



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월05일
 (11) 등록번호 10-1904810
 (24) 등록일자 2018년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 315/02 (2006.01) *B01J 29/89* (2006.01)
C07C 317/04 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C07C 315/02 (2013.01)
B01J 29/89 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7014077
 (22) 출원일자(국제) 2013년10월29일
 심사청구일자 2016년07월07일
 (85) 번역문제출일자 2015년05월27일
 (65) 공개번호 10-2015-0074184
 (43) 공개일자 2015년07월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2013/001305
 (87) 국제공개번호 WO 2014/067235
 국제공개일자 2014년05월08일
 (30) 우선권주장
 201210419836.6 2012년10월29일 중국(CN)
 (56) 선행기술조사문헌
 CN1217326 A*
 US20010021369 A1*
 US20070095646 A1*
 Journal of the Chemical Society, Chemical
 communications, No. 5270, pp.84-85, 1992
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
 중국 100728 베이징 차오양 디스트릭트 차오양멘
 노쓰 스트리트 22
 리서치 인스티튜트 오브 페트로리움 프로세싱 시
 노펙
 중국 베이징 100083 하이디엔 디스트릭트 쉬에위
 엔 로드 18
 (72) 발명자
 스 춘평
 중국 100083 베이징 하이디엔 디스트릭트 쉬에위
 엔 로드 18
 린 민
 중국 100083 베이징 하이디엔 디스트릭트 쉬에위
 엔 로드 18
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 **다이메틸 설펡사이드의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, (1) 하이드로겐 설펡아이드를 메탄올과 접촉시켜 다이메틸 설펡아이드를 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물로부터 다이메틸 설펡아이드를 분리하는 단계; 및 (2) 용매의 존재 또는 부재 하에, 단계 (1)에서 수득된 다이메틸 설펡아이드를 1종 이상의 산화제 및 촉매와 접촉시켜, 다이메틸 설펡사이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 하나 이상의 Ti-Si 분자체를 포함하는, 다이메틸 설펡사이드의 제조 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C07C 317/04 (2013.01)

(72) 발명자
수 싱톰

중국 100083 베이징 하이디엔 디스트릭트 쉬에위엔
로드 18

무 쉬홍

중국 100083 베이징 하이디엔 디스트릭트 쉬에위엔
로드 18

주 빈

중국 100083 베이징 하이디엔 디스트릭트 쉬에위엔
로드 18

명세서

청구범위

청구항 1

다이메틸 설펡사이드의 제조 방법으로서,

(1) 하이드로젠 설펡아이드를 메탄올과 접촉시켜 다이메틸 설펡아이드를 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물로부터 다이메틸 설펡아이드를 분리하는 단계; 및

(2) 용매의 존재 하에, 단계 (1)에서 수득된 다이메틸 설펡아이드를 1종 이상의 산화제 및 촉매와 접촉시켜, 다이메틸 설펡사이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 촉매는 하나 이상의 Ti-Si 분자체를 포함하며,

상기 용매는 물인, 다이메틸 설펡사이드의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계 (2)에서 상기 접촉이 촉매 증류 반응조의 반응 구역에서 수행되며,

미반응성 다이메틸 설펡아이드를 포함하는 혼합물은 상기 촉매 증류 반응조의 상부(top)에서 수득되고,

다이메틸 설펡사이드를 포함하는 상기 혼합물은 상기 촉매 증류 반응조의 하부(bottom)에서 수득되며,

상기 반응 구역에는 촉매가 부하(loading)되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산화제 및 상기 용매는 제1 공급 포트로부터 상기 반응 구역으로 공급되며;

다이메틸 설펡아이드는 제2 공급 포트로부터 상기 반응 구역으로 공급되며;

상기 제1 공급 포트에서 상기 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T1이고, 상기 제2 공급 포트에서 상기 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T2이며, $T1 > T2$ 인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 반응 구역의 상기 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T이며,

$T1/T$ 의 비율 %는 50% 내지 100%이고,

$T2/T$ 의 비율 %는 10% 내지 80%인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

$T1/T$ 의 비율 %는 80% 내지 100%이고,

$T2/T$ 의 비율 %는 10% 내지 30%인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다이메틸 설펡아이드 및 상기 촉매의 중량 비는 0.1-100:1이거나; 또는

상기 접촉은 고정층 반응조에서 수행되며,

다이메틸 실파이드의 공간 속도(weight hourly space velocity)는 0.1 h^{-1} 내지 10000 h^{-1} 인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 7

제1항, 제2항 또는 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 Ti-Si 분자체 및 지지체를 포함하며,

상기 촉매의 총 함량을 기준으로, 상기 Ti-Si 분자체의 함량이 10 중량% 내지 99 중량%이고,

상기 지지체의 함량은 1 중량% 내지 90 중량%인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 촉매의 제조는,

가수분해 반응 조건 하에, 가수분해가능한 1종 이상의 유기규소 화합물 및 1종 이상의 수용성 알칼리를 물과 접촉시키는 단계;

상기 접촉에 의해 수득되는 혼합물을 Ti-Si 분자체와 혼합시키는 단계; 및

생성되는 혼합물을 과립화 및 하소(calcination)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 Ti-Si 분자체, 상기 유기규소 화합물, 상기 수용성 알칼리 및 물은 중량 비가 100 : 10-2000 : 2-40 : 50-2000인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 수용성 알칼리가 상기 Ti-Si 분자체를 합성하기 위한 주형 물질(template agent)인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 11

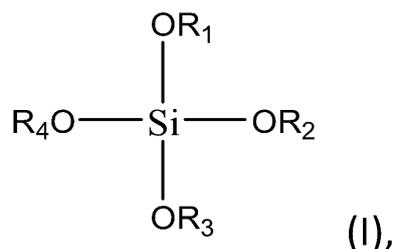
제10항에 있어서,

상기 Ti-Si 분자체를 합성하기 위한 상기 주형 물질이 4차 암모늄 염기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 유기규소 화합물이 하기 식 (I)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 방법:



상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 C_1 - C_4 알킬임.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 Ti-Si 분자체가 MFI-형 Ti-Si 분자체인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 Ti-Si 분자체의 결정 입자(crystal grain)가 중공(hollow) 구조이며,

상기 중공 구조는 반지름 길이(radial length)가 5 nm 내지 300 nm인 공동(cavity)을 가지며,

상기 Ti-Si 분자체는 25℃, P/P0=0.10, 흡착 시간=1시간에서 측정 시 70 mg/g 이상의 벤젠 흡착 능력을 가지며,

상기 Ti-Si 분자체의 저온 질소 흡착의 흡착 등온선과 탈착 등온선 사이에 이력 곡선(hysteresis loop)이 존재하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 다이메틸 설파이드 : 상기 산화제의 몰 비가 1:0.1-2인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 또는 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제가 퍼옥사이드인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 산화제가 하이드로겐 퍼옥사이드인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 다이메틸 설파이드 및 상기 용매의 중량비가 1:0.5-50인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 단계 (2)에서 접촉 조건은, 20℃ 내지 200℃의 온도; 및 0.1 MPa 내지 3 MPa의 게이지 압력(pressure by gauge)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 접촉은 γ - Al_2O_3 의 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 하이드로겐 설파이드 : 상기 γ - Al_2O_3 의 중량 비가 1:0.1-100인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 22

제1항 또는 제20항에 있어서,

상기 하이드로겐 설파이드 : 상기 메탄올의 중량 비가 100-0.5:1인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 23

제1항 또는 제20항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 접촉은 200℃ 내지 400℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이메틸 설펡사이드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 다이메틸 설펡사이드는 일반적으로 다이메틸 설파이드의 산화를 통해 제조한다. 보편적인 제조 방법은 다음과 같다.

[0003] 1. 메탄올-카본 다이설파이드 방법: 출발 물질로서 메탄올 및 카본 다이설파이드를 촉매인 γ -Al₂O₃와 함께 사용하여, 우선 다이메틸 설파이드를 합성한다. 그런 후, 제조된 다이메틸 설파이드를 나이트로겐 다이옥사이드(또는 질산)를 사용해 산화하여, 다이메틸 설펡사이드를 제조한다.

[0004] 2. 나이트로겐 다이옥사이드 방법: 메탄올 및 하이드로겐 설파이드를 γ -알루미나의 존재 하에 출발 물질로서 사용하여, 다이메틸 설파이드를 제조하고; 황산과 소듐 나이트라이트를 반응시켜, 나이트로겐 다이옥사이드를 제조한 다음; 제조된 다이메틸 설파이드 및 나이트로겐 다이옥사이드를 60-80℃에서 산화시켜 다이메틸 설펡사이드 조산물을 제조하거나, 또는 제조된 다이메틸 설파이드를 산소 기체를 사용해 직접 산화시켜, 다이메틸 설펡사이드 조산물을 제조하고; 다이메틸 설펡사이드 조산물을 진공 증류하여, 정제된 다이메틸 설펡사이드를 제조한다.

[0005] 3. 다이메틸 설페이트 방법: 다이메틸 설페이트 및 소듐 설파이드를 반응시켜, 다이메틸 설파이드를 제조하거나; 황산 및 소듐 나이트라이트를 반응시켜, 나이트로겐 다이옥사이드를 제조한 다음; 다이메틸 설파이드 및 나이트로겐 다이옥사이드를 산화시켜, 다이메틸 설펡사이드 조산물을 제조하고, 이를 중화 및 증류하여, 정제된 다이메틸 설펡사이드를 제조한다.

[0006] 뿐만 아니라, 다이메틸 설펡사이드는 또한, 애노드 산화 방법에 의해 다이메틸 설파이드로부터 제조할 수도 있다.

발명의 내용

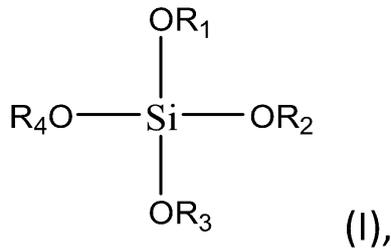
[0007] 본 발명의 목적은, 다이메틸 설펡사이드에 대한 보다 높은 선택성을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 다이메틸 설파이드 변환율과 산화제 이용률이 높은 다이메틸 설펡사이드의 연속 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명자들은, 하이드로겐 설파이드와 메탄올을 반응시켜 수득한 다이메틸 설파이드를, 분리한 후, Ti-Si 분자체(molecular sieve)의 존재 하에 산화제와 접촉시켜 다이메틸 설펡사이드를 제조할 수 있으며, 반응 조건이 온건하고(mild), 높은 다이메틸 설파이드 변환율, 높은 산화제 이용률 및 다이메틸 설펡사이드에 대한 높은 선택성을 달성할 수 있다는 것을 확인하게 되었다. 이를 토대로, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 본 발명은 다이메틸 설펡사이드의 제조 방법으로서,

- [0010] (1) 하이드로젠 설파이드를 메탄올과 접촉시켜 다이메틸 설파이드를 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물로부터 다이메틸 설파이드를 분리하는 단계; 및
- [0011] (2) 용매의 존재 또는 부재 하에, 단계 (1)에서 수득된 다이메틸 설파이드를 1종 이상의 산화제 및 촉매와 접촉시켜, 다이메틸 설폭사이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 촉매가 하나 이상의 Ti-Si 분자체를 포함하는 것인 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 구체적으로는, 본 발명은 다음과 같은 기술적 해법을 가진다:
- [0013] 1. 다이메틸 설폭사이드의 제조 방법으로서,
- [0014] (1) 하이드로젠 설파이드를 메탄올과 접촉시켜 다이메틸 설파이드를 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물로부터 다이메틸 설파이드를 분리하는 단계; 및
- [0015] (2) 용매의 존재 또는 부재 하에, 단계 (1)에서 수득된 다이메틸 설파이드를 1종 이상의 산화제 및 촉매와 접촉시켜, 다이메틸 설폭사이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계를 포함하며,
- [0016] 상기 촉매는 하나 이상의 Ti-Si 분자체를 포함하는 것인, 다이메틸 설폭사이드의 제조 방법.
- [0017] 2. 단계 (2)에서 상기 접촉이 촉매 증류 반응조의 반응 구역에서 수행되며,
- [0018] 미반응성 다이메틸 설파이드를 포함하는 혼합물은 상기 촉매 증류 반응조의 상부(top)에서 수득되고,
- [0019] 다이메틸 설폭사이드를 포함하는 상기 혼합물은 상기 촉매 증류 반응조의 하부(bottom)에서 수득되며,
- [0020] 상기 반응 구역에는 촉매가 부하(loading)되는 것인, 상기 제1 항목에 따른 방법.
- [0021] 3. 상기 산화제는 제1 공급 포트(feeding port)로부터 상기 반응 구역으로 공급되거나, 또는 상기 산화제 및 상기 용매는 제1 공급 포트로부터 상기 반응 구역으로 공급되며;
- [0022] 다이메틸 설파이드는 제2 공급 포트로부터 상기 반응 구역으로 공급되며;
- [0023] 상기 제1 공급 포트에서 상기 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T1이고, 상기 제2 공급 포트에서 상기 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T2이며, T1>T2인, 상기 제1 또는 제2 항목에 따른 방법.
- [0024] 4. 상기 반응 구역의 상기 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T이며,
- [0025] T1/T의 비율 %는 50% 내지 100%이고,
- [0026] T2/T의 비율 %는 10% 내지 80%인, 상기 제1 내지 제3 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0027] 5. T1/T의 비율 %는 80% 내지 100%이고,
- [0028] T2/T의 비율 %는 10% 내지 30%인, 상기 제1 내지 제4 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0029] 6. 상기 반응조내 스트림의 총 중량을 기준으로, 상기 촉매의 함량은 1 중량% 내지 50 중량%이거나;
- [0030] 상기 다이메틸 설파이드 : 상기 촉매의 중량 비는 0.1-100:1이거나; 또는
- [0031] 상기 접촉은 고정층 반응조에서 수행되며,
- [0032] 다이메틸 설파이드의 공간 속도(weight hourly space velocity)는 0.1 h^{-1} 내지 10000 h^{-1} 인, 상기 제1 내지 제5 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0033] 7. 상기 촉매가 Ti-Si 분자체 및 지지체를 포함하며,
- [0034] 상기 촉매의 총 함량을 기준으로, 상기 Ti-Si 분자체의 함량이 10 중량% 내지 99 중량%이고,
- [0035] 상기 지지체의 함량은 1 중량% 내지 90 중량%인, 상기 제1 내지 제6 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0036] 8. 상기 촉매의 제조는,
- [0037] 가수분해 반응 조건 하에, 가수분해가능한 1종 이상의 유기규소 화합물 및 1종 이상의 수용성 알칼리를 물과 접촉시키는 단계;

- [0038] 상기 접촉에 의해 수득되는 혼합물을 Ti-Si 분자체와 혼합시키는 단계; 및
- [0039] 생성되는 혼합물을 과립화 및 하소(calcination)하는 단계를 포함하는, 상기 제1 내지 제7 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0040] 9. 상기 Ti-Si 분자체, 상기 유기규소 화합물, 상기 수용성 알칼리 및 물은 중량 비가 100 : 10-2000 : 2-40 : 50-2000인, 상기 제1 내지 제8 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0041] 10. 상기 수용성 알칼리가 상기 Ti-Si 분자체를 합성하기 위한 주형 물질(template agent)인, 상기 제1 내지 제9 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0042] 11. 상기 Ti-Si 분자체를 합성하기 위한 상기 주형 물질이 4차 암모늄 염기로부터 선택되는 것인, 상기 제1 내지 제10 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0043] 12. 상기 유기규소 화합물이 하기 식 (I)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것인, 상기 제1 내지 제11 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법:



- [0044]
- [0045] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁-C₄ 알킬임.
- [0046] 13. 상기 Ti-Si 분자체가 MFI-형 Ti-Si 분자체인, 상기 제1 내지 제12 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0047] 14. 상기 Ti-Si 분자체의 결정 입자(crystal grain)가 중공(hollow) 구조이며,
- [0048] 상기 중공 구조는 반지름 길이(radial length)가 5 nm 내지 300 nm인 공동(cavity)을 가지며,
- [0049] 상기 Ti-Si 분자체는 25℃, P/P0=0.10, 흡착 시간=1시간에서 측정 시 70 mg/g 이상의 벤젠 흡착 능력을 가지며,
- [0050] 상기 Ti-Si 분자체의 저온 질소 흡착의 흡착 등온선과 탈착 등온선 사이에 이력 곡선(hysteresis loop)이 존재하는, 상기 제1 내지 제13 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0051] 15. 상기 다이메틸 설퍼이드 : 상기 산화제의 몰 비가 1:0.1-2인, 상기 제1 내지 제14 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0052] 16. 상기 산화제가 퍼옥사이드인, 상기 제1 내지 제15 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0053] 17. 상기 산화제가 하이드로젠 퍼옥사이드인, 상기 제1 내지 제16 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0054] 18. 상기 다이메틸 설퍼이드 및 상기 용매의 중량비가 1:0.5-50인, 상기 제1 내지 제17 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0055] 19. 상기 용매가 물, C₁-C₆알코올, C₃-C₈케톤 및 C₂-C₆니트릴로부터 선택되는 것인, 상기 제1 내지 제18 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0056] 20. 상기 단계 (2)에서 접촉 조건은, 20℃ 내지 200℃의 온도; 및 0.1 MPa 내지 3 MPa의 게이지 압력(pressure by gauge)을 포함하는 것인, 상기 제1 내지 제19 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0057] 21. 상기 단계 (1)에서 접촉은 γ-Al₂O₃의 존재 하에 수행되는 것인, 상기 제1 내지 제20 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0058] 22. 상기 하이드로젠 설퍼이드 : 상기 γ-Al₂O₃의 중량 비가 1:0.1-100인 것인, 상기 제1 내지 제21 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.
- [0059] 23. 상기 하이드로젠 설퍼이드 : 상기 메탄올의 중량 비가 100-0.5:1인 것인, 상기 제1 내지 제22 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.

느 한 항목에 따른 방법.

[0060] 24. 상기 단계 (1)에서 접촉은 200℃ 내지 400℃에서 수행되는 것인, 상기 제1 내지 제23 항목들 중 어느 한 항목에 따른 방법.

[0061] 본 발명의 방법은 높은 다이메틸 설펜아이드 변환율, 높은 산화제 이용률 및 양호한 다이메틸 설펜사이드에 대한 선택성을 가진다. 본 발명의 방법에서, 단계 (2)를 위한 촉매인 Ti-Si 분자체는 생성물로부터 분리하기 용이하다. 또한, 본 발명의 반응 조건은 온건하며, 조절하기 쉽고, 본 방법은 특히 대규모 제조에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도면을 이용하여 본 발명을 추가로 설명하며, 본 출원 내용의 일부이다. 도면은, 본 발명을 수행하기 위한 하기의 특정한 방식과 더불어, 본 발명을 설명하는 데 사용되지만, 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 제한하는 것은 아니다.

도 1은, 다이메틸 설펜아이드와 산화제를 접촉시켜, 다이메틸 설펜사이드를 포함하는 혼합물을 제조하는, 본 발명에 따른 바람직한 구현예를 예시한 것이며;

도 2는 본 발명에 따른 다이메틸 설펜사이드의 제조 방법을 예시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 본 발명은, 다이메틸 설펜사이드의 제조 방법으로서,

[0064] (1) 하이드로젠 설펜아이드를 메탄올과 접촉시켜 다이메틸 설펜아이드를 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물로부터 다이메틸 설펜아이드를 분리하는 단계; 및

[0065] (2) 용매의 존재 또는 부재 하에, 다이메틸 설펜아이드를 1종 이상의 산화제 및 촉매와 접촉시켜, 다이메틸 설펜사이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 촉매가 하나 이상의 Ti-Si 분자체를 포함하는 것인 제조 방법을 제공한다.

[0066] 단계 (1)

[0067] 본 발명에 따르면, 하이드로젠 설펜아이드와 메탄올을 접촉시켜 다이메틸 설펜아이드를 포함하는 혼합물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 하이드로젠 설펜아이드 및 메탄올은 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 촉매의 존재 하에, 다이메틸 설펜아이드를 제조할 뿐만 아니라 다이메틸 설펜아이드를 포함하는 혼합물을 제조하기에 충분한 조건 하에 접촉될 수 있다.

[0068] 구체적으로는, 촉매는 γ -Al₂O₃일 수 있다. 본 발명에 따르면, γ -Al₂O₃의 사용량은 특별히 제한되지 않으며, 접촉 및 예상된 반응 속도에 대한 구체적인 조건에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 일반적으로, γ -Al₂O₃ : 메탄올의 중량 비는 0.1-100:1, 예를 들어, 5-50:1일 수 있다.

[0069] 하이드로젠 설펜아이드 및 메탄올의 사용량은 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 선택될 수 있다. 일반적으로, 하이드로젠 설펜아이드 : 메탄올의 몰 비는 100-0.5:1, 예를 들어, 1-5:1일 수 있다.

[0070] 하이드로젠 설펜아이드와 메탄올을 접촉시켜 다이메틸 설펜아이드를 제조하는 조건은 특별히 제한되지 않으며, 사용되는 촉매의 종류에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 촉매가 γ -Al₂O₃인 경우, 접촉 조건은 하기를 포함한다: 온도는 200-500℃, 바람직하게는 300-400℃일 수 있으며; 게이지 압력은 0.1-5 MPa, 바람직하게는 0.1-3 MPa, 예를 들어, 0.1-1 MPa 또는 0.3-0.5 MPa일 수 있다.

[0071] 하이드로젠 설펜아이드와 메탄올의 접촉을 위한 반응조의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 회분식(batch) 반응조 또는 연속식 반응조일 수 있다. 예를 들어, 접촉은 고정층 반응조에서 수행될 수 있다.

[0072] 본 발명의 방법에 따르면, 다이메틸 설펜아이드는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 임의의 방법에 의해 다이메틸 설펜아이드를 포함하는 혼합물로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 다이메틸 설펜아이드는 플래쉬 증류에 의해 다이메틸 설펜아이드를 포함하는 혼합물로부터 분리될 수 있다.

[0073] 단계 (2)

[0074] 본 발명의 방법에 따르면, 다이메틸 설펜아이드와 산화제의 접촉은 1종 이상의 Ti-Si 분자체를 포함하는 촉매의

존재 하에 수행된다. 그런 경우, 보다 높은 다이메틸 설페이드 변환율, 보다 높은 산화제 이용률, 및 다이메틸 설페이드에 대한 보다 높은 선택성이 달성될 수 있으며; Ti-Si 분자체는 고 활성을 가지고 긴 수명을 가지며, 장기간 계속해서 사용되는 경우에도 여전히 높은 촉매 활성을 보인다.

[0075] Ti-Si 분자체는 임의의 통상적인 Ti-Si 분자체일 수 있다. 예를 들어, Ti-Si 분자체는 MFI-형 Ti-Si 분자체 (예컨대 TS-1), MEL-형 Ti-Si 분자체 (예컨대 TS-2), BEA-형 Ti-Si 분자체 (예컨대 Ti-Beta), MWW-형 Ti-Si 분자체 (예컨대 Ti-MCM-22), MOR-형 Ti-Si 분자체 (예컨대 Ti-MOR), TUN-형 Ti-Si 분자체 (예컨대 Ti-TUN), 2D 6 각형 Ti-Si 분자체 (예컨대 Ti-MCM-41, Ti-SBA-15) 및 그의 유형의 Ti-Si 분자체 (예컨대 Ti-ZSM-48)로부터 선택될 수 있다.

[0076] 바람직하게는, Ti-Si 분자체는 MFI-형 Ti-Si 분자체, MEL-형 Ti-Si 분자체 및 BEA-형 Ti-Si 분자체로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직하게는, Ti-Si 분자체는 MFI-형 Ti-Si 분자체이다.

[0077] 다이메틸 설페이드 변환율, 산화제 이용률, 및 다이메틸 설페이드에 대한 선택성을 보다 향상시키는 점에서, Ti-Si 분자체의 결정 입자는 중공 구조 (즉, 입자내 보이드(void) 포함)이다. 중공 구조는 반지름 길이(radial length)가 5-300 nm인 공동(cavity)를 가진다. Ti-Si 분자체는 25°C, P/P0=0.10, 흡착 시간=1시간에서 측정 시 70 mg/g 이상의 벤젠 흡착 능력을 가진다. 저온에서 Ti-Si 분자체의 질소 흡착의 흡착 등온선과 탈착 등온선 사이에 이력 곡선(hysteresis loop)이 존재한다. 본 발명에서, 이 구조를 가진 Ti-Si 분자체는 중공 Ti-Si 분자체로 명명된다. 더욱이, 중공 Ti-Si 분자체를 포함하는 촉매는 고 활성이며 수명이 더 길다. 중공 Ti-Si 분자체는 상업적으로 입수가능할 수 있거나 (예를 들어, Hunan Jianchang Petrochemical Co., Ltd., HTS에서 상업적으로 입수가능함), 또는 CN1132699C의 개시내용에 따라 제조될 수도 있다.

[0078] 본 발명의 방법에 따르면, 촉매의 사용량은 특별히 제한되지 않으며, 다이메틸 설페이드와 산화제를 촉매와 접촉시키는 방식에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 이로써 촉매에서 활성 성분으로서의 Ti-Si 분자체의 함량은 사용 요건을 충족시킬 수 있다. 구체적으로는, Ti-Si 분자체, 산화제 및 다이메틸 설페이드가 접촉될 슬러리로 만들어지는 경우, 반응조 내 스트림의 총 중량을 기준으로, 촉매의 함량은 1-50 중량%, 바람직하게는 2-30%일 수 있거나, 또는 다이메틸 설페이드와 촉매의 몰 비는 0.1-100:1, 예를 들어, 2-50:1일 수 있으며; 촉매가 촉매층으로 만들어지고 산화제 및 다이메틸 설페이드가 촉매층을 통과하여 접촉 (즉, 접촉이 고정층 반응조에서 수행됨)되는 경우, 다이메틸 설페이드의 중량 시간 공간 속도는 0.1-10000 h⁻¹, 바람직하게는 0.1-1000 h⁻¹, 보다 바람직하게는 0.5-100 h⁻¹, 가장 바람직하게는 1-10 h⁻¹일 수 있다.

[0079] 촉매는 비-성형된(unshaped) 촉매 또는 성형된(shaped) 촉매일 수 있다. 성형된 촉매의 제조는 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 임의의 방법으로 수행될 수 있으며, 이는 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 촉매가 성형된 촉매인 경우, 상기 촉매는 지지체 및 Ti-Si 분자체를 포함한다. 본 발명에 따르면, 촉매에서의 지지체 및 Ti-Si 분자체의 함량은 특별히 제한되지 않는데, 단, 지지체의 함량은 Ti-Si 분자체가 성형되고 소정의 강도를 가지기에 충분한 정도이며, Ti-Si 분자체의 함량은 촉매작용을 달성하기에 충분한 정도이다. 일반적으로, 촉매의 총 함량을 기준으로, Ti-Si 분자체의 함량은 1-99 중량%이며, 지지체의 함량은 1-99 중량%이다. 촉매 강도와 촉매 활성 간에 균형을 이루는 측면에서, 촉매의 총 함량을 기준으로, Ti-Si 분자체의 함량은 바람직하게는 5-95 중량%이며, 지지체의 함량은 바람직하게는 5-95 중량%이다.

[0080] 본 발명에 따르면, 지지체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 선택될 수 있다. 일반적으로, 지지체는 내열성 무기 산화물 및/또는 실리케이트일 수 있다. 내열성 무기 산화물은, 산소 분위기 또는 산소-함유 분위기 하에 300°C 이상의 분해 온도를 가지는 무기 산화물을 지칭한다 (예를 들어, 분해 온도는 300-1000°C임). 실리케이트는 Si 원소, O 원소 및 금속 원소(들)로 형성된 화합물을 지칭한다. 지지체는 예를 들어, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 마그네시아, 지르코니아, 토리아(thoria), 베릴리아(berillia) 및 클레이(clay) 중 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 지지체는 알루미늄 및/또는 실리카이다. 보다 바람직하게는, 지지체는 실리카이다.

[0081] 성형된 촉매는 임의의 통상적인 방법으로 수득될 수 있다. 예를 들어, Ti-Si 분자체 및 지지체를 원료로서 혼합 및 성형하고, 생성되는 성형된 바디(body)를 건조하고 선택적으로는 하소하여, 성형된 촉매를 수득한다. 지지체 원료는 내열성 무기 산화물, 내열성 무기 산화물의 전구물질, 실리케이트, 및 실리케이트의 전구물질로부터 선택된다. 내열성 무기 산화물의 전구물질은 내열성 무기 산화물을 형성할 수 있는 임의의 성분일 수 있다. 예를 들어, 내열성 무기 산화물이 알루미늄인 경우, 전구물질은 다양한 수화된 알루미늄일 수 있으며; 내열성 무기 산화물이 실리카인 경우, 전구물질은 다양한 실리카 졸 및 유기실록산으로부터 선택될 수 있다.

- [0082] 성형 방법은 특별히 제한되지 않으며, 임의의 통상적인 성형 방법, 예를 들어, 압출, 분무, 라운딩(rounding), 정제화(tabletting) 또는 이들의 조합일 수 있다. 성형된 촉매는 다양한 통상적인 모양, 예를 들어, 구형, 막대형(bar), 고리형, 클로버잎형, 벌집형 또는 나비형, 바람직하게는 구형을 가질 수 있다.
- [0083] 건조 및 하소 조건은 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 건조 및 하소 조건일 수 있다. 구체적으로는, 건조 조건은 하기를 포함한다: 온도는 80-250°C일 수 있으며, 시간은 0.5-12시간일 수 있다. 하소 조건은 하기를 포함한다: 온도는 350-600°C일 수 있으며, 시간은 0.5-12시간일 수 있다. 하소는 바람직하게는 산소-함유 분위기에서 수행되며, 상기 산소-함유 분위기는 예를 들어, 공기 분위기 또는 산소 분위기일 수 있다.
- [0084] 성형된 촉매의 입자 크기 또한 특별히 제한되지 않으며, 특정 모양에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 바람직하게는, 성형된 촉매가 구형인 경우, 성형된 촉매의 평균 입자 크기는 2-5000 마이크로미터, 바람직하게는 5-2000 마이크로미터, 또는 40-600 마이크로미터일 수 있다. 입자 직경은 레이저 입자 사이저(sizer)로 측정된 부피-평균 입자 크기이다.
- [0085] 본 발명의 방법에 따르면, 산화제는 다이메틸 설파이드를 산화시켜 다이메틸 설파록사이드를 형성할 수 있는 임의의 통상적인 성분일 수 있다. 바람직하게는, 산화제는 퍼옥사이드 (즉, 분자 구조에 -O-O- 결합을 가진 화합물)로부터 선택된다. 퍼옥사이드는 하이드로겐 퍼옥사이드 및/또는 유기 퍼옥사이드일 수 있다. 이의 구체적인 예로는, 하이드로겐 퍼옥사이드, t-부틸하이드로겐 퍼옥사이드, 쿠밀 퍼옥사이드, 사이클로헥실 하이드로겐 퍼옥사이드, 퍼옥시아세트산 및 퍼옥시프로피온산을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 산화제는 하이드로겐 퍼옥사이드로서, 분리 비용을 더 줄일 수 있다. 하이드로겐 퍼옥사이드는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되며 다양한 형태들로 존재하는 임의의 하이드로겐 퍼옥사이드일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 방법의 안전성을 보다 증가시키는 측면에서, 수성 용액 형태로 존재하는 하이드로겐 퍼옥사이드가 본 발명의 방법에 사용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에 따르면, 하이드로겐 퍼옥사이드가 수용액 형태로 제공되는 경우, 하이드로겐 퍼옥사이드 수용액의 농도는 당해 기술분야에서 임의의 통상적인 농도, 예를 들어, 20-80 중량%일 수 있다. 상기 요건을 충족하는 농도를 가진 하이드로겐 퍼옥사이드 수용액은 통상적인 방법으로 제형화될 수 있거나, 또는 상업적으로 입수가능할 수 있으며, 예를 들어, 30 중량%의 하이드로겐 퍼옥사이드 용액, 50 중량%의 하이드로겐 퍼옥사이드 용액 또는 70 중량%의 하이드로겐 퍼옥사이드 용액일 수 있으며 이는 상업적으로 입수가능할 수 있다.
- [0087] 산화제의 사용량은 통상적으로 선택될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로, 다이메틸 설파이드 : 산화제의 몰 비는 1:0.1-2, 바람직하게는 1:0.3-2, 보다 바람직하게는 1:0.8-2일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 방법에 따르면, 반응 시스템에서 다양한 반응물들의 혼합도(mixing degree)를 더 개선하고, 확산을 강화하고, 반응 강도를 보다 편리한 방식으로 조정하는 측면에서, 다이메틸 설파이드와 1종 이상의 산화제의 접촉은 1종 이상의 용매의 존재 하에 수행되는 것이 바람직하다. 용매의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로, 용매는 물, C₁-C₈알코올, C₃-C₈케톤 및 C₂-C₈니트릴, 바람직하게는 물, C₁-C₆알코올, C₃-C₆케톤 및 C₂-C₇니트릴로부터 선택될 수 있다. 용매의 구체적인 예로는, 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, tert-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, 아세톤, 부타논, 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 벤질 시아나이드를 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 용매는 물, 아세톤, 메탄올, 벤질 시아나이드 및 tert-부틸 알코올로부터 선택된다. 본 발명의 방법의 환경 친화성을 더 개선하는 측면에서, 보다 바람직하게는, 용매는 물이다. 또한, 놀랍게도, 물을 용매로서 사용하는 경우 유기 용매와 비교해, 보다 높은 다이메틸 설파이드 변환율, 보다 높은 산화제 이용률, 및 보다 높은 다이메틸 설파록사이드에 대한 선택성이 수득될 수 있는 것으로 확인된다. 용매로서 물은 다양한 소스들일 수 있는데, 예를 들어 첨가되는 물일 수 있으며; 산화제가 하이드로겐 퍼옥사이드 용액 형태로 존재하는 하이드로겐 퍼옥사이드인 경우, 하이드로겐 퍼옥사이드 용액에 존재하는 물이다. 용매의 사용량은 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 선택될 수 있다. 일반적으로, 다이메틸 설파이드 : 용매의 중량 비는 1:0.5-50, 바람직하게는 1:1-20일 수 있다.
- [0089] 본 발명의 방법에 따르면, 다이메틸 설파이드 및 1종 이상의 산화제를 촉매와 접촉시키는 조건은 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로, 접촉 조건은 하기를 포함한다: 온도는 0-120°C, 예를 들어, 0-100°C 또는 20-80°C일 수 있으며; 게이지 압력(pressure by gauge)은 0.1-3 MPa, 예를 들어, 0.1-1.5 MPa일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 방법에 따르면, 다이메틸 설파이드 및 산화제와 촉매의 접촉은 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 다양한 반응조들에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 회분식 반응조가 사용될 수 있거나, 또는 연속식 반응조가 또한 사용될 수 있다. 특별한 제한은 없다. 반응조의 예로는, 슬러리 반응조 및 촉매 증류 반응조가

포함된다. 공급 방식 또한 당해 기술분야의 당업자에게 잘 알려진 임의의 방식일 수 있다.

[0091] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 반응 구역을 가진 촉매 증류 반응조에서, 다이메틸 설펜아이드 및 1종 이상의 산화제는 반응 구역에서 접촉되며, 미반응성 다이메틸 설펜아이드를 포함하는 스트림은 촉매 증류 반응조의 상부에서 취득되며, 다이메틸 설펜아이드-함유 스트림은 촉매 증류 반응조의 하부에서 취득되고, 반응 구역에는 촉매가 부하된다. 촉매 증류 조건 하에 촉매 증류 반응조에서 촉매의 활성 성분으로서 Ti-Si 분자체가 부하되는 반응 구역에서의 다이메틸 설펜아이드 및 산화제의 반응은 반응 잠열(potential heat)을 완전히 이용할 수 있으며, 이로써 다이메틸 설펜아이드 원료가 반응함에 따라 산화 생성물이 분리될 수 있으며, 따라서, 보다 높은 다이메틸 설펜아이드 변환율, 보다 높은 산화제 이용률, 및 보다 높은 다이메틸 설펜아이드에 대한 선택성이 취득될 수 있으며, 한편으로는 후속적인 분리 비용이 또한 절감될 수 있다. 따라서, 에너지는 절약되고 비용은 줄어든다.

[0092] 촉매 증류 반응조의 구현예에서, 다이메틸 설펜아이드와 산화제의 반응 구역으로의 공급은 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 촉매 증류 반응조는 제1 공급 포트 및 제2 공급 포트를 포함하며, 산화제는 제1 공급 포트로부터 반응 구역으로 공급되고, 다이메틸 설펜아이드는 제2 공급 포트로부터 반응 구역으로 공급되며, 제1 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T1이며, 제2 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T2이고, T1>T2이다. 보다 바람직하게는, 반응 구역의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 T이며, T1 : T의 % 비율은 50-100%이며, T2 : T의 % 비율은 10-80%이다. 보다 바람직하게는, T1 : T의 % 비율은 80-100%이며, T2 : T의 % 비율은 10-30%이다.

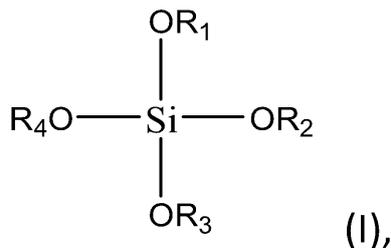
[0093] 본 발명에 따르면, 반응 구역의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 특별히 제한되지 않으며 통상적으로 선택될 수 있다. 바람직하게는, 반응 구역의 이론적인 컬럼 플레이트의 수는 20-45, 바람직하게는 30-40일 수 있다.

[0094] 이러한 바람직한 구현예에서, 촉매는 반응 구역에 부하되어 촉매층을 형성하기에 적절한 임의의 형태일 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 성형된 촉매이다. 성형된 촉매는 예를 들어, 전술한 바와 같은 성형된 촉매일 수 있다.

[0095] 바람직하게는, 성형된 촉매의 제조는 하기를 포함한다: 가수분해 반응 조건 하에, 가수분해가능한 1종 이상의 유기규소 화합물 및 1종 이상의 수용성 알칼리를 물과 접촉시키고, 접촉에 의해 취득되는 혼합물을 Ti-Si 분자체와 혼합하고, Ti-Si 분자체를 포함하는 생성되는 혼합물을 성형 및 하소한다. 이 구현예에 따라 취득되는 성형된 촉매는 보다 높은 강도를 가져서 보다 내마모성일 뿐만 아니라, 보다 높은 안티-크러싱 능력(anti-crushing ability)을 가지고 있으며, 이 촉매를 포함하는 층(layer)은 보다 높은 내붕괴성(anti-collapsing ability)을 가지며; 보다 높은 다이메틸 설펜아이드 수율 및 보다 높은 다이메틸 설펜아이드에 대한 선택성이 취득될 수 있다.

[0096] 유기규소 화합물, 수용성 알칼리 및 Ti-Si 분자체는, Ti-Si 분자체가 성형될 수 있는 양으로 사용된다. 물은, 가수분해 반응이 유연하게 진행될 수 있는 양으로 사용된다. 최종적으로 제조된 성형 촉매의 안티-크러싱 강도, 다이메틸 설펜아이드 수율 및 다이메틸 설펜아이드에 대한 선택성을 더 개선하려는 측면에서, Ti-Si 분자체, 유기규소 화합물, 수용성 알칼리 및 물의 중량 비는 바람직하게는 100:10-2000:2-40:50-2000, 예를 들어, 100:100-500:5-40:50-500이다.

[0097] 유기규소 화합물은 특별히 제한되지 않으며, 규소 원자 상에 가수분해가능한 유기기를 가지며 가수분해 축합에 의해 실리카를 형성할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 구체적으로는, 유기규소 화합물은 화학식 (I)로 표시되는 실록산으로부터 선택될 수 있다:



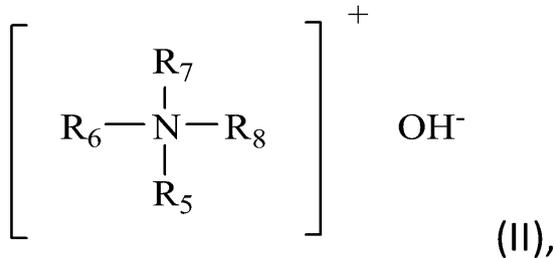
[0098]

[0099] 화학식 I에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 C₁-C₄ 알킬이다. 상기 C₁-C₄ 알킬은 C₁-C₄ 직쇄 알킬 및 C₃-C₄ 분지쇄 알킬을 포함하며, 이의 구체적인 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸 및 t-

부틸을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 유기규소 화합물은 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라(n-프로폭시)실란, 테트라(이소-프로폭시)실란 및 테트라(n-부틸)실란으로부터 선택된다.

[0100] 수용성 알칼리는 물에 용해될 수 있는 임의의 통상적인 알칼리일 수 있다. 예를 들어, 수용성 알칼리는 화학식 $M(OH)_n$ 으로 표시되는 화합물일 수 있으며, 상기 식에서, M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, NH_4^+ 또는 4차 암모늄기 (즉, NH_4^+ 로부터 형성되는 기로서, 여기서, 수소 원자는 하이드로카르빌기로 치환되며, 상기 하이드로카르빌기는 바람직하게는 C_1 - C_{20} 알킬, C_3 - C_{20} 사이클로알킬 또는 C_6 - C_{20} 아릴)이며, n은 M의 화학적 원자와 동일한 정수이며; 수용성 알칼리는 또한, 물에 용해될 수 있는 임의의 유기 아민 (바람직하게는 지방족 아민) 및/또는 알코올 아민 (바람직하게는 지방 알코올 아민)일 수 있으며, 이의 구체적인 예로는, 에틸아민, 프로필아민 및 이들의 이성질체, 부틸아민 및 이의 이성질체, 부탄다이아민, 모노에탄올아민, 다이에탄올아민 및 트리에탄올아민을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0101] 바람직하게는, 수용성 알칼리는 Ti-Si 분자체를 합성하기 위한 주형 물질(template agent)이다. Ti-Si 분자체를 합성하기 위한 주형 물질은 Ti-Si 분자체를 합성하는 경우 주형 물질로서 사용되는 임의의 화합물, 바람직하게는 4차 암모늄 염기일 수 있다. 상기 4차 암모늄 염기는 통상적으로 선택될 수 있으며, 예를 들어, 화학식 II로 표시되는 화합물일 수 있다:



[0102] 상기 식에서, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 C_1 - C_{20} 알킬 (C_1 - C_{20} 직쇄 알킬 및 C_3 - C_{20} 분지쇄 알킬 포함), C_3 - C_{20} 사이클로알킬 또는 C_6 - C_{20} 아릴이다. 바람직하게는, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 C_1 - C_{10} 알킬 (C_1 - C_{10} 직쇄 알킬 및 C_3 - C_{10} 분지쇄 알킬 포함) 및 C_3 - C_{10} 사이클로알킬이다. 보다 바람직하게는, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 C_1 - C_6 알킬 (C_1 - C_6 직쇄 알킬 및 C_3 - C_6 분지쇄 알킬 포함)이다. 상기 C_1 - C_{20} 알킬의 구체적인 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 네오-펜틸, 이소펜틸, tert-펜틸, n-헥실, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-옥타데실 및 n-에이코실 중 하나 이상을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. C_6 - C_{20} 아릴의 예로는, 페닐, 나프틸, 4-메틸페닐 및 4-에틸페닐을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. C_3 - C_{20} 사이클로알킬의 예로는, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 4-에틸사이클로헥실, 4-n-프로필사이클로헥실 및 4-n-부틸사이클로헥실을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0104] 상기 4차 암모늄 염기의 예로는, 테트라 프로필 암모늄 하이드록사이드 (테트라 n-프로필 암모늄 하이드록사이드 및 테트라 이소-프로필 암모늄 하이드록사이드 포함), 테트라 에틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 및 테트라 부틸 암모늄 하이드록사이드 (테트라 n-부틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라 sec-부틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라 이소부틸 암모늄 하이드록사이드 및 테트라 t-부틸 암모늄 하이드록사이드 포함)를 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0105] 가수분해 반응 조건은 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 선택될 수 있는데, 단, 유기규소 화합물은 완전히 가수분해될 수 있다. 일반적으로, 가수분해 반응 조건은 하기를 포함한다: 온도는 20-100°C일 수 있으며, 시간은 0.5-10시간일 수 있다.

[0106] Ti-Si 분자체를 포함하는 생성되는 혼합물의 성형 및 하소 조건은 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 선택될 수 있는데, 단, 예정된 모양을 가진 촉매가 수득될 수 있으며, 예를 들어, 상기 촉매에 대한 성형 방법 및 하소 조건일 수 있다.

- [0107] 본 발명의 방법에 따르면, 반응 구역에는 또한, 패킹이 부하될 수 있다. 반응 구역에서의 패킹의 부하는 반응 구역 내 촉매의 양을 조정할 수 있으며, 따라서 반응 속도 및 반응 구역 처리량을 조정할 수 있다. 패킹의 부하 양은 기대되는 반응 속도 및 반응 구역 처리량에 따라 적절하게 선택될 수 있는데, 단, 구체적인 사용 요건이 충족될 수 있다. 일반적으로, 패킹 및 촉매의 총 함량을 기준으로, 반응 구역에서의 촉매의 함량은 30-95 중량%, 바람직하게는 30-70 중량%일 수 있다.
- [0108] 본 발명에 따르면, 패킹의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 임의의 통상적인 패킹일 수 있으며, 예를 들어, 라시히 링(rasching ring), 폴 링(pall ring), 캐스캐이드 링(cascade ring), 아크 새들(arc saddle), 인탈록스 새들(intalox saddle) 및 금속 인탈록스(metal intalox)로부터 선택될 수 있다. 패킹의 구체적인 예는 θ 고리 및/또는 β 고리일 수 있다.
- [0109] 패킹이 반응 구역에 부하되는 경우, 패킹 및 촉매는 패킹과 촉매의 혼합물 형태로 반응 구역에 부하될 수 있거나; 또는 촉매로 형성되는 촉매층(들) 및 패킹으로 형성되는 패킹층(들)은 서로 교대로 반응 구역에 부하되거나; 또는 이들의 조합이다.
- [0110] 촉매층의 내붕괴성을 증강시키고 보다 높은 다이메틸 설펍사이드 수율을 획득하려는 측면에서, 촉매로 형성되는 촉매층(들) 및 패킹으로 형성되는 패킹층(들)은 서로 교대로 반응 구역에 부하되어, 반응 구역이 수 개의 구획으로 구분되는 것이 바람직하다 (즉, 수 개의 촉매층(들)은 반응 구역에 위치되며, 2개의 인접한 촉매층은 패킹층에 의해 간격을 두게 됨(spaced by)). 이 경우, 각각의 촉매층의 높이 및 각각의 패킹층의 높이는 통상적으로 선택될 수 있다. 일반적으로, 촉매층의 높이 : 이 촉매층에 인접한(conterminous) 패킹층의 높이의 비율은 1:0.1-10일 수 있다.
- [0111] 다이메틸 설펍사이드 및 산화제와 촉매의 접촉이 1종 이상의 용매의 존재 하에 반응 구역에서 수행되는 경우, 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 다양한 방법들이 용매를 반응 구역에 공급하는 데 적용될 수 있으며, 그리하여 다이메틸 설펍사이드 및 산화제가 용매의 존재 하에 수행된다. 예를 들어, 용매는 반응 구역의 상부로부터 또는 반응 구역의 하부로부터 반응 구역에 공급될 수 있다. 반응 구역의 하부로부터 반응 구역에 용매를 공급하는 경우, 상기 용매는 바람직하게는 다이메틸 설펍사이드와 동일한 위치에서 반응 구역에 공급된다. 보다 바람직하게는, 용매 및 산화제는 동일한 공급 포트를 통해 반응 구역에 공급된다.
- [0112] 다이메틸 설펍사이드 및 산화제와 촉매의 접촉이 촉매 종류 반응조에서 수행되는 경우, 접촉 조건은 특별히 제한되지 않는데, 단, 다이메틸 설펍사이드가 다이메틸 설펍사이드로 산화될 수 있으며, 형성된 다이메틸 설펍사이드는 미반응성 다이메틸 설펍사이드로부터 분리될 수 있다. 일반적으로, 접촉 조건은 하기를 포함한다: 온도는 20-200°C, 바람직하게는 30-180°C, 보다 바람직하게는 30-120°C일 수 있으며; 환류비는 1:1 이상 (예를 들어, 1-100:1), 바람직하게는 2:1 이상 (예를 들어, 2-20:1)일 수 있으며; 다이메틸 설펍사이드의 중량 시간 공간 속도는 0.1-10000 h⁻¹, 바람직하게는 1-1000 h⁻¹, 보다 바람직하게는 2-20 h⁻¹일 수 있으며; 촉매 종류 반응조 내 게이시 압력은 0.1-3 MPa, 바람직하게는 0.1-1.5 MPa일 수 있다. 환류비는, 반응 구역으로부터 생성물로서 획득되는 스트림의 질량에 대한, 반응 구역으로 되돌아가는 스트림의 질량의 비를 의미한다.
- [0113] 반응 구역으로의 가열은 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 다양한 방법들로 수행될 수 있으며, 따라서, 반응 구역의 온도는 다이메틸 설펍사이드와 산화제 간의 반응에 충분하며 종류에 충분한 온도이다.
- [0114] 본 발명의 방법은 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 촉매 종류 반응조에서 수행될 수 있으며, 이 반응조에서 촉매 반응 및 종류 분리는 동시에 수행될 수 있다. 일반적으로, 촉매 종류 반응조는 종류 구역, 반응 구역 및 스트리핑(stripping) 구역을 가질 수 있으며, 반응 구역은 종류 구역과 스트리핑 구역 사이에 위치한다. 촉매는 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 다양한 방법들에 따라 반응 구역에 부하될 수 있다. 다이메틸 설펍사이드 및 산화제는 촉매 종류 반응조의 반응 구역에서 촉매와 접촉되며, 미반응성 다이메틸 설펍사이드를 포함하는 스트림은 촉매 종류 반응조의 상부로부터 획득되며, 다이메틸 설펍사이드-함유 스트림은 촉매 종류 반응조의 하부에서 획득된다.
- [0115] 미반응성 다이메틸 설펍사이드를 포함하는 스트림은 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 분리 방법으로 처리되어, 다이메틸 설펍사이드가 획득될 수 있다. 획득된 다이메틸 설펍사이드는 다시 반응 구역에 공급되어, 산화제 및 촉매와 접촉하게 된다. 예를 들어, 다이메틸 설펍사이드는 미반응성 다이메틸 설펍사이드를 포함하는 스트림으로부터 종류에 의해 분리될 수 있다.
- [0116] 본 발명의 방법에 따르면, 획득된 다이메틸 설펍사이드-함유 스트림은 당해 기술분야에 통상적으로 사용되는 분리 방법으로 처리되어, 다이메틸 설펍사이드가 획득될 수 있다. 예를 들어, 다이메틸 설펍사이드는 다이메틸

설폭사이드를 포함하는 혼합물로부터 정류(rectification)에 의해 분리될 수 있다.

- [0117] 이하, 도면을 참조로, 본 발명은 예시될 것이다.
- [0118] 도 1은, 다이메틸 설폭사이드 및 산화제가 촉매 증류 반응조의 반응 구역에서 촉매와 접촉되어, 미반응성 다이메틸 설폭사이드를 함유하는 스트림 및 다이메틸 설폭사이드-함유 스트림이 수득되는 구현예를 예시한 것이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 수소로غن 퍼옥사이드 용액 형태의 수소로غن 퍼옥사이드는 산화제로서 사용된다. 수소로غن 퍼옥사이드 저장 탱크(1)는 촉매 증류 반응조(21)의 반응 구역의 상부 (즉, 도 1에서 섀도우(shadow))에 연결된다. 수소로غن 퍼옥사이드 용액은 반응 구역의 상부에 공급된다. 용매 저장 탱크(3)는 반응 구역의 상부 또는 하부에 연결된다. 용매는 반응 구역의 상부 또는 하부에 공급된다. 다이메틸 설폭사이드 저장 탱크(2)는 반응 구역의 하부에 연결된다. 다이메틸 설폭사이드는 반응 구역의 하부에 공급된다 (바람직하게는, 용매 및 수소로غن 퍼옥사이드는 동일한 공급 포트를 통해 반응 구역에 공급됨). 반응 구역에서의 조건은, 산화제 및 다이메틸 설폭사이드가 산화 반응으로 처리되어 다이메틸 설폭사이드가 형성될 수 있으며, 형성된 다이메틸 설폭사이드 및 다이메틸 설폭사이드가 증류 분리 조건으로 처리되어 촉매 증류 반응조(21)의 하부에서 다이메틸 설폭사이드-함유 스트림(10)이 수득되고, 미반응성 다이메틸 설폭사이드를 포함하는 스트림(7)이 촉매 증류 반응조(21)의 상부에서 수득되도록, 조정될 수 있다. 미반응성 다이메틸 설폭사이드를 포함하는 스트림(7)은 설폭사이드 중간 탱크(4)에 공급된 후 가스-액체 분리가 수행되어, 다이메틸 설폭사이드 스트림(9)이 수득되고, 이는 설폭사이드 저장 탱크(2)에 공급된다. 다이메틸 설폭사이드-함유 스트림(10)은 용매 분리 탱크(5)에 공급되어, 용매를 분리해 내고, 다이메틸 설폭사이드-함유 스트림이 수득되며, 이는 생성물 분리 탱크(6)에 공급된 후 분리가 수행되어, 다이메틸 설폭사이드가 수득된다.
- [0119] 도 2는 본 발명에 따라 다이메틸 설폭사이드를 제조하는 방법의 일 구현예를 예시한 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 수소로غن 설폭사이드(15) 및 메탄올(14)은 설폭사이드 생성 반응조(11)에 공급된 후 반응되어, 다이메틸 설폭사이드를 포함하는 혼합물(16)이 수득된다. 다이메틸 설폭사이드를 포함하는 혼합물(16)은 가스-액체 분리기(12)로 공급된 후 분리되어, 미반응 수소로غن 설폭사이드를 포함하는 가스-상 스트림(17), 및 메탄올과 다이메틸 설폭사이드를 함유하는 액체-상 스트림(18)이 수득된다. 가스-상 스트림(17)은 설폭사이드 생성 반응조(11)로 다시 회송되어, 다이메틸 설폭사이드가 제조된다. 액체-상 스트림(18) 및 산화제(19)는 산화 반응조(13)에 공급되어, Ti-Si 분자체를 포함하는 촉매와 접촉되어, 다이메틸 설폭사이드가 수득된다. 수득된 다이메틸 설폭사이드-함유 스트림(20)은 후속적인 분리 유닛에 공급되어, 분리가 수행된다. 산화 반응조(13)는 바람직하게는, 촉매 증류가 수행될 수 있으며, 그리하여 다이메틸 설폭사이드 및 산화제가, Ti-Si 분자체가 촉매 증류 반응조의 반응 구역에서 활성 성분으로서 사용되는 촉매와 접촉되어, 다이메틸 설폭사이드가 수득되는 반응조이다.
- [0120] 실시예
- [0121] 이하, 본 발명은 실시예와 함께 기술될 것이다.
- [0122] 다르게 명시되지 않는 한, 실시예에 사용되는 제제는 화학적으로 순수한 제제이며 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0123] 하기의 실시예에서, 사용되는 중공 Ti-Si 분자체는 중국 특허 CN1132699C에 개시된 방법에 따라 제조하였다. 분석에 의해, 이 Ti-Si 분자체는 MFI-형이었으며; Ti-Si 분자체의 저온 질소 흡착의 흡착 등온선과 탈착 등온선 사이에 이력 곡선이 존재하였으며; 결정 입자는 중공 결정 입자였고 반지름 길이가 15-180 nm인 공동(cavity)을 가졌으며; Ti-Si 분자체 샘플은 25℃, P/P0=0.10, 흡착 시간=1시간에서 측정 시 78 mg/g 이상의 벤젠 흡착 능력을 가졌다. 이의 티타니아 함량은 2.5 중량%였다.
- [0124] 실시예에서, 사용되는 Ti-Si 분자체 TS-1은 Journal of Natural Gas Chemistry, 2001, 10(4): 295-307에 개시된 방법에 따라 제조하였으며, 이의 티타니아 함량은 2.5 중량%였다.
- [0125] 실시예에서, 사용되는 수소로غن 퍼옥사이드 용액은 각각 27.5 중량%의 수소로غن 퍼옥사이드 용액 및 50 중량%의 수소로غن 퍼옥사이드 용액이었으며, 상업적으로 입수가 가능하였다.
- [0126] 실시예에서, 사용된 패키징 θ 고리는 중국, 텐진 소재의 Kaimeite Chemical Engineering Technology Ltd사에서 상업적으로 입수가 가능하였다.
- [0127] 실시예에서, 평균 입자 크기는 영국 소재의 Malvern Instruments Ltd.사로부터 상업적으로 입수가 가능한 Mastersizer 2000 유형 레이저 입자 사이저로 결정하였으며, 평균 입자 크기는 부피-평균 입자 크기였다.
- [0128] 실시예에서, 압력은 게이지에 의해 표현하였다.

[0129] 실시예에서, 혼합물의 조성물은 가스 크로마토그래피로 측정하였으며, 보정된 정상화(corrected normalization)로 정량화하였으며, 다이메틸 설파이드 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성, 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 하기의 방정식을 토대로 계산하였다:

$$X_{\text{설파이드}} = \frac{m_{\text{설파이드}}^0 - m_{\text{설파이드}}}{m_{\text{설파이드}}^0} \times 100\% \quad (III)$$

[0130] 상기 식에서,
 [0131] $X_{\text{설파이드}}$ 는 다이메틸 설파이드 변환율을 나타내며;
 [0132] $m_{\text{설파이드}}^0$ 는 첨가된 다이메틸 설파이드의 질량을 나타내며;
 [0133] $m_{\text{설파이드}}$ 는 미반응성 다이메틸 설파이드의 질량을 나타낸다.

$$S_{\text{설파이드}} = \frac{n_{\text{설파이드}}}{n_{\text{설파이드}}^0 - n_{\text{설파이드}}} \times 100\% \quad (IV)$$

[0135] 상기 식에서,
 [0136] $S_{\text{설파이드}}$ 는 다이메틸 설파이드에 대한 선택성을 나타내며;
 [0137] $n_{\text{설파이드}}^0$ 는 첨가된 다이메틸 설파이드의 몰수를 나타내며;
 [0138] $n_{\text{설파이드}}$ 는 미반응성 다이메틸 설파이드의 몰수를 나타내며;
 [0139] $n_{\text{설파이드}}$ 는 미반응성 다이메틸 설파이드의 몰수를 나타내며;
 [0140] $n_{\text{설파이드}}$ 는 수득된 다이메틸 설파이드의 몰수를 나타낸다.

$$U_{H_2O_2} = \frac{n_{\text{설파이드}}}{n_{H_2O_2}^0 - n_{H_2O_2}} \times 100\% \quad (V)$$

[0141] 상기 식에서,
 [0142] $U_{H_2O_2}$ 는 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성을 나타내며;
 [0143] $n_{H_2O_2}^0$ 는 첨가된 하이드로젠 퍼옥사이드의 몰수를 나타내며;
 [0144] $n_{H_2O_2}$ 는 미반응 하이드로젠 퍼옥사이드의 몰수를 나타내며;
 [0145] $n_{\text{설파이드}}$ 는 수득된 다이메틸 설파이드의 몰수를 나타낸다.

[0146] 작동 실시예 1 내지 20은 다이메틸 설파이드의 제조 방법을 예시하기 위한 것이었다.
 [0147] 작동 실시예 1 내지 4는, 하이드로젠 설파이드 및 메탄올이 반응하여 고정된 반응조에서 다이메틸 설파이드가 제조되며; 다이메틸 설파이드 및 산화제가 슬러리 반응조에서 촉매와 접촉하여 다이메틸 설파이드가 제조되는, 도 2에 도시된 방법에 따라 수행하였다.

[0148] 작동 실시예 1
 [0149] (1) 다이메틸 설파이드의 제조 및 분리
 [0150] 380°C 및 0.5 MPa에서, 하이드로젠 설파이드와 메탄올 (몰 비 = 1:1)을 촉매인 γ -Al₂O₃와 혼합하고 반응시켰다. 촉매 /메탄올의 중량 비는 15:1이었다. 수득된 혼합물을 여과하여, 다이메틸 설파이드를 포함하는 혼합물을 수득하고, 가스-액체 분리로 처리하여 다이메틸 설파이드를 수득하였다.

- [0152] (2) 중공 Ti-Si 분자체를, 하이드로겐 퍼옥사이드 (여기서, 하이드로겐 퍼옥사이드 함량=25 중량%)를 포함하는 메탄올 용액에 두었다. 혼합물을 슬러리로서 교반한 다음, 촉매 포트를 통해 반응조에 첨가하였다. 단계 (1)에서 제조한 다이메틸 설파이드를 반응에 공급하였다.
- [0153] 반응조 내 스트림의 총 중량을 기준으로,
- [0154] 촉매의 함량은 15 중량%였으며,
- [0155] 메탄올/하이드로겐 퍼옥사이드의 몰 비는 40:1이었으며,
- [0156] 다이메틸 설파이드/하이드로겐 퍼옥사이드의 몰 비는 2:1이었으며,
- [0157] 다이메틸 설파이드의 중량 시간 공간 속도는 1.5 h^{-1} 였으며,
- [0158] 반응조 배출구(out let)의 압력은 2.0 MPa였으며,
- [0159] 반응조 온도는 45°C 였으며,
- [0160] 반응은 100시간 동안 연속해서 수행하였다.
- [0161] 반응조로부터의 슬러리 생산량(output)을 고체-액체 분리로 처리하여, 다이메틸 설파이드를 포함하는 액체상을 수득하였다.
- [0162] 반응 동안, 샘플링은 샘플링 포트를 통해 2시간마다 만들었으며,
- [0163] 여기서,
- [0164] 하이드로겐 퍼옥사이드 변환율은 $> 98\%$ 였으며,
- [0165] 평균화된 다이메틸 설파이드에 대한 선택성은 93% 였다.
- [0166] 작동 실시예 2
- [0167] (1) 다이메틸 설파이드의 제조 및 분리
- [0168] 350°C 및 0.3 MPa에서, 하이드로겐 설파이드와 메탄올 (몰 비 = 5:1)을 촉매인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 혼합하고 반응시켰다. 촉매 /메탄올의 중량 비는 5:1이었다. 수득된 혼합물을 여과하여, 다이메틸 설파이드를 포함하는 혼합물을 수득하고, 가스-액체 분리로 처리하여 다이메틸 설파이드를 수득하였다.
- [0169] (2) 중공 Ti-Si 분자체를, 하이드로겐 퍼옥사이드 (여기서, 하이드로겐 퍼옥사이드 함량=25 중량%)를 포함하는 메탄올 용액에 두었다. 혼합물을 슬러리로서 교반한 다음, 촉매 포트를 통해 반응조에 첨가하였다. 단계 (1)에서 제조한 다이메틸 설파이드를 반응에 공급하였다.
- [0170] 반응조 내 스트림의 총 중량을 기준으로,
- [0171] 촉매의 함량은 20 중량%였으며,
- [0172] 메탄올/하이드로겐 퍼옥사이드의 몰 비는 40:1이었으며,
- [0173] 다이메틸 설파이드/하이드로겐 퍼옥사이드의 몰 비는 2:1이었으며,
- [0174] 다이메틸 설파이드의 중량 시간 공간 속도는 0.5 h^{-1} 였으며,
- [0175] 반응조 배출구의 압력은 2.0 MPa였으며,
- [0176] 반응조 온도는 60°C 였으며,
- [0177] 반응은 200시간 동안 연속해서 수행하였다.
- [0178] 반응조로부터의 슬러리 생산량을 고체-액체 분리로 처리하여, 다이메틸 설파이드를 포함하는 액체상을 수득하였다.
- [0179] 반응 동안, 샘플링은 샘플링 포트를 통해 2시간마다 만들었으며,
- [0180] 여기서,

- [0181] 하이드로겐 퍼옥사이드 변환율은 > 98%였으며,
- [0182] 평균화된 다이메틸 설펡사이드에 대한 선택성은 95%였다.
- [0183] 작동 실시예 3
- [0184] (1) 다이메틸 설펡사이드의 제조 및 분리
- [0185] 320°C 및 0.2 MPa에서, 하이드로겐 설펡사이드와 메탄올 (몰 비 = 5:1)을 촉매인 γ -Al₂O₃와 혼합하고 반응시켰다. 촉매 /메탄올의 중량 비는 50:1이었다. 수득된 혼합물을 여과하여, 다이메틸 설펡사이드를 포함하는 혼합물을 수득하고, 가스-액체 분리로 처리하여 다이메틸 설펡사이드를 수득하였다.
- [0186] (2) 중공 Ti-Si 분자체를, 하이드로겐 퍼옥사이드 (여기서, 하이드로겐 퍼옥사이드 함량=25 중량%)를 포함하는 메탄올 용액에 두었다. 혼합물을 슬러리로 교반한 다음, 촉매 포트를 통해 반응조에 첨가하였다. 단계 (1)에서 제조한 다이메틸 설펡사이드를 반응에 공급하였다.
- [0187] 반응조 내 스트림의 총 중량을 기준으로,
- [0188] 촉매의 함량은 15 중량%였으며,
- [0189] 메탄올/하이드로겐 퍼옥사이드의 몰 비는 40:1이었으며,
- [0190] 다이메틸 설펡사이드/하이드로겐 퍼옥사이드의 몰 비는 2:1이었으며,
- [0191] 다이메틸 설펡사이드의 중량 시간 공간 속도는 5.5 h⁻¹였으며,
- [0192] 반응조 배출구의 압력은 2.5 MPa였으며,
- [0193] 반응조 온도는 45°C였으며,
- [0194] 반응은 150시간 동안 연속해서 수행하였다.
- [0195] 반응조로부터의 슬러리 생산량을 고체-액체 분리로 처리하여, 다이메틸 설펡사이드를 포함하는 액체상을 수득하였다.
- [0196] 반응 동안, 샘플링은 샘플링 포트를 통해 2시간마다 만들었으며,
- [0197] 여기서,
- [0198] 하이드로겐 퍼옥사이드 변환율은 > 97%였으며,
- [0199] 평균화된 다이메틸 설펡사이드에 대한 선택성은 94%였다.
- [0200] 작동 실시예 4
- [0201] 본 실시예는, Ti-Si 분자체를 사용해 TS-1을 중공 Ti-Si 분자체로 대체하는 것을 제외하고는, 작동 실시예 1을 반복하였다.
- [0202] 반응 동안, 샘플링은 샘플링 포트를 통해 2시간마다 만들었으며,
- [0203] 하이드로겐 퍼옥사이드 변환율은 > 95%였으며,
- [0204] 평균화된 다이메틸 설펡사이드에 대한 선택성은 90%였다.
- [0205] 작동 실시예 5 내지 20은 도 1에 도시된 바와 같이 공정 흐름에 따라 수행하여 다이메틸 설펡사이드를 산화시켰으며, 여기서, 작동 실시예 1의 단계 (1)을 반복하여 다이메틸 설펡사이드를 제조 및 분리하였으며; 그런 다음, 1개의 반응 구역을 가진 촉매 증류 반응조에서, 다이메틸 설펡사이드 및 산화제를 촉매와 접촉시켰고, 여기서, 촉매 증류 반응조는 증류 구역, 반응 구역 및 스트리핑(stripping) 구역을 포함하였으며, 반응 구역은 증류 구역과 스트리핑 구역 사이에 위치시켰고, 증류 구역과 스트리핑 구역 둘 다에 패킹(packaging)을 부하하지 않았다.
- [0206] 제조예 1 내지 9를 사용하여, 작동 실시예 5 내지 20에 사용된 촉매를 제조하였다.
- [0207] 제조예 1
- [0208] 1 atm 및 40°C에서, 테트라에틸 실리케이트를 수성 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 용액에 첨가하였다. 2시간 동안 교반한 후, 중공 Ti-Si 분자체를 첨가하고, 교반을 1시간 동안 계속하였다. 중공 Ti-Si 분자체 : 테

테트라에틸 실리케이트 : 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 : 물의 중량 비는 100:350:5:120이었다. 생성되는 혼합물을 라운딩(rounding)에 의해 과립화하고, 550°C에서 5시간 동안 하소하여, 평균 입자 크기가 5 미크론인 구형(sphere) 촉매를 제조하였다.

- [0209] 제조예 2
- [0210] 중공 Ti-Si 분자체 : 테트라에틸 실리케이트 : 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 : 물의 중량 비가 100:100:10:50이고, 라운딩에 의한 과립화로 평균 입자 크기가 100 미크론인 구형 촉매를 제조하는 점을 제외하고는, 제조예 1을 반복하였다.
- [0211] 제조예 3
- [0212] 중공 Ti-Si 분자체 : 테트라에틸 실리케이트 : 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 : 물의 중량 비가 100:200:40:500이고, 라운딩에 의한 과립화로 평균 입자 크기가 2000 미크론인 구형 촉매를 제조하는 점을 제외하고는, 제조예 1을 반복하였다.
- [0213] 제조예 4
- [0214] 라운딩에 의한 과립화로 평균 입자 크기가 500 미크론인 구형 촉매를 제조하는 점을 제외하고는, 제조예 1을 반복하였다.
- [0215] 제조예 5
- [0216] 테트라프로필암모늄 하이드록사이드를 테트라에틸암모늄 하이드록사이드로 대체하고 테트라에틸 실리케이트를 테트라메틸 실리케이트로 대체하는 점을 제외하고는, 제조예 1을 반복하였다.
- [0217] 제조예 6
- [0218] 중공 Ti-Si 분자체 : 테트라에틸 실리케이트 : 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 : 물의 중량 비가 100:300:50:2000인 점을 제외하고는, 제조예 1을 반복하였다.
- [0219] 제조예 7
- [0220] 중공 Ti-Si 분자체를 Ti-Si 분자체 TS-1로 대체하는 점을 제외하고는, 제조예 1을 반복하였다.
- [0221] 제조예 8
- [0222] 중공 Ti-Si 분자체와 실리카 졸 (SiO₂ 함량: 40 중량%)을 100:250의 중량 비로 혼합하고 슬러리화하였다. 생성되는 슬러리를 분무에 의해 과립화하여, 평균 입자 크기가 50 미크론인 구형 촉매를 제조하였다.
- [0223] 제조예 9
- [0224] 테트라프로필암모늄 하이드록사이드를 수성 NaOH 용액으로 대체하는 점을 제외하고는, 제조예 1을 반복하였다.
- [0225] 작동 실시예 5
- [0226] 다이메틸 설파이드, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 (농도가 27.5 중량%임) 및 아세톤을 1:1.72:15의 중량 비로 반응 구역의 공급 포트에서 공급하였으며, 다이메틸 설파이드는 제2 공급 포트에서 공급하였으며, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 및 아세톤은 제1 공급 포트에서 공급하였으며, 반응 구역의 온도는 47±3°C였으며, 반응 구역 압력은 0.15±0.02 MPa였으며, 다이메틸 설파이드의 중량 시간 공간 속도는 2 h⁻¹였으며, 반응 구역에서의 환류 비(reflux ratio)는 5:1이었으며, 반응 구역의 이론적인 컬럼 플레이트의 총 수는 35였으며, 제1 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 30이었으며, 제2 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 10이었으며, 반응 구역에는 제조예 1에서 제조한 촉매 및 θ 고리를 부하하였다 (촉매 및 패키지의 총 중량을 기준으로, θ 고리의 함량은 40 중량%였으며, θ 고리와 촉매의 혼합물은 반응 구역에 부하하였음). 샘플링 및 분석은 12시간의 안정한 진행(run) 후에 수행하였으며, 다이메틸 설파이드 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성, 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성을 계산하였다. 그 결과는 표 1에 열거하였다.
- [0227] 작동 실시예 6
- [0228] 다이메틸 설파이드, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 (농도가 27.5 중량%임) 및 벤질 시아나이드를 1:3.44:8.89의 중량 비로 반응 구역의 공급 포트에서 공급하였으며, 다이메틸 설파이드는 제2 공급 포트에서 공급하였으며, 하

이드로젠 퍼옥사이드 용액 및 벤질 시아나이드는 제1 공급 포트에서 공급하였으며, 반응 구역의 온도는 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 였으며, 반응 구역 압력은 $0.35 \pm 0.05 \text{ MPa}$ 였으며, 다이메틸 설파이드의 증량 시간 공간 속도는 8 h^{-1} 였으며, 반응 구역에서의 환류 비는 8:1이었으며, 반응 구역의 이론적인 컬럼 플레이트의 총 수는 35였으며, 제1 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 30이었으며, 제2 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 10이었으며, 반응 구역에는 제조에 2에서 제조한 촉매 및 Θ 고리를 부하하였다 (촉매 및 패키징의 총 중량을 기준으로, Θ 고리의 함량은 30 중량%였으며, Θ 고리와 촉매의 혼합물은 반응 구역에 부하하였음). 샘플링 및 분석은 8시간의 안정한 진행 후에 수행하였으며, 다이메틸 설파이드 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성, 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성을 계산하였다. 그 결과는 표 1에 열거하였다.

[0229] 작동 실시예 7

[0230] 다이메틸 설파이드, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 (농도가 50 중량%임) 및 tert-부틸 알코올을 1:1.72:10의 중량 비로 반응 구역의 공급 포트에서 공급하였으며, 다이메틸 설파이드는 제2 공급 포트에서 공급하였으며, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 및 tert-부틸 알코올은 제1 공급 포트에서 공급하였으며, 반응 구역의 온도는 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 였으며, 반응 구역 압력은 $0.50 \pm 0.02 \text{ MPa}$ 였으며, 다이메틸 설파이드의 증량 시간 공간 속도는 5 h^{-1} 였으며, 반응 구역에서의 환류 비는 3:1이었으며, 반응 구역의 이론적인 컬럼 플레이트의 총 수는 35였으며, 제1 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 30이었으며, 제2 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 10이었으며, 반응 구역에는 제조에 3에서 제조한 촉매 및 Θ 고리를 부하하였다 (촉매 및 패키징의 총 중량을 기준으로, Θ 고리의 함량은 10 중량%였으며, Θ 고리와 촉매의 혼합물은 반응 구역에 부하하였음). 샘플링 및 분석은 18시간의 안정한 진행 후에 수행하였으며, 다이메틸 설파이드 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성, 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성을 계산하였다. 그 결과는 표 1에 열거하였다.

[0231] 작동 실시예 8

[0232] 다이메틸 설파이드는, 촉매가 제조에 4에서 제조된 촉매인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0233] 작동 실시예 9

[0234] 다이메틸 설파이드는, 촉매가 제조에 5에서 제조된 촉매인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0235] 작동 실시예 10

[0236] 다이메틸 설파이드는, 촉매가 제조에 6에서 제조된 촉매인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0237] 작동 실시예 11

[0238] 다이메틸 설파이드는, 촉매가 제조에 7에서 제조된 촉매인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0239] 작동 실시예 12

[0240] 다이메틸 설파이드는, 촉매가 제조에 8에서 제조된 촉매인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0241] 작동 실시예 13

[0242] 다이메틸 설파이드는, 촉매가 부타논인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1

에 열거하였다.

[0243] 작동 실시예 14

[0244] 다이메틸 설파이드는, 용매가 아세트산인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0245] 작동 실시예 15

[0246] 다이메틸 설파이드, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 (농도가 50 중량%임) 및 물을 2:3:1의 중량 비로 반응 구역의 공급 포트에서 공급하였으며, 다이메틸 설파이드는 제2 공급 포트에서 공급하였으며, 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 및 물은 제1 공급 포트에서 공급하였으며, 반응 구역의 온도는 $39 \pm 2^\circ\text{C}$ 였으며, 반응 구역 압력은 0.10 ± 0.02 MPa였으며, 다이메틸 설파이드의 중량 시간 공간 속도는 4 h^{-1} 였으며, 반응 구역에서의 환류 비는 10:1이었으며, 반응 구역의 이론적인 컬럼 플레이트의 총 수는 35였으며, 제1 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 30이었으며, 제2 공급 포트에서 반응 구역의 하부까지의 이론적인 컬럼 플레이트 수는 10이었으며, 반응 구역에는 제조예 1에서 제조한 촉매를 부하하였다 (즉, 반응 구역에 패킹은 부하하지 않았음). 샘플링 및 분석은 15시간의 안정한 진행 후에 수행하였으며, 다이메틸 설파이드 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성, 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성을 계산하였다. 그 결과는 표 1에 열거하였다.

[0247] 작동 실시예 16

[0248] 다이메틸 설파이드는, 사용된 촉매가 제조예 9에서 제조된 촉매인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0249] 작동 실시예 17

[0250] 다이메틸 설파이드는, 제1 공급 포트와 컬럼 하부 사이의 컬럼 플레이트 번호가 18인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0251] 작동 실시예 18

[0252] 다이메틸 설파이드는, 제2 공급 포트와 컬럼 하부 사이의 컬럼 플레이트 번호가 5인 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0253] 작동 실시예 19

[0254] 다이메틸 설파이드는, 아세톤을 동일한 양의 메탄올로 대체한 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

[0255] 작동 실시예 20

[0256] 다이메틸 설파이드는, 아세톤을 동일한 양의 물로 대체한 점을 제외하고는, 작동 실시예 5와 동일한 방식으로 산화하였다. 수득된 다이메틸 설파이드의 변환율, 다이메틸 설파이드에 대한 선택성 및 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성은 표 1에 열거하였다.

표 1

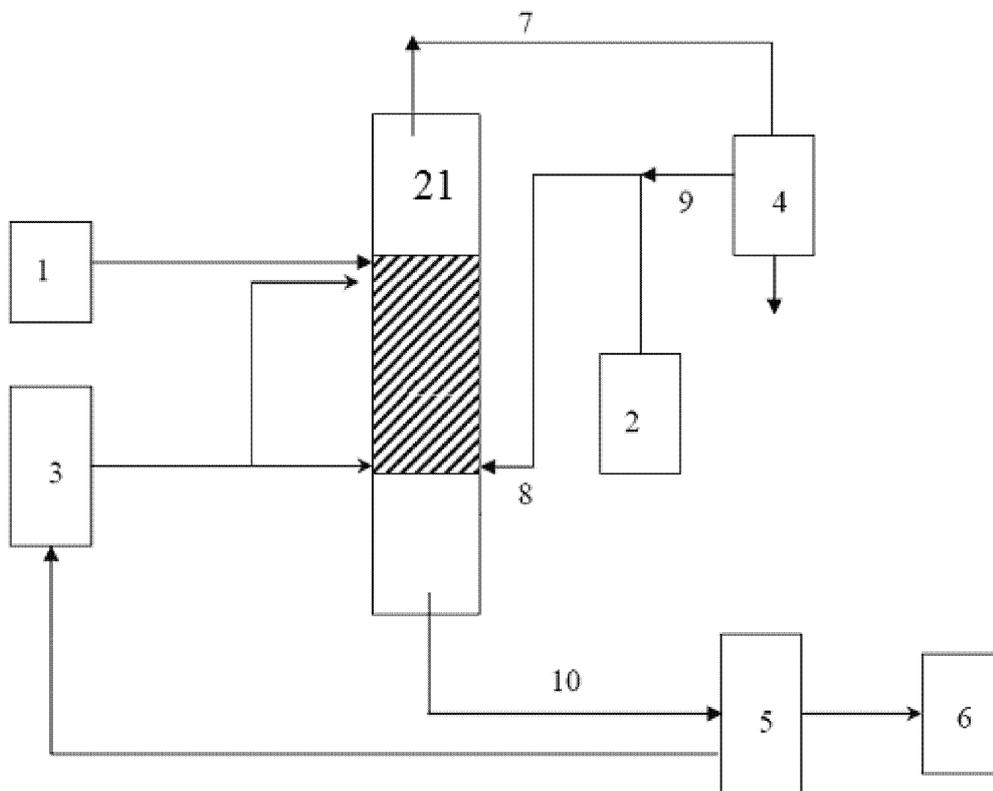
번호	다이메틸 설파이드 변환율 (%)	다이메틸 설파이드에 대한 선택성 (%)	하이드로젠 퍼옥사이드의 유용성 (%)
작동 실시예 5	85	93	88
작동 실시예 6	83	92	85
작동 실시예 7	87	90	89
작동 실시예 8	90	94	91
작동 실시예 9	84	92	87
작동 실시예 10	89	90	92
작동 실시예 11	78	92	86

작동 실시예 12	74	91	88
작동 실시예 13	82	90	89
작동 실시예 14	70	86	77
작동 실시예 15	92	98	94
작동 실시예 16	72	89	77
작동 실시예 17	81	92	84
작동 실시예 18	88	95	92
작동 실시예 19	92	97	94
작동 실시예 20	90	95	92

[0258] 표 1에서, 촉매 증류 반응조의 반응 구역에서 다이메틸 설펜 및 산화제를 Ti-Si 분자체를 포함하는 촉매와 접촉시키면, 높은 다이메틸 설펜 변환율 및 높은 다이메틸 설펜에 대한 선택성, 뿐만 아니라 높은 하이드로젠 퍼옥사이드 유용성을 획득할 수 있으며, 또한 반응이 진행됨에 따라 생성물을 분리할 수 있으며, 산화 시스템에서 생성되는 열을 효과적으로 이용하고 에너지 소비를 줄이는 것으로 확인될 수 있다.

도면

도면1



도면2

