

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2023-0070010
(43) 공개일자 2023년05월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/48 (2006.01) B01J 27/188 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) C07C 29/88 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 29/48 (2013.01)
B01J 27/188 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7013051
(22) 출원일자(국제) 2021년10월07일
심사청구일자 2023년04월17일
(85) 번역문제출일자 2023년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/077737
(87) 국제공개번호 WO 2022/084057
국제공개일자 2022년04월28일
- (30) 우선권주장
20202993.0 2020년10월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
에보닉 오퍼레이션스 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 슈트라쎬 1-11
- (72) 발명자
비더홀트 홀거
독일 64297 다름슈타트 슈토크하우젠벡 49
블츠 다퍼트
독일 60594 프랑크푸르트 슈테크슈트라쎬 81
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 1,2-프로판디올의 제조 방법**(57) 요약**

a) 최대 겔보기 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 반응 혼합물에서 상 전이 촉매, 인산 및 헤테로폴리팅스테이트를 포함하는 촉매 혼합물의 존재 하에 프로펜과 과산화수소를 반응시키는 단계; b) 반응 혼합물을 1,2-프로판디올 및 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 포함하는 수성상 (P_a) 및 유기상 (P_o) 으로 분리하는 단계; c) 분리된 유기상 (P_o) 의 적어도 일부를 단계 a) 로 재순환시키는 단계; d) 분리된 수성상 (P_a) 의 적어도 일부를 상기 수성상의 적어도 일부를 액체로서 유지하기에 충분한 압력에서 140 °C 초과 온도 가열하는 단계; 및 e) 가열된 수성상으로부터 1,2-프로판디올을 회수하는 단계 포함하는 1,2-프로판디올의 제조 방법에서, 가열 단계 d) 는 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 1,2-프로판디올 및 인산으로 절단한다.

(52) CPC특허분류

B01J 31/0237 (2013.01)

C07C 29/88 (2013.01)

C07C 31/205 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 1,2-프로판디올의 제조 방법:

- a) 최대 겔보기 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 반응 혼합물에서 상 전이 촉매, 인산 및 헤테로 폴리팅스테이트를 포함하는 촉매 혼합물의 존재 하에 프로펜과 과산화수소를 반응시키는 단계;
- b) 반응 혼합물을 1,2-프로판디올 및 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 포함하는 수성상 (P_a) 및 유기상 (P_o) 으로 분리하는 단계;
- c) 분리된 유기상 (P_o) 의 적어도 일부를 반응 단계 a) 로 재순환시키는 단계;
- d) 단계 b) 에서 분리된 수성상 (P_a) 의 적어도 일부를 상기 수성상 (P_a) 의 물의 적어도 20 중량% 를 액체상으로 유지하기에 충분한 압력에서 140 °C 초과 온도 가열하는 단계; 및
- e) 단계 d) 에서 가열된 수성상으로부터 1,2-프로판디올을 회수하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계 b) 와 단계 d) 사이에 또는 단계 d) 와 단계 e) 사이에 수성상의 적어도 일부가 80 °C 내지 140 °C, 바람직하게는 90 °C 내지 120 °C 의 온도에서 촉매 수소화시키는 단계 f) 에 적용되는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단계 d) 에서 수성상 (P_a) 이 142 °C 내지 200 °C 범위의 온도로 가열되는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 가열 단계 d) 에서의 압력이 4 내지 200 bar 인 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 가열 단계 d) 가 수소 첨가 없이 수행되는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e) 가 다단계 증류를 포함하며, 다단계 증류는 물을 포함하는 오버헤드 생성물 및 다음 증류 단계로 전달되는 저부 생성물을 제공하는 제 1 증류 단계 및 임의의 추가의 증류 단계, 및 1,2-프로판디올을 포함하는 오버헤드 생성물 및 잔류 저부 생성물을 제공하는 증류 단계를 갖는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 잔류물 저부 생성물이 하나 이상의 추가의 증류 단계에 적용되는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 헤테로폴리팅스테이트가 폴리팅스토포스페이트인 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 의 유기상이 대기압에서 비점이 100 °C 초과이고, 20 °C 에서 물에 대한 용해도가 250 mg/kg 미만인 유기 용매를 포함하고, 유기 용매가 바람직하게는 8 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬화된 방향족 탄화수소로부터 선택되는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상 전이 촉매가 3차 아민 및 3차 또는 4차 암모늄염으로부터 선택되고, 총 적어도 12 개의 탄소 원자를 포함하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상 전이 촉매가 구조 $R^1R^2R^3NR^{4+}$ 을 갖는 3차 또는 4차 암모늄 이온을 포함하며, 식에서 R^1 , R^2 및 R^3 은 동일 또는 상이하고, 각각 8 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로부터 선택되고, R^4 는 수소 또는 메틸인 방법.

청구항 12

하기 단계를 포함하는 1,2-프로판디올의 제조 방법에 있어서 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 1,2-프로판디올 및 인산으로 절단하는 가열 단계 d) 의 용도:

- a) 최대 겔보기 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 반응 혼합물에서 상 전이 촉매, 인산 및 헤테로폴리팅스테이트를 포함하는 촉매 혼합물의 존재 하에 프로펜과 과산화수소를 반응시키는 단계;
- b) 반응 혼합물을 1,2-프로판디올 및 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 포함하는 수성상 (P_a) 및 유기상 (P_o) 으로 분리하는 단계;
- c) 분리된 유기상 (P_o) 의 적어도 일부를 반응 단계 a) 로 재순환시키는 단계;
- d) 단계 b) 에서 분리된 수성상 (P_a) 의 적어도 일부를 상기 수성상의 적어도 일부를 액체로서 유지하기에 충분한 압력에서 140 °C 초과 온도로 가열하는 단계; 및
- e) 단계 d) 에서 가열된 수성상으로부터 1,2-프로판디올을 회수하는 단계.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 1,2-프로판디올의 제조 방법이 제 2 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같이 수행되는 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프로펜과 과산화수소를 반응시켜 1,2-프로판디올을 제조하는 방법으로서, 1,2-프로판디올의 인산 에스테르의 양이 감소될 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업에서 사용되는 잘 확립된 공정에서, 프로펜 옥사이드와 물을 반응시켜 1,2-프로판디올이 제조된다. 프로펜 옥사이드는 산업적으로 티타늄 제올라이트 촉매 및 유기 용매의 존재 하에 프로펜과 과산화수소의 반응을 포함하는 HPPD 공정을 사용하여 제조될 수 있다. 그 후 프로펜 옥사이드와 물을 반응시켜 1,2-프로판디올을 제조하는 단계 전에 프로펜 옥사이드를 분리 및 정제한다.

[0003] WO 2017/089075 는 하기 단계를 포함하는 프로펜 및 과산화수소로부터 1,2-프로판디올을 생산하는 방법을 개시한다: a) 상 전이 촉매 및 헤테로폴리팅스테이트를 포함하는 촉매 혼합물의 존재 하에 프로펜과 과산화수소를 반응시키는 단계로서, 반응이 최대 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 혼합물에서 수행되는 것인 단계, b) 단계 a) 로부터의 2상 혼합물을 수성상 및 프로필렌 옥사이드를 함유하는 유기상으로 분리하는 단계, c) 분리된 유기상에 함유된 프로필렌 옥사이드를 단계 a) 로부터의 반응으로 복귀시키는 단계 및 d) 단계 b) 에서 분리된 수성상으로부터 1,2-프로판디올을 분리하는 단계.

발명의 내용

[0004] 본 발명의 발명자는 이제 WO 2017/089075 에 기재된 방법에서, 반응 단계 a) 에서 프로펜 옥사이드와 반응 혼합

물에 존재하는 인산의 반응에 의한 부반응으로 1,2-프로판디올의 인산 에스테르가 형성되는 것을 발견했다.

본 발명자는 또한 산화 반응 혼합물로부터 분리된 수성상의 전부 또는 일부를 물의 상당한 부분을 액체상으로 유지하기에 충분한 압력에서 140 °C 초과의 온도로 가열하여, 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 1,2-프로판디올로 가수분해함으로써 1,2-프로판디올에 대한 선택성을 향상시킬 수 있음을 발견했다.

- [0005] 따라서 본 발명의 주제는 하기 단계를 포함하는 1,2-프로판디올의 제조 방법이다:
- [0006] a) 최대 겔보기 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 반응 혼합물에서 상 전이 촉매, 인산 및 헤테로 폴리팅스테이트를 포함하는 촉매 혼합물의 존재 하에 프로펜과 과산화수소를 반응시키는 단계;
- [0007] b) 반응 혼합물을 1,2-프로판디올 및 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 포함하는 수성상 (P_a) 및 유기상 (P_o) 으로 분리하는 단계;
- [0008] c) 분리된 유기상 (P_o) 의 적어도 일부를 반응 단계 a) 로 재순환시키는 단계;
- [0009] d) 단계 b) 에서 분리된 수성상 (P_a) 의 적어도 일부를 상기 수성상 (P_a) 의 물의 적어도 20 중량% 를 액체상으로 유지하기에 충분한 압력에서 140 °C 초과의 온도로 가열하는 단계; 및
- [0010] e) 단계 d) 에서 가열된 수성상으로부터 1,2-프로판디올을 회수하는 단계.
- [0011] 추가의 측면에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 1,2-프로판디올의 제조 방법에 있어서 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 1,2-프로판디올 및 인산으로 절단하는 가열 단계 d) 의 용도에 관한 것이다:
- [0012] a) 최대 겔보기 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 반응 혼합물에서 상 전이 촉매, 인산 및 헤테로 폴리팅스테이트를 포함하는 촉매 혼합물의 존재 하에 프로펜과 과산화수소를 반응시키는 단계;
- [0013] b) 반응 혼합물을 1,2-프로판디올 및 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 포함하는 수성상 (P_a) 및 유기상 (P_o) 으로 분리하는 단계;
- [0014] c) 분리된 유기상 (P_o) 의 적어도 일부를 반응 단계 a) 로 재순환시키는 단계;
- [0015] d) 단계 b) 에서 분리된 수성상 (P_a) 의 적어도 일부를 상기 수성상 (P_a) 의 물의 적어도 20 중량% 를 액체상으로 유지하기에 충분한 압력에서 140 °C 초과의 온도로 가열하는 단계; 및
- [0016] e) 단계 d) 에서 가열된 수성상으로부터 1,2-프로판디올을 회수하는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 방법에서, 단계 a) 에서 상 전이 촉매 및 헤테로폴리팅스테이트를 포함하는 촉매 혼합물의 존재 하에 프로펜과 과산화수소가 반응된다. 이 반응은 최대 겔보기 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 반응 혼합물에서 수행된다.
- [0018] 프로펜은 순수한 형태로 또는 프로판과의 혼합물로 사용될 수 있으며, 프로판과의 혼합물로 사용되는 경우에 프로판의 비율은 최대 20 mol-% 일 수 있다. 사용되는 프로펜 중 프로판의 비율은 바람직하게는 5 mol-% 미만이다. 프로펜은 바람직하게는 과산화수소에 대해 몰과량으로, 바람직하게는 과산화수소에 대한 프로펜의 몰비 1.1:1 내지 10:1 로 사용된다.
- [0019] 과산화수소는 바람직하게는 수용액의 형태로 사용되며, 바람직하게는 과산화수소 함량이 10 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 70 중량% 인 수용액의 형태로 사용된다. 임의의 상업적으로 입수가능한 등급의 과산화수소 수용액이 사용될 수 있다. 과산화수소를 생산하는 안트라퀴논 공정의 추출 단계에서 얻어지는 미정제 과산화수소 생성물도 사용될 수 있다.
- [0020] 단계 a) 에서 사용되는 촉매 혼합물은 헤테로폴리팅스테이트를 포함한다. 헤테로원자는 바람직하게는 인 또는 비소이고 특히 바람직하게는 인이며, 즉 헤테로폴리팅스테이트는 특히 바람직하게는 폴리팅스토포스페이트이다. 헤테로폴리팅스테이트는 당업자에게 잘 알려져 있다. 바람직한 폴리팅스토포스페이트는 텅스텐에 대한 인의 몰비가 1:2 내지 1:12 범위이다. 폴리팅스토포스페이트는 바람직하게는 인산 및 소듐 텅스테이트를 조합하여 인 시추 (*in situ*) 생성될 수 있으며, 이는 액체 반응 혼합물 자체 내에서 또는 폴리팅스토포스페이트를 액체 반응 혼합물에 첨가하기 전에 수행될 수 있다. 인산 및 소듐 텅스테이트는 바람직하게는 텅스텐에 대한 인의 몰비 1:2 내지 10:1, 바람직하게는 4:1 내지 8:1 범위로 사용된다. 헤테로폴리팅스토포스페

이트는 액체 반응 혼합물에서 과산화수소와 반응하여 퍼옥소텅스테이트 및 퍼옥소텅스토포스페이트, 예를 들어 $PO_4[WO(O_2)_2]_4^{3-}$ 및 $HPO_4[WO(O_2)_2]_2^{2-}$ 뿐만 아니라 이의 부분적으로 양성자화된 형태, 아마도 프로펜을 산화시키는 촉매 활성 중인 것으로 추정되는 형태를 형성한다.

[0021] 단계 a) 에서 사용되는 촉매 혼합물은 또한 상 전이 촉매를 포함한다. 상 전이 촉매는 양이온 또는 수성상에서 양이온을 형성하는 화합물을 포함하며, 이 양이온은 퍼옥소텅스테이트 또는 헥사테트라퍼옥소텅스테이트와 염을 형성할 수 있으며, 이 염은 액체 반응 혼합물의 유기상에 가용성이다. 상 전이 촉매는 바람직하게는 단일-하전된 양이온 또는 수성상에서 단일-하전된 양이온을 형성하는 화합물을 포함한다. 상 전이 촉매로서 적합한 것은 3차 아민, 3차 및 4차 암모늄 염, 및 4차 포스포늄 염이다. 3차 및 4차 암모늄 염에 적합한 반대이온은 음이온 클로라이드, 브로마이드, 나이트레이트, 셀레이트, 하이드로젠 포스페이트, 디하이드로젠 포스페이트, 메틸 셀포네이트, 메틸 셀레이트 및 에틸 셀레이트이다. 상 전이 촉매는 바람직하게는 액체 혼합물에서 텅스텐에 대한 상 전이 촉매의 몰비 0.2:1 내지 3:1, 특히 바람직하게는 0.4:1 내지 1:1 범위를 초래하는 양으로 사용되며, 여기서 몰비는 사용되는 텅스텐의 양에 대한 사용되는 상 전이 촉매 중 양이온 또는 양이온을 형성하는 화합물을 지칭한다.

[0022] 바람직한 실시양태에서, 상 전이 촉매는 총 12 개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 12 내지 60 개의 탄소 원자를 포함하는 3차 아민 또는 3차 또는 4차 암모늄 염이다. 테트라알킬암모늄 염이 바람직하다. 적합한 3차 아민은 예를 들어 도데실디메틸아민, 헥사데실디메틸아민, 옥타데실디메틸아민, 트리부틸아민 및 트리옥틸아민이다. 적합한 3차 암모늄 염은 이들 3차 아민의 양성자화 생성물이다. 적합한 4차 암모늄 염은 예를 들어 도데실트리메틸암모늄 염, 헥사데실트리메틸암모늄 염, 옥타데실트리메틸암모늄 염, 메틸트리부틸암모늄 염 및 메틸트리옥틸암모늄 염이다. 보다 바람직하게는, 상 전이 촉매는 구조 $R^1R^2R^3NR^{4+}$ 을 갖는 3차 또는 4차 암모늄 이온을 포함하며, 식에서 R^1 , R^2 및 R^3 은 동일 또는 상이하고, 각각 8 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로부터 선택되고, R^4 는 수소 또는 메틸이다. 가장 바람직하게는, 상 전이 촉매는 메틸트리(옥틸/데실)암모늄 메틸셀레이트 (CAS No. 2387913-24-6) 를 포함한다.

[0023] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상 전이 촉매는 구조 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 의 3차 또는 4차 암모늄 이온을 갖는 염을 적어도 하나 포함하며, 식에서 R^1 은 $Y-O(C=O)R^5$ 기이고, 여기서 Y 는 CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$ 또는 $CH_2CH(CH_3)$ 이고, R^5 는 11 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 알케닐 기이고, R^2 는 수소 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 R^1 , 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 Y-OH 이다. 반대 이온이 메틸셀레이트인 4차 암모늄 염이 바람직하며, 여기서 R^2 는 메틸 기이고 R^5 는 선형 알킬 기 또는 알케닐 기이다. 특히 바람직한 것은 염 $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2O(C=O)R^5$ $CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)$ $CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2$ $CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)_2(CH_2CH_2O(C=O)R^5)$ $CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_2$ $CH_3OSO_3^-$, $CH_3N^+(CH_2CH_2O(C=O)R^5)_3$ $CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_3N^+CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5$ $CH_3OSO_3^-$, $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)OH)(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)$ $CH_3OSO_3^-$ 및 $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)_2$ $CH_3OSO_3^-$ 이며, 식에서 R^5 는 각 경우에 11 내지 21 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 알케닐 기이다. 가장 바람직한 것은 염 $(CH_3)_2N^+(CH_2CH(CH_3)O(C=O)R^5)_2$ $CH_3OSO_3^-$ 이며, 식에서 R^5 는 11 내지 17 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 알케닐 기이다. 본 실시양태의 상 전이 촉매는 에탄올아민, 이소프로판올아민, 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민 또는 트리아이소프로판올아민을 지방산으로 에스테르화하고, 후속적으로 디메틸 셀레이트로 4차화하여 제조될 수 있다. 이러한 상 전이 촉매는 테트라알킬암모늄 염과 달리 쉽게 생분해될 수 있고, 추가적인 전처리 없이 생물학적 처리 플랜트에 도입될 수 있는 장점이 있다. 음이온이 메틸셀레이트인 염은 또한 테트라알킬암모늄 할라이드보다 덜 부식성이다.

[0024] 단계 a) 의 반응은 2 개의 액체상, 최대 겔보기 pH 가 6 인 수성상 및 유기상을 포함하는 액체 반응 혼합물에서 수행된다. 여기서 용어 "겔보기 pH" 는 희석된 (dilute) 수용액을 측정하기 위해 공지된 pH 의 완충 수용액으로 보정되는 상업용 pH 미터를 사용하는 유리 전극으로 측정하여 확인되는 값을 지칭한다. 과산화수소 및 글리콜을 포함하는 반응 혼합물의 수성상에서의 유리 전극의 표준 전위가 순수한 물에서의 표준 전위와 상이하

기 때문에, 이러한 겔보기 pH 는 개념적 pH, 즉, 수소 이온 활성의 음의 로그값과 일정한 값만큼 상이하다. 수성상의 겔보기 pH 는 바람직하게는 1.0 내지 3.5 범위, 특히 바람직하게는 2.0 내지 3.0 범위로 유지된다. 겔보기 pH 는 산, 바람직하게는 황산 또는 인산의 첨가에 의해, 또는 염기, 바람직하게는 수산화나트륨 수용액의 첨가에 의해 이 범위로 유지될 수 있다. 겔보기 pH 를 바람직한 범위로 조정하는 것은 1,2-프로판디올에 대한 높은 선택성을 제공하고, 수성상에서 프로펜 옥사이드의 풍부화를 방지하며, 이는 수성상으로부터 프로필렌 글리콜의 후속 분리를 단순화한다.

- [0025] 반응 단계 a) 에서, 단계 a) 에 공급되는 물에 대한 과산화수소의 중량비는 바람직하게는 단계 a) 에 공급되는 과산화수소에 대해 프로펜을 물 과량으로 유지하면서 조정된다. 물에 대한 과산화수소의 중량비는 바람직하게는 0.05 내지 1.5, 보다 바람직하게는 0.10 내지 0.7, 가장 바람직하게는 0.15 내지 0.45 범위 내에서 변화된다. 단계 a) 에 공급되는 과산화수소에 대한 프로펜의 몰비는 바람직하게는 1.1:1 내지 10:1, 보다 바람직하게는 1.2:1 내지 4:1 이다.
- [0026] 반응은 바람직하게는 50 내지 110 °C, 더욱 바람직하게는 60 내지 100 °C, 특히 바람직하게는 70 내지 90 °C 범위의 온도에서 수행된다. 프로펜의 대부분이 액체 혼합물의 액체 유기상에 존재하는 것을 보장하기 위해 반응 압력은 바람직하게는 반응 온도에서 프로펜의 증기압보다 높다.
- [0027] 단계 a) 의 반응은 유기 용매를 첨가하거나 또는 유기 용매를 첨가하지 않고 수행될 수 있다. 상기 반응은 비점이 100 °C 초과, 바람직하게는 120 °C 초과이고, 20 °C 에서 물에 대한 용해도가 250 mg/kg 미만인 하나 이상의 유기 용매의 존재하에 수행된다. 용매로서 적합한 것은 하나 이상의 하이드록실 기를 갖는 알코올, 에테르, 에스테르, 케톤 및 알킬화된 방향족 탄화수소이다. 용매를 첨가하는 것은 헤테로폴리팅스테이트와 상전이 촉매로 형성된 염의 유기상에서의 추출을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는, 유기 용매의 양은 반응 동안 10 내지 90 중량% 범위의 유기상 중 유기 용매의 비율을 제공하도록 선택된다.
- [0028] 바람직한 실시형태에서, 유기 용매는 에폭시화 지방산 메틸 에스테르를 포함한다. 에폭시화 지방산 메틸 에스테르는 과산화수소와 반응하여 에폭시화 지방산 메틸 에스테르를 형성하는 불포화 지방산기를 갖는 지방산 메틸 에스테르를 사용함으로써 단계 a) 의 반응 혼합물에서 인 시추 형성될 수 있다. 식물성 기름, 특히 대두 유로부터 기원하는 지방산 기를 포함하는 에폭시화 지방산 메틸 에스테르가 특히 바람직하다. 에폭시화 지방산 메틸 에스테르는 수성상에 대한 용해도가 낮다는 장점이 있다.
- [0029] 다른 바람직한 실시형태에서, 용매는 8 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬화된 방향족 탄화수소를 포함한다. 적합한 알킬화된 방향족 탄화수소는, 예를 들어, 1,2-디메틸벤젠 (o-자일렌), 1,3-디메틸벤젠 (m-자일렌), 1,4-디메틸벤젠 (p-자일렌), 에틸벤젠, 1,2,3-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠 (메시틸렌), 1-에틸-2-메틸벤젠, 1-에틸-3-메틸벤젠 및 1-에틸-4-메틸벤젠 및 n-프로필벤젠이다. 바람직하게는, 50 중량% 초과, 특히 바람직하게는 80 중량% 초과, 8 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬화된 방향족 탄화수소를 포함하는 탄화수소 혼합물이 용매로서 사용된다. 이들 용매의 사용은 대부분의 피옥소팅스테이트를 반응 혼합물의 유기상 내로 추출하고 이들을 재순환시킬 수 있게 하며, 이는 단계 a) 의 반응 혼합물의 수성상으로부터 헤테로폴리팅스테이트를 회수할 필요 없이 공정을 작업할 수 있게 한다. 상전이 촉매, 헤테로폴리팅스테이트에 대한 상전이 촉매의 몰비, 텅스텐에 대한 헤테로폴리팅스테이트의 헤테로원자의 몰비, 과산화수소에 대한 프로펜의 몰비 및 용매의 양은 바람직하게는 액체 반응 혼합물에 존재하는 텅스텐을 가능한 많이 유기상으로 전달하도록 선택된다.
- [0030] 상전이 촉매, 헤테로폴리팅스테이트 및 선택적으로 사용되는 용매는 본 발명의 방법의 단계 a) 에서 개별적으로 또는 이들 성분 중 2 개 또는 3 개 모두를 함유하는 혼합물의 형태로 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 용매가 단계 a) 에서 사용되고, 상전이 촉매 및 헤테로폴리팅스테이트가 용매를 포함하는 유기상에 첨가되어 용해된다.
- [0031] 단계 a) 의 반응은 인산의 존재하에 수행된다. 인산은 바람직하게는 1.0 내지 3.5, 바람직하게는 2.0 내지 3.0 의 반응 혼합물의 수성상 (P_a) 의 겔보기 pH 를 제공하는 양으로 사용된다. 반응 혼합물의 수성상 (P_a) 중 인산 및 인산염의 농도는 바람직하게는 수성상의 질량에 대해 PO₄³⁻ 로서 계산할 때 0.2 내지 0.8 중량% 이다. 인산은 전술한 바와 같이 반응 혼합물의 수성상 (P_a) 에서 폴리팅스토포스페이트의 인 시추 (*in situ*) 형성으로부터 존재할 수 있다.
- [0032] 단계 a) 의 반응은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있으며, 연속식 반응이 바람직하다. 수성상 중 과산

화수소의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%의 범위로 유지된다.

과산화수소의 농도는 반응 온도, 과산화수소에 대한 프로펜의 몰비 및 반응이 일어나는 반응기 내의 액체 혼합물의 체류 시간의 적절한 선택에 의해 이 범위로 조정될 수 있다. 반응 혼합물의 체류 시간은 바람직하게는 80 내지 99% 범위의 과산화수소 전환율을 유지하도록 조정된다.

- [0033] 반응 동안, 액체 혼합물은 바람직하게는 수성상과 유기상 사이에 큰 상 계면을 생성하기 위해 혼합된다. 이 목적을 위해, 반응은 바람직하게는 관형 섹션에 고정된 내부 구조물 (internals) 을 갖는 루프 반응기에서 연속적으로 수행되고, 액체 혼합물은 내부 구조물에서 난류를 발생시키는 유량으로 루프 반응기를 통과한다. 배플, 정적 혼합 엘리먼트, 구조화된 패킹 또는 랜덤 패킹이 이 목적을 위한 내부 구조물로서 사용될 수 있다. 이들 내부 구조물과 조합하여 또는 대안으로서, 플레이트 열교환기 또는 튜브 번들 열교환기와 같은 열교환기가 사용될 수 있으며, 예를 들어 플레이트 열교환기의 플레이트 사이에서 또는 튜브 번들 열교환기의 튜브에서 난류가 생성된다.
- [0034] 바람직하게는, 단계 a) 에서 발생하는 반응열의 전부 또는 일부는 반응이 진행되는 동안, 바람직하게는 열교환기에서 반응 혼합물을 냉각함으로써 제거된다. 보다 바람직하게는, 반응은 반응 혼합물을 냉각시키기 위해 반응기 루프 내에 열 교환기를 포함하는 루프 반응기에서 연속적으로 수행된다.
- [0035] 본 발명의 방법의 단계 b) 에서, 단계 a) 에 의해 제공되는 액체 반응 혼합물은 1,2-프로판디올 및 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 포함하는 수성상 (P_a) 및 유기상 (P_o) 으로 분리된다. 단계 a) 에 의해 제공되는 2상 반응 혼합물의 분리는 바람직하게는 침강기 (settler) 베셀에서 수행된다. 2상 반응 혼합물은 바람직하게는 보다 완전한 분리를 달성하기 위해 2상 혼합물의 분산상에 의해 표면이 습윤된 구조화된 패킹 또는 랜덤 패킹을 포함하는 코어레스 (coalescer) 엘리먼트를 통과한다.
- [0036] 수성상 (P_a) 은 전형적으로 물, 미반응 과산화수소 및 반응 생성물 1,2-프로판디올을 포함한다. 수성상은 전형적으로 또한 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜 뿐만 아니라, 프로펜 옥사이드와 과산화수소의 반응에 의해 형성된 1-하이드로퍼옥시-2-프로판올 및 2-하이드로퍼옥시-1-프로판올, 및 1,2-프로판디올의 추가 산화에 의해 형성된 포름산, 아세트산 및 하이드록시아세톤과 같은 반응 부산물을 함유한다. 수성상은 또한 인산 및 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 포함하고, 인산과 소듐 텅스테이트를 조합함으로써 인 시추 생성되는 폴리텅스토포스페이트가 단계 a) 에서 사용되는 경우 인산의 소듐 염을 추가로 함유할 수 있다. 유기상 (P_o) 은 미반응 프로펜 및 프로펜이 과산화수소와 반응할 때 중간체로서 형성되고 1,2-프로판디올로 가수분해되지 않은 프로펜 옥사이드를 포함한다. 유기상 (P_o) 은 전형적으로 또한 헤테로폴리텅스테이트 및 상 전이 촉매의 양이온으로 형성된 하나 이상의 염을 포함한다. 유기상 P_o 은 또한 프로펜 출발 물질이 프로판올 함유하는 경우 프로판, 및 물에 대한 용해도가 낮은 유기 용매가 상기 추가로 기재된 바와 같이 사용되는 경우 유기 용매를 포함할 것이다.
- [0037] 본 발명의 방법의 단계 c) 에서, 분리된 유기상 (P_o) 의 적어도 일부는 반응 단계 a) 로 재순환된다. 이로써, 프로펜의 1,2-프로판디올, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜로의 완전한 전환을 달성하기 위해 유기상 (P_o) 에 존재하는 프로펜 옥사이드가 단계 a) 로 재순환된다. 바람직하게는, 유기상 (P_o) 에 존재하는 헤테로폴리텅스테이트가 단계 a) 로 재순환되고, 특히 바람직하게는 유기상에 존재하는 실질적으로 모든 촉매 혼합물이 단계 a) 로 재순환된다.
- [0038] 단계 a) 에 의해 제공되는 액체 반응 혼합물로부터 분리되는 유기상 (P_o) 은 추가 처리 없이 단계 a) 로 재순환될 수 있다. 단계 a) 로 공급되는 프로펜이 프로판올 함유하는 경우, 유기상이 단계 a) 로 재순환되기 전에 단계 c) 에서 유기상으로부터 미반응 프로펜의 스트림을 분리하는 것이 바람직하며, 이때 분리된 미반응 프로펜의 스트림은 단계 a) 로 공급되는 불순한 프로펜만큼 많은 프로판올을 함유한다. 이러한 방식으로, 연속 반응에서 단계 a) 의 반응 혼합물의 유기상에서의 프로판올의 축적이 회피될 수 있다. 미반응 프로펜의 분리된 스트림은 프로펜 및 프로판올을 분리하기 위한 C3 스플리터로 전달될 수 있고, 회수된 프로펜은 단계 a) 로 재순환될 수 있다.
- [0039] 단계 b) 에서 수득된 수성상 (P_a) 은 바람직하게는 그의 임의의 일부를 단계 a) 에 직접적으로 또는 간접적으로 재순환시키지 않고 추가로 가공된다.
- [0040] 본 발명의 방법의 단계 d) 에서, 단계 b) 에서 분리된 수성상 (P_a) 의 적어도 일부 및 바람직하게는 전부가 상

기 수성상 (P_a) 의 물의 20 중량% 를 액체상으로 유지하기에 충분한 압력에서 140 °C 초과 의 온도로 가열된다.

바람직하게는, 수성상 (P_a) 은 142 °C 내지 200 °C 범위의 온도로 가열된다. 가열 단계 d) 에서의 압력은 4 내지 200 bar 일 수 있고, 바람직하게는 단계 d) 에서 사용되는 온도에서 물의 증기압으로부터 생성된 재생 압력이다. 가열 단계 d) 는 바람직하게는 수소를 첨가하지 않고 수행된다. 수성상 (P_a) 은 단계 d) 에서 바람직하게는 1,2-프로판디올의 인산 에스테르의 30 mol-% 초과, 바람직하게는 50 내지 90 mol-% 를 가수분해하기에 충분한 시간 동안 가열되며, 이는 전형적으로 5 내지 60 분을 필요로 할 것이다. 단계 d) 의 가열은 임의의 유형의 압력 반응기에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 파이프 반응기와 같은 플러그 플로우 (plug flow) 반응기에서 수행된다.

[0041] 바람직한 실시양태에서, 단계 b) 에서 수득된 수성상 (P_a) 의 적어도 일부 및 바람직하게는 전부는 단계 b) 와 단계 d) 사이 또는 단계 d) 와 단계 e) 사이에서 80 °C 내지 140 °C, 바람직하게는 90 °C 내지 120 °C 의 온도에서 촉매 수소화 단계 f) 에 적용된다. 수소화는 바람직하게는 지지체 상에 Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni 및 Co 의 균으로부터의 하나 이상의 금속을 포함하는 지지된 수소화 촉매를 사용하여 수행되며, 여기서 지지체 물질로서 활성탄, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ 및 알루미늄 실리케이트가 바람직하다. 활성 금속으로서 루테튬을 포함하는 수소화 촉매가 바람직하다. 촉매 수소화는 바람직하게는 5 내지 50 bar, 바람직하게는 5 내지 35 bar, 보다 바람직하게는 7 내지 30 bar, 보다 더 바람직하게는 8 내지 25 bar 의 부분 수소 압력에서 수행된다. 수소화 촉매는 현탁액으로서 또는 고정상으로서 사용될 수 있으며, 고정상 촉매를 사용하는 트리클 베드 (trickle bed) 수소화가 바람직하다. 수소화 반응은 1,2-프로판디올 및 디프로필렌 글리콜을 회수하는 단계 e) 에서, 단계 a) 에서 반응하지 않은 과산화수소의 분해로 인한 문제를 방지할 수 있다. 수소화는 또한 단계 a) 에서 형성된 부산물 1-하이드로퍼옥시-2-프로판올, 2-하이드로퍼옥시-1-프로판올 및 하이드록시아세톤을 1,2-프로판디올로 전환시키고, 이에 의해 1,2-프로판디올의 수율을 향상시킨다. 바람직하게는, 촉매 수소화 단계 f) 는 가열 단계 d) 에서 과산화수소 또는 하이드로퍼옥사이드 부산물의 분해를 방지하기 위해 단계 b) 와 단계 d) 사이에서 수행된다.

[0042] 본 발명의 방법의 단계 e) 에서, 1,2-프로판디올은 열처리되고 임의로 수소화된 수성상 (P_a) 으로부터 바람직하게는 증류에 의해 회수된다. 바람직하게는, 1,2-프로판디올 및 고급 프로필렌 글리콜, 예컨대 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜은 일련의 증류 단계, 예컨대 물을 포함하는 오버헤드 생성물 및 다음 증류 단계로 전달되는 저부 생성물을 제공하는 제 1 증류 단계 및 임의로 추가의 증류 단계 및 1,2-프로판디올을 포함하는 오버헤드 생성물 및 바람직하게는 하나 이상의 추가의 증류 단계를 거치는 잔류 저부 생성물을 제공하는 증류 단계를 포함하는 다단계 증류에 의해 회수된다. 가장 바람직하게는, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online edition, entry "Propanediols", page 4, DOI 10.1002/14356007.a22_163.pub2 에 기재된 바와 같은 시퀀스의 증류 단계들이 이용되며, 여기서 일련의 2 내지 4 개의 열 통합 증류 단계에서 1,2-프로판디올 및 고급 프로필렌 글리콜을 포함하는 저부 생성물로부터 물을 포함하는 오버헤드 생성물이 분리되고, 이후에 진공 증류 단계에서 1,2-프로판디올을 함유하는 오버헤드 생성물 및 고 비점 유기 화합물 및 염을 함유하는 저부 생성물이 제공된다. 이 저부 생성물로부터, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜이 추가의 진공 증류 단계에서 오버헤드 생성물로서 회수될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 단계 d) 에서 수득된 가열된 수성상은 물을 포함하는 오버헤드 생성물이 분리되는 증류 단계에 직접 공급되어, 단계 d) 에서 공급되는 열이 단계 e) 에서 1,2-프로판디올을 회수하는데 사용된다.

[0043] 1,2-프로판디올을 회수하기 전에 분리된 수성상 (P_a) 의 전부 또는 일부를 가열하는 것은 원하지 않는 부산물인 1,2-프로판디올의 인산 에스테르를 원하는 생성물인 1,2-프로판디올로 전환시킴으로써 1,2-프로판디올의 수율을 증가시킨다.

[0044] 본 발명은 이제 실시예를 참조하여 더욱 상세한 설명될 것이다.

[0045] 실시예

[0046] 초기 에폭시화 촉매 용액의 제조

[0047] 86 g 70 중량% 과산화수소, 98 g 탈염수, 207 g 85 중량% 인산 및 129 g 소듐 텅스테이트 이수화물의 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반했다. 그 후, 800 g Hydrosol A 200 ND (C10 알킬 벤젠의 혼합물) 중 194 g 의 메틸트리(옥틸/데실)암모늄 메틸설페이트 (CAS No. 2387913-24-6) 의 용액을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 추가 2 시간 동안 교반했다. 그 후 수성상 및 유기상을 분리하여 초기 에폭시화 촉매 용액으로서 1067 g 의 유기

상을 제공했다.

[0048] 프로펜과 과산화수소의 반응

[0049] 프로펜과 과산화수소의 반응은 130 kg h^{-1} 의 순환 속도로 운전되는, 순환 펌프 및 반응 온도를 조절하기 위한 열 교환기가 있는 루프 부피가 0.45 l 인 루프 반응기에서 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 및 30 bar 의 압력에서 수행되었다. 반응기에는 촉매 공급물 저장소 및 액체 프로펜, 액체 프로판, 과산화수소 수용액 및 촉매 공급물 저장소의 액체를 공급하기 위한 공급 펌프가 장착되어 있다. 초기 에폭시화 촉매 용액을 촉매 공급물 저장소에 충전했다. 루프는 초기에 이전 실험으로부터의 반응 혼합물을 함유했다. 순환을 시작하여 130 kg h^{-1} 에서 유지하고, 순환 혼합물을 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열했다. 그 후, 80 g h^{-1} 의 프로펜, 50 g h^{-1} 의 프로판, 210 g h^{-1} 의 0.3 중량% 인산을 함유하는 15 중량% 과산화수소 수용액, 및 320 g h^{-1} 의 촉매 공급물 저장소로부터의 유기 촉매 용액을 루프 반응기에 도입하고, 순환 혼합물을 냉각하여 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 반응 온도를 유지했다. 2상 산화 반응 혼합물을 첨가되는 양에 상응하는 양으로 루프 반응기로부터 제거하고, 반응기 출구에서 이 혼합물에 18 g h^{-1} 의 4.8 중량% 황산이나트륨 수용액을 첨가하여 상 분리 속도를 높였다. 생성된 혼합물의 유기상 및 수성상을 분리하고, 유기상을 감압 및 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각한 후에 촉매 공급물 저장소로 보냈다. 약 11 시간의 작동 후, 반응물의 공급 및 루프 반응기에서의 순환을 중단했다. 다음 날, 루프 반응기에서의 순환을 재시작하고, 루프 반응기에서 반응 온도가 확립된 후에 반응물의 투입을 재개하고, 반응을 추가 11 시간 동안 계속했다. 정지된 작동 상태에 도달한 후에 추가 수소화 및 열 처리를 위한 수성상을 수집했다.

[0050] 분리된 수성상의 수소화

[0051] 프로펜과 과산화수소를 반응시킨 반응 혼합물로부터 분리된 수성상 504 g 을, 스피닝 바스켓에서 활성탄 지지된 촉매 상의 2 중량% 루테늄 75 g 을 함유하는 1 l 스피닝 바스켓 오토클레이브에 충전했다. 오토클레이브를 질소로 플러싱한 다음, 수소로 플러싱하고, 바스켓 스피닝으로 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 및 1.6 MPa 수소 압력에서 5 시간 동안 수소화를 수행했다.

[0052] 수소화된 수성상의 열처리

[0053] pH 7의 수소화된 수성상 50 g 을 300 ml 오토클레이브에 첨가했다. 질소로 플러싱한 후, 오토클레이브 내 용물을 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하고 15 bar 의 질소 압력에서 15 분 동안 이 온도에서 유지했다. 그 후 오토클레이브를 주위 온도로 냉각시키고 감압하였다.

[0054] 열처리 전후에 수성상을 모세관 GC (Agilent 사제 $25 \text{ m CP-WAX-52 CB}$ 칼럼, He 캐리어 가스, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 시작하여 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 20 K/분 , $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 10 K/분 및 $235 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 5 K/분 램프의 온도 프로그램, FID 검출기)에 의해 1,2-프로판디올 (MPG), 디프로필렌 글리콜 (DPG) 및 트리프로필렌 글리콜 (TPG)에 대해 분석했다. 표 1은 분석 데이터를 보여준다. 전도도 검출기 (Metrohm A Supp 5-250 컬럼 (4차 암모늄 기를 갖는 폴리비닐 알코올), 1 mmol/l NaHCO_3 및 $3.2 \text{ mmol/l Na}_2\text{CO}_3$ 을 함유하는 0.5 ml/분 수성 용리액, 100 mmol/l 황산 및 20 mmol/l 옥살산을 함유하는 수성 억제제 재생제)를 이용하는 이온 크로마토그래피는 열 처리가 프로판디올 모노 인산 에스테르와 관련된 피크의 면적을 열 처리 전의 면적의 23%로 감소시켰음을 보여줬다.

[0055] 표 1

[0056] 열처리 전후의 프로필렌 글리콜 함량 (중량%)

	열처리 전	열처리 후
MPG	22.7	23.7
DPG	3.2	3.4
TPG	0.3	0.3

[0057]