- [0343] 따라서, (c)에서 세정은 바람직하게는 촉매를 함유한 반응기에서 연속식으로 수행되고, 여기서 (c)에 따른 액체 수성 시스템은 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유한다.
- [0344] 바람직하게는, 연속식으로 세정은 1 내지 20 m/h, 더 바람직하게는 5 내지 15 m/h, 더 바람직하게는 5 내지 10 m/h의 범위에서 액 공간 속도(LHSV)를 갖는 액체 수성 시스템으로 튜브 반응기 또는 튜브 다발 반응기에서 수행된다. (c)에서 액 공간 속도 LHSV는 반응기의 비어있는 튜브 또는 튜브 다발 반응기가 사용되는 경우에 반응기의 비어있는 튜브들의 평방 미터로 총 단면에 의해 분할된 시간당 입방 미터로 액체 수성 시스템의 용적 유량으로서 정의되고, 여기서 튜브는 그의 전체 길이에 대해 일정한 직경을 갖고 튜브는 그의 전체 길이, 각각에 대해 일정한 직경을 갖는다.
- [0345] 따라서, (c)에서 세정은 바람직하게는 촉매를 함유한 튜브 반응기 또는 튜브 다발 반응기에서 연속식으로 수행되고, 여기서 액체 수성 시스템은 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유하고, 1 내지 20 m/h, 더 바람직하게는 5 내지 15 m/h, 더 바람직하게는 5 내지 10 m/h의 범위에서 LHSV를 갖는 액체 수성 시스템으로 수행된다.
- [0346] (c)에서 세정은 액체 수성 시스템의 임의의 적합한 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, (c)에서 세정은 30 내지 90℃, 바람직하게는 40 내지 80℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서 수행된다.
- [0347] (c)에서 세정은 (a2)에서 이용된 촉매의 충분한 세정을 달성하는데 필요한 임의의 시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, (c)에서 세정은 1 내지 25 시간, 바람직하게는 1.5 내지 20 시간, 더 바람직하게는 2 내지 12 시간, 더 바람직하게는 2.5 내지 9 시간, 더 바람직하게는 3 내지 6 시간 동안 수행된다.
- [0348] 따라서, (c)에서 세정은 바람직하게는 2.5 내지 9 시간 동안 30 내지 90℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서, 더 바람직하게는 3 내지 6 시간 동안 40 내지 80℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서 수행된다.
- [0349] 따라서, (c)에서 세정은 바람직하게는 촉매를 함유한 튜브 반응기 또는 튜브 다발 반응기에서 연속식으로 수행되고, 여기서 액체 수성 시스템은 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유하고, 2.5 내지 9 시간 동안 30 내지 90℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서 5 내지 15 m/h, 더 바람직하게는 3 내지 6 시간 동안 40 내지 80℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서 5 내지 10 m/h의 범위에서 LHSV를 갖는 액체 수성 시스템으로 수행된다.
- [0350] 본 방법에 있어서, (c)에서 세정은 전형적으로 촉매와 접촉된 후 액체 수성 시스템의 총 유기 탄소 농도로 모니터링되고, (c)에서 세정은 바람직하게는 촉매와 접촉된 후 액체 수성 시스템의 특별한 총 유기 탄소 농도가 달성될 때까지 수행된다. 총 유기 탄소 농도가 (c)에서 세정 동안 최대치 통과함에 따라, 바람직하게는 달성되는 특별한 농도는 최대치를 통과한 후 달성된 값을 지칭한다.
- [0351] 촉매와 접촉된 후 액체 수성 시스템의 총 유기 탄소 농도가 (c)에서 세정 동안 검출된 최대 총 유기 탄소 농도의 25% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 더 바람직하게는 5% 이하, 더 바람직하게는 4% 이하, 더 바람직하게는 3% 이하, 더 바람직하게는 2% 이하, 더 바람직하게는 1% 이하일 때까지 바람직하게는 (c)에서 세정은 수행되고, 여기서 액체 수성 시스템의 총 부피는 반응기의 내부 부피 동등

또는 초과이다. 총 유기 탄소 농도는 DIN EN 1484에 따라 결정되는 것으로 이해된다.

- [0352] 스텝 (b)가 수행되고 반응기 속에 공급 스트림의 도입이 (c)에서 세정을 허용하기 위해 중지된 시점은 스텝 (a) 수행의 첫 100 시간 동안 (a2)에서 반응의 평균 선택도에 대한 (a2)에서 산화프로필렌의 형성에 관하여 선택도의 감소에 기반하여 바람직하게는 선택된다. 본 방법의 문맥에서 (a2)내 산화프로필렌의 형성에 관하여 선택도는 비교예 1에 나타낸 바와 같이 계산된 및 과산화수소에 기반된 (a2)내 산화프로필렌의 형성에 관하여 선택도로서 이해된다. 따라서, 스텝 (b)는 예를 들어 (a2)내 산화프로필렌의 형성에 관하여 선택도가 스텝 (a) 수행의 첫 100 시간 동안 (a2)에서 반응의 평균 선택도에 비하여 15% 이하 만큼, 또는 10% 이하 만큼, 또는 6% 이하 만큼 감소된 경우 수행될 수 있다. 바람직하게는, 스텝 (b)는 (a2)내 산화프로필렌의 형성에 관하여 선택도가 스텝 (a) 수행의 첫 100 시간 동안 (a2)에서 반응의 평균 선택도에 비하여 4% 이하 만큼, 또는 3% 이하 만큼, 또는 2% 이하 만큼 감소된 경우 수행된다.
- [0353] 단계 (i)은 추가로 n이 정수이고 적어도 1인 n회 스텝 (a) 내지 (c)의 순서 반복을 포함한다. 따라서, 스텝 (a) 내지 (c)의 순서는 단계 (ii)가 수행되기 전에 적어도 1회 반복된다. 바람직하게는, n은 1 내지 10의 범위이고 따라서 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10이다. 더 바람직하게는, n은 1 내지 6의 범위이고 따라서 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6이다. 더 바람직하게는, n은 1 내지 4의 범위이고 따라서 1, 2, 3, 또는 4이다.
- [0354] 본 방법에 있어서, (b)로부터 수득된 촉매는 바람직하게는 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유한 하나의 액체 수성 시스템만으로 세정된다. 상기 세정은 연속식으로 바람직하게는 수행된다. 따라서, 촉매가 스텝 (b)와 단계 (ii) 사이 다른 액체 시스템 없이 처리되는 것이 바람직하고 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유한 액체 수성 시스템은 예외이다. 따라서, 바람직하게는, 상이한 액체 수성 시스템으로, 바람직하게는 임의의 상이한 액체 시스템으로 전처리 또는 후처리는 수행되지 않고, 여기서 (b)에서 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴로 반응기의 플러싱은 상기 바람직한 구현예에 의해 제외되지 않는다.
- [0355] 본 방법에 있어서, (b)로부터 수득된 촉매는 바람직하게는 오존으로 구성된, 바람직하게는 오존을 포함하는 가스 스트림으로 처리되지 않는다.
- [0356] 선택적으로, (c)는 추가로 세정된 촉매의 건조를 포함한다. 건조가 수행되면, 상기 건조가 바람직하게는 40 내지 200℃ 범위, 더 바람직하게는 55 내지 150℃ 범위, 더 바람직하게는 70 내지 100℃ 범위의 상기 가스 스트림의 온도에서, 질소를 포함하는 가스 스트림과 촉매의 접촉을 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 건조가 하소를 수행하지 않았기 때문에 세정 스텝 (c) 후 수행되지 않는 것, 즉 단계 (ii)를 수행하였기 때문에 바로 세정 스텝 (c) 후 수행되는 것이 바람직하다.
- [0357] 단계 (ii)
- [0358] 본 재생 방법은 추가로
- [0359] (ii) 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회 반복한 후 (c)로부터 수득된 촉매의 하소를 포함한 단계
- [0360] 를 포함한다.
- [0361] 바람직하게는, (ii)에서 하소는 300 내지 600℃, 바람직하게는 350 내지 550℃, 더 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 촉매층의 온도에서 수행된다.
- [0362] (ii)에서 하소는 촉매가 접촉되는 가스 스트림에서 또는 정적 주변 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, (ii)에서 하소는 가스 스트림에서 수행된다. 일반적으로, 상기 가스 스트림은 거기에 존재한 구성요소에 관하여 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 가스 스트림은 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함한다. 일반적으로, 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함한 상기 가스 스트림은 산소, 바람직하게는 산소 및 질소로 사용된 공급원에 관하여 제한되지 않는다. 바람직하게는 공기, 희박 공기, 또는 이들의 혼합물, 더 바람직하게는 공기 또는 희박 공기가 공급원으로서 사용된다. 따라서, (ii)에서 하소는 바람직하게는 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림에서 수행되고, 여기서 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림은 바람직하게는 공기, 희박 공기, 또는 이들의 혼합물, 더 바람직하게는 공기 또는 희박 공기이다.
- [0363] 따라서, (ii)에서 하소는 바람직하게는 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림에서 300 내지 600℃, 바람직하게는 350 내지 550℃, 더 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 촉매층의 온도에서 수행되고, 여

기서 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림은 바람직하게는 공기, 희박 공기, 또는 이들의 혼합물, 더 바람직하게는 공기 또는 희박 공기이다.

- [0364] (ii)에서 하소는 촉매의 본 재생 방법에서 촉매의 충분한 하소를 달성하는데 필요한 임의의 시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, (ii)에서 하소는 1 내지 15 시간, 바람직하게는 2 내지 10 시간, 더 바람직하게는 3 내지 7 시간 동안 수행된다.
- [0365] 따라서, (ii)에서 하소는 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림에서 바람직하게는 1 내지 15 시간 동안 300 내지 600℃, 더 바람직하게는 2 내지 10 시간 동안 350 내지 550℃, 더 바람직하게는 3 내지 7 시간 400 내지 500℃ 범위의 촉매층의 온도에서 수행되고, 여기서 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림은 바람직하게는 공기, 희박 공기, 또는 이들의 혼합물, 더 바람직하게는 공기 또는 희박 공기이다.
- [0366] (ii)에서 하소는 임의의 생각할 수 있는 컨테이너에서 수행될 수 있다. 따라서, 촉매가 (ii)에서 하소용 반응기로부터 제거되는 경우에, (ii)에서 하소는 예를 들어 촉매를 함유한 반응기에서 또는 임의의 또 다른 적합한 용기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, (ii)에서 하소는 촉매를 함유한 반응기에서 수행된다.
- [0367] 촉매의 본 재생 방법의 단계 (i) 및 (ii)의 순서는 촉매가 폐기되기 전에 m이 정수이고 적어도 1인 m회 반복될 수 있고, 여기서 단계 (i) 및 (ii)의 순서의 각 반복에서, n은 동일하거나 상이하다. 따라서, 단계 (i) 및 (ii)의 순서는 적어도 1회 반복되고 여기서 단계 (i) 및 (ii)의 순서의 각 반복에서, n은 동일하거나 상이하다. 바람직하게는, m은 1 내지 10의 범위이고 따라서 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10이다. 더 바람직하게는, m은 1 내지 6의 범위이고 따라서 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6이다. 더 바람직하게는, m은 1 내지 4의 범위이고 따라서 1, 2, 3, 또는 4이다.
- [0368] 바람직하게는, m은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10이고 반면 n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10, 더 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6, 더 바람직하게는 1, 2, 3, 또는 4이다. 더 바람직하게는, m은 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6이고 반면 n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10, 더 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6, 더 바람직하게는 1, 2, 3, 또는 4이다. 더 바람직하게는, m은 1, 2, 3, 또는 4이고 반면 n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10, 더 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6, 더 바람직하게는 1, 2, 3, 또는 4이다.
- [0369] 재생 촉매
- [0370] 본 발명은 추가로, 본 발명에 따른 방법에 의해 및 상기에 기재된 바와 같이 수득가능한 또는 수득된, 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 재생 촉매에 관한 것이다.
- [0371] 본 발명에 따라 재생된 촉매는 산화프로필렌의 제조 방법에서 5 K 이하, 바람직하게는 2 K 이하, 더 바람직하게는 1 K의 차등 전환 온도를 나타내는 것이 바람직하고, 여기서 차등 전환 온도는
- [0372] (A1) 과산화수소의 사전-결정된 전환이 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 달성되는 온도와
- [0373] (B1) 과산화수소의 상기 사전-결정된 전환이 각각의 새로운 촉매가 달리 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 달성되는 온도
- [0374] 의 절대차로서 정의된다.
- [0375] 특정 작동 시간 이후 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 촉매적 활성에서 감소는 에폭시화 반응에서 관측된다. 감소된 촉매적 활성은 개시 물질, 즉, 올레핀 및/또는 에폭시화 제제의 적어도 하나에 대하여 감소된 전환율에 직접적으로 관련되고, 여기서 감소된 전환율은 전체 반응 온도 증가에 의해 보상될 수 있다. 이는 촉매의 계속된 작동으로 반응 온도의 점진적인 증가가 개시 온도에 비하여 요구되어, 에폭시화 방법을 점점 더 효과없는 것으로 만드는 것을 암시한다.
- [0376] 그러나, 에폭시화 반응에서 소비된 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 본 발명의 재생 방법에 적용함으로써, 그의 초기 촉매적 활성은 회복될 수 있다. 초기 촉매적 활성은 본원에서 새롭게 제조된 촉매의 촉매적 활성을 지칭한다. 촉매적 활성이 달리 동일한 반응 조건하에 반응 온도에 편리하게 직접적으로 관련되기 때문에, 소비된 촉매의 재생의 효율은 세트 전환율을 유지하기 위해 요구된 반응 온도로부터 추론될 수 있다. 본 경우에, 본 발명에 따라 재생된 촉매는 산화올레핀의 제조 방법에서, 달리 동일한 에폭시화 조건하에 새로운 촉매의 전환 온도로부터 많아야 5 K, 바람직하게는 많아야 2 K, 더 바람직하게는 많아야 1 K 벗어나는 전환 온

도를 유리하게 나타낸다.

- [0377] 본 발명의 방법에 따라 재생된 촉매는 추가로 산화프로필렌의 제조 방법에서 1 이하의 차등 선택도를 나타내는 것이 바람직하고, 여기서 차등 선택도는
- [0378] (A2) 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소에 기반한 선택도와
- [0379] (B2) 각각의 새로운 촉매가 달리 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소에 기반한 선택도로서, 여기서 과산화수소에 기반한 선택도는 소모된 과산화수소의 몰로 나눈 생성된 산화프로필렌의 몰 $\times 100$ 으로서 정의되는 선택도
- [0380] 사이의 절대차(% 포인트)로서 정의된다.
- [0381] 본 발명의 방법에 따라 재생된 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 품질은 달리 동일한 에폭시화 조건하에 새로운 촉매의 선택도와 재생 촉매의 선택도 비교에 의해 또한 정량화될 수 있다. 장기적인 사용 이후 또한 촉매의 선택도의 감소가 전형적으로 관측된다. 유리하게, 본 경우에, 본 발명의 재생 방법에 따른 이후, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 달리 동일한 에폭시화 반응 조건하에 새로운 촉매의 선택도로부터 많아야 1 백분율 포인트만큼 벗어나는 선택도를 갖는다.
- [0382] 산화프로필렌의 연속 제조 방법
- [0383] 본 발명에 있어서, 에폭시화 반응이, 반응기가 병렬로 작동되는, 1 초과 반응기에서, 예를 들어 적어도 2 반응기, 3 반응기, 또는 4 반응기에서 수행되는 것이 바람직하다. 본 방법 설계에 있어서, 주어진 반응기에서 촉매의 재생 동안, 에폭시화 반응이 나머지 반응기의 하나 이상에서 수행되는 것이 바람직하다. 따라서, 산화프로필렌은 연속식으로 및 동시에 제조될 수 있고, 본 발명의 재생은 수행될 수 있다. 본 방법 설계에 있어서, 적어도 2 반응기에서 에폭시화 반응이 각각의 개시 사이 적합한 지연으로 순차적으로 출발되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0384] 본 발명은 추가로
- [0385] (i') (a') (a1') 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 제1 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 것;
- [0386] (a2') 촉매의 존재하에 상기 제1 반응기에서 (a1')에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;
- [0387] (a3') 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 제1 반응기로부터 제거하는 것
- [0388] 을 포함하는, 제1 반응기에서 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;
- [0389] (b') 제1 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;
- [0390] (c') 액체 수성 시스템으로 촉매를 세정하는 스텝
- [0391] 을 포함하는 단계로서, 추가로 스텝 (a') 내지 (c')의 순서를 n'회(n'는 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계
- [0392] 를 포함하고, 추가로
- [0393] (ii') 스텝 (a') 내지 (c')의 순서를 n'회 반복한 후 (c')로부터 수득된 촉매를 하소하는 것을 포함하는 단계
- [0394] 를 포함하며, 단계 (i') 내지 (ii')의 순서를 m'회(m'은 1 이상의 정수) 선택적으로 반복하고, 스텝 (i') 내지 (ii')의 순서의 각 반복에서 n'가 동일하거나 상이한, 산화프로필렌의 연속 제조 방법에 관한 것으로, 상기 산화프로필렌의 제조 방법은 추가로
- [0395] (i'') (a'') (a1'') 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 제2 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 스텝;
- [0396] (a2'') 촉매의 존재하에 상기 제2 반응기에서 (a1'')에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;
- [0397] (a3'') 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 제2 반응기로부터 제거하는 것
- [0398] 을 포함하는, 제2 반응기에서 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;

- [0399] (b") 제2 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;
- [0400] (c") 액체 수성 시스템으로 촉매를 세정하는 스텝
- [0401] 을 포함하는 단계로서, 추가로 스텝 (a") 내지 (c")의 순서를 n"회(n"는 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계
- [0402] 를 포함하고, 추가로
- [0403] (ii') 스텝 (a") 내지 (c")의 순서를 n"회 반복한 후 (c")로부터 수득된 촉매를 하소하는 것을 포함하는 단계
- [0404] 를 포함하며, 단계 (i") 내지 (ii")의 순서를 m"회(m"은 1 이상의 정수) 선택적으로 반복하고, 스텝 (i") 내지 (ii")의 순서의 각 반복에서 n"가 동일하거나 상이하며,
- [0405] 스텝 (b') 및 (c')의 적어도 하나의 순서 또는 스텝 (b'), (c') 및 (ii')의 적어도 하나의 순서 동안 산화프로필렌이 (a")에 따라 제조된다.
- [0406] 본 발명은 추가로 각각의 종속에 의해 나타낸 하기 구현예 및 구현예의 조합을 특징으로 한다:
- [0407] 1. 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법으로서,
- [0408] (i) (a) (a1) 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 것;
- [0409] (a2) 촉매의 존재하에 상기 반응기에서 (a1)에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;
- [0410] (a3) 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 반응기로부터 제거하는 것
- [0411] 을 포함하는, 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;
- [0412] (b) 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;
- [0413] (c) 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 스텝
- [0414] 를 포함하고, 추가로 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회(n은 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계
- [0415] 를 포함하고, 추가로
- [0416] (ii) 스텝 (a) 내지 (c)의 순서를 n회 반복한 후 (c)로부터 수득된 촉매를 하소시키는 것을 포함하는 단계
- [0417] 를 포함하며, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서를 선택적으로 m회(m이 1 이상의 정수) 반복하고, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서의 각 반복에서, n은 동일하거나 상이한 것인 촉매 재생 방법.
- [0418] 2. 구현예 1에 있어서, 프로펜을 포함한 스트림, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림, 및 유기 용매를 포함한 스트림의 혼합에 의해 (a1)에 따른 공급 스트림 제조를 포함하는 방법.
- [0419] 3. 구현예 2에 있어서, (a1)에 따른 공급 스트림이 추가로 적어도 하나의 칼륨 포함 염을 포함하는 방법.
- [0420] 4. 구현예 2에 있어서, 적어도 하나의 칼륨 포함 염은 인산2수소칼륨, 인산수소2칼륨, 및 포름산칼륨 중 하나 이상인 방법.
- [0421] 5. 구현예 3 또는 4에 있어서, (a1)에 따른 공급 스트림 제조가 적어도 하나의 용해된 칼륨 포함 염을 포함한 수성 스트림을 프로펜을 포함한 스트림과, 또는 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림과, 또는 유기 용매를 포함한 스트림과, 또는 이들 스트림의 2 또는 3의 혼합된 스트림과, 바람직하게는 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림과, 또는 유기 용매를 포함한 스트림과, 또는 이들의 혼합된 스트림과 조합하는 것을 포함하는 방법.
- [0422] 6. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 유기 용매가 메탄올 또는 아세토니트릴, 바람직하게는 아세토니트릴인 방법.
- [0423] 7. 구현예 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 과산화수소에 대한 또는 (a1)에 따른 공급 스트림에서 과산화수소 공급원에서 비롯된 과산화수소에 대한 프로펜의 몰비가 1:1 내지 1.6:1, 바람직하게는 1.1:1 내지 1.55:1, 더 바람직하게는 1.2:1 내지 1.5:1, 더 바람직하게는 1.30:1 내지 1.45:1의 범위인 방법.

- [0424] 8. 구현에 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, (a2)에 따른 반응기가 등온적으로 작동된 반응기인 방법.
- [0425] 9. 구현에 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, (a2)에 있어서, 반응 혼합물의 온도가 열 전달 매체를 이용하여, 바람직하게는 반응기의 재킷을 통해 열 전달 매체를 통과시킴으로써 등온적으로 제어되는 방법.
- [0426] 10. 구현에 9에 있어서, (a2)에 따른 에폭시화 조건이 20 내지 100℃, 바람직하게는 25 내지 80℃, 더 바람직하게는 30 내지 60℃의 범위에서 에폭시화 반응 온도를 포함하고, 에폭시화 반응 온도가 반응 혼합물의 온도 제어에 앞서 열 전달 매체의 온도로서, 바람직하게는 등온적으로 작동된 반응기의 재킷의 입구에서 열 전달 매체의 온도로서 정의되는 방법.
- [0427] 11. 구현에 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, (a2)에서 에폭시화 조건이 5 내지 100 바, 바람직하게는 10 내지 32 바, 더 바람직하게는 15 내지 25 바의 범위에서 에폭시화 반응 압력을 포함하고, 에폭시화 반응 압력이 등온적으로 작동된 반응기의 출구에서 압력으로서 정의되는 방법.
- [0428] 12. 구현에 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 MFI 골격 구조, MEL 골격 구조, MWW 골격 구조, MWW유형 골격 구조, 또는 이들 골격 구조의 2 이상의 혼합된 구조, 바람직하게는 MFI 골격 구조, MWW 골격 구조 또는 MWW유형 골격 구조, 더 바람직하게는 MWW 골격 구조 또는 MWW유형 골격 구조를 갖는 방법.
- [0429] 13. 구현에 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량% 골격 구조가 규소, 티타늄, 및 산소로 구성되는 방법.
- [0430] 14. 구현에 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 Al, B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, Cd의 하나 이상, 바람직하게는 B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au, Cd의 하나 이상, 더 바람직하게는 Zn을 포함하는 방법.
- [0431] 15. 구현에 14에 있어서, (a2)에 따른 촉매에서 포함되는 티타늄 함유 제올라이트가 MWW 골격 구조를 갖고, 아연을 포함하고, 티타늄 함유 제올라이트의 총중량을 기준으로, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로, 원소 티타늄으로서 계산된 티타늄을 포함하고, 티타늄 함유 제올라이트의 총중량을 기준으로, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로, 원소 아연으로서 계산된 아연을 포함하는 방법.
- [0432] 16. 구현에 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매가 고정층 촉매로서 반응기에서 존재하는 방법.
- [0433] 17. 구현에 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매가 티타늄 함유 제올라이트를 포함한 성형물로서 반응기에서 존재하고, 성형물이 바람직하게는 성형물의 총중량을 기준으로 70 내지 80 중량% 범위의 양으로 티타늄 함유 제올라이트 및 30 내지 20 중량% 범위의 양으로 결합제를 포함하고, 결합제가 바람직하게는 실리카 결합제인 방법.
- [0434] 18. 구현에 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 프로펜을 포함한 스트림, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림, 및 유기 용매를 포함한 스트림의 혼합에 의해 (a1)에 따라 공급 스트림의 제조를 포함하는 방법으로서, (b)에 따른 반응기 속에 공급 스트림의 도입 중지를 위하여, (a1)에 따른 공급 스트림의 제조가
- [0435] (a11) 과산화수소 또는 과산화수소 공급원을 포함한 스트림을 중지하고 프로펜을 포함한 스트림과 유기 용매를 포함한 스트림의 혼합을 유지하여 공급 스트림을 수득하는 스텝;
- [0436] (a12) 프로펜을 포함한 스트림 및 유기 용매를 포함한 스트림을 중지하는 스텝
- [0437] 을 포함하고; (a11)이 (a12) 이후 바람직하게는 적어도 30 분, 더 바람직하게는 적어도 60 분 수행되고, (a12) 이후, 반응기가 선택적으로 감압되고 비어지는 방법.
- [0438] 19. 구현에 1 내지 18 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따른 액체 수성 시스템이 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.99 중량% 물을 함유하는 방법.
- [0439] 20. 구현에 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따른 액체 수성 시스템이 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 많아야 5 중량%, 바람직하게는 많아야 1 중량%, 더 바람직하게는 많아야 0.1 중량%, 더 바람직하게는 많아야 0.01 중량%, 더 바람직하게는 많아야 0.001 중량%, 더 바람직하게는 많아야 0.0001 중량% 메탄올을 함

유하는 방법.

- [0440] 21. 구현예 1 내지 20 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따라 액체 수성 시스템이 액체 수성 시스템의 총중량을 기준으로 많아야 0.1 중량%, 바람직하게는 많아야 0.01 중량%, 더 바람직하게는 많아야 0.001 중량%, 더 바람직하게는 많아야 0.0001 중량% 과산화수소를 함유하는 방법.
- [0441] 22. 구현예 1 내지 21 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따라, 촉매의 세정이 촉매를 함유한 반응기에서 수행되는 방법.
- [0442] 23. 구현예 1 내지 22 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따라 사용된 액체 수성 시스템의 총 부피가 반응기의 내부 부피 동등 또는 초과인 방법.
- [0443] 24. 구현예 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따른 세정이 연속식으로 수행되는 방법.
- [0444] 25. 구현예 24에 있어서, (a)에 따른 반응기가 튜브 반응기 또는 튜브 다발 반응기이고 (c)에 따른 세정이 1 내지 20 m/h, 바람직하게는 5 내지 15 m/h, 더 바람직하게는 5 내지 10 m/h 범위의 액 공간 속도 (LHSV)에서 액체 수성 시스템으로 수행되는 방법.
- [0445] 26. 구현예 1 내지 25 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따른 세정이 30 내지 90℃, 바람직하게는 40 내지 80℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서 수행되는 방법.
- [0446] 27. 구현예 1 내지 26 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따른 세정이 1 내지 25 시간 동안, 바람직하게는 1.5 내지 20 시간 동안, 더 바람직하게는 2 내지 12 시간 동안, 더 바람직하게는 2.5 내지 9 시간 동안, 더 바람직하게는 3 내지 6 시간 동안 수행되는 방법.
- [0447] 28. 구현예 1 내지 27 중 어느 하나에 있어서, (c)에 따른 세정이, 촉매와 접촉된 이후 액체 수성 시스템의 총 유기 탄소 농도가 (c)에서 세정 동안 검출된 최대 총 유기 탄소 농도의 많아야 25%, 바람직하게는 많아야 20%, 바람직하게는 많아야 15%, 바람직하게는 많아야 10%, 더 바람직하게는 많아야 5%, 더 바람직하게는 많아야 1%일 때까지, 수행되는 방법.
- [0448] 29. 구현예 1 내지 28 중 어느 하나에 있어서, 스텝 (b) 및 (c)의 순서가, (a2)에 따른 에폭시화 반응의 선택도가 스텝 (a) 수행의 첫 100 시간 동안 (a2)에 따른 엑스포데이션(expodation) 반응의 평균 선택도에 대해 4% 만큼, 바람직하게는 3% 만큼, 더 바람직하게는 2% 만큼 감소되고, 에폭시화 반응의 선택도가 (a2)에서 전환된 과산화수소의 몰량에 대해 (a2)에서 수득된 산화프로필렌의 몰량으로서 정의되는 방법.
- [0449] 30. 구현예 1 내지 29 중 어느 하나에 있어서, n이 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 더 바람직하게는 1 내지 4의 범위인 방법.
- [0450] 31. 구현예 1 내지 30 중 어느 하나에 있어서, 단계 (ii)에 따른 하소가 300 내지 600℃, 바람직하게는 350 내지 550℃, 더 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 촉매의 온도에서 수행되는 방법.
- [0451] 32. 구현예 1 내지 31 중 어느 하나에 있어서, 단계 (ii)에 따른 하소가 산소, 바람직하게는 산소 및 질소를 포함하는 가스 스트림을 이용하여 수행되고, 가스 스트림이 바람직하게는 공기, 희박 공기, 또는 이들의 혼합물, 더 바람직하게는 공기 또는 희박 공기인 방법.
- [0452] 33. 구현예 1 내지 32 중 어느 하나에 있어서, 단계 (ii)에 따른 하소가 1 내지 15 시간 동안, 바람직하게는 2 내지 10 시간, 더 바람직하게는 3 내지 7 시간 수행되는 방법.
- [0453] 34. 구현예 1 내지 33 중 어느 하나에 있어서, 단계 (ii)에 따른 하소가 촉매를 함유한 반응기에서 수행되는 방법.
- [0454] 35. 구현예 1 내지 34 중 어느 하나에 있어서, 단계 (i) 내지 (ii)의 순서가 m이 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 더 바람직하게는 1 내지 4 범위의 정수인 m회 반복되는 방법.
- [0455] 36. 구현예 1 내지 35 중 어느 하나에 따른 방법에 의해 수득가능한 또는 수득된, 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 재생 촉매.
- [0456] 37. 구현예 36에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 MWW 골격 구조를 갖고, 티타늄 함유 제올라이트의 적어도 99 중량%, 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.9 중량% 골격 구조가 규소, 티타늄, 및 산소로 구성되고, 티타늄 함유 제올라이트 바람직하게는 Zn를 포함하고, 티타늄 함유 제올라이트가 티타늄 함유 제올라이트의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로, 원소 티타늄

으로서 계산된, 티타늄을 포함하고, 바람직하게는 티타늄 함유 제올라이트의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로, 원소 아연으로서 계산된, 아연을 포함하는 재생 촉매.

- [0457] 38. 구현예 36 또는 37에 있어서, 재생 촉매가 티타늄 함유 제올라이트를 포함한 성형물이고, 성형물이 바람직하게는 성형물의 총중량을 기준으로 70 내지 80 중량% 범위의 양으로 티타늄 함유 제올라이트 및 30 내지 20 중량% 범위의 양으로 결합제를 포함하고, 결합제가 바람직하게는 실리카 결합제인 재생 촉매.
- [0458] 39. 구현예 36 내지 38 중 어느 하나에 있어서, 산화프로필렌의 제조 방법에서, 많아야 5 K, 바람직하게는 많아야 2 K, 더 바람직하게는 많아야 1 K의 차등 전환 온도를 나타내는 재생 촉매로서, 차등 전환 온도가
- [0459] (A1) 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소의 사전-결정된 전환이 달성되는 온도와
- [0460] (B1) 각각의 새로운 촉매가 달리 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소의 상기 사전-결정된 전환이 달성되는 온도
- [0461] 사이 절대차로서 정의되는 재생 촉매.
- [0462] 40. 구현예 36 내지 39 중 어느 하나에 있어서, 산화프로필렌의 제조 방법에서, 많아야 1의 차등 선택도를 나타내는 재생 촉매로서, 차등 선택도가
- [0463] (A2) 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소에 기반한 선택도와
- [0464] (B2) 각각의 새로운 촉매가 달리 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 산화프로필렌의 상기 제조 방법에서 과산화수소에 기반한 선택도
- [0465] 사이% 포인트로 절대차로서 정의되고, 과산화수소에 기반한 선택도가 소모된 과산화수소의 몰에 의해 분할되는 생산된 산화프로필렌의 몰 $\times 100$ 으로서 정의되는 재생 촉매.
- [0466] 41. (i') (a') (a1') 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 제1 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 것;
- [0467] (a2') 촉매의 존재하에 상기 제1 반응기에서 (a1')에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;
- [0468] (a3') 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 제1 반응기로부터 제거하는 것
- [0469] 을 포함하는, 제1 반응기에서 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;
- [0470] (b') 제1 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;
- [0471] (c') 액체 수성 시스템으로 촉매를 세정하는 스텝
- [0472] 을 포함하는 단계로서, 추가로 스텝 (a') 내지 (c')의 순서를 n'회(n'는 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계
- [0473] 를 포함하고, 추가로
- [0474] (ii') 스텝 (a') 내지 (c')의 순서를 n'회 반복한 후 (c')로부터 수득된 촉매를 하소하는 것을 포함하는 단계
- [0475] 를 포함하며, 단계 (i') 내지 (ii')의 순서를 m'회(m'는 1 이상의 정수) 선택적으로 반복하고, 스텝 (i') 내지 (ii')의 순서의 각 반복에서 n'가 동일하거나 상이한, 산화프로필렌의 연속 제조 방법으로서, 추가로
- [0476] (i'') (a'') (a1'') 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 함유한 제2 반응기 내에 프로펜, 과산화수소 또는 과산화수소 공급원, 및 유기 용매를 포함하는 공급 스트림을 도입하는 스텝;
- [0477] (a2'') 촉매의 존재하에 상기 제2 반응기에서 (a1'')에 따른 공급 스트림을 에폭시화 조건에 적용하여, 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 것;
- [0478] (a3'') 산화프로필렌 및 유기 용매를 포함하는 생성물 스트림을 제2 반응기로부터 제거하는 것
- [0479] 을 포함하는, 제2 반응기에서 산화프로필렌을 연속적으로 제조하는 스텝;
- [0480] (b'') 제2 반응기 안으로의 공급 스트림 도입을 중지하는 스텝;

- [0481] (c") 액체 수성 시스템으로 촉매를 세정하는 스텝
- [0482] 을 포함하는 단계로서, 추가로 스텝 (a") 내지 (c")의 순서를 n"회(n"는 1 이상의 정수) 반복하는 것을 포함하는 단계
- [0483] 를 포함하고, 추가로
- [0484] (ii') 스텝 (a") 내지 (c")의 순서를 n"회 반복한 후 (c")로부터 수득된 촉매를 하소하는 것을 포함하는 단계
- [0485] 를 포함하며, 단계 (i") 내지 (ii")의 순서를 m"회(m"은 1 이상의 정수) 선택적으로 반복하고, 스텝 (i") 내지 (ii")의 순서의 각 반복에서 n"가 동일하거나 상이하하며,
- [0486] 스텝 (b') 및 (c')의 적어도 하나의 순서 또는 스텝 (b'), (c') 및 (ii')의 적어도 하나의 순서 동안 산화프로필렌이 (a")에 따라 제조되는, 산화프로필렌의 연속 제조 방법.
- [0487] 본 발명은 하기 도, 참조예, 실시예, 및 비교예에 의해 추가로 예시된다.

도면의 간단한 설명

- [0488] 도 1은 참조예 2에 따른 방법의 블록 선도를 도시한다. 도 1에서, 문자 및 숫자는 하기 의미를 갖는다:

A 에폭시화 유닛 A

B 에폭시화 유닛 B

C 증류 유닛

D 증류 유닛

E 증류 유닛

F 부분 스트림 증류 유닛

G 혼합기-침강기 유닛

H 아세토니트릴 회수 유닛

I 아세토니트릴 재순환 유닛

(1)-(20) 실시예에서 기재된 바와 같이 특히 바람직한 방법에 따른 스트림

S0, S01, S02, S1, S2, S3, S4, S4b, S5, L1, L2, TL1, TL2, TL2, BL2 일반 설명 및 실시예에 기재된 바와 같이 바람직한 방법에 따른 스트림

도 2는 도 1 유닛의 부분 스트림 증류 F의 블록 선도를 상세히 도시한다. 도 2에서, 문자 및 숫자는 하기 의미를 갖는다:

F1 부분 스트림 증류 유닛 F의 제1 분별화 유닛

F2 부분 스트림 증류 유닛 F의 제2 분별화 유닛

(13), (13a), (14), (15), (15a), (15b), (15c), (16), (19), (20) 실시예에 기재된 바와 같이 특히 바람직한 방법에 따른 스트림

S1, S2, S3, S4, S4a, S4b, S4c, S5, TL2 일반 설명 및 실시예에 기재된 바와 같이 바람직한 방법에 따른 스트림

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0489] 실시예

- [0490] 참조예 1: ZnTiMWW 스프레이분말을 함유한 성형물의 제조

- [0491] 성형물의 형태로 촉매는 WO 2013/117536 A2에 실시예 5에서, 특히 실시예 5.1-5.6에서, 83-99페이지에 기재된 바와 같이 제조되었다. 상기 실시예 5.1-5.6에서 참조된 상기 성형물의 특징화 방법은 WO 2013/117536 A2의 66-71페이지에 참조예 2-10에서 기재된다. 촉매의 특징적 특성은 WO 2013/117536 A2의 도 20-27 및 WO

2013/117536 A2의 104페이지에 상기 도의 각각의 설명에서 도시된다.

[0492] **참조예 2: 에폭시화 반응 셋업**

[0493] 약어에 관하여, 도 1 및 2에 따른, 일반적으로 "도면의 설명"에 기재된 반응식이 참조된다. 주어진 모든 압력은 절대 압력이다.

[0494] **1.1 스트림 S0의 제조 (스텝 (a))**

[0495] a) 에폭시화 주요 반응기에서 에폭시화 (에폭시화 유니트 A)

[0496] 주요 반응기 A는 5 튜브 (튜브의 길이: 12 m, 내부 튜브 직경: 38 mm)가 있는 수직으로 실장된 튜브 다발 반응기이고, 각 튜브는 18 mm의 직경으로 적합한 써모웰(thermowell)에 둘러싸인 10 동등하게 이격된 측정 포인트를 가진 축방향 배치된 다중-점 열전쌍이 구비된다. 각 튜브는 참조예 1에 따라 제조된 바와 같이 17.5 kg의 ZnTiMWW 촉매 성형물(후처리된 성형물)로 충전되었다. 결국 남아있는 자유 공간은 동석 구형체 (3 mm의 직경)로 충전되었다. 반응의 열은 공급에 병류로 셸(shell)쪽에서 온도조절된 열 전달 매체 (물/글리콜 혼합물)를 순환 시킴으로써 제거되었다. 열 전달 매체의 유량은 입구와 출구 사이 온도 차이가 1℃를 초과하지 않도록 조정되었다. 본원에서 아래 참조된 반응 온도는 반응기 셸에 진입하는 열 전달 매체의 온도로서 정의되었다. 반응기 출구에서, 압력은 압력 조절물질에 의해 제어되었고 20 바에서 일정하게 유지되었다.

[0497] 반응기는 액체 단상 스트림 (1)로 아래로부터 공급되었다. 스트림 (1)은 4 스트림 (2), (3), (3a) 및 (4)를 혼합시킴으로써 제조되었다. 스트림 (1)의 온도는 활성적으로 제어되지 않았지만, 보통 20 내지 40℃ 범위이었다:

[0498] - 85 kg/h의 유량을 갖는 스트림 (2). 스트림 (2)의 적어도 99.5 중량%는 아세토니트릴, 프로펜 및 물로 구성되었다. 상기 스트림 (2)는 아세토니트릴 재순환 증류 유니트 (I)의 최하부로부터 나왔다.

[0499] - 15 kg/h의 유량을 갖는 스트림 (3)은 40 중량%의 과산화수소 농도를 갖는 과산화수소 수용액이었다 (100 내지 400 mg/kg의 범위에서 TOC로 Solvay로부터 "미정제/세정된" 등급). 과산화수소 수용액은 저장 탱크로부터 공급되어, 연속 공급을 허용하였고, 적합한 계량 펌프를 이용하여 공급되었다.

[0500] - 스트림 (3a)는 용해된 포름산칼륨을 포함한 수성 스트림이었다. 추가 스트림은 저장 탱크로부터 공급되어, 연속 공급을 허용하였고, 적합한 계량 펌프를 이용하여 공급되었다. 포름산칼륨의 농도는 2.5 중량%였고, 스트림 (S3a)의 공급 속도는 370 g/h이었다. 스트림 (3a)는 스트림 (3)과 철저히 혼합된 다음 조합된 스트림은 스트림 (2)와 (4)의 혼합에서 비롯된 스트림과 혼합되었다.

[0501] - 스트림 (4)는 순수한 아세토니트릴의 메이크업 스트림(화학 등급, Ineos제, 순도 약 99.9%, 70-180 중량ppm 프로피오니트릴, 5-20 중량ppm 아세트아미드 및 100 중량ppm 미만 물을 불순물로서 함유)이었다. 충분히 신선한 아세토니트릴은 공정에서 손실을 보상하기 위해 첨가되었다. 규칙적 조건하에, 평균 100 내지 150 g/h의 메이크업 아세토니트릴이 첨가되었다.

[0502] 에폭시화 유니트 A를 이탈하는 출력 스트림 (5)는 황산티타닐 방법을 이용하여 과산화수소 농도를 결정하기 위해 및 과산화수소 전환을 계산하기 위해 매 20 분 샘플링되었다. 과산화수소 전환은 $100 \times (1 - m_{\text{아웃}}/m_{\text{인}})$ 으로 정의되었고 여기서 $m_{\text{인}}$ 은 반응기 공급에서 H_2O_2 의 물 유량이고 $m_{\text{아웃}}$ 은 반응기 유출구에서 H_2O_2 의 물 유량이다. 각각 수득된 과산화수소 전환 값에 기반하여, 열 전달 매체의 유입구 온도는 90 내지 92%의 범위에서 과산화수소 전환을 본질적으로 일정하게 유지하기 위해 조정되었다. 열 전달 매체의 유입구 온도는 에폭시화 촉매의 신선한 배치로 주어진 실행의 시작에서 30℃로 설정되었고, 필요하다면, 언급된 범위에서 과산화수소 전환을 유지하기 위해 증가되었다. 요구된 온도 증가는 보통 1 K/d 미만이었다.

[0503] 에폭시화 유니트 A를 이탈하는 출력 스트림 (5)는 열 교환 유니트를 통해 통과되었다. 열 교환 유니트를 이탈하는 스트림 (스트림 (6), S0)은 에폭시화 유니트 B에 공급되었다.

[0504] b) 마무리 반응기에서 에폭시화 (에폭시화 유니트 B)

[0505] 마무리 반응기 B는 단열적으로 작동된 고정층 반응기이었다. 본 맥락에서, 용어 "단열"은 활성 냉각이 수행되지 않는 것에 따른 및 마무리 반응기가 열 손실을 최소화하기 위해 적합하게 절연되는 것에 따른 작동 방식을 지칭한다. 마무리 반응기 B는 4 m의 길이 및 100 mm의 직경을 가졌다. 반응기는 주요 에폭시화 반응기 A에서 사용된 9 kg의 동일한 에폭시화 촉매로 충전되었다. 여분의 공간은 동석 구형체 (3 mm의 직경)로 충전되었다. 마무리 반응기 B의 작동 압력은 반응기 출구에서 적합한 압력 조절물질에 의해 일정하게 유지된 10 바이었다. 마

무리 반응기 B의 출력은 황산티타닐 방법을 이용하여 과산화수소 농도를 결정하기 위해 매 20 분 샘플링되었다.

[0506] 마무리 반응기 B의 유출물, 스트림 (6)은 플래시 드럼 속에서 감압되고, 상기 드럼으로부터 양쪽 액체 및 기체는 라이트 보일러(light boiler) 분리탑 (증류 유니트 C)에 공급되었다.

[0507] 스트림 (6) (스트림 S0)은 평균으로 69 내지 70 중량%의 아세토니트릴 함량, 9-11 중량% 예컨대 9.8 중량%의 산화프로필렌 함량, 17 중량%의 물 함량, 약 3 중량%의 프로펜 함량, 약 0.05 중량%의 프로판 함량, 약 250 중량 ppm의 과산화수소 함량, 약 0.1 중량%의 프로펜 글리콜 함량 및 약 150 중량ppm의 산소 함량을 가졌다.

[0508] **1.2 스트림 S1을 수득하기 위한 스트림 S0로부터 산화프로필렌의 분리 (스텝 (b))**

[0509] a) 스트림 (8) (스트림 S01)을 수득하기 위한 스트림 (6) (스트림 S0)으로부터 라이트 보일러의 분리

[0510] 스트림 (6)은 1.1 바에서 작동된 라이트 보일러 분리탑 (증류 유니트 C)에 보내졌다. 증류탑은 8.5 m의 길이, 170 mm의 직경을 가졌고, 40 버블 트레이, 최하부에서 증발기 및 최상부에서 응축기가 구비되었다. 탑은 혼합된 세정/증류 타워에서 작동되었다. 세정제로서, 증류 유니트 D의 최하부 스트림 (스트림 11, 약 20-30 kg/h)의 일부는 꺼내졌고, 10℃로 냉각되었고 탑의 최상부에 도입되었다. 액체 및 가스성 유입구 스트림은 상이한 지점에서 탑에 도입되었다. 스트림 (6)의 액체부의 공급 지점은 버블 트레이 37 윗쪽이었고; 스트림 (6)의 가스성 부분은 (최상부로부터 카운트된) 버블 트레이 28 윗쪽 칼럼 속에 도입되었다. 탑의 최상부에서 냉각 수단을 이탈하는 가스성 스트림 (7)은 주로 프로펜, (사용된 폴리머등급 프로펜에서 불순물로서 함유된) 프로판, 부산물로서 형성된 산소 및 소량의 다른 라이트 보일러 (아세토니트릴 (1-2 부피%), 프로피온알데히드 (약 200 부피 ppm), 아세톤 (약 100 부피ppm, H₂ (약 400 부피ppm), CO₂ (약 400 부피ppm) 및 아세트알데히드 (약 100 부피 ppm))를 함유하였고, 본질적으로 산화프로필렌(300 부피ppm 미만)이 없었다. 상기 최상부 스트림은 처분용 플레어에 보내졌다. 70℃의 온도를 갖는 라이트 보일러 분리탑의 최하부 스트림 (스트림 (8), 즉 스트림 S01,)은 100 내지 200 중량ppm의 프로펜 함량을 가졌다.

[0511] b) 스트림 S02를 수득하기 위한 스트림 (8)(스트림 S01)로부터 산화프로필렌의 분리

[0512] 상기 섹션 1.2 a)에 따라 수득된 스트림 S01은 스트림 S01로부터 산화프로필렌을 분리하기 위해 증류탑 (증류 유니트 D)에 도입되었다. 탑은 50 m의 높이 및 220 mm의 직경을 가졌고 각 3060 mm의 길이를 가진 8 층 및 각 1530 mm의 길이를 가진 2 층으로 분할된 27.5 m의 총 팩킹 길이를 가진 팩킹 (Sulzer BX64)이 구비되었다. 각 층 사이 중간체 유동 분배기가 설치되었다. 탑은 750 mbar의 최상부 압력에서 작동되었다. 스트림 S01의 공급 지점은, 최상부로부터 카운트된, 제4 팩킹층 아래쪽에 위치되었다. 탑의 오버헤드 스트림은 응축되었고 환류 (환류 비 대략 5:1)로서 탑에 부분적으로 되돌려졌다. 10.1 kg/h의 유량을 갖는, 나머지 (스트림 (9))는 오버헤드 생성물로서 취득되었고 본질적으로 99.9 중량% 초과 순도를 갖는 산화프로필렌으로 구성되었다. 최하부 증발기는 최하부 스트림에서 산화프로필렌 농도가 100 중량ppm 미만인 그와 같은 방식으로 작동되었다. 최하부 스트림의 수득한 온도는 약 69℃이었다. 스트림 S02는 그 다음 2개로 분할되었다. 이의 주요 부분(스트림 (10), 약 85 kg/h의 유량을 가짐)은 다음 증류탑 (증류 유니트 E)에 보내졌다. 나머지 (스트림 (11), 20-30 kg/h)는 냉각되었고 섹션 1.2 a)에서 상기 기재된 바와 같이 세정제로서 라이트 보일러 분리탑 (증류 유니트 C)의 최상부로 재순환되었다. 상기 스트림 S02는 약 80 중량%의 아세토니트릴 함량, 100 중량ppm 미만의 산화프로필렌 함량, 약 20 중량%의 물 함량, 약 0.1 중량%의 프로펜 글리콜 함량 및 약 0.1 중량%의 하이드록시프로판올 함량을 가졌다.

[0513] c) 스트림 (13) (스트림 S1)을 수득하기 위한 스트림 (10) (스트림 S02)로부터 라이트 비등 화합물의 분리

[0514] 상기 섹션 1.2 b)에 따라 수득된 스트림 S02는 라이트 분리탑 (증류 유니트 E)에 도입되었다. 상기 라이트 분리탑은 8 m의 높이 및 150 mm의 명목 직경을 가졌고 35 버블 트레이가 구비되었다. 탑은 2 바의 최상부 압력에서 작동되었고, 스트림 S02는 (최하부로부터 카운트된) 버블 트레이 번호 7 윗쪽에 도입되었다. 수득된 오버헤드 스트림 (스트림 (12), 유량 약 1 kg/h)은 탑을 40 내지 45℃의 온도로 남겨두었고 탑이 내부 환류 스트림 없이 작동됨에 따라 응축되지 않았다. 아세토니트릴(6500 부피ppm) 이외에, 상기 오버헤드 스트림은 2 바)의 값에서 칼럼 작동 압력을 유지하기 위해 이용된 주로 질소 및 소량의 라이트 보일러 (아세트알데히드 (900 부피 ppm), 산소 (300 부피ppm), 및 프로피온알데히드 (320 부피ppm))를 함유하였다. 상기 최상부 스트림은 처분용 플레어에 보내졌다. 설프 증발기는 16 바의 압력에서 포화 스팀의 일정한 양 (5 kg/h)으로 공급함으로써 작동되었다. 탑의 최하부 온도는 100℃이었다. 최하부 스트림, 스트림 S1은, 주로 아세토니트릴 및 물로 구성되었고, 나머지는 고 보일러이었다. 상기 스트림 S1은 약 80 중량%의 아세토니트릴 함량 및 약 20 중량%의 물 함량을 가

졌다.

[0515] 1.3 스트림 S1의 스트림 S2 및 S3으로의 분할 (스텝 (c))

[0516] 상기 섹션 1.2 c)에 따라 수득된 유량 86 kg/h의 스텝 (c), 스트림 S1은, 2 스트림, 스트림 S2 (도 1 에 따른 스트림 (13a) 및 S3 (도 1 에 따른 스트림 14)로 분할되었다. 스트림 S2는 84 kg/h의 유량을 가졌고 스트림 S3 은 2 kg/h의 유량을 가졌다. 스트림 S3, 스트림 S1의 2.3%는 부분 스트림 증류 유니트 F (부분 스트림 증류탑)에 적용되었다.

[0517] 1.4 스트림 S1의 부분 스트림 증류 (스텝 (d))

[0518] 제1 분별화 유니트, 즉 제1 증류탑, F1은 9.5 m의 높이 및 85 mm의 직경을 가졌고 3개의 동일한 층에서 설치된 금속 구조화된 롬보팩(Rombopak) 9M 팩킹의 6.5 미터가 구비되었다. 최상부로부터 카운트된 구조화된 팩킹의 제 1층 윗쪽에, 스트림 S3 ((스트림 14))는 제1 증류탑에서 도입되었다. 스트림 S3 스트림의 온도는 $60 \pm 3^\circ\text{C}$ 이었다. 제1 증류탑은 약 1.4 바의 최상부 압력 및 $92 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 최하부 온도에서 작동되었다. 환류는 적용되지 않았다. 제1 분별화 유니트의 최하부 증발기에 공급된 스팀의 양은 최하부에서 아세토니트릴의 농도가 10 내지 25 중량%의 범위인 그와 같은 방식으로 제어되었다. 최하부 스트림 S4b (스트림 (15b), 스트림 S3의 약 3%)는 제거되었다. 상기 스트림은 주로 물 (72-85 중량%) 및 아세토니트릴 (10-24 중량%)로 구성되었다. 모든 분석된 고비 등 구성요소 (27 구성요소)의 합계는 2-10 중량%의 범위에서 다양하였다. $85 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 온도를 갖는, 최상부 스트림, 증기 분획 스트림 S4a (스트림 15a)는 응축되지 않았고 제2 분별화 유니트의 최하부, 즉 제2 증류탑, F2에 통과되었다. S4a가 최상부로부터 카운트된 구조화된 팩킹의 마지막 층 아랫쪽 F2에 진입하였다. F2는 9.5 m의 높이 및 85 mm의 직경을 가졌고 3 동일한 층에 설치된 금속 구조화된 롬보팩 9M 팩킹의 6.5 m가 구비되었다. 제2 증류탑은 약 1.25 바의 최상부 압력 및 $85 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 최하부 온도에서 작동되었다. 최상부 스트림, 증기 분획 스트림 S4c (스트림 (15c), 스트림 S4a의 많아야 1%)는 외부 오버헤드 응축기 (도 2에서 도시되지 않음)에 의해 충분히 응축되었고 환류로서 응축된, 액체 스트림을 사용하기 위해 본질적으로 완전히 제2 증류탑에 적용되었다. 액체 최하부 스트림 S4 (스트림 15)는 제거되었고 다음 스텝 (스트림 S4의 재순환)에 통과되었다. 스트림 S4는 약 80 중량%의 아세토니트릴 함량 및 약 20 중량%의 물 함량을 가졌다.

[0519] 1.5 스트림 S4의 재순환 (스텝 (4))

[0520] a) 액체 스트림 S5 의 제조

[0521] 스트림 S4, (도 1 및 도 2에 따른 스트림 15)는 스트림 S2 (도 1 및 도 2에 따른 스트림 (13a))와 혼합되었다. 따라서, 스트림 S4는 벌크 공정 아세토니트릴 용매 스트림 속에 역으로 펌핑되었다. 혼합은 스트림 S3이 스트림 S1로부터 전환된 지점 다운스트림에서 발생하였다. 86 kg/h의 유량을 갖는 상기 조합된 스트림은 스트림 S5를 수득하기 위해 액체 스트림 P (도 1 및 도 2에서 스트림 (20)으로 지칭됨)와 혼합되었다. 스트림 P는 프로판올 함유한 신선한 프로펜 스트림 (폴리머 등급, 순도 > 96 중량%, 압력 하에 액화됨, 공급 속도: 10.9 kg/h)이었다. 스트림 S5를 수득하기 위해, S2 및 S4의 조합된 스트림은 2개의 다른 스트림과 추가로 혼합되었다: 이들 스트림의 첫번째는 도 1에 따른 스트림 (16)이고, 상기 스트림은 증류 유니트 H의 최상부로부터 수득된다. 이들 스트림의 두번째는 도 1에 따른 스트림 (19)이고, 상기 스트림은 아세토니트릴 회수 유니트 I로부터 수득된다. 양쪽 스트림 (16) 및 (19)는 본원에서 아래 상세히 기재된다.

[0522] b) 스트림 S5의 온도 조정 및 액체상 L1 및 L2의 분리

[0523] 130 kg/h $\pm$ 10 kg/h의 유량을 갖는 스트림 S5는 그 다음 18 바 및 $15 \pm 5^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 작동된 혼합기-침강기 유니트에 공급되었다. 침강기 탱크는 5.3 리터의 부피를 가졌다. 2개 액체상 L1 및 L2, 수성상 L2 및 유기상 L1은 수득되었다. 상부 유기상 L1은 스트림 (17)로서 침강기 탱크로부터 제거되었고, 하부 수성상 L2는 스트림 (18)로서 침강기 탱크로부터 제거되었다. 스트림 (17)은 110 kg/h $\pm$ 11 kg/h의 범위에서 유량을 가졌다. 스트림 (17)은 그 다음 아세토니트릴 재순환 유니트 I에 통과되었고, 스트림 (18)은 상기 언급된 스트림 (16)이 수득된 아세토니트릴 회수 유니트 H에 통과되었다. 이렇게 수득된 스트림 (17)이 약 45-51 중량%의 아세토니트릴 함량, 약 49-55 중량%의 프로펜 함량 및 약 2 내지 5 중량%의 물 함량을 가졌다. 이렇게 수득된 스트림 (18)은 약 19-21 중량%의 아세토니트릴 함량, 약 79-81 중량%의 물 함량 및 0.5 중량% 미만의 프로펜 함량을 가졌다.

[0524] c) 아세토니트릴 회수 (아세토니트릴 회수 유니트 H)

[0525] 가능한 많은 용매를 재순환시키기 위해, 및 아세토니트릴 손실을 최소화하기 위해, 스트림 (18)은, 또한 스트림

TL2로서 지칭된, 스트림 (16)이 상기 기재된 바와 같이 용매 스트림 속으로 이어서 재순환된 최상부 스트림으로서 수득된 증류탑 속에 도입되었다. 이러한 목적을 위해, 50 버블 트레이가 구비된, 9.5 m의 높이 및 100 mm의 직경을 가진 증류탑이 사용되었다. 탑은 1:4의 환류 비로 1.5 바의 최상부 압력에서 작동되었다. 스트림 (18)은 (최하부로부터 카운트된) 버블 트레이 26 윗쪽 탑에 공급되었다. 최하부 온도는 약 113℃이었고 최하부 생성물은 주로 고 비중 부산물을 함유한 물로 구성된다. 최하부 스트림의 전형적인 조성은 아래와 같았다 (괄호로 주어진 중량%): 물 (> 99.0), 프로펜 글리콜 (0.5), 아세토니트릴 (많아야 0.001), 디프로필렌 글리콜 (0.06), 아세트아미드 (0.01), 아세트산 (0.03), TOC (2.4)). 선택적인 계량 및 분석 이후, 상기 스트림은 폐기되었다. 오버헤드 생성물 (스트림 (16) = 스트림 TL2)는 하기 전형적인 조성 범위 (괄호로 주어진 중량%)를 가졌다: 아세토니트릴 (75-80), 물 (15-20), 낮은 보일러 (예를 들면 프로펜, 1). 상기에 기재된 바와 같이 스트림 (16)은 혼합기-침강기 유니트에 통과된 공급 스트림에 재순환된다.

[0526] d) 아세토니트릴 재순환 (아세토니트릴 재순환 유니트 I)

[0527] 아세토니트릴 재순환을 위하여, 혼합기-침강기 유니트 G로부터 수득된 스트림 (17)은, 40 버블 트레이가 구비된, 10 m의 높이 및 200 mm의 명목 직경을 가진 증류탑 속에 도입되었다. 탑은 1:4의 환류 비로 18 바의 최상부 압력에서 작동되었다. 스트림 (17)은 (최상부로부터 카운트된) 버블 트레이 26 윗쪽 탑에 공급되었다. 소량의 프로판(약 1-3 부피%)과 주로 프로펜(약 97 부피%)을 함유한, 또한 스트림 TL1로서 지칭된, 최상부 생성물(스트림 (19))은 상기 기재된 바와 같이 혼합기-침강기 유니트 G의 공급에 되돌려졌다. 따라서, 과잉의 프로펜은 스트림 (17)로부터 제거되었고 재순환되었다. 최하부 스트림(스트림 (2), 또한 스트림 BL1로서 지칭됨)은 106 내지 110℃ 범위에서 온도를 가졌다. 섬프에서 에너지 투입 같은, 탑의 정확한 작동 파라미터는 스트림 (2)로 반응기에 되돌아가는 프로펜의 양이 스트림 (1)에서 프로펜 대 과산화수소의 물비가 약 1:1.43인 정도의 범위인 그와 같은 방식으로 조정된다. 수성 과산화수소의 15 kg/h의 상기 언급된 공급 속도에 대하여, 이는 스트림 (2)에서 프로펜의 유량이 약 9.7 kg/h이도록 조건이 조정될 필요가 있었다는 것을 의미한다. 주요 에폭시화 반응기 A에 스트림 (2) 공급에 앞서, 아세토니트릴 (스트림 (4), 화학 등급, Ineos제, 순도 약 99.9%, 70-180 중량ppm 프로피오니트릴, 5-20 중량ppm 아세트아미드 및 < 100 중량ppm 물을 불순물로서 함유)은 가능한 용매 손실을 보상하기 위해 선택적으로 첨가되었다.

[0528] 요구된 추가로 첨가된 아세토니트릴의 정확한 양은 출구 스트림에서 및 부산물에서 손실 뿐만 아니라 분석을 위하여 취득된 샘플의 수에 의존한다. 상기 기재된 방법 설계를 위하여 추가로 첨가된 아세토니트릴의 전형적인 양은 100 내지 150 g/h의 범위일 수 있다.

[0529] **실시예 1: 1회용 ZnTiMWV 촉매 재생**

[0530] 부분적인 ZnTiMWV 촉매 재생은 상기 참조예 2에 기재된 바와 같이 에폭시화 반응 셋업에 기반하여 수행되었다. 반응기는 참조예 1에 따른 ZnTiMWV 촉매로 장입되었다. 과산화수소에 기반하여 (a2)에서 산화프로필렌의 형성에 관한 선택도가 스텝 (a) 수행의 첫 1000 시간 동안 과산화수소에 기반하여 (a2)에서 산화프로필렌의 형성에 관한 평균 선택도에 비하여 2% 만큼 감소된 때까지 에폭시화 반응은 연속적으로 작동되었다. 그 다음 반응은 중지되었고 반응기는 H₂O₂, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱되었다. 감압 및 비우기 이후, 반응기는 적어도 3 시간 동안 약 7 m/h의 LHSV (LHSV는 비어있는 튜브의 단면에 기반된다)로 최상부부터 최하부까지 탈이온수로 70℃에서 플러싱되었다. 이 시간 후, 반응기를 이탈하는 액체 수성 시스템은 검출된 최대 값의 0.1% 미만의 총 유기 탄소 농도를 보여주었고 세정 공정에서 반응기로부터 수득된 액체 수성 시스템의 총 부피는 반응기의 부피보다 더 컸다. 그 다음, 반응기는 비워졌고 재시작되었다. 참조예 2에 따른 연속 작동은 재개되었고 반응 온도가 재생 이전 가졌던 값을 다시 도달한 때까지 대략 1500 시간 수행되었다.

[0531] **비교예 1: 재생 없이 참조예 2에 따른 연속 작동**

[0532] 비교예로서, 참조예 2에 따른 방법은 촉매의 재생 없이 2,500 시간 동안 수행되었다.

[0533] **실시예 1 및 비교예 1로부터 결과**

[0534] 실시예 1 및 비교예 1로부터 결과는 이하에서 논의되고 표 1에서 보여진다. 양쪽 실시예 1 및 비교예 1에서 에폭시화 유니트 A의 열 전달 매체의 유입구 온도는 90 내지 92%의 범위에서 과산화수소 전환을 본질적으로 일정하게 유지하기 위해 참조예 2에 따른 연속 작동 동안 조정되었다(참조 참조예 2, 섹션 1.1 a). 2,500 시간의 총 작동 시간 이후 에폭시화 유니트 A의 열 전달 매체 (냉각수)의 수득한 온도는 비교예 1에 대하여 및 실시예 1에 대하여 표 1에서 보여진다. 추가로, 탈활성화 속도는,℃ / 일로 표현된, 2,500 시간의 총 작동 시간에 의해 분할된 실험의 시작 및 실험의 끝에서 유입구에서 열 전달 매체의 온도의 차이의 비로서 주어진다. 더욱

추가로, 2,500 시간의 총 작동 시간 이후 과산화수소에 기반하여 에폭시화 반응의 선택도 S는 표 1에서 제공된다. 선택도 S / % = $(n(\text{PO}) / n(\text{H}_2\text{O}_2)) \times 100$ 여기서 n(PO)는 유니트 B에 직접적으로 다운스트림 검출된 산화프로필렌의 몰량이고 n(H₂O₂)는 에폭시화 반응에서 전환된 과산화수소의 몰량이다.

표 1

	비교예 1	실시에 1
스트림에서 2,500 시간후 에폭시화 유니트 A의 냉각수의 온도/ °C	55	49
탈활성화 속도 (델타(T) / 델타(t)) / °C / 일	0.240	0.182
선택성 S / %	96.5	97.2

표 1에서 명확히 보여진 바와 같이, 본 발명에 따른 방법은 냉각수의 유의미하게 더 낮은 온도에서 2,500 시간의 총 작동 시간 이후 에폭시화 유니트 A를 실행하게 하고, 즉 촉매는 비교예 1에서보다 유의미하게 더 나은 성능을 나타낸다. 추가로, 또한 탈활성화 속도 (델타(T) / 델타(t))는 두 실험에 대하여 상이하고 본 발명의 실시예에 관하여 유의미하게 더 낮다. 더욱 추가로, 본 발명에 따른 방법은, 2,500 시간의 총 작동 시간 이후, 비교예 1보다 유의미하게 더 높은 선택도를 제공한다.

실시에 1의 재생 촉매는 1 K의 차등 전환 온도를 나타냈고, 여기서 차등 전환 온도는 (A1) 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 경우 과산화수소 90-92%의 전환이 달성된 온도와, (B1) 각각의 새로운 촉매가 달리 동일한 에폭시화 반응 조건하에 사용된 경우 과산화수소의 상기 결정된 전환이 달성된 온도 사이 절대차로서 정의된다. 추가로, 실시예 1의 재생 촉매는 0.3% 포인트의 차등 선택도를 나타냈고 여기서 차등 선택도는 (A2) 재생 촉매가 촉매로서 사용되는 에폭시화 공정에서 과산화수소에 기반한 선택도와, (B2) 각각의 새로운 촉매가 달리 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 상기 에폭시화 공정에서 과산화수소에 기반한 선택도 사이% 포인트로 절대차로서 정의된다.

실시에 2.1: 3 세정 스텝을 포함한 본 발명에 따른 ZnTiMWW 촉매 재생

부분적인 ZnTiMWW 촉매 재생은 상기 참조예 2에 기재된 바와 같이 에폭시화 반응 셋업에 기반하여 수행되었다.

에폭시화

부분적인 ZnTiMWW 촉매 재생은 상기 참조예 2에 기재된 바와 같이 에폭시화 반응 셋업에 기반하여 수행되었다. 주요 반응기는 참조예 1에 따른 ZnTiMWW 촉매로 장입되었다. 에폭시화 반응의 초기에서 시작하는 값이 30°C인 주요 반응기의 재킷의 입구에서 열 전달 매체의 온도로서 정의된, "에폭시화 반응 온도"가 50°C의 값을 달성한 때까지 에폭시화 반응은 대략 1300 시간 동안 연속적으로 작동되었다. 그 시점에서, 에폭시화 반응은 과산화수소의 유동을 중지시킴으로써 중지되었고; 아세토니트릴 및 프로펜 유동은 튜브에서 에폭시화가 완료된 때까지 계속되었다. 그 다음, 반응기는 반응기를 통해 아세토니트릴 및 물의 혼합물 (80 중량% 아세토니트릴, 20 중량% 물)을 통과시키고 여기서 상기 혼합물의 온도는 50°C이었고, 그 다음 반응기로부터 아세토니트릴 및 물의 혼합물의 주요 부분을 배출시킴으로써 H₂O₂, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱되었다.

제1 세정 스텝

그 뒤에, 반응 튜브는 70°C의 온도를 갖는 물로 아래로부터 충전되었고, 70°C의 온도를 갖는 물은 그 다음 약 6 시간 동안 튜브를 통해 최상부 다운스트림부터 통과되었다. 일단 유출하는 물의 전도도가 200 마이크로시멘스 미만이면 물 세정은 중지되었다. 물은 그 다음 반응기로부터 배출되었다.

에폭시화

참조예 2에 따른 연속 작동은 재개되었고 반응 온도가 재차 50°C의 값을 달성한 때까지 대략 1400 시간 동안 수행되었다. 그 시점에서, 에폭시화 반응은 과산화수소의 유동을 중지시킴으로써 중지되었고; 아세토니트릴 및 프로펜 유동은 튜브에서 에폭시화가 완료된 때까지 계속되었다. 그 다음, 반응기는 반응기를 통해 아세토니트릴 및 물의 혼합물 (80 중량% 아세토니트릴, 20 중량% 물)을 통과시키고 여기서 상기 혼합물의 온도는 50°C이었고, 그 다음 반응기로부터 아세토니트릴 및 물의 혼합물의 주요 부분을 배출시킴으로써 H₂O₂, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱되었다.

제2 세정 스텝

그 뒤에, 반응 튜브는 70°C의 온도를 갖는 물로 아래로부터 충전되었고, 70°C의 온도를 갖는 물은 그 다음 약 6

시간 동안 튜브를 통해 최상부 다운스트림부터 통과되었다. 일단 유출하는 물의 전도도가 200 마이크로시멘스 미만이면 물 세정은 중지되었다. 물은 그 다음 반응기로부터 배출되었다.

[0548] 에폭시화

[0549] 참조예 2에 따른 연속 작동은 재개되었고 반응 온도가 재차 50℃의 값을 달성한 때까지 대략 1200 시간 동안 수행되었다. 그 시점에서, 에폭시화 반응은 과산화수소의 유동을 중지시킴으로써 중지되었고; 아세트오니트릴 및 프로펜 유동은 튜브에서 에폭시화가 완료된 때까지 계속되었다. 그 다음, 반응기는 반응기를 통해 아세트오니트릴 및 물의 혼합물 (80 중량% 아세트오니트릴, 20 중량% 물)을 통과시키고 여기서 상기 혼합물의 온도는 50℃이었고, 그 다음 반응기로부터 아세트오니트릴 및 물의 혼합물의 주요 부분을 배출시킴으로써 H₂O₂, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱되었다.

[0550] 아세트오니트릴 및 물의 잔류 양은 70℃의 질소의 온도에서 촉매 층을 통해 질소를 통과시킴으로써 반응기로부터 제거되었다.

[0551] 제3 세정 스텝

[0552] 그 뒤에, 반응 튜브는 70℃의 온도를 갖는 물로 아래로부터 충전되었고, 70℃의 온도를 갖는 물은 그 다음 약 6 시간 동안 튜브를 통해 최상부 다운스트림부터 통과되었다. 일단 유출하는 물의 전도도가 200 마이크로시멘스 미만이면 물 세정은 중지되었다. 물은 그 다음 반응기로부터 배출되었다.

[0553] 하소 스텝

[0554] 그 다음, 질소는 70℃의 질소의 초기 온도에서 대략 60 시간 동안 촉매 층을 통해 통과되었고 여기서 상기 온도는 10 K/h에서 100℃의 값으로 증가되었다. 그 뒤에, 촉매는 0.58 kg/s의 유량에서 촉매 층을 통해 공기 및 질소의 가스 혼합물을 통과시킴으로써 하소되었다. 상기 혼합물의 온도는 10 K/h에서 100℃의 그의 초기 값부터 450℃의 최종 값까지 추가로 연속적으로 증가되었고 그 다음 6 시간 동안 450℃의 값에서 본질적으로 일정하게 유지되었다. 하소의 초기에, 반응기 속에 통과된 가스 혼합물은 4 부피%의 산소 함량을 가졌다. 일단 450℃를 달성하면, 상기 산소 함량은 21 부피%의 값으로 조정되었다. 450℃에서 하소 이후, 반응기는 대략 30℃의 온도로 냉각되었다.

[0555] 에폭시화

[0556] 참조예 2에 따른 연속 작동은 재개되었고 대략 1000 시간 동안 수행되었다.

[0557] **실시예 2.2: 2 세정 스텝을 포함한 본 발명에 따른 ZnTiMWW 촉매 재생**

[0558] 부분적인 ZnTiMWW 촉매 재생은 상기 참조예 2에 기재된 바와 같이 에폭시화 반응 셋업에 기반하여 수행되었다.

[0559] 에폭시화

[0560] 주요 반응기는 참조예 1에 따른 ZnTiMWW 촉매로 장입되었다. 에폭시화 반응의 초기에서 시작하는 값이 30℃인 주요 반응기의 재킷의 입구에서 열 전달 매체의 온도로서 정의된, "에폭시화 반응 온도"가 50℃의 값을 달성한 때까지 에폭시화 반응은 대략 1200 시간 동안 연속적으로 작동되었다. 그 시점에서, 에폭시화 반응은 과산화수소의 유동을 중지시킴으로써 중지되었고; 아세트오니트릴 및 프로펜 유동은 튜브에서 에폭시화가 완료된 때까지 계속되었다. 그 다음, 반응기는 반응기를 통해 아세트오니트릴 및 물의 혼합물 (80 중량% 아세트오니트릴, 20 중량% 물)을 통과시키고 여기서 상기 혼합물의 온도는 50℃이었고, 그 다음 반응기로부터 아세트오니트릴 및 물의 혼합물의 주요 부분을 배출시킴으로써 H₂O₂, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱되었다.

[0561] 제1 세정 스텝

[0562] 그 뒤에, 반응 튜브는 70℃의 온도를 갖는 물로 아래로부터 충전되었고, 70℃의 온도를 갖는 물은 그 다음 약 6 시간 동안 튜브를 통해 최상부 다운스트림부터 통과되었다. 일단 유출하는 물의 전도도가 200 마이크로시멘스 미만이면 물 세정은 중지되었다. 물은 그 다음 반응기로부터 배출되었다.

[0563] 에폭시화

[0564] 참조예 2에 따른 연속 작동은 재개되었고 반응 온도가 재차 50℃의 값을 달성한 때까지 대략 1300 시간 동안 수행되었다. 그 시점에서, 에폭시화 반응은 과산화수소의 유동을 중지시킴으로써 중지되었고; 아세트오니트릴 및 프로펜 유동은 튜브에서 에폭시화가 완료된 때까지 계속되었다. 그 다음, 반응기는 반응기를 통해 아세트오니트릴

및 물의 혼합물 (80 중량% 아세토니트릴, 20 중량% 물)을 통과시키고 여기서 상기 혼합물의 온도는 50℃이었고, 그 다음 반응기로부터 아세토니트릴 및 물의 혼합물의 주요 부분을 배출시킴으로써 H₂O₂, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱되었다.

[0565] 아세토니트릴 및 물의 잔류 양은 70℃의 질소의 온도에서 촉매 층을 통해 질소를 통과시킴으로써 반응기로부터 제거되었다.

[0566] 제2 세정 스텝

[0567] 그 뒤에, 반응 튜브는 70℃의 온도를 갖는 물로 아래로부터 충전되었고, 70℃의 온도를 갖는 물은 그 다음 약 6 시간 동안 튜브를 통해 최상부 다운스트림부터 통과되었다. 일단 유출하는 물의 전도도가 200 마이크로시멘스 미만이면 물 세정은 중지되었다. 물은 그 다음 반응기로부터 배출되었다.

[0568] 하소 스텝

[0569] 그 다음, 질소는 70℃의 질소의 초기 온도에서 대략 60 시간 동안 촉매 층을 통해 통과되었고 여기서 상기 온도는 10 K/h에서 100℃의 값으로 증가되었다. 그 뒤에, 촉매는 0.58 kg/s의 유량에서 촉매 층을 통해 공기 및 질소의 가스 혼합물을 통과시킴으로써 하소되었다. 상기 혼합물의 온도는 10 K/h에서 100℃의 그의 초기 값부터 450℃의 최종 값까지 추가로 연속적으로 증가되었고 그 다음 6 시간 동안 450℃의 값에서 본질적으로 일정하게 유지되었다. 하소의 초기에, 반응기 속에 통과된 가스 혼합물은 4 부피%의 산소 함량을 가졌다. 일단 450℃를 달성하면, 상기 산소 함량은 21 부피%의 값으로 조정되었다. 450℃에서 하소 이후, 반응기는 대략 30℃의 온도로 냉각되었다.

[0570] 에폭시화

[0571] 참조예 2에 따른 연속 작동은 재개되었고 대략 1000 시간 동안 수행되었다.

[0572] **비교예 2: 1 세정 스텝을 포함한 ZnTiMWW 촉매 재생**

[0573] 에폭시화

[0574] ZnTiMWW 촉매 재생은 상기 참조예 2에 기재된 바와 같이 에폭시화 반응 셋업에 기반하여 수행되었다. 주요 반응기는 참조예 1에 따른 ZnTiMWW 촉매로 장입되었다. 에폭시화 반응의 초기에서 시작하는 값이 30℃인 주요 반응기의 재킷의 입구에서 열 전달 매체의 온도로서 정의된, "에폭시화 반응 온도"가 50℃의 값을 달성한 때까지 에폭시화 반응은 대략 2200 시간 동안 연속적으로 작동되었다. 그 시점에서, 에폭시화 반응은 과산화수소의 유동을 중지시킴으로써 중지되었고; 아세토니트릴 및 프로펜 유동은 튜브에서 에폭시화가 완료된 때까지 계속되었다. 그 다음, 반응기는 반응기를 통해 아세토니트릴 및 물의 혼합물 (80 중량% 아세토니트릴, 20 중량% 물)을 통과시키고 여기서 상기 혼합물의 온도는 50℃이었고, 그 다음 반응기로부터 아세토니트릴 및 물의 혼합물의 주요 부분을 배출시킴으로써 H₂O₂, 프로필렌 및 산화프로필렌 없이 플러싱되었다.

[0575] 아세토니트릴 및 물의 잔류 양은 70℃의 질소의 온도에서 촉매 층을 통해 질소를 통과시킴으로써 반응기로부터 제거되었다.

[0576] 세정 스텝

[0577] 그 뒤에, 반응 튜브는 70℃의 온도를 갖는 물로 아래로부터 충전되었고, 70℃의 온도를 갖는 물은 그 다음 약 6 시간 동안 튜브를 통해 최상부 다운스트림부터 통과되었다. 일단 유출하는 물의 전도도가 200 마이크로시멘스 미만이면 물 세정은 중지되었다. 물은 그 다음 반응기로부터 배출되었다.

[0578] 하소 스텝

[0579] 그 다음, 질소는 70℃의 질소의 초기 온도에서 대략 60 시간 동안 촉매 층을 통해 통과되었고 여기서 상기 온도는 10 K/h에서 100℃의 값으로 증가되었다. 그 뒤에, 촉매는 0.58 kg/s의 유량에서 촉매 층을 통해 공기 및 질소의 가스 혼합물을 통과시킴으로써 하소되었다. 상기 혼합물의 온도는 10 K/h에서 100℃의 그의 초기 값부터 450℃의 최종 값까지 추가로 연속적으로 증가되었고 그 다음 6 시간 동안 450℃의 값에서 본질적으로 일정하게 유지되었다. 하소의 초기에, 반응기 속에 통과된 가스 혼합물은 4 부피%의 산소 함량을 가졌다. 일단 450℃를 달성하면, 상기 산소 함량은 21 부피%의 값으로 조정되었다. 450℃에서 하소 이후, 반응기는 대략 30℃의 온도로 냉각되었다.

[0580] 에폭시화

[0581] 참조예 2에 따른 연속 작동은 재개되었고 대략 1000 시간 동안 수행되었다.

[0582] 실시예 2.1 및 2.2 및 비교예 2로부터 결과

[0583] 실시예 2.1 및 2.2 및 비교예 2로부터 결과는 이하에서 논의되고 표 2에서 보여진다. 양쪽 실시예 2.1 및 2.2 및 비교예 2에서 에폭시화 유닛 A의 열 전달 매체의 유입구 온도는 대략 96%에서 과산화수소 전환을 본질적으로 일정하게 유지하기 위해 참조예 2에 따른 연속 작동 동안 조정되었다. 표 2에서 제공된 바와 같이 과산화수소에 기반하여 에폭시화 반응의 선택도 S는 $(n(PO) / n(H_2O_2)) \times 100$ 으로서 정의되고 여기서 n(PO)는 유닛 B에 직접적으로 다운스트림 검출된 산화프로필렌의 몰량이고 n(H₂O₂)는 에폭시화 반응에서 전환된 과산화수소의 몰량이다.

표 2

	실시예 2.1	실시예 2.2	비교예 2
제 1 세정 단계 이전 에폭시화 시간 / h	1300	1200	2200
제 1 이후 제 2 세정 단계까지 에폭시화 시간 / h	1400	1300	---
제 2 이후 제 3 세정 단계까지 에폭시화 시간 / h	1200	---	---
하소까지 총 에폭시화 시간 / h	3900	2500	2200
하소 직전 선택성 / %	97.2	97.1	96.8
하소 이후 1000 시간 선택성 / %	97.3	97.4	97.2

[0584]

[0585] 표 2에서 명확히 보이는 바와 같이, 1 세정 스텝 (실시예 2.2) 및 2 세정 스텝 (실시예 2.1)가 후속의 하소 스텝 없이 수행되는 본 발명에 따른 방법이 통상 방법 (비교예 2)에 비교된 선택도 (하소 이후 1000 시간)에서 약간의, 그러나 그럼에도 불구하고 현존하는 개선으로 이어져 이에 따라 하소가 직접적으로 (단독) 세정 스텝 이후 수행된다. 상기 현저한 결과는 하소 스텝까지 총 에폭시화 시간이 더 높거나 (실시예 2.2에 관하여 플러스 300 시간) 심지어 유의미하게 더 높음 (실시예 2.1에 관하여 플러스 1700 시간)에도 불구하고 달성된다. 따라서, 각 세정 스텝 이후 하소 스텝을 회피하고, 따라서, 유의미하게 덜 복잡한 공정을 나타내는 단계 (i)에 따른 부분적인 재생의 발명적 개념이 예상외로 - 특히 - 산업적 규모 방법의 가장 중요한 파라미터에 관하여 심지어 개선된 결과, 즉 귀중한 생성물에 관하여 선택도로 이어진다는 것이 납득이 가도록 보여진다.

[0586] 인용 문헌

[0587] - WO 98/55229 A1

[0588] - EP 1 221 442 A1

[0589] - WO 2005/000827 A1

[0590] - WO 2007/013739 A1

[0591] - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume 13, pp. 447-456

[0592] - Atlas of Zeolite Framework Types, 5th edition, Elsevier, London, England (2001)

[0593] - US 2007043226 A1

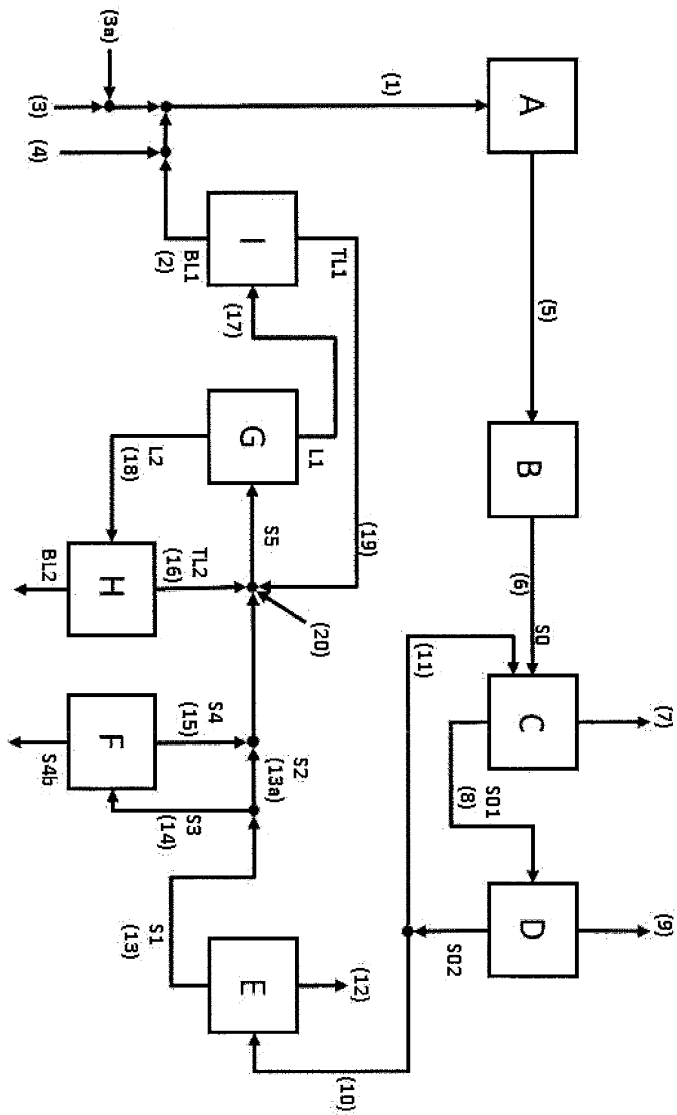
[0594] - US 6,114,551

[0595] - Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters (2000), pp. 774-775

[0596] - WO 2013/117536 A2

도면

도면1



도면2

