

심사관 : 임혜준

(54) 에폭시화법

요약

본 발명은 (a) 티탄 또는 바나듐 제올라이트와 귀금속을 포함하는 촉매와 (b) 인, 황, 셀레늄 또는 비소 화합물 개질제의 존재 하에, 올레핀에 상응하는 에폭시드를 형성하는 데 유효한 온도에서 올레핀, 수소, 그리고 산소를 반응시키는 것을 포함하는 에폭시드의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 인, 황, 셀레늄 또는 비소 화합물 개질제를 사용하면, 목적하는 프로필렌 산화물 생성물의 생산률이 급격히 증가한다.

명세서

기술분야

본 발명은 올레핀을 산화시켜 에폭시드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명은 인, 황, 셀레늄 또는 비소 함유 개질제, 예를 들면 트리페닐 포스핀을 사용하여 팔라듐과 같은 귀금속으로 변성된 티탄 또는 바나듐 제올라이트 촉매의 선택성을 개선시키는, 개선된 에폭시화법에 관한 것이다.

배경기술

에폭시드는 폴리에테르 폴리올, 글리콜, 글리콜 에테르, 계면 활성제, 기능성 유체, 연료 첨가제 등의 제조에 유용한 화학 중간체로서 중요한 일군을 구성한다. 상응하는 올레핀으로부터 에폭시드를 합성하는 다양한 방법들이 문헌에 개시되어 있다. 토소 코포레이션(Tosoh Corporation)에 양도되고 1992년에 공개(공개 제4-352771)된 일본 특허 출원은 VIII족 금속과 결정성 티타노실리케이트를 포함하는 촉매를 사용하여 프로필렌, 수소, 그리고 산소를 반응시켜서 프로필렌 산화물을 제조하는 방법을 제안하였다. 그 후로 이 기본적인 방법을 개량하거나 변경한 방법이 공개된 특허 출원 WO 97/25143호, DE 19600709호, WO 96/02323호, WO 97/47386호, WO 97/31711호, JP H8-269030호 및 JP H8-269029호에 개시되었다.

어떤 화학적 방법을 이용하더라도, 상기 유형의 에폭시화법을 더 개량하여 얻는 것이 바람직하다. 특히, 에폭시드 선택성을 증가시키고 촉매의 유효 수명을 연장시키는 것이 그러한 방법들의 상업적 가치를 상당히 향상시키는 일일 것이다. 문헌에 개시된 반응 조건과 촉매를 사용하여, 예를 들면 올레핀을 상응하는 포화 탄화수소로 수소화하는 방법이 바람직한 에폭시화 반응에 필적한다. 부반응을 억제하는 보다 효과적인 방법을 찾아내는 것이 상당히 유리할 것이다.

본 발명은 (a) 티탄 또는 바나듐 제올라이트와 귀금속을 포함하는 촉매와 (b) 인, 황, 셀레늄 또는 비소 함유 화합물 개질제의 존재 하에, 올레핀에 상응하는 에폭시드를 형성하는 데 유효한 온도에서 올레핀, 수소, 그리고 산소를 반응시키는 것을 포함하는 에폭시드의 제조 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법에 유용한 촉매는 티탄 또는 바나듐 제올라이트와 귀금속(바람직하게는 주기율표의 VIII족 원소)을 포함한다. 적합한 제올라이트는 골격에 치환된 티탄 또는 바나듐 원자를 포함하는 다공성 분자체 구조를 가진 결정성 물질이다. 사용되는 제올라이트의 선택은 에폭시화하고자 하는 올레핀의 크기 및 형태를 비롯한 다수의 인자에 의존한다. 예를 들면, 올레핀이 에틸렌, 프로필렌 또는 1-부텐과 같은 저급 지방족 올레핀인 경우, 티탄 실리칼라이트와 같은, 기공이 비교적 작은 티탄 또는 바나듐 제올라이트를 사용하는 것이 바람직하다. 올레핀이 프로필렌인 경우, TS-1 티탄 실리칼라이트 또는 바나듐 실리칼라이트를 사용하는 것이 특히 유리하다. 시클로헥센과 같은 벌기 올레핀의 경우, 제올라이트 베타와 동형인 구조를 가진 티탄 제올라이트와 같은, 기공이 큰 티탄 제올라이트가 바람직할 수 있다.

본 발명에 의한 방법의 에폭시화 단계에서 촉매로서 유용한 티탄 함유 제올라이트는 분자체의 격자 골격에서 실리콘 원자의 일부가 티탄 원자로 치환된 제올라이트 물질군을 포함한다. 그러한 물질은 당업계에 공지되어 있다.

특히 바람직한 티탄 함유 제올라이트에는 보통 티탄 실리칼라이트라고 불리우는 분자체류, 특히 "TS-1"(ZSM-5 알루미늄노실리케이트 제올라이트와 유사한 MFI 구조를 가진 것), "TS-2"(ZSM-11 알루미늄노실리케이트 제올라이트와 유사한 MEL 구조를 가진 것) 및 "TS-3"(벨기에 특허 제1,001,038호에 개시되어 있는 것)이 포함된다. 또한, 사용하기에 적합한 것은 제올라이트 베타, 모데나이트, ZSM-48, ZSM-12 및 MCM-41과 동형인 골격 구조를 가진 티탄 함유 분자체이다. 티탄 함유 제올라이트는 미량의 붕소, 철, 알루미늄 등이 존재할 수는 있지만, 격자 구조 내에 티탄, 실리콘 및 산소 이외의 원소를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 주석 또는 바나듐과 같은 다른 금속도 역시, 미국 특허 제5,780,654호 및 제 5,744,619호에 개시되어 있는 바와 같이, 티탄과 함께 제올라이트 격자 구조 내에 존재할 수 있다.

본 발명의 방법에 사용하기에 적합한, 바람직한 티탄 함유 제올라이트 촉매는 일반적으로 실험식 $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ (식 중, x는 0.0001 내지 0.500임)에 대응하는 조성을 갖는다. x의 값은 0.01 내지 0.125가 더욱 바람직하다. 제올라이트의 격자 골격 내의 Si : Ti의 몰비는 9.5 : 1 내지 99 : 1이 유리하고, 9.5 : 1 내지 60 : 1이 가장 바람직하다. 티탄이 비교적 풍부한 제올라이트를 사용하는 것도 바람직할 수 있다.

귀금속(즉, 금, 은, 백금, 팔라듐, 이리듐, 루테튬, 오스뮴)은 단독으로 또는 조합 형태로 어떤 것을 사용해도 좋지만, 팔라듐을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 일반적으로, 촉매 중에 존재하는 귀금속의 양은 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량% 범위이다. 귀금속이 촉매에 첨가되는 방법은 특별히 중요하게 생각되지는 않는다. 예를 들면, 귀금속은 함침 수단 등에 의해 제올라이트에 지지시키거나, 또는 실리카, 알루미나, 활성탄 등과 같은 다른 물질에 먼저 지지시킨 다음, 제올라이트와 물리적으로 혼합할 수 있다. 대안적으로, 귀금속은 이온 교환, 예를 들면 수산화암모늄을 첨가하거나 첨가하지 않으면서 팔라듐 테트라아민 클로라이드에 의해 이온 교환시켜서 제올라이트에 도입할 수 있다. 촉매는 여과 및 세정하여 회수하는데, 할라이드를 실질적으로 함유하지 않는다(<0.1 중량%). 귀금속 원료로서 사용되는 귀금속 화합물 또는 착물의 선택과 관련하여 특별한 제한은 없다. 예를 들면, 그러한 목적에 적합한 화합물에는 귀금속의 질화물, 황화물, 할라이드(예를 들면, 염화물, 브롬화물), 카르복실레이트(예를 들면, 아세테이트) 및 아민 착물이 포함된다. 마찬가지로, 귀금속의 산화 상태도 중요하게 생각되지 않는다. 예를 들어 팔라듐의 경우에, 팔라듐은 0에서 + 4까지의 어떤 산화 상태이여도 좋고, 그러한 산화 상태의 어떤 조합이여도 좋다. 바람직한 산화 상태 또는 산화 상태의 조합을 달성하기 위해서, 촉매에 도입된 후 귀금속 화합물은 완전히 또는 부분적으로 예비 환원시킬 수 있다. 그러나, 만족스러운 촉매 성능은 임의의 예비 환원 단계를 거치지 않고도 얻을 수 있다. 팔라듐의 활성 상태를 얻기 위해서, 촉매는 질소, 진공, 수소 또는 공기 중에서의 열 처리와 같은 예비 처리를 수행할 수 있다.

촉매는 결합제 등을 더 포함할 수 있으며, 에폭시화에 사용하기 전에 임의의 바람직한 형태로 주형, 분무 건조, 성형 또는 압출할 수 있다. 귀금속 이외에, 촉매는 추가의 원소, 예를 들면 란타늄 금속(예를 들면, 유로퓸), 철, 코발트, 니켈, 붕소, 알루미늄, 인, 갈륨, 바나듐, 크롬, 망간, 구리, 아연, 갈륨 또는 지르코늄으로 변성시킬 수 있다.

본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 촉매는 물론 그것의 제조 방법은 US 5,859,265호, JP 4-352771호, WO 97/31711호, DE 19600709호, WO 96/02323호, WO 97/47386호, WO 97/25143호, JP H8-269030호 및 JP H8-269029호에 상세히 개시되어 있다.

진술한 촉매는 인, 황, 셀레늄 또는 비소 화합물 개질제와 조합 형태로 본 발명에 따라 사용된다. 개질제가 작용하는 정확한 메카니즘은 밝혀지지 않았지만, 그러한 화합물들이 에폭시화 반응 중에 존재하면, 통상적으로 올레핀을 그것에 상응하는 포화 탄화수소로 전환시키는 바람직하지 않은 수소화 반응을 억제하는 유리한 효과가 있어서 목적하는 에폭시드의 선택성이 상당히 개선된다. 어떤 경우에는, 티탄 제올라이트의 기공 직경보다 분자 횡단면이 큰 개질제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, TS-1 티탄 실리칼라이트가 티탄 제올라이트인 경우, 개질제는 약 6 Å 이상의 분자 횡단면을 갖는 것이 바람직하다.

사용하기에 적합한 일반적인 인 개질제 군에는 유기 포스핀, 유기 포스핀 산화물, 유기 포스파이트 및 유기 포스페이트가 포함된다. 유사한 유기 비소 및 유기 비소 산화물을 사용할 수 있다. 유기 포스핀 및 유기 포스핀 산화물, 특히 3개의 유기 치환체를 함유하는 포스핀 및 포스핀 산화물(즉, 3급 유기 포스핀)이 개질제로서 사용하기에 특히 적합하다. 바람직하게는 1개 이상, 가장 바람직하게는 3개의 치환체 모두가 아릴기, 예를 들면 페닐 및 치환 페닐이다. 특히 효과적인 개질제의 예는 트리페닐 포스핀, 트리페닐 포스핀 산화물 및 메틸디페닐포스핀 산화물이다. 유기 포스페이트의 예는 트리알킬 포스페이트, 예를 들면 트리에틸 포스페이트 또는 트리메틸 포스페이트이고, 유기 포스파이트의 예는 인산 트리알킬 에스테르, 예를 들면 인산 트리에틸 에스테르, 인산 트리메틸 에스테르 등이다. 유기 디포스핀 및 유기 디포스핀 산화물, 예를 들면 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센 및 O-이소프로필리덴-2,3-디히드록시-1,4-비스(디페닐포스피노)부탄을 사용할 수 있다. 이들에 필적하

는 비소 화합물, 예를 들면 트리페닐 비소, 트리페닐 비소 산화물 등을 사용할 수도 있다. 유기 황 화합물, 예를 들면 벤조티오펜 및 디벤조티오펜도 역시 사용할 수 있다. 유사한 셀레늄 화합물도 사용할 수 있다. 촉매는 귀금속을 도입하기 전 또는 후, 그리고 촉매를 에폭시화 반응에 사용하기 전에 귀금속을 환원시키기 전 또는 후에 개질제로 처리할 수 있지만, 특히 바람직하고도 편리한 본 발명의 한 가지 실시 형태에 의하면, 개질제는 에폭시화가 수행되고 있는 반응 매질에 간단히 첨가된다. 개질제는 에폭시화 개시 전 또는 후에 한꺼번에 모두 반응 매질에 첨가할 수도 있고, 또는 간헐적으로 또는 연속적으로 첨가할 수도 있다.

개질제의 사용량은 특별히 중요하다고는 생각되지 않지만, 최소한 개질제가 없는 유사한 조건 하에서 수행되는 동일한 반응과 비교할 때 에폭시드에 대한 선택성을 개량하기에 효과적인 양이어야 한다. 다량의 개질제를 사용하는 것이 에폭시화에 방해가 될 것으로 생각되지는 않지만, 일정량 이상을 사용하면 촉매 성능의 추가 개량 효과는 거의 얻을 수 없다. 그러나 일반적으로 말하면, 개질제 : 귀금속의 몰비는 약 100 : 1 내지 0.01 : 1(보다 바람직하게는, 약 50 : 1 내지 0.05 : 1) 범위가 적합하다.

사용되는 올레핀은 1개 이상의 에틸렌 불포화 부위(즉, 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합)를 함유하는 임의의 유기 화합물일 수 있다. 올레핀은 에틸렌 불포화 부위가 말단 및/또는 내부에 있는 지방족, 방향족 또는 지환족일 수 있으며 직쇄형 또는 분지쇄형 구조를 가질 수 있다. 올레핀은 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하고, 본 발명의 방법은 $C_2 \sim C_6$ 모노올레핀을 에폭시화하는 데 특히 적합하다. 예를 들면 디엔 또는 트리엔에서와 같이 1개 이상의 이중 결합이 존재할 수 있다. 올레핀은 탄화수소(즉, 탄소와 수소 원자만을 함유하는 것)이어도 좋고, 할라이드, 카르복실, 히드록실, 에테르, 카르보닐, 시아노 또는 니트로 등과 같은 작용기를 함유하여도 좋다.

적합한 올레핀의 전형적인 예에는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐, 이소부텐, 1,3-부타디엔, 펜텐, 이소프렌, 헥센, 옥텐, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 시클로펜텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 비닐시클로헥산, 비닐시클로헥센, 알릴 클로라이드, 알릴 알콜, 메탈릴 클로라이드, 메탈릴 알콜, 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 불포화 지방산 및 이들의 에스테르, 스티렌, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠, 인덴 및 스티벤젠이 포함된다. 필요한 경우, 올레핀의 혼합물도 사용할 수 있다. 본 발명의 방법은 프로필렌을 프로필렌 산화물로 전환시키는 데 특히 유용하다.

본 발명의 방법은 전술한 필수 개질제가 존재하고 올레핀, 수소 및 산소가 촉매와 접촉하는 조건 하에서, WO 96/02323호, WO 97/25143호, DE 19600709호, WO 97/31711호, WO 97/47386호, JP 4-352771호, JP H8-269029호 및 H8-269030호에 개시된 반응 조건(예를 들면, 온도, 압력, 반응물 비) 하에서 적당히 수행할 수 있다.

촉매의 사용량은 티탄 제올라이트에 함유된 티탄과 단위 시간당 공급되는 올레핀의 몰비를 기준으로 결정할 수 있다. 일반적으로, 0.00001 내지 0.1의 티탄/올레핀 공급비를 제공하기에 충분한 촉매가 존재한다. 에폭시화에 필요한 시간은 가스의 시간당 공간 속도, 즉 시간 및 촉매의 단위 부피당 올레핀, 수소, 산소 및 담체 가스(들)의 총부피(GHSV로 약칭함)를 기준으로 결정할 수 있다. 일반적으로 10 내지 10,000 hr^{-1} 의 GHSV가 만족할만 하다.

반응시키고자 하는 올레핀에 따라, 본 발명에 의한 에폭시화는 액상, 기상, 또는 초임계상으로 수행할 수 있다. 액상 반응 매질을 사용하는 경우, 촉매는 현탁액 또는 고정상 형태인 것이 바람직하다. 에폭시화는 연속 유동식, 반회분식 또는 회분식 공정으로 수행할 수 있다.

에폭시화를 액상으로 수행하는 경우, 1 내지 100 바의 압력과 1종 이상의 용매의 존재 하에서 수행하는 것이 유리하다. 적합한 용매에는 저급 지방족 알콜, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 t-부탄올 또는 이들의 혼합물과 물이 포함되는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 플루오르화된 알콜을 사용할 수 있다. 또한 상기 알콜들과 물의 혼합물을 사용할 수도 있다.

본 발명에 의한 에폭시화는 목적하는 올레핀 에폭시화를 성취하는 데 효과적인 온도, 바람직하게는 0 내지 125°C(더욱 바람직하게는 20 내지 80°C) 범위의 온도에서 수행한다. 수소 대 산소의 몰비는 보통 $H_2 : O_2 = 1 : 10$ 내지 5 : 1의 범위 내에서 변화시킬 수 있는데, 1 : 5 내지 2 : 1이 특히 바람직하다. 산소 대 올레핀의 몰비는 보통 1 : 1 내지 1 : 20, 바람직하게는 1 : 1.5 내지 1 : 10이다. 어떤 올레핀의 경우에는 비교적 높은 O_2 대 올레핀 몰비(예를 들면, 1 : 1 내지 1 : 3)가 유리할 수 있다. 담체 가스로서, 바람직한 임의의 불활성 가스를 사용할 수 있다. 올레핀 대 담체 가스의 몰비는 보통 1 : 100 내지 4 : 1, 특히 1 : 20 내지 1 : 1이다.

불활성 담체 가스로서는 이산화질소 및 이산화탄소와 더불어 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 크세논과 같은 귀금속이 적합하다. 탄소원자 수가 1 내지 8, 특히 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4인 포화 탄화수소, 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판 및 n-부탄도 역시 적합하다. 질소와 C₁ ~ C₄ 포화 탄화수소가 바람직한 불활성 담체 가스이다. 예시된 불활성 담체 가스들의 혼합물도 역시 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 프로필렌 에폭시화에 있어서는 특히, 적당 과량의 담체 가스의 존재 하에서 프로필렌, 프로판, 수소 및 산소의 혼합물의 폭발 한계를 안전하게 회피하여 반응기 또는 공급 라인 및 배출 라인에서 폭발성 혼합물이 형성될 수 없도록 하면서, 프로판을 공급할 수 있다.

실시에

1.1 중량% Ti를 함유하는 TS-1 티탄 실리카라이트에 수산화암모늄 중의 PdBr₂ 용액을 함침시켜서 0.5 중량% Pd를 함유하는 촉매를 제조하였다. 촉매를 건조시키고 수소로 사전 환원시키지 않고 그대로 사용하였다. 45°C에서 대기압 하에, 메탄올 100 ml 중에서 촉매 3g을 사용하여 에폭시화 반응을 수행하였다. 반응기로의 가스 유입 속도는, N₂ 중의 5% O₂는 44 cc/min, 그리고 프로필렌/H₂ 80/20 혼합물은 6 cc/min 이었다. 메탄올을 함유하는 증발기를 공급 라인에 배치하여 반응기 용매의 증발에 의한 손실을 방지하였다. 온-라인 가스 크로마토그래피를 이용하여 반응기 유출물을 직접 분석하였다.

스트립 상에서 218.5 시간 후, 메탄올 20 ml 중의 트리페닐 포스핀 0.2 g 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응기 유출물 중의 프로필렌 산화물의 양은 트리페닐 포스핀 첨가에 감소하였으나, 그 후에는 트리페닐 포스핀 첨가 전보다 높은 수준으로 증가하였다(>1600 ppm 대 약 1200 ppm). 가장 중요한 것은, 반응기 유출물(프로필렌 수소화 반응 유출물) 중의 프로판의 양이 트리페닐 포스핀 첨가에 상당히 감소하여 낮게 유지된다는 것이다. 프로필렌 산화물(프로필렌 산화물/프로필렌 산화물 + 프로판)에 대한 선택성은 트리페닐 포스핀 첨가 전에 60% 이하였던 것에 비해 트리페닐 포스핀 도입 후에는 95% 이상이었다. 프로필렌 산화물 형성을 위한 산소 이용도(PO/O₂ 소비 비율)도 역시 포스핀 첨가 전(약 33%)보다 포스핀 첨가 후(40%)에 더 높았다.

실험 개시시에 첨가되는 개질제로서 메탄올 120 ml와 트리페닐 포스핀 산화물 0.22 g을 사용한 것을 제외하고는 에폭시화 반응을 반복하였다. 스트립 상에서 처음 95 시간 동안은 98% 이상의 프로필렌 산화물에 대한 선택성이 관찰되었는데, 그 때 반응기 유출물의 프로필렌 산화물 수율은 1100 ppm이었다. 그 후 선택성은 스트립 상에서 165 시간 동안 90%까지 점차 감소하였으며 프로필렌 산화물의 수율은 1600 ppm까지 증가하였다.

일련의 추가 실험을 수행하였다. 반응은, 실험 6을 60°C에서 수행한 것을 제외하고는, 테프론 코팅된 교반봉(1000 rpm)이 장착된 유리 반응기에서 45°C 및 3 psig에서 수행하였다. 반응기로의 가스 유입 속도는, 프로필렌/수소(수소 20 부피%)는 25.1 cc/min, 그리고 질소/산소/메탄(O₂ 5 부피%, 메탄 0.6 부피%, 그리고 나머지의 질소)은 88.0 cc/min 이었다. 용매를 함유하는 증발기를 공급 라인에 배치하여 반응기 용매의 증발에 의한 손실을 방지하였다. 실험 1 내지 6에서는 메탄올/물(75/25 중량%) 112 g 중의 촉매 3 g을 사용하고, 실험 7에서는 물 130 g 중의 촉매 7.3 g을 사용하였다. 온-라인 가스 크로마토그래피를 이용하여 반응기 유출물을 직접 분석하였다.

실험에서는, 정지 상태에 도달할 때까지 반응을 수행하였고, 그 때 반응 용매 약 10 cc 중에 함유된 지정된 포스핀을 첨가하였다. 시험 1 내지 5에서는 포스핀 200 mg을 첨가하였고, 실험 6 내지 7에서는 포스핀 산화물 190 mg을 첨가하였다.

하기 표 1은 포스핀 첨가 전과 후의 반응기 유출물 중의 프로판 및 프로필렌 산화물의 정지 상태 농도를 나타내는 것이다.

[표 1]

실험	촉매	포스핀 ¹	포스핀 첨가 전 PO/프로판 부피%	포스핀 첨가 후 PO/프로판 부피%
1	A	TPP	0.35/0.42	0.34/0.08
2	A	TPP	0.35/0.16	0.25/0.06
3	A	TPP	0.34/0.26	0.28/0.05

4	B	TPP	0.18/0.2	0.31/0.05
5	C	TPP	0.3/0.16	0.4/0.01
6	D	DPPPO	0.2/0.4	0.28/0.18
7	E	DPPPO	0.12/0.08	0.07/0.01

¹ TPP = 트리페닐 포스핀
DPPPO = 디페닐메틸 포스핀 산화물

사용한 촉매들은 다음과 같이 제조하였다.

촉매 A

팔라듐 테트라아민 니트레이트(7.77 g)을 25 중량% 수산화암모늄 수용액 310 g에 용해하고, 23℃에서 3일 동안 교반한 후 여과하였다.

1-목 둥근 바닥 플라스크에서, TS-1 티탄 실리칼라이트(550℃의 공기 중에서 4 시간 동안 하소 처리한, 2.1 중량% 티탄) 15 g을 탈이온수 60 g에 슬러리화하였다. 그 슬러리에, 상기 팔라듐 테트라아민 니트레이트 용액 7.1 g을 첨가하고 질소 대기하에 80℃에서 24 시간 동안 가열하였다. 50℃에서 회전 증발시켜 액체를 제거하였다. 고체를 60℃의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 고체를 질소 대기하에 150℃의 오븐에서 4 시간 동안 하소 처리하였다. 촉매는 약 0.5 중량%의 Pd를 함유하였다.

촉매 B

테프론 코팅된 교반봉이 장착된 엘렌마이어 플라스크에, TS-1 티탄 실리칼라이트(550℃의 공기 중에서 하소 처리한, 1.2 중량% 티탄) 30 g과 탈이온수 100 g을 채워넣었다. 팔라듐 테트라아민 디클로라이드 수화물(0.38 g)을 30 중량% 수산화암모늄 15 g에 용해하고 티탄 실리칼라이트 슬러리에 10분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 23℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 슬러리를 원심 분리하고 액체를 경사 분리하여 제거하였다. 고체를 탈이온수로 4회 세정하였다. 고체를 50℃의 진공 오븐에서 4 시간 동안 건조시켰다. 건조된 고체를 유리 튜브로 옮기고, 150℃에서 4 시간 동안 질소(100 cc/min)로 처리하였다. 촉매는 약 0.5 중량%의 Pd를 함유하였다.

촉매 C

이 촉매는 2배 많은 팔라듐 테트라아민 니트레이트를 사용하여 약 1%의 Pd를 함유하는 촉매를 제조한 것을 제외하고는 촉매 A와 유사한 방법으로 제조하였다.

촉매 D

테프론 코팅된 교반봉이 장착된 엘렌마이어 플라스크에, TS-1 티탄 실리칼라이트(550℃의 공기 중에서 하소 처리한, 2.1 중량% 티탄) 30 g과 탈이온수 100 g을 채워넣었다. 팔라듐 디브로마이드(0.38 g)을 30 중량% 수산화암모늄 15 g에 용해하고 티탄 실리칼라이트 슬러리에 10 분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 23℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 50℃에서 회전 증발시켜 액체를 제거하였다. 고체를 50℃의 진공 오븐에서 4 시간 동안 건조시켰다. 건조된 고체를 유리 튜브로 옮기고, 150℃에서 4 시간 동안 질소(100 cc/min)로 처리하였다. 촉매는 약 0.5 중량%의 Pd를 함유하였다.

촉매 E

테프론 코팅된 교반봉이 장착된 엘렌마이어 플라스크에, TS-1 티탄 실리칼라이트(550℃의 공기 중에서 하소 처리한, 1.2 중량% 티탄) 30 g과 탈이온수 100 g을 채워넣었다. 팔라듐 디브로마이드(0.095 g)을 30 중량% 수산화암모늄 15 g에 용해하고 티탄 실리칼라이트 슬러리에 10 분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 23℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 50℃에서 회전 증발시켜 액체를 제거하였다. 고체를 50℃의 진공 오븐에서 4 시간 동안 건조시켰다. 건조된 고체를 유리 튜브로 옮기고, 150℃에서 4 시간 동안 질소(100 cc/min)로 처리하였다. 촉매는 약 0.125 중량%의 Pd를 함유하였다.

표 1에 요약된 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 각 경우에 포스핀을 첨가하면, 프로판 생성량이 급격히 감소하여 프로필렌의 목적하는 프로필렌 산화물로의 전환 선택성이 크게 증가한다.

진술한 촉매 D를 사용하여, 메탄올 10 g 중의 벤조티오펜 100 mg을 첨가한 것을 제외하고는 동일한 반응 조건 하에서 실험 8을 수행하였다. 그 결과는 하기 표 2에 요약하였는데, 개질제 첨가 결과, 프로판 생성량이 급격히 감소함을 명백히 입증해 준다.

[표 2]

실험	촉매	첨가제	셀파이드 첨가 전 PO/프로판 부피%	셀파이드 첨가 후 PO/프로판 부피%
8	D	벤조티오펜	0.22/0.42	0.12/0.01

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 티탄 또는 바나듐 제올라이트와 귀금속을 포함하는 촉매와 (b) 인, 황, 셀레늄 또는 비소 화합물 개질제의 존재 하에, 올레핀에 상응하는 에폭시드를 형성하는 데 유효한 0℃~125℃의 온도에서 올레핀, 수소 그리고 산소를 반응시키는 것을 포함하는 에폭시드의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 개질제는 유기 포스핀, 유기 포스핀 산화물, 유기 포스파이트 및 유기 포스페이트로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 개질제는 유기 포스핀 및 유기 포스핀 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 개질제는 티탄 제올라이트의 기공 직경보다 큰 분자 횡단면을 갖는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 티탄 제올라이트는 티탄 실리칼라이트인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 올레핀은 $C_2 \sim C_6$ 모노올레핀인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 귀금속은 팔라듐인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 8.

(a) 티탄 또는 바나듐 실리칼라이트와 팔라듐을 포함하는 촉매와 (b) 유기 포스핀, 유기 포스핀 산화물, 유기 포스파이트 및 유기 포스페이트로 이루어지는 군에서 선택된 개질제의 존재 하에 20 내지 80°C의 온도에서 $C_2 \sim C_6$ 모노올레핀, 수소 그리고 산소를 반응시켜서 $C_2 \sim C_6$ 모노올레핀에 상응하는 에폭시드를 형성하는 것을 포함하는 에폭시드의 제조 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 개질제는 3개의 유기 치환체를 가진 포스핀 또는 포스핀 산화물인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 유기 치환체가 아릴 치환체인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 개질제가 트리페닐 포스핀, 트리페닐 포스핀 산화물 및 그들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 12.

제8항에 있어서, 상기 $C_2 \sim C_6$ 모노올레핀은 프로필렌인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 13.

제8항에 있어서, 상기 티탄 실리칼라이트는 TS-1인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 14.

제8항에 있어서, 상기 반응은 액상 매질 중에서 실시하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 15.

제13항에 있어서, 상기 액상 매질은 메탄올과 물을 포함하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 16.

제13항에 있어서, 상기 개질제는 상기 액상 매질에 도입하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 17.

제7항에 있어서, 상기 촉매는 0.1 내지 5.0 중량%의 Pd를 포함하는 것이 특징인 제조 방법.

청구항 18.

제7항에 있어서, 상기 개질제 : 귀금속의 몰비가 50 : 1 내지 0.05 : 1의 범위인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 19.

제1항에 있어서, 상기 개질제는 유기 황 화합물인 것이 특징인 제조 방법.