



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

<i>B01J 23/68</i> (2006.01)	(11) 공개번호	10-2007-0004941
<i>B01J 37/02</i> (2006.01)	(43) 공개일자	2007년01월09일
<i>C07D 301/10</i> (2006.01)		
<i>C07C 213/04</i> (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2006-7022874	(87) 국제공개번호	WO 2005/097318
(22) 출원일자	2006년10월31일	국제공개일자	2005년10월20일
심사청구일자	없음		
번역문 제출일자	2006년10월31일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2005/010996		
국제출원일자	2005년03월31일		

(30) 우선권주장 60/558,439 2004년04월01일 미국(US)

(71) 출원인 쉘 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 로케미어, 존 로버트
미국 텍사스 77479 슈거 랜드 스톤니 미스트 드라이브 3403
에테스 랜달 클레이튼
미국 텍사스 77478 슈거 랜드 메이플 다운스 라인 16310

(74) 대리인 차윤근

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 은 촉매의 제조방법, 그 촉매 및 이 촉매의 올레핀산화에서의 용도

(57) 요약

지지체에 은을 침착하기 이전에 또는 침착과 동시에 지지체에 레늄 공촉진제를 침착하는 단계, 및 지지체에 은을 침착한 후에 지지체에 레늄 성분을 침착하는 단계를 포함하는, 지지체 상에 은, 레늄 성분, 및 레늄 공촉진제를 함유하는 촉매의 제조방법; 이 촉매; 및 이 촉매의 존재 하에, 올레핀을 산소와 반응시켜 산화올레핀을 제조하는 방법. 바람직한 레늄 공촉진제는 텅스텐이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- 지지체에 은을 침착하기 이전에 또는 침착과 동시에 지지체에 레늄 공촉진제(co-promotor)를 침착하는 단계, 및

- 지지체에 은을 침착한 후에 지지체에 레늄 성분을 침착하는 단계를 포함하는, 지지체 상에 은, 레늄 성분, 및 레늄 공촉진제를 함유하는 촉매의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 레늄 공촉진제는 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인, 보론 및 이들의 혼합물 중 1 이상을 함유하는 성분에서 선택되며, 특히 텅스텐인 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 레늄은 촉매의 중량 대비 레늄의 양을 계산했을 때, 0.01 내지 50 mmol/kg, 특히 0.1 내지 10 mmol/kg 범위의 양으로 침착되는 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 레늄 공촉진제는 촉매의 중량 대비 원소로서 계산했을 때, 0.01 내지 50 mmol/kg, 특히 0.1 내지 10 mmol/kg 범위의 총량으로 침착되는 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 은은 촉매의 중량 대비 100 내지 400 g/kg 범위의 양으로 침착되는 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

청구항 6.

지지체 상에 침착된 은, 레늄 성분, 및 레늄 공촉진제를 함유하는 촉매로서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 촉매의 제조방법에 의해 수득 가능한 촉매.

청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 촉매의 제조방법에 의해 수득 가능한 촉매의 존재 하에, 올레핀을 산소와 반응시켜 산화올레핀을 제조하는 방법.

청구항 8.

산화올레핀을 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르, 또는 1,2-알칸올아민으로 전환시키는 단계를 포함하는, 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르 또는 1,2-알칸올아민의 제조를 위한 산화올레핀의 사용방법으로서, 이 산화올레핀은 제7항에 기재된 산화올레핀의 제조방법에 의해 수득된 것이 특징인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 고도-선택성의 올레핀 에폭시화 촉매의 제조방법, 이 촉매 자체 및 이 촉매가 이용되는 올레핀의 에폭시화 방법에 관한 것이다.

배경기술

올레핀 에폭시화에서, 올레핀이 은-기반 촉매를 이용해 산소와 반응하여 올레핀 에폭시드(epoxide)를 형성한다. 이 산화 올레핀(olefin oxide)은 물, 알콜 또는 아민과 반응하여 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민(alkanolamine)을 형성할 수 있다. 따라서, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 및 알칸올아민은 올레핀의 에폭시화 단계 및 형성된 산화올레핀을 물, 알콜 또는 아민으로 전환시키는 단계를 포함하는 복합-단계의 공정에서 생산될 수 있다.

종래의 은-기반 촉매는 악명 높게도 낮은 선택성으로 산화올레핀을 제공했다. 또한, 이 촉매는 정상적인 작동 중에 에이징(aging)-연관성 성능 감퇴를 수반하기 쉽다. 이 에이징은 촉매의 활성 감소 그 자체로 나타난다. 통상적으로, 촉매의 활성 감소가 나타날 경우, 반응 온도는 활성의 감소를 보완하기 위해 증가된다. 반응온도는 바람직하지 않을 정도로 높아질 때까지 증가될 수 있으며, 이때가, 촉매가 그 수명의 종말에 있다고 생각되고 촉매가 교환될 필요가 있는 시점이다.

지난 수년간 성능면에서, 예컨대 이들의 초기 활성 및 선택성의 측면 및 이들의 안정성 성능(stability performance), 즉 에이징-연관 성능 감퇴에 대한 내구성의 측면에 있어서, 에폭시화 촉매를 개선하는데 많은 노력이 있어왔다. 몇몇 경우, 개선된 촉매 조성물에서 그 해결책이 밝혀졌다.

예를 들어, 현대의 은-기반 촉매는 산화올레핀 생산에 대하여 매우 선택적이다. 그러한, 소위 고도-선택성 촉매는 US-A-4761394 및 US-A-4766105에 게시된 바와 같이, 이들의 활성 성분으로서 은, 및 1 이상의 고도-선택성 촉진제, 예컨대 레늄, 및 레늄 공촉진제(co-promotor)를 함유할 수 있다.

특히, 고도-선택성 촉매는 정상 작동 중에 에이징(aging)에 관계된 성능 감퇴를 겪기 쉽고, 이들은 종래의 촉매 보다 빈번하게 교환되는 경향이 있다. 경제적인 관점에서 가능한 한 고도-선택성 촉매의 수명을 연장하는 것이 매우 바람직하다는 것은 언급의 여지가 없을 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은 은, 레늄 성분, 및 레늄 공촉진제를 지지체 상에 함유하는 촉매의 제조방법을 제공하는데, 이 방법은

- 지지체에 은을 침착하기 이전 또는 침착과 동시에 지지체에 레늄 공촉진제를 침착하는 단계, 및
- 지지체에 은을 침착한 후에 레늄 성분을 침착하는 단계를 포함한다.

본 발명은 또한 지지체에 침착된 은, 레늄 성분, 및 레늄 공촉진제를 함유하는 촉매를 제공하는데, 이 촉매는 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 의해 수득가능한 것이다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 의해 수득가능한 촉매의 존재 하에 올레핀을 산소와 반응시켜 산화올레핀을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 산화올레핀을 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르, 또는 1,2-알칸올아민으로 전환시키는 단계를 포함하는 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르 또는 1,2-알칸올아민을 제조하기 위한 산화올레핀의 사용방법을 제공하는데, 상기 산화올레핀은 본 발명에 따른 산화올레핀의 제조방법에 의해 수득된 것이다.

발명의 상세한 설명

촉매가 본 발명에 따라 제조될 경우에, 지지체 상에 레늄 공촉진제 및 레늄 성분을 동시에 침착하여 제조될 경우와 수득된 성능을 비교하면, 촉매의 성능 면에서 유리한 효과가 달성된다. 이 유리한 효과는, 예를 들어 촉매의 개선된 활성 및 성능 감퇴, 특히 활성 및 선택성 감퇴에 대항하는 개선된 내구성일 수 있다.

US-A-4766105에는 은이 첨가됨과 동시에, 또는 그 이전 또는 그 이후에; 또는 레늄 공촉진제가 첨가됨과 동시에, 또는 그 이전 또는 그 이후에, 레늄이 침착될 수도 있다는 가능성이 논의 되어 있다. US-A-4766105에는 다른 실시예 중에, 지지체 상의 알칼리 및 레늄 공촉진제 및 촉매 상의 레늄을 발견할 수 있다는 것이 언급되어 있다. 은이 첨가됨과 동시에, 또는 그 이전 또는 그 이후에 지지체 상에 레늄을 침착한 결과 촉매 상에서 레늄이 발견된다고 생각된다. US-A-4766105에는 은, 레늄 및 레늄 공촉진제를 지지체 상에 침착하는 순서가 촉매 성능에 영향을 줄 가능성이 있다는, 아무런 교시가 없다.

본 발명에 사용하기 위한 지지체는 광범위한 물질을 기반으로 할 수 있다. 그러한 물질은 천연의 또는 인공의 무기 물질일 수 있으며, 이에 는 내화성 물질, 실리콘 카바이드(carbide), 클레이(clay), 제올라이트, 숯 및 알칼리토금속 카보네이트(예, 칼슘 카보네이트)가 포함된다. 바람직한 것은 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아 및 실리카와 같은 내화성 물질이다. 가장 바람직한 물질은 α -알루미나이다. 전형적으로, 지지체는 지지체의 중량 대비 85중량% 이상, 보다 전형적으로는 90중량%, 특히 95중량%의 α -알루미나를 함유하며, 종종 99.9중량%까지의 알루미늄을 함유한다. α -알루미나 지지체의 다른 성분으로는, 예컨대 실리카, 알칼리금속 성분(예, 나트륨 및/또는 칼슘 성분), 및/또는 알칼리토금속 성분(예, 칼슘 및/또는 마그네슘 성분)이 함유될 수 있다.

지지체의 표면적은 적절하게는 지지체의 중량 대비, $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 특히 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있으며; 표면적은 적절하게는 지지체의 중량 대비, $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 및 특히 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다. 본원에서 사용되는 "표면적"은 문헌[Journal of the American Chemical Society 60(1938) pp. 309-316]에 기술된 바와 같은 B.E.T.(브루나우어, 에메트 및 텔러(Brunauer, Emmett and Teller))법에 의해 측정된 것과 같은 표면적에 관한 것임이 이해되어야 한다. 특히, 선택적으로 실리카, 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속 성분을 추가적으로 함유하는 α -알루미나 지지체일 경우, 넓은 표면적의 지지체는 개선된 성능 및 작동 안정성을 제공한다.

지지체의 수분흡수도(water absorption)는 전형적으로 0.2 내지 0.8 g/g 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.7g/g의 범위이다. 함침에 의한 지지체에 은, 및 만약 존재한다면, 추가적인 원소의 보다 효율적인 침착이라는 관점에서 높은 수분흡수도가 선호될 수 있다. 그러나, 높은 수분흡수도에서, 지지체 또는 이로써 제조된 촉매는 이에 기인하는 낮은 분쇄 강도를 보유허게 될 수 있다. 본원에서 사용되는 수분흡수도는 ASTM C20에 따라 측정된 것으로 간주되며, 수분흡수도는 지지체의 중량 대비 지지체의 공극 내에 흡수될 수 있는 수분의 중량으로 표현된다.

지지체는 전형적으로, 바람직하게는 성형된 몸체의 형태로 하소, 즉 규화된 지지체이고, 이 지지체의 크기는 이들이 침착될 반응기의 용적에 의해 일반적으로 결정된다. 그러나, 통상 분말성 입자, 사다리꼴(trapezoidal) 몸체, 실린더형, 안장형, 구형, 도넛형 및 이들의 유사체와 같은 형태로 성형된 몸체와 같은 입자를 이용하는 것이 매우 용이한 것으로 밝혀져 있다. 실린더형 몸체는 솔리드형 또는 중공형, 직선형 또는 굽은형일 수 있고, 이들은 길이 및 횡단 너비가 대략 동일하고, 5 내지 15mm이다.

촉매의 성능은, 촉매 내용물을 지지체에 침착하기 전에 지지체를 세척하면 증강될 수 있다. 반면에, 세척되지 않은 지지체도 또한 성공적으로 이용될 수 있다. 지지체를 세척하는 유용한 방법은 뜨거운, 탈미네랄수(demineralized water)를 이용하여, 배출수의 전기 전도도가 추가적으로 감소하지 않을 때까지 연속적으로 지지체를 세척하는 단계를 포함한다. 탈미네랄수의 적절한 온도는 80 내지 100°C 범위, 예컨대 90°C 또는 95°C 이다. 선택적으로, 지지체는 염기 및 순차적으로 물로써 세척될 수 있다. 본원에 참고인용된 US-B-6368998이 참고될 수 있다.

세척단계는 지지체에서 가용성 잔류물(residue), 구체적으로 지지체의 질산 추출가능 성분으로서 측정될 수 있는 가용성 잔류물을 제거하기 위한 것이다. 질산 추출가능 성분의 함량을 측정하는 방법에는 30분간 10중량% 질산의 100 ml 부분으로 지지체의 10g 샘플을 끓여서(1atm, 즉 101.3kPa), 이를 추출하는 단계 및 공지된 방법, 예컨대 원자 흡수 분광법(atomic absorption spectroscopy)을 이용하여 혼합된 추출물에서 관련 성분을 측정하는 단계를 포함한다. 본원에 참고인용된 US-A-5801259가 참고될 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 지지체, 또는 보다 일반적으로 올레핀 및 산소에서 산화올레핀을 제조함에 있어서 이용하는 은-기반 촉매의 제조를 위한 지지체는, 전형적으로 지지체의 중량 대비 질산 추출가능 성분의 함량을 하기와 같이 백만분율(ppmw)의 단위로 보유한다:

나트륨: 500 ppmw 미만, 바람직하게는 400 ppmw 미만, 및/또는

칼륨: 150 ppmw, 바람직하게는 100 ppmw 미만, 및/또는

칼슘: 400 ppmw 미만, 바람직하게는 300 ppmw 미만, 및/또는

알루미늄: 1100 ppmw 미만, 바람직하게는 800 ppmw 미만, 및/또는

실리케이트: 1000 ppmw 미만, 바람직하게는 800 ppmw 미만.

지지체가 하소된 지지체, 구체적으로 α -알루미나 지지체라면, 지지체의 재-하소(re-calcining)가 지지체의 질산 추출가능 성분의 함량을 줄이는데 선택적인 방법일 수 있다. 적절하게는, 하소는 1000 내지 1600°C, 바람직하게는 1200 내지 1500°C 범위의 온도에서, 전형적으로 1 내지 50 시간, 및 보다 전형적으로는 10 내지 40 시간의 기간 동안 지지체의 전구체(precursor)를 가열시켜 수행된다. 적절하게는, 재-하소는 하소 단계와 유사한 온도 및 유사한 시간의 기간 동안 지지체를 가열시켜 수행될 수 있다. 바람직하게는 재-하소의 조건은 하소의 조건보다 다소 덜 가혹한데, 예를 들어 온도는 50°C 또는 100°C만큼 낮고/낮거나 시간은 더 짧다. 하소 또는 재-하소에 적용되는 대기는 중요하지 않다. 예를 들어, 질소 또는 아르곤 같이 비활성 대기가 적용될 수 있고, 또는 공기 또는 공기 및 질소의 혼합물과 같이 산소-함유 대기가 적용될 수 있다.

다른 구체에 중 바람직한 구체예에서, 촉매 내용물을 지지체에 침착하기 전에 염기(이하 "제1염기"라 한다)가 지지체에 침착될 수 있다. 적절하게는, 제1염기는 25°C 물에서 측정했을 때, 최대 3.5의 pK_b 를 보유하며, 바람직하게는 pK_b 는 최대 2, 보다 바람직하게는 pK_b 는 최대 1이다. 적절한 제1염기는 하이드록시드(hydroxide), 예컨대 리튬 하이드록시드 또는 4차 암모늄 하이드록시드, 전형적으로 테트라메틸암모늄 하이드록시드 또는 테트라에틸암모늄 하이드록시드, 또는 알콕시드(alkoxide), 전형적으로 리튬 메톡시드 또는 알루미늄 트리메톡시드일 수 있다. 제1염기의 양은 1000 mmol/kg지지체 이하, 예컨대 0.5 내지 50 mmole/kg지지체 범위, 바람직하게는 1 내지 100 mmol/kg지지체 범위, 보다 바람직하게는 5 내지 50 mmol/kg지지체 범위, 예컨대 10, 14, 20 또는 30 mmol/kg지지체일 수 있다.

속련된 자(이하 당염자라 한다)는 염기가 복합적 염기 기능을 보유한 다중염기성(multibasic)일 수 있다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 염기는 이염기성(dibasic) 또는 삼염기성일 수 있다. 다중염기성 화합물의 염기 특성은 1이상의 pK_b 값을 이용하여 지정될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 다중염기성 화합물의 경우 지정된 pK_b 를 보유하는 염기의 물 수치에는 지정된 pK_b 값을 보유하는 염기 기능성의 총 물 수치가 포함된다는 것이 이해되어야 한다.

제1염기는 충분한 양의 제1염기를 함유하는 용액에 지지체를 함침하여 지지체에 침착될 수 있다. 함침 후에, 지지체는 전형적으로 300°C 이하, 바람직하게는 250°C 이하, 보다 바람직하게는 200°C 이하의 온도에서, 및 적절하게는 20°C 이상, 바람직하게는 50°C 이상, 보다 바람직하게는 80°C 이상의 온도에서, 적절하게는 1분 이상, 바람직하게는 2분 이상의 시간, 및 적절하게는 60분 이하, 바람직하게는 30분 이하, 보다 바람직하게는 15분 이하의 시간 동안 건조될 수 있다. 본원에 전술한 바와 같이 하소 조건 이하의, 보다 가혹한 조건의 적용이, 건조를 위해 기술된 조건에 추가적으로, 또는 이에 대체하여 고려될 수 있다.

본원에 기술된 함침용액의 부피는, 지지체의 단순침적(incipient wetness) 지점에 다다를 때까지 지지체가 함침되도록 하는 부피일 수 있다. 선택적으로, 보다 큰 부피가 이용될 수 있고, 과량의 용액이, 예컨대 데칸테이션(decantation) 또는 원심분리에 의해 젖은 지지체에서 제거될 수 있다. 다른 무엇보다도, 함침용액은 알칼계 희석제, 예를 들어 에탄올의 메탄올을 함유할 수 있으며, 또는 이는 수성일 수 있다. 이는 혼합 희석제가 사용될 수 있다는 것을 포함한다.

은-기반 촉매의 제조방법은 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 공지된 방법은 본 발명에 따른 촉매의 제조에 적용가능하다. 촉매의 제조방법은 양이온성 은을 함유하는 은 화합물에 지지체를 함침하는 단계 및 환원을 수행하여 금속성 은 입자를 형성하는 단계를 포함한다. 참고문헌은 예컨대 US-A-5380697, US-A-5739075, EP-A-266015, 및 US-B-6368998이 있는데, 이 중 미국특허는 본원에 참고인용 되어있다. 전형적으로, 본 발명의 정상적인 실시예 있어서, 레늄 공촉진제는 지지체에 은 금속을 침착하기 이전에 또는 침착과 동시에 지지체에 침착될 수 있으며, 레늄 성분은 지지체 상에 적어도 일부의 은 금속을 침착한 후에 침착된다.

양이온성 은의 금속성 은으로의 환원은 그러한 환원이 별도의 공정 단계를 요구하지 않도록 촉매가 건조되는 단계 중에 달성될 수 있다. 이는 은을 함유하는 함침용액이 환원제, 예컨대 하기의 실시예에 기술되는 옥살레이트(oxalate)를 함유할 경우이다. 그러한 건조 단계는 300°C 이하, 바람직하게는 280°C 이하, 보다 바람직하게는 260°C 이하의 반응 온도에서,

및 적절하게는 200℃ 이상, 바람직하게는 210℃ 이상, 보다 바람직하게는 220℃ 이상의 반응 온도에서, 적절하게는 1분 이상, 바람직하게는 2분 이상의 시간 동안, 적절하게는 20분 이하, 바람직하게는 15분 이하, 보다 바람직하게는 10분 이하의 시간 동안 적절하게도 수행된다.

다른 구체에 중에, 바람직한 구체에에서, 은 함유 함침용액은 추가적인 염기(이하 "제2염기"라 한다)를 함유하는데, 이 염기는 25℃에서 측정했을 때, 전형적으로 3.5 이하의 pK_b , 바람직하게는 2 이하, 보다 바람직하게는 1 이하의 pK_b 를 보유한다. 적절한 제2염기는 하이드록시드, 예컨대 리튬 하이드록시드 또는 4차 암모늄 하이드록시드, 전형적으로 테트라메틸 하이드록시드 또는 테트라에틸암모늄 하이드록시드, 또는 알콕시드, 전형적으로 리튬 메톡시드 또는 알루미늄 트리메톡시드일 수 있다. 바람직하게는, 함침용액의 pH는 13.2 이상, 보다 바람직하게는 14 이상, 특히 14.5 이상이다. 본원에서 사용되는, "pH"는 20℃에서 측정된 pH이다. 측정된 pH는 pH가 측정된 용액의 매질이 수성이 아닐 수도 있기 때문에, 실제 pH와 상이할 수 있다. 제2염기는 1 내지 1000 mmol/kg 지지체 범위, 바람직하게는 5 내지 500 mmol/kg 지지체 범위, 보다 바람직하게는 10 내지 100 mmol/kg 지지체 범위, 예컨대 50 또는 75 mmol/kg 지지체 이다.

제2염기는 제1염기와 동일할 수도 또는 동일하지 않을 수도 있다. 제2염기는 제1염기가 지지체에 침착되었는지 여부와는 상관없이 지지체에 침착될 수 있다. 제1염기는 제2염기가 지지체에 침착되었는지 여부와는 상관없이 지지체에 침착될 수 있다.

측정가능한 촉매 활성은 촉매 중량 대비 10 g/kg 이상의 은 함유량을 보유하는 촉매를 이용하여 수득할 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 촉매 중량 대비 50 내지 500 g/kg, 보다 바람직하게는 100 내지 400 g/kg, 예컨대, 촉매 중량 대비 105 g/kg, 또는 120 g/kg, 또는 190 g/kg, 또는 250 g/kg, 또는 350 g/kg의 양으로 은을 함유한다. 이 은 화합물은 본원에 개시된 바와 같은 은 함유량을 보유하는 촉매를, 1회의 은 침착으로 제공하기에 충분한 양으로 함침용액에 이용될 수 있다. 이러한 경우에, 레늄 공촉진제는 은을 1회 침착하기 이전 또는 침착과 동시에 침착될 수 있고, 레늄 성분은 은의 침착 이후에 침착될 수 있다.

특히, 비교적 높은 은 함유량, 예컨대 총 촉매를 기준으로 150 내지 500 g/kg, 특히 200 내지 400 g/kg을 보유하는 촉매의 제조에 있어서, 은의 다중 침착을 적용하는 것이 유리하다. 예를 들어, 은의 일부분은 레늄 공촉진제의 침착과 함께 침착될 수 있고, 또 다른 부분은 레늄 성분의 침착과 함께 침착될 수 있다. 대안적으로, 은의 일부는 레늄 공촉진제의 침착과 함께 침착될 수 있고, 제2부분이 침착될 수 있으며, 이후에, 제3부분의 은이 레늄 성분과 함께 침착될 수 있다. 또 다른 대안에서는, 은의 일부가 레늄 공촉진제의 침착과 함께 침착될 수 있고, 제2부분은 레늄 성분의 침착과 함께 침착될 수 있으며, 제3부분은 추가적인 레늄 성분의 침착과 함께 침착될 수 있다. 특정 이론으로 고수하려는 의도는 아니지만, 도핑제(예를 들어 레늄 성분 및/또는 레늄 공촉진제)가 은 일부의 침착과 동시에 침착되는 구체에에서는, 은의 침착과 별도로 침착하는 것과는 반대로, 지지체 상에 보다 양호한 도핑제의 분포를 달성할 것이라고 여겨진다. 따라서, 그러한 구체에가 바람직하며, 이들이 보다 좋은 촉매를 산출할 것이다. 은은 각각의 침착물에서 동일한 은 농도의 은 용액이 이용되도록 다양한 침착물로 나뉘어 질 수 있다. 그러나, 이전의 침착물 보다 더 높은 은 농도를 보유하는 나중의 침착물에서의 은 용액을 이용하는 것이 바람직하다.

레늄 성분은 촉매의 중량 대비 레늄의 양으로서 계산했을 때, 전형적으로 0.01 mmol/kg 이상, 보다 전형적으로는 0.1 mmol/kg 이상 및 바람직하게는 0.5 mmol/kg 이상으로 존재할 수 있다. 이 레늄 성분은 촉매의 중량 대비 레늄의 양으로 계산했을 때, 50 mmol/kg 이하, 바람직하게는 10 mmol/kg 이하, 보다 바람직하게는 5 mmol/kg 이하의 양으로 존재할 수 있다. 레늄 성분이 지지체 상에 침착될 수 있는 형태는 본 발명의 요소가 아니다. 예를 들어, 레늄 성분은 적절하게는 산화물로서 또는 옥시음이온(oxyanion)으로서, 예컨대 레네이트(rhenate) 또는 페레네이트(perhenate)로서, 염 또는 산 형태로 제공될 수 있다. 이 레늄 성분은 본원에 개시된 바와 같은 레늄 함유량을 보유하는 촉매를 제공하기에 충분한 양으로 본 발명에 이용될 수 있다.

레늄 공촉진제는 적절하게는 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인, 보론, 및 이들의 혼합물 중 1 이상을 함유하는 성분에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 레늄 공촉진제는 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 및 이들의 혼합물 중 1 이상을 함유하는 성분에서 선택된다. 레늄 공촉진제가 텅스텐 성분을 함유하는 것이 특히 바람직하다.

레늄 공촉진제는 전형적으로, 촉매의 중량 대비 원소(즉, 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인 및/또는 보론의 총합)로서 계산했을 때, 0.01 mmol/kg 이상, 보다 전형적으로는 0.1 mmol/kg 이상, 및 바람직하게는 0.5 mmol/kg 이상의 총량으로 존재할 수 있다. 레늄 공촉진제는 동일 기준에서, 50 mmol/kg 이하, 바람직하게는 10 mmol/kg 이하, 보다 바람직하게는 5 mmol/kg 이하의 총량으로 존재할 수 있다. 본 발명의 실시예에 있어서, 적어도 일부분의 레늄 공촉진제가 레늄 성분의 침착

이전에 지지체에 침착된다. 예를 들어, 이는 적절하게도 산화물로서 또는 옥시음이온으로서, 예컨대 설페이트(sulfate), 보레이트 또는 폴리보레이트로서, 염 또는 산 형태로 제공될 수 있다. 이 레늄 성분 및 레늄 공촉진제는 본원에 게시된 바와 같은 레늄 성분 및 레늄 공촉진제의 함유량을 보유하는 촉매를 제공하기에 충분한 양으로 본 발명에 이용될 수 있다.

촉매는 은, 레늄 성분, 레늄 공촉진제, 및 추가적인 원소를 함유하는 성분을 함유할 수 있다. 적격의 추가 원소는 질소, 플루오르, 알칼리금속, 알칼리토금속, 티타늄, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 탈륨, 토륨, 탄탈(tantalum), 니오브(niobium), 갈륨 및 게르마늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 알칼리 금속은 리튬, 칼륨, 루비듐 및 세슘에서 선택된다. 가장 바람직하게는 알칼리금속은 리튬, 칼륨 및/또는 세슘이다. 바람직하게는, 알칼리토금속은 칼슘 및 바륨에서 선택된다. 전형적으로, 추가적인 원소는 촉매 상의 원소로 계산했을 때, 0.01 내지 500 mmol/kg, 보다 전형적으로는 0.05 내지 100 mmol/kg의 총량으로 촉매 내에 존재한다. 가능하다면, 추가 원소는 적절하게는 산화물로서 또는 옥시음이온으로서, 예를 들어 설페이트, 니트레이트, 니트라이트(nitrite), 보레이트 또는 폴리보레이트로서, 염 또는 산 형태로 제공될 수 있다. 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염이 적절하다. 추가 원소를 함유하는 성분은 본원에 게시된 바와 같은 추가 원소의 함유량을 보유하는 촉매를 제공하기에 충분한 양으로 본 발명에 이용될 수 있다. 추가 원소를 함유하는 성분은 은의 침착 이전, 은의 침착과 함께 침착될 수 있거나, 레늄 공촉진제의 침착 이전, 침착과 함께 또는 침착 이후에 지지체에 침착될 수 있다.

촉매의 알칼리금속 성분의 함량은 일반적으로 올레핀 및 산소에서 산화올레핀을 제조하는데 있어서 촉매의 성능에 영향을 준다. 일 양태에서, 성능은 폭주 반응(runaway reaction)의 조건, 즉 모든 산소의 전환 및 국지적으로 매우 높은 촉매 온도라는 조건 이외에서 촉매를 작동시키는 능력에 관한 것일 수 있다. 촉매의 중량 대비 레늄의 양으로서 계산했을 때 1.5 mmol/kg 미만의, 특히 1 mmol/kg 미만의 레늄 성분 함유량을 보유하는 촉매에 관한 특정 구체예에서, 폭주 반응의 조건이 보다 용이하게 회피되는 효과를 가진 활성 및 선택성의 관점에서 최적의 촉매 성능에 필요할 수 있는 양보다 많은 양(예컨대, 촉매의 중량 대비 세슘의 중량으로서 500 ppmw 대신 700 ppmw)으로 세슘 성분이 적용될 수 있다.

본원에 이용되는 바와 같이, 촉매에 존재하는 알칼리금속의 양은 100°C에서 탈이온수로 촉매로부터 추출될 수 있는 만큼의 양으로 간주된다. 추출 방법은 촉매의 10 g 샘플을 탈이온수의 20ml 부분에서 100°C로 5분간 가열하여 이를 3회 추출하는 단계 및 공지된 방법, 예컨대 원자 흡수 분광법을 이용하여 혼합 추출물에서 관련 금속을 측정하는 단계를 포함한다. 본원에 참고인용된 US-A-5801259이 참고될 수 있다.

본원에 이용되는 바와 같이, 촉매에 존재하는 알칼리토금속의 양은 100°C, 탈이온수에서 10중량% 질산으로 촉매로부터 추출될 수 있는 만큼의 양으로 간주된다. 이 추출 방법은 촉매의 10g 샘플을 10중량% 질산의 100 ml 부분과 30분간 가열하여(1 atm., 즉 101.3 kPa) 이를 추출하는 단계 및 공지된 방법, 예를 들어 원자 흡수 분광법을 이용하여 혼합 추출물에서 관련 금속을 측정하는 단계를 포함한다. 본원에 참고인용된 US-A-5801259를 참고할 수 있다.

비록 현재의 에폭시화 방법이 다양한 방법으로 수행될 수 있다고 할 지라도, 이를 기체상(gas phase) 방법, 즉 공급물이 고체 물질, 전형적으로 패킹된 베드로서 존재하는 촉매와 기체상으로 접촉하는 방법으로 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 이 방법은 연속식 공정으로 수행된다.

현재 에폭시화 방법에 사용되는 올레핀은 방향족 올레핀, 예컨대 스티렌, 또는 공액여부와는 관계 없는 디올레핀, 예컨대 1,9-데카디엔 또는 1,3 부타디엔과 같은 임의의 올레핀일 수 있다. 전형적으로, 올레핀은 모노올레핀, 예컨대 2-부텐 또는 이소부텐이다. 바람직하게는, 올레핀은 모노- α -올레핀, 예컨대 1-부텐 또는 프로필렌이다. 가장 바람직한 올레핀은 에틸렌이다.

공급물 내 올레핀 농도는 다양한 범위 내에서 선택될 수 있다. 전형적으로 공급물 내 올레핀 농도는 총 공급물 대비 80mol% 이하가 될 것이다. 바람직하게는, 공급물 내 올레핀 농도는 동일한 기준에서 0.5 내지 70 mol%, 특히 1 내지 60 mol%의 범위가 될 것이다. 본원에 이용되는 바와 같이, 공급물은 촉매와 접촉하는 조성물로 여겨진다.

현재의 에폭시화 방법은 공기-기반 또는 산소-기반일 수 있는데, 문헌["Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, Volume 9, 1980, pp. 445-447]을 참조하기 바란다. 공기-기반 방법에서는, 공기 또는 산소가 풍부한 공기가 산화제의 급원으로서 이용되는 한편, 산소-기반 방법에서는 고순도(적어도 95 mol%)의 산소가 산화제의 급원으로서 이용된다. 현재 대부분의 에폭시화 공장은 산소-기반이며, 이는 본 발명의 바람직한 구체예이다.

공급물 내 산소 농도는 다양한 범위 내에서 선택될 수 있다. 그러나, 실제로는, 산소는 일반적으로 인화성 상황(flammable regime)을 회피하는 농도로 적용된다. 전형적으로 적용되는 산소의 농도는 총 공급물의 1 내지 15 mol%, 보다 전형적으로는 2 내지 12 mol% 범위 내 일 것이다.

발연 상황 범위 외에서 유지시키기 위해, 올레핀의 농도가 증가함에 따라 공급물 내 산소의 농도는 감소될 수 있다. 실질적인 안정적 작동 범위는 공급물 조성과 함께 또한 반응 온도 및 압력과 같은 반응 조건에 좌우된다.

선택성을 증가시키고, 올레핀 또는 산화올레핀이 원하는 산화올레핀의 형성에 비해 이산화탄소 및 물로 불필요하게 산화되는 것을 억제하기 위해서, 공급물 내에는 유기 할라이드(organic halide)가 반응 조절제로서 존재할 수 있다. 유기 할라이드는 특히 유기 브로마이드, 및 보다 특히 유기 클로라이드이다. 바람직한 유기 할라이드는 클로로하이드로카본(chlorohydrocarbon) 또는 브로모하이드로카본(bromohydrocarbon)이다. 보다 바람직하게는, 이들은 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 에틸렌 디브로마이드, 비닐 클로라이드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다. 가장 바람직한 것은 에틸 클로라이드 및 에틸렌 디클로라이드이다.

이 유기 할라이드는 일반적으로 공급물 내에서 낮은 농도, 예컨대 총 공급물 대비 0.01mol% 이하로 이용될 경우 반응 조절제로서 효과적이다. 특히, 올레핀이 에틸렌일 경우, 유기 할라이드는 공급물 내에서 총 공급물 대비 50×10^{-4} mol% 이하, 특히 20×10^{-4} mol% 이하, 보다 특히 15×10^{-4} mol% 이하의 농도 및 총 공급물 대비 0.2×10^{-4} mol% 이상, 특히 0.5×10^{-4} mol% 이상, 보다 특히 1×10^{-4} mol% 이상의 농도로 존재한다.

올레핀, 산소 및 유기 할라이드 이외에도, 공급물은 1 이상의 선택적 성분, 예컨대 이산화탄소, 비활성 기체 및 포화탄화수소를 함유할 수 있다. 이산화탄소는 에폭시화 방법에서는 부산물이다. 그러나, 이산화탄소는 일반적으로 촉매 활성화에 역효과를 갖는다. 전형적으로, 공급물 내 총 공급물 대비, 25 mol% 과량, 바람직하게는 10 mol% 과량의 이산화탄소 농도는 회피된다. 총 공급물 대비 1 mol% 이하만큼 낮은 이산화탄소 농도, 예컨대 0.5 mol%가 이용될 수 있다. 비활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤은 공급물 내에 30 내지 90 mol%, 전형적으로 40 내지 80 mol%의 농도로 존재할 수 있다. 적절한 포화탄화수소는 메탄 및 에탄이다. 만일 포화탄화수소가 존재한다면, 이들은 총 공급물 대비 80 mol% 이하, 특히 75 mol% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 종종 이들은 30 mol% 이상, 보다 빈번하게는 40 mol% 이상의 양으로 존재한다. 포화탄화수소는 산소 인화성한계(flammability limit)를 증가시키기 위해 공급물에 첨가될 수 있다.

에폭시화 방법은 다양한 범위에서 선택된 반응온도를 이용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 반응온도는 150 내지 340°C 범위, 보다 바람직하게는 180 내지 325°C 범위이다.

촉매의 불활성화 효과를 감소시키기 위해서, 반응온도는 점진적으로 또는 복수의 단계, 예컨대 0.1 내지 20°C의 단계, 특히 0.2 내지 10°C의 단계, 보다 특히 0.5 내지 5°C의 단계로 증가될 수 있다. 반응온도의 총 증가량은 10 내지 140°C의 범위, 보다 전형적으로는 20 내지 100°C 범위일 수 있다. 이 반응온도는 새로운 촉매가 사용되는 경우에, 전형적으로 150 내지 300°C, 보다 전형적으로는 200 내지 280°C 범위의 수준에서, 촉매가 에이징으로 인해 활성이 감소되는 경우에, 230 내지 340°C의 범위, 보다 전형적으로는 240 내지 325°C 범위의 수준까지 증가될 수 있다.

에폭시화 방법은 바람직하게는 1000 내지 3500 kPa 범위의 반응기 유입(inlet) 압력에서 수행된다. "GHSV" 또는 시간 당 기체공간속도는 정상 온도 및 압력에서(0°C, 1atm, 즉 101.3kPa) 1 시간 당 패킹된 촉매의 1 단위 부피를 통과하는 기체의 단위 부피이다. 바람직하게는, 에폭시화 방법이 기체상 방법으로서 패킹된 촉매 베드를 포함하는 경우에는, GHSV는 1500 내지 10000 NI/(l.h)의 범위이다. 바람직하게는, 이 방법은 1 시간 당 촉매 1 m³에서 생산되는 산화올레핀 0.5 내지 10 kmol 범위, 특히 1 시간 당 촉매 1 m³에서 생산되는 산화올레핀 0.7 내지 8 kmol 범위, 예를 들어 1시간 당 촉매 1 m³에서 생산되는 산화올레핀 5 kmol의 공정률(work rate)로 수행된다.

생산된 산화올레핀은 당해 기술분야에 공지된 방법, 예컨대 반응기 배출(outlet) 스트림 유래의 산화올레핀을 물에서 흡수하는 방법 및 선택적으로 증류에 의해 수용액에서 산화올레핀을 회수하는 방법을 이용하여 반응 혼합물에서 회수될 수 있다. 적어도 일부분의 산화올레핀 함유 수용액은 산화올레핀을 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민으로 전환시키기 위해 순차적으로 이용될 수 있다.

이 에폭시화 방법에서 생산된 산화올레핀은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민으로 전환될 수 있다.

예를 들어, 1,2-디올 또는 1,2-디올 에테르로의 전환은, 산성 또는 염기성 촉매를 적절하게 이용하여 산화올레핀을 물과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 1,2-디올을 우선하게 그리고 1,2-디올 에테르를 소량 생산하기 위해서, 산 촉매, 예컨대 총 반응 혼합물을 기준으로 1.0%w 황산 존재 하에 50-70°C, 100 kPa 절대기압에서의 액체상 반응 또는 바람직하게는 촉매 부존재 하에 130-240°C 및 2000 - 4000 kPa 절대기압에서의 기체상 반응에서, 산화올레핀을 10배 물

과량의 물과 함께 반응시킬 수 있다. 물의 비율이 낮아지면 반응 혼합물에서 1,2-디올 에테르의 비율이 증가된다. 그렇게 생산된 1,2-디올 에테르는 디-에테르, 트리-에테르, 테트라-에테르 또는 그 이상의 에테르로 될 수 있다. 대안적인 1,2-디올 에테르는 적어도 일부분의 물을 알콜로 대체함으로써, 구체적으로 메탄올 또는 에탄올과 같은 일차 알콜 등의 알콜로 산화올레핀을 전환시켜 제조될 수 있다. 1,2-디올 또는 1,2-디올 에테르로의 전환은 예컨대, 산화올레핀을 물과 반응시키는 단계, 산성 또는 염기성 촉매를 적절하게 이용하는 단계를 포함할 수 있다.

알칸올아민으로의 전환은 산화올레핀을 암모니아, 알킬아민 또는 디알킬아민과 같은 아민과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 무수 또는 수성 암모니아가 사용될 수 있다. 전형적으로, 무수 암모니아는 모노알칸올아민의 생산에 유리하게 사용된다. 산화올레핀을 알칸올아민으로 전환하는데 적용 가능한 방법에 대해서는 본원에 참고인용된, 예컨대 US-A-4845296이 참고될 수 있다.

1,2-디올 및 1,2-디올 에테르는 광범위한 공업적 응용, 예컨대 식품, 음료, 담배, 화장품, 열가소성 폴리머, 경화 수지 시스템, 세제, 열전달 시스템 등에 이용될 수 있다. 알칸올아민은 예컨대, 천연가스의 처리("감미")에 이용될 수 있다.

달리 특정하지 않는 한, 본원에 언급된 유기화합물, 예컨대 올레핀, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 알칸올아민 및 유기 할라이드는, 전형적으로 탄소수 40개 이하, 보다 전형적으로는 탄소수 20개 이하, 특히 탄소수 10개 이하, 보다 특히 탄소수 6개 이하를 보유한다. 본원에 정의된 바와 같이, 탄소원자의 개수(즉, 탄소수)에 대한 범위에는 범위의 한계를 특정 짓는 숫자가 포함된다.

일반적으로 본 발명을 기술하였지만, 하기의 실시예를 참고로 하여 추가적으로 이해할 수 있으며, 이 실시예는 오직 예증의 목적으로만 제공된 것이고, 다른 언급이 없는 한 발명을 제한하려는 의도가 아니다.

실시예

표 I에는 하기의 실시예에 기술된 바와 같은 촉매의 제조에 이용되는 지지체 I의 특성 및 기하학적 형태에 관련된 정보를 제시하였다. 지지체 II는 본 발명에 사용하기에 적절한 또 다른 지지체를 나타낸다.

[표 I]

	지지체 I	지지체 II
특성		
수분흡수도 (%)	46.5	50.4
벌크 패킹 밀도(kg/m ³)	843	788
ASTM 마모 손실(%)	14.7	16.5
평균 평판 분쇄 강도(N)	130	180
표면적 (m ² /g)	0.77	0.78
기하학적 형태		
공칭 크기(mm)	8	8
평균 길이 (mm)	7.7	7.7
길이, 범위 (mm)	6.6 - 8.6	6.6 - 8.6
직경 (mm)	8.6	8.6
구경 (mm)	1.02	1.02
길이/외경 비율	0.90	0.90

촉매의 제조

촉매 A(비교 목적):

촉매 A는 두 단계의 함침으로 제조했다: 제1단계는 도핑제 없이 은에 함침하는 단계에 관한 것이고, 제2단계는 은 및 도핑제에 함침하는 단계에 관한 것이다. 우선, 대략 120 g의 지지체 I을 1.53 g/ml의 비중을 보유하는 은 용액 204 g에 함침했다. 이 은 용액에 도핑제는 첨가하지 않았다. 지지체 I은 1분간 20mmHg까지 진공화 했고, 진공 하에서 지지체 I에 함침용

액을 첨가했으며, 이후 진공을 해제하고, 담체(carrier)가 액체와 3분간 접촉하도록 했다. 함침된 지지체 I은 이후, 500 rpm에서 2분간 원심분리하여 과량의 액체를 제거했다. 순차적으로, 함침된 지지체 I을 진동 셰이커(shaker)에 위치시키고 250℃에서 7분간 흐르는 공기에서 건조시켰다. 수득된 건조 촉매 A 전구체는 대략 17중량%의 은을 함유했다. 이후, 이 건조된 촉매 A 전구체는 비중 1.53 g/ml의 은 모액(stock solution) 191.0 g을 1:1 EDA/H₂O 2 g 내 NH₄ReO₄ 0.2915 g, 1:1 암모니아/물 2 g 내에 용해된 암모늄 메타텅스테이트 0.0678 g 및 물에 용해된 LiNO₃ 0.3747 g의 용액과 혼합하여 제조했다. 이 용액의 비중을 1.48 g/ml로 조절하기 위해 물을 추가적으로 첨가했다. 그러한 도핑 용액 50 g을 45.4중량% CsOH 용액 0.1379 g과 혼합했다. 이러한 최종 함침용액을 이용하여 촉매 A를 제조했다. 촉매 A 전구체 30 g을 함유하는 플라스크를 1분간 20 mmHg로 진공화하고, 진공 하에서 최종 함침용액을 첨가한 후, 진공을 해제했으며, 이 전구체는 용액과 3분간 접촉하도록 두었다. 이후, 이 함침된 전구체를 500rpm에서 2분간 원심분리하여 과량의 액체를 제거했다. 순차적으로 촉매 A를 진동 셰이커에 위치시키고, 250℃에서 7분간, 217 Nml/min의 속도로 공기 흐름에 건조시켰다. 최종 촉매 A 조성물은 Ag 27.3%, 촉매 1g 당 Cs 550ppm, 촉매 1g 당 Re 2.4μmol, 촉매 1g 당 W 0.60μmol, 및 촉매 1g 당 Li 12μmol이었다.

촉매 B(본 발명에 따름):

촉매 B는 두 단계의 함침으로 제조했다: 제1단계는 은 및 텅스텐 도핑제에 함침하는 단계에 관한 것이고, 제2단계는 은 및 기타 도핑제에 함침하는 단계에 관한 것이다. 우선, 암모늄 메타텅스테이트(0.0639 g)를 33중량% 에틸렌디아민/물 혼합물 1g에 용해시켰다. 이 용액을 비중 1.523 g/ml의 은 용액 200 g에 첨가했다. 지지체 I을 이 은 용액에 함침한 후, 촉매 A에 대한 절차에 따라 원심분리하고 건조했다. 수득된 촉매 B 전구체는 대략 16.6 중량%의 은을 함유했다. 이후, 이 건조된 촉매 B 전구체를 비중 1.523 g/ml의 은 모액 200 g과 1:1 EDA/H₂O 1 g 내 NH₄ReO₄ 0.2906 g, 및 물 1g에 용해된 LiNO₃ 0.3735 g의 용액과 혼합하여 제조된 제2의 용액에 함침했다. 이 용액의 비중을 1.49 g/ml로 조절하기 위해 물을 추가적으로 첨가했다. 그렇게 도핑된 용액 50 g을 44.6중량% CsOH 용액 0.1416 g과 혼합했다. 이러한 최종 함침용액을 이용하여 촉매 B를 제조했다. 촉매 B 전구체 30 g을 함유하는 플라스크를 1분간 20 mmHg까지 진공화하고, 최종 함침용액을 진공 하에서 첨가한 후, 진공을 해제했고, 전구체를 3분간 이 용액과 접촉하도록 두었다. 이후, 함침된 촉매 B 전구체를 500rpm에서 2분간 원심분리한 후 과량의 액체를 제거했으며, 순차적으로 진동 셰이커에 위치시키고, 250℃에서 7분간 217 NI/min의 속도로 공기 흐름에 건조시켰다. 최종 촉매 B의 조성은 Ag 27.3%, 촉매 1g 당 Cs 560ppm, 촉매 1g 당 Re 2.4μmol, 촉매 1g 당 W 0.60μmol, 및 촉매 1g 당 Li 12μmol이었다.

촉매 시험

촉매 A 및 촉매 B를, 에틸렌 및 산소를 함유하는 공급물에서 산화에틸렌을 생산하는 이들의 능력에 대하여 시험했다. 이를 위해, 은 5.29g을 함유하는, 분쇄된 촉매의 샘플을 각각 6.4 mm(1/4 in) 스테인리스강제 U-자형 튜브 반응기 튜브에 적재했다. 이 튜브를 용융금속조(열 매체)에 침지시키고, 그 단부는 기체 유동 시스템에 연결시켰다. 이용된 촉매의 중량 및 흡입 기체 유속은 분쇄되지 않은 촉매에 대하여 계산했을 때, 3300 NI/(l.h)의 시간당 기체공간속도를 제공하기 위해 조절했다. 유입 기체 압력은 1550kPa이었다. 이 촉매를 시험 이전에 225℃에서 2시간 동안 질소로 처리했다. 에틸렌 30부피%, 산소 8부피%, 이산화탄소 5부피%, 질소 57부피% 및 에틸 클로라이드 1.5 내지 6.0 부피백만분율(parts by million by volume (ppmv))을 함유한 시험 기체 혼합물을 "관류(once-through)" 조작으로 촉매 베드를 통과시켰다. 에틸 클로라이드 농도는 최대 선택성을 수득하기 위해 조절했다. 온도는 반응기 배출구에서 산화에틸렌의 농도가 3.1부피%가 되도록 조절했다.

촉매의 초기 성능, mol% 단위의 선택성 및 ℃ 단위의 활성은 표 II에 보고했다. 활성은 배출구에서 산화에틸렌의 농도가 3.1부피%인 농도이며; 보다 낮은 온도는 보다 높은 활성을 나타낸다. 초기 성능은 시험의 초기 2주간에, 설치된 촉매의 성능 수준을 반영한다.

활성 및 선택성도 또한 연속 조작에서 측정했다. 촉매의 누적 에틸렌 생산 0.6 kton/m³ 및 1.4 kton/m³ 후에 수득된 결과도 표 II에 보고했다.

【표 II】

	선택성, mol%	활성, ℃
촉매 A *)		

초기 성능	89.0	246
0.6kton/m ³ 에서의 성능	88.0	264
1.4kton/m ³ 에서의 성능	81.0	278
측매 B **)		
초기 성능	87.5	248
0.6kton/m ³ 에서의 성능	87.0	254
1.4kton/m ³ 에서의 성능	79.5	268
*) 비교 목적		
**) 본 발명에 따름		

측매 A와 측매 B를 비교하면, 도평계의 첨가가 두 함침 단계 사이에 순차적으로 이루어질 경우 초기 측매 활성이 훌륭한 초기 선택성과 함께 유지될 수 있다는 것이 예증되었다.

누적 산화에틸렌 생산 0.6 kton/m³ 및 1.4kton/m³에서 측매 A 및 측매 B에 대하여 수득한 성능 데이터는 측매 B가 측매 A에 비하여 안정성 측면에서 유리한 효과를 제공한다는 것을 나타낸다. 활성 안정성에서의 개선은 표 II의 데이터로부터 자명해진다.

본 발명이 현재 바람직한 구체예의 견지에서 기술되었지만, 합리적인 변조 및 변형이 당해 기술분야에서 숙련된 자에게는 가능할 것이다. 그러한 변조 및 변형은 기술된 발명 및 첨부된 청구의 범위의 범주 내에 있다.