



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월26일
(11) 등록번호 10-1730667
(24) 등록일자 2017년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 301/10 (2006.01) A61K 31/498 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C07D 301/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7027501
(22) 출원일자(국제) 2010년04월20일
심사청구일자 2015년04월17일
(85) 번역문제출일자 2011년11월18일
(65) 공개번호 10-2012-0014160
(43) 공개일자 2012년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/031673
(87) 국제공개번호 WO 2010/123844
국제공개일자 2010년10월28일
(30) 우선권주장
61/171,284 2009년04월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050044521 A*
KR1020060002920 A
US20040014999 A1
US20040198993 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 테크놀로지 인베스트먼트 엘엘씨.
미국 48674 미시건주 미드랜드 다우 센터 2020
(72) 발명자
장 리평
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 애로우헤드 드
라이브 306
리우 알버트
미국 웨스트 버지니아주 25311 찰스턴 퀴리어 스
트리트 1534
하벤쥬스 마이클
미국 웨스트 버지니아주 25303 사우스 찰스턴 하
모니 레인 987
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

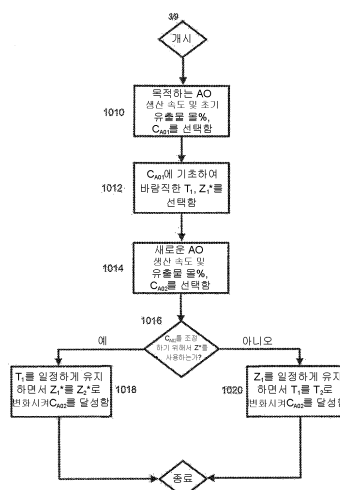
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 고 효율 촉매에 의한 지정된 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 달성 및 유지의 개선법

(57) 요약

목적하는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터를 달성하고 유지하는, 알킬렌 옥사이드 생산 공정을 수행하는 개선된 방법이 제시 및 기재되어 있다. 상기 공정은, 총 촉매 염화 유효성 파라미터 또는 반응 온도 중 하나를 조정하여 목적하는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터를 수득함을 포함한다.

대표도 - 도3



명세서

청구범위

청구항 1

고 효율 은 촉매 상에서, 알킬렌, 산소 및 하나 이상의 유기 클로라이드를 포함하는 공급물 가스를 반응시켜, 알킬렌 옥사이드를 포함하는 반응 생성물을 수득하는 공정을 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법으로서,

초기 총 촉매 염화 유효성(chloriding effectiveness) 값 및 초기 반응 온도에서 상기 공정을 수행하여, 알킬렌 옥사이드 농도, 알킬렌 옥사이드 수율, 알킬렌 옥사이드 생산 속도, 알킬렌 옥사이드 생산 속도/촉매 체적, 알킬렌 전환율, 및 산소 전환율로 구성된 군 중에서 선택되는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 초기 값을 수득하는 단계;

상기 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 목적 값을 선택하는 단계; 및

총 촉매 염화 유효성 값 및 반응 온도 중에서 하나를 선택하여, 총 촉매 염화 유효성 값을 선택된 총 촉매 염화 유효성 값 범위에 속하게 조정하거나 반응 온도를 선택된 반응 온도 범위에 속하게 조정하면서, 상기 총 촉매 염화 유효성 값 및 반응 온도 중 나머지 하나는 일정한 값으로 유지하여, 목적하는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터를 수득하는 단계를 포함하되,

상기 총 촉매 염화 유효성(Z^*)이 하기 수학적 식 1로 표시되는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법:

[수학적 식 1]

$$Z^* = \frac{\text{에틸 클로라이드 당량 (ppmv)}}{\text{에탄 당량 (몰 \%)}}$$

상기 식에서,

에틸 클로라이드 당량은 공급물 가스내 하나 이상의 유기 클로라이드의 농도에서 공급물 가스내 하나 이상의 유기 클로라이드와 동일한 촉매 염화 유효성을 제공하는 에틸 클로라이드의 총 농도(ppmv)이고;

에탄 당량은 공급물 가스 내 비-클로라이드 함유 탄화수소의 농도에서 공급물 가스내 비-클로라이드 함유 탄화수소와 동일한 탈염화 유효성을 제공하는 에탄의 총 농도(몰%)이고,

상기 고 효율 은 촉매는 85.7% 초과 효율에서 알킬렌 및 산소로부터 알킬렌 옥사이드를 생산할 수 있는 촉매이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

조정 단계가, 상기 반응 온도를 선택된 반응 온도 범위에 속하도록 조정하면서 상기 총 촉매 염화 유효성 값은 초기 총 촉매 염화 유효성 값으로 유지되도록 함을 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

조정 단계가, 상기 총 촉매 염화 유효성 값은 선택된 총 염화 유효성 값 범위에 속하도록 조정하면서 상기 반응 온도는 초기 반응 온도로 유지되도록 함을 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 총 촉매 염화 유효성이 선택된 총 촉매 염화 유효성 값 범위에 속하고, 상기 반응 온도가 선택된 반응 온도 범위에 속하고, 상기 총 촉매 염화 유효성이 일정한 온도, 일정한 반응기 주입구 알킬렌 농도, 및 고정된 공

정 조건에서 변하는 경우,

상기 공정이, 함수에 따라 반응 생성물내 알킬렌 옥사이드의 농도에 의해 변하는 알킬렌 옥사이드에 대한 효율을 갖고, 상기 함수의 기울기가 1 내지 -8 효율(%)/알킬렌 옥사이드(몰%)의 범위인, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공정이 반응 온도와 반응 생성물내 알킬렌 옥사이드 농도 둘다에 의해 변하는 최대 효율을 갖고,

상기 총 촉매 염화 유효성이 선택된 총 촉매 염화 유효성 값 범위에 속하고, 상기 반응 온도가 선택된 반응 온도 범위에 속하는 경우, 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도 중에서 선택된 하나를 조정하는 단계가, 상기 최대 효율로부터 0.5% 이하만큼 변하는 알킬렌 옥사이드에 대한 효율을 제공하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 최대 효율이, 일정한 반응기 주입구 알킬렌 농도 및 고정된 공정 조건에서의 최대 효율인, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 유기 클로라이드가 에틸 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 및 비닐 클로라이드로 구성된 군 중에서 선택되고, 상기 에틸 클로라이드 당량이 하기 수학적식을 갖는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법:

$$\text{에틸 클로라이드 당량 (ppmv)} = \text{ECL} + 2\text{EDC} + \text{VCL}$$

상기 식에서,

ECL은 공급물 가스내 에틸 클로라이드의 농도(ppmv)이고,

EDC는 공급물 가스내 에틸렌 다이클로라이드의 농도(ppmv)이고,

VCL은 공급물 가스내 비닐 클로라이드의 농도(ppmv)이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 공급물 가스내 비-클로라이드 함유 탄화수소가 에틸렌 및 에탄으로 구성된 군 중에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 에탄 당량이 하기 수학적식을 갖는, 알킬렌 옥사이드의 제조 방법:

$$\text{에탄 당량(몰\%)} = \text{C}_2\text{H}_6 + 0.01\text{C}_2\text{H}_4$$

상기 식에서,

C₂H₆은 공급물 가스내 에탄의 농도(몰%)이고,

C₂H₄는 공급물 가스내 에틸렌의 농도(몰%)이다.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 선택된 Z^* 범위가 1 내지 20인, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도 중에서 선택된 하나를 조정하는 단계가, Z^* 를 2.0 이하만큼 조정함을 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도 중에서 선택된 하나를 조정하는 단계가, 상기 반응 온도를 10℃ 이하만큼 조정함을 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드이고 상기 알킬렌이 에틸렌인, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 유기 클로라이드가 에틸 클로라이드, 메틸 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 비닐 클로라이드 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 초기 반응 온도 및 상기 초기 총 촉매 염화 유효성이, 효율, 촉매 활성 및 반응 생성물내 알킬렌 옥사이드의 농도로 구성된 군 중에서 선택되는 하나 이상의 변수에 기초하여, 알킬렌 옥사이드 효율이 최대가 되는 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도의 조합을 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 초기 총 촉매 염화 유효성이, 상기 초기 반응 온도 및 상기 초기 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터에서 알킬렌 옥사이드에 대한 최대 효율을 제공하도록 선택되는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 공정이 추가로, 초기 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터 값을 선택하고 선택된 초기 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터 값에서 알킬렌 옥사이드에 대한 최대 효율이 수득되도록 상기 초기 반응 온도 및 상기 초기 총 촉매 염화 유효성을 선택함을 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 총 염화 유효성 및 반응 온도 중에서 선택된 적어도 하나가 변하는 경우, 상기 공정이 고정된 반응기 주입구 알킬렌 농도 및 고정된 공정 조건에서 알킬렌 옥사이드 효율이 최대가 되는 반응 온도 및 총 염화 유효성의 조합을 갖고,

상기 효율이, 선형 관계에 따라 반응 생성물내 알킬렌 옥사이드의 농도에 의해 변하고,

상기 선형 관계는 -1 내지 -5의 알킬렌 옥사이드에 대한 효율(%)/알킬렌 옥사이드(몰%)의 기울기를 갖고,

상기 조정 단계가, 상기 선형 관계에 의해 정의된 효율로부터 0.5% 이하만큼 변하는 알킬렌 옥사이드에 대한 효율을 제공하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 고 효율 은 촉매가 레늄 촉진제를 포함하는, 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 알킬렌 옥사이드의 제조 방법, 및 보다 구체적으로 지정된 알킬렌 옥사이드 생산 속도를 달성하기 위해 고 효율 촉매를 사용하여 알킬렌 옥사이드를 생산하는 공정의 개선된 작동 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은, 2009년 4월 21일자로 출원된 미국 가출원 제 61/171,284 호를 우선권으로 주장하며, 그 전체를 본원에서 참고로 인용한다.

배경 기술

[0003] 알킬렌 옥사이드는 여러 가지 용도를 갖는 것으로 공지되어 있다. 예를 들어, 에틸렌 옥사이드는, 자동차 냉매로서, 부동액으로서, 및 폴리에스터 섬유와 수지의 제조에 사용되는 에틸렌 글리콜; 비이온성 계면활성제; 글리콜 에터; 에탄올아민; 및 폴리에틸렌 폴리에터 폴리올을 생산하기 위해서 사용된다. 프로필렌 옥사이드는 폴리우레탄 중합체 적용례에 사용되는 프로필렌 글리콜 및 폴리프로필렌 폴리에터 폴리올을 제조하기 위해서 사용된다.

[0004] 은-기반 촉매를 사용하여 산소 존재하에서 올레핀의 촉매작용 에폭시화를 통해 알킬렌 옥사이드를 생산하는 것이 공지되어 있다. 이러한 방법에 사용되는 통상적인 은-기반 촉매는 전형적으로 비교적 낮은 효율 또는 "선택성"을 갖는다(즉, 반응된 알킬렌 중의 낮은 백분율만이 목적하는 알킬렌 옥사이드로 전환된다). 특정 예시적인 방법에서, 에틸렌 에폭시화에 통상적인 촉매를 사용하면, 전환된 에틸렌의 분률로서 표현되는, 에틸렌 옥사이드에 대한 이론적인 최대 효율은 6/7 또는 85.7%의 한계점 초과에 도달하지 못한다. 따라서, 이러한 한계점은, 오랫동안 하기 반응식 1의 화학량론에 기초하여, 이 반응의 이론적인 최대 효율인 것으로 고려되었다:

[0005] [반응식 1]

[0006] $7 \text{ C}_2\text{H}_4 + 6 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O} + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

[0007] (문헌[cf. Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Vol. No. 9, 1994, p. 926] 참고)

[0008] 특정 "고 효율" 또는 "높은 선택성"의 최근 은-기반 촉매는 알킬렌 옥사이드 생산에 대해 매우 선택적이다. 예를 들어, 에틸렌의 에폭시화에서 최근의 특정 촉매를 사용하면, 에틸렌 옥사이드에 대한 이론적 최대 효율은 6/7 또는 85.7%의 한계점 초과에 값, 예를 들어 88% 또는 89% 또는 그 이상에 도달할 수 있다. 본원에 사용되는 경우, "고 효율 촉매" 및 "고 선택성 촉매"는 85.7% 초과에 효율로 상응하는 알킬렌 및 산소로부터 알킬렌 옥사이드를 생산할 수 있는 촉매를 지칭한다. 고 효율 촉매의 관찰되는 실제 효율은 공정 변수, 촉매 사용기간 등에 기초한 특정 조건하에서 85.7% 미만으로 떨어질 것이다. 그러나, 촉매가 그의 수명 중 임의의 시점, 예를 들어 하기 실시예에서 기술한 바와 같은 임의의 세트의 반응 조건에서 또는 가스 시간당 공간 속도를 변화시킴으로써 수득된 2개의 상이한 산소 전환율에서 관찰된 낮은 효율을 0의 산소 전환율의 제한된 경우로 외삽함으로써, 85.7% 이상의 효율을 달성할 수 있다면, 이는 고 효율 촉매로서 고려된다. 활성 성분으로서 은, 레늄, 하나 이상의 추가의 금속, 및 선택적으로 레늄 보조-촉진제를 포함할 수 있는 이러한 고 효율 촉매는, 유럽특허 제 0352850B1 호 및 몇몇 후속적인 특허 공개공보에 개시되어 있다. 종종 "억제제" 또는 "조절제"로 지칭되는 "촉진제"는, 알킬렌 옥사이드의 목적하는 형성에 대한 비율을 증가시키고/증가시키거나, 알킬렌 옥사이드의 목적하는 형성에 비해 이산화탄소 및 물로의 올레핀 또는 알킬렌 옥사이드의 원치않는 산화를 억제함으로써 촉매의 성능을 향상시키는 물질을 지칭한다. 본원에 사용되는 경우, "보조-촉진제"란, 촉진제와 함께 조합되는 경

우 촉진제의 촉진 효과를 증가시키는 물질을 지칭한다. 추가로, 촉진제는 또한 "도판트"로서 지칭될 수도 있다. 고 효율을 제공하는 이러한 촉진제의 경우, "고 효율 도판트" 또는 "높은 선택성 도판트"라는 용어가 사용될 수 있다.

[0009] "촉진제"는 촉매의 제조 동안 촉매에 도입되는 물질일 수 있다(고상 촉진제). 추가로, "촉진제"는 에폭시화 반응기 공급물에 도입되는 가스상 물질일 수도 있다(가스상 촉진제). 한 가지 예에서, 촉매 효율을 증가시키기 위하여 유기 할라이드 가스상 촉진제가 에폭시화 반응기 공급물에 연속적으로 첨가될 수 있다. 은-기반 에틸렌 에폭시화 촉매의 경우, 임의의 상업적인 공정에서는 고상 및 가스상 촉진제가 둘다 전형적으로 요구된다.

[0010] 통상적인 촉매는, 공급물내 가스상 촉진제 농도에 대해 비교적 편평한 효율 곡선을 갖는다. 즉, 효율이, 넓은 영역의 촉진제 농도에 걸쳐서 거의 변하지 않고(즉, 공급물내 가스상 촉진제 농도의 변화에 대한 효율의 변화가 약 0.1%/ppmv 미만이다), 이러한 불변성은, 촉매의 장기간 작동 동안 반응 온도가 변함에 따라 실질적으로 바뀌지 않는다. 그러나, 통상적인 촉매는 공급물내 가스상 촉진제 농도에 대해 거의 직선의 활성 감퇴 곡선을 갖는다. 즉, 공급물내 가스상 촉진제 농도가 증가함에 따라, 온도가 증가되어야만 하거나 또는 알킬렌 옥사이드 생산 속도가 감소될 것이다. 따라서, 통상적인 촉매를 사용하는 경우, 최적의 효율을 위하여, 비교적 낮은 작동 온도에서도 최대 효율이 유지될 수 있는 수준으로, 공급물내 가스상 촉진제 농도가 선택될 수 있다. 전형적으로, 가스상 촉진제 농도는, 통상적인 촉매의 총 수명 동안 실질적으로 동일하게 유지될 수 있다. 다른 한편으로, 비-최적화 가스상 촉진제 농도로 인한 효율에 대한 임의의 실질적인 영향 없이 목적하는 생산 속도를 수득하기 위해서, 반응 온도가 조정될 수 있다.

[0011] 대조적으로, 고 효율 촉매는, 가장 고 효율을 제공하는 값으로부터 가스상 촉진제 농도가 멀어짐에 따라, 가스상 촉진제 농도의 함수로서 비교적 급격한 효율 곡선을 나타내는 경향이 있다(즉, 가스상 촉진제 농도의 변화에 대한 효율의 변화가, 효율 극대화 농도로부터 먼 농도에서 작동되는 경우, 약 0.2%/ppmv 이상이다). 따라서, 촉진제 농도의 작은 변화는 상당한 효율 변화를 유발할 수 있고, 소정의 반응 온도 및 촉매 사용기간의 경우 가스상 촉진제의 특정 농도(또는 공급 속도)에서, 효율이 확인한 최대, 즉 최적을 나타낸다. 게다가, 효율 곡선 및 최적의 가스상 촉진제 농도는 반응 온도의 강한 함수인 경향이 있고, 따라서, 예를 들어, 촉매 활성 감소를 보상하기 위하여, 반응 온도가 변하는 경우, 상당히 영향을 받는다(즉, 반응 온도의 변화에 따른 효율의 변화는, 선택된 온도에서 효율 극대화 촉진제 농도로부터 벗어나서 수행되는 경우, 약 0.1%/℃ 이상일 수 있다). 추가로, 레늄-촉진된 고 효율 촉매는, 공급물내 가스상 촉진제 농도의 증가에 따라, 상당한 활성 증가를 나타낸다. 즉, 공급물내 가스상 촉진제 농도가 증가함에 따라, 온도는 감소되어야만 하거나, 생산 속도가 증가할 것이다.

[0012] 고 효율의 촉매의 효율에 대한 반응 온도 및 가스상 촉진제 농도의 강한 영향을 해소하기 위해서, 먼저 새로운 가스상 촉진제 농도를 계산하기 위해서 온도차를 사용하는 것이 제안되었다. 반응 온도가 변하는 경우에는 언제나, 가스상 촉진제 농도가 변한다(미국 특허 제7,193,094호; 유럽 특허 제1,458,699호). 그러나, 이러한 기법은 공정의 복잡성 및 자동화 공정을 위해 요구되는 제어장치를 증가시킨다. 또한, 이는 과도하거나 불충분한 가스상 촉진제 소모를 유발할 수 있고, 반응 온도의 요동(disturbance)에 대한 공정의 민감성을 증가시킬 수 있다. 또한, 이것은 온도와 효율 사이의 수학적 관계에 대한 지식을 요구하는데, 이는 구하기 힘들거나 비용이 들 수 있다. 마지막으로, 알킬렌 옥사이드의 생산 속도와 무관하게 효율을 극대화하는 방법이 의도된다. 많은 경우에, 예를 들어 하류 유닛(예를 들어, 알킬렌 글리콜 생산 유닛)으로의 공급 속도 요동을 최소화하기 위해서, 지정된 알킬렌 옥사이드 생산 속도에서 상기 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 전술한 문제점을 해소하는 공정에 대한 요구가 있어 왔다.

발명의 내용

[0013] 본 발명에 따르면, 알킬렌, 산소 및 하나 이상의 유기 클로라이드를 포함하는 공급물 가스를 고 효율의 은 촉매 상에서 반응시킴으로써 알킬렌 옥사이드를 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은, 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 초기 값을 수득하기 위해서, 초기 총 촉매 염화 유효성 값 및 초기 반응 온도에서 수행된다. 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 목적값이 선택되고, 공급 가스의 총 촉매 염화 유효성 값 및 반응 온도로부터 선택된 하나는, 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 목적값을 수득하기 위해서, 총 촉매 염화 유효성 값 및 반응 온도 중 다른 하나를 실질적으로 일정한 값으로 유지하면서, 조절된다. 바람직하게는 총 촉매 염화 유효성 값은 선택된 범위에서 조절되고, 바람직하게는 반응 온도는 선택된 범위에서 조절된다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도면을 보면, 예시적인 실시양태가 상세하게 도시되어 있다. 도면들은 일부 실시양태를 도시한 것이지만, 도면은 필수적으로 일정한 비율에 따르는 것이 아니며, 본 발명을 보다 잘 예시하고 설명하기 위해서, 특정 특징부들을 과장하거나, 제거하거나 부분적으로 구획화할 수 있다. 추가로, 본원에서 설명한 실시양태는 예시적인 것이고, 완전한 것을 의도한 것이 아니거나, 다르게는 특허청구범위를 도면에서 도시되고 하기 상세한 설명에서 개시된 정확한 형태 및 배열로 제한 또는 한정하고자 하는 것이 아니다.

도 1은, 고 효율 촉매 상에서 올레핀을 에폭시화함으로써, 알킬렌 옥사이드를 제조하기 위한 방법의 실시양태를 도시한 공정 흐름도이다.

도 2는, 3개의 상이한 온도 및 4개의 상이한 총 촉매 염화 파라미터 유효성 값에서, 촉매 효율(선택성)과 반응기 배출구 에틸렌 옥사이드 농도와의 관계를 도시한 일련의 곡선들이다.

도 3은, 목적하는 알킬렌 옥사이드 생산 속도 및 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도를 달성하고 유지하기 위해, 도 1의 공정의 수행 방법의 실시양태를 도시한 흐름도이다.

도 4는, 고 효율 촉매에 의한 에틸렌 옥사이드의 제조의 예시적인 방법에서, 총 촉매 염화 유효성에 대한 변화의 결과로서 최적화 조건으로부터의 공정의 편차, 및 고 효율 촉매의 효율에 대한 총 염화 파라미터 유효성 값의 변화에 따른 영향을 도시한 그래프이다.

도 5는 고 효율 촉매를 사용하여 에틸렌 옥사이드를 제조하기 위한 예시적인 방법에서, 촉매 선택성(효율)에 대한 총 촉매 염화 파라미터 유효성 값의 변화에 따른 영향을 도시한 그래프이다.

도 6은, 고 효율 촉매를 사용하여 에틸렌 옥사이드를 제조하기 위한 예시적인 방법에서, 촉매 효율에 대한 반응(주입구 냉매) 온도의 변화에 따른 영향을 도시한 그래프이다.

도 7a는 알킬렌 옥사이드 생산 방법의 바람직한 초기 작동 조건을 선택하는 제 1 예시적인 방법을 도시한 흐름도이다.

도 7b는, 알킬렌 옥사이드 생산 방법의 바람직한 초기 작동 조건을 선택하는 제 2 예시적인 방법을 도시한 흐름도이다.

도 7c는, 알킬렌 옥사이드의 선택된 반응기 배출구 농도에서, 알킬렌 옥사이드로의 효율을 극대화함으로써 고 효율 촉매에 의해 수행되는 알킬렌 옥사이드 생산 방법을 최적화함으로써, 알킬렌 옥사이드의 생산 방법의 바람직한 초기 작동 조건을 선택하는 제 3 예시적인 방법을 도시한 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

후술하는 바와 같이, 본 발명은, 총 염화 유효성 파라미터 또는 반응 온도를 조정함으로써, 목적하는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터, 예를 들어 알킬렌 옥사이드 수율, 알킬렌 옥사이드 반응기 생성물 농도, 알킬렌 전환율, 산소 전환율 또는 알킬렌 옥사이드 생산 속도를 달성하고 유지하기 위한 방법을 제공한다. 후술하는 바와 같이, 상기 방법을 사용하면, 이로써 한정되는 것은 아니지만 최적의 작동 조건을 포함하는 바람직한 초기 작동 조건으로부터 상당한 편차 없이, 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터가 용이하게 조정되는 것을 가능하게 한다.

[0016]

본 발명의 개시내용의 이해를 용이하게 하도록, 촉매 및 방법 성능과 관련한 특정 용어들을 정의하는 것이 유용하다. 고정층 반응기에서의 촉매의 활성은, 반응기의 촉매 체적 단위 당 목적하는 생성물로의 반응 속도로서 일반적으로 정의된다. 활성은 유용한 활성 부위의 총수 및 각각의 부위의 반응 속도 둘다와 관련된다. 활성 부위의 개수는 몇가지 방식에 의해 감소될 수 있다. 예를 들어, 이는 반응에 유용한 은의 표면적을 감소시키는, 은 입자의 유착에 의해 감소될 수 있다. 이는 또한, 예를 들어 반응기 공급물내 미량의 황 화합물과의 반응에 의한 피독(poisoning)에 의해 감소될 수 있다. 활성 부위의 개수는, 일반적인 공정의 구성요소들, 예를 들어 에폭시화 반응에 대해 비활성인 은 클로라이드 화합물을 형성하는, 공정 스트림내 클로라이드 화합물과의 반응에 의해 감소될 수도 있다. 또한, 반응 속도가 전체 개수의 활성 부위와는 무관하게 적어도 일부의 활성 부위에서 떨어지는 경우(예를 들어, 국소화 피독에 의해), 활성은 하락할 것이다. 소정의 생산 속도를 유지하기 위해서 활성 하락을 상쇄하도록, 특정 반응 조건을 바꿔서, 유효 활성 부위의 총 생산 속도를 증가시켜야만 한다. 예를 들어, 이러한 목적을 위해 활성 부위에 보다 많은 에너지를 제공하도록, 반응 온도는 종종 증가되어야만 한다. "활성"은 몇가지 방법에 의해 정량화될 수 있는데, 그중 하나는 반응 온도를 실질적으로 일정하게 유지하면서 주입구 스트림내 알킬렌 옥사이드의 몰%(주입구 스트림내 알킬렌 옥사이드의 몰%이며, 반드시 그렇지는 않지만 0%에 근접한다)에 대한 반응기의 배출구 스트림에 함유된 알킬렌 옥사이드의 몰%이고, 다른

하나는 알킬렌 옥사이드의 소정의 생산 속도를 유지하기 위해서 요구되는 온도이다. 많은 경우에, 활성은 일정한 시간 동안 지정된 일정한 온도에서 생산되는 알킬렌 옥사이드의 몰%로서 측정된다. 다르게는, 활성은, 소정의 다른 조건들, 예를 들어 공급물내 총 몰 및 압력하에서 지정된 일정한 몰%의 알킬렌 옥사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드의 생산을 유지하는데 요구되는 온도의 함수로서 측정될 수 있다.

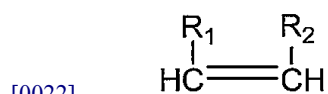
[0017] "선택성"과 동의어인, 에폭시화의 "효율"은 특정 생성물을 형성하는 전환되거나 반응된 올레핀의 상대적인 양(분율 또는 %)을 지칭한다. 예를 들어, "알킬렌 옥사이드로의 효율"은 알킬렌 옥사이드를 형성하는 전환되거나 반응된 올레핀의 몰 기준의 백분율을 지칭한다. 촉매의 유효 수명의 한가지 척도는, 모든 관련 인자들의 측면에서 허용가능한 생산성이 수득되는 시간 동안 반응물이 반응 시스템을 통과할 수 있는 시간의 길이이다. 알킬렌 옥사이드의 "수율"이란, 상기 방법에 의해 생산된 알킬렌 옥사이드의 순수(net) 몰수/임의의 소정의 시간 동안 상기 방법에 공급된 올레핀의 순수 몰수를 지칭한다.

[0018] "알킬렌 옥사이드 생산 파라미터"란 용어는, 알킬렌 옥사이드가 생산되는 정도와 관련된 변수를 기술하기 위해서 본원에 사용된다. 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 예로는, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 알킬렌 옥사이드 농도, 알킬렌 옥사이드 수율, 알킬렌 옥사이드 생산 속도, 알킬렌 옥사이드 생산 속도/촉매 체적, 알킬렌 전환율, 및 산소 전환율을 포함한다. 따라서, 생산 속도가 알킬렌 옥사이드 농도와 순수 생성물 유속의 곱에 의해 수득될 수 있기 때문에, 알킬렌 옥사이드 농도는 알킬렌 옥사이드 생산 속도와 관련된다. 알킬렌 옥사이드 생산 속도/촉매 체적은, 촉매층의 체적으로 생산 속도를 나눔으로써 결정될 수 있다. 산소 및 알킬렌 전환율은 효율에 의한 알킬렌 옥사이드의 생산에 관련된다.

[0019] 도 1은, 알킬렌 옥사이드의 제조방법(20)을 예시한다. 방법(20)은, 그 내부에 촉매층이 배치된 관형 용기를 포함하는 반응기(10)를 포함한다. 도 1에서는 수평 배치로 도시하고 있지만, 반응기(10)의 상업적인 실시양태는 전형적으로 수직으로 배치된다. 올레핀(즉, 알킬렌) 공급물 스트림(12)(이는 또한 포화 탄화수소, 예를 들어 에탄을 불순물로서 포함할 수 있음)은 산소 공급물(15) 및 가스상 촉진제 공급물(14)과 조합되어, 반응기 주입구 부근의 반응기 공급물 스트림(22)을 정의한다. 반응기 배출구 스트림(24)은 알킬렌 옥사이드("AO") 생성물과 부산물(예를 들어, CO₂, H₂O와 소량의 포화 탄화수소), 미반응된 올레핀, 산소 및 불활성 물질(inert)을 포함한다. 상업적인 공정에서, 일부 몰 생성물을 동반하는 알킬렌 옥사이드 생성물은 알킬렌 옥사이드 회수 유닛(도시하지 않음)내 반응기 배출구 스트림(24)으로부터 제거된다. 요구되는 경우, 재순환 스트림(18)도 제공되어 미반응된 올레핀 및 산소를 재순환시킬 수 있으며, 이러한 경우, 순수한 생성물 스트림(16)도 제공된다. 그러나, 재순환 스트림(18)이 제공되는 경우, 바람직하게는 퍼지 라인이 제공되어 불순물 및/또는 부산물, 예를 들어 아르곤 및 에탄의 축적을 감소시킨다. 추가로, 상업적인 공정은 또한 재순환 스트림(18)이 새로운 공급물과 혼합되고 반응기(10)에 도입되는 지점의 상류에서 수행되는 이산화탄소 제거 단계도 포함한다.

[0020] 올레핀-포함 올레핀 공급물 스트림(12)은, 공액되거나 공액되지 않은 방향족 올레핀 및 다이-올레핀을 비롯한 임의의 올레핀일 수 있다. 그러나, 바람직한 올레핀은 하기 화학식 1의 모노-올레핀이다:

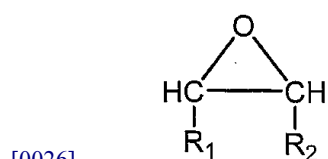
[0021] [화학식 1]



[0023] 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 수소 및 탄소수 1 내지 6의 알킬 라디칼로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택된다.

[0024] 프로필렌(R₁=CH₃, R₂=H) 및 에틸렌(R₁=R₂=H)이 보다 바람직하고, 에틸렌이 가장 바람직하다. 상응하게, 반응기 배출구 스트림(24)내 바람직한 알킬렌 옥사이드는 하기 화학식 2이다:

[0025] [화학식 2]



[0027] 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 수소 및 탄소수 1 내지 6의 알킬 라디칼로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택된다.

- [0028] 프로필렌($R_1=CH_3$, $R_2=H$) 및 에틸렌 옥사이드($R_1=R_2=H$)가 보다 바람직하고, 에틸렌 옥사이드가 가장 바람직하다.
- [0029] 산소 공급물(15)은 실질적으로 순수한 산소 또는 공기를 포함할 수 있다. 순수한 산소가 사용되는 경우, 또한 가연성 고려사항에 의해 허용되는 최대 수준 미만으로 산소 농도를 유지하도록 밸러스트 가스 또는 희석제(13), 예를 들어 질소 또는 메탄이 포함될 수 있다. 반응기 공급물 스트림(22)내 산소 농도는 넓은 범위에서 변할 수 있고, 실제로, 가연성은 일반적으로 산소 농도에 대한 제한 요인이다. 일반적으로, 반응기 공급물(22)내 산소 농도는 약 1몰% 이상, 바람직하게는 약 2몰% 이상일 것이다. 산소 농도는 일반적으로 약 15몰% 이하, 바람직하게는 약 12몰% 이하일 것이다. 밸러스트 가스(13)(예를 들어, 질소 또는 메탄)는 일반적으로 반응기 공급물 스트림(22)의 총 조성물의 약 50몰% 내지 약 80몰%이다. 메탄 밸러스트 가스가 질소에 비해 바람직한 한가지 이유는, 그의 높은 열용량으로 인하여, 메탄이 사이클에서 높은 산소 농도의 사용을 용이하게 하고, 따라서 활성 및 효율 둘다를 개선시키기 때문이다.
- [0030] 반응기 공급물 스트림(22)의 올레핀 농도는 넓은 범위에서 변할 수 있다. 그러나, 이는 바람직하게는 약 18몰% 이상, 보다 바람직하게는 약 20 몰% 이상이다. 반응기 공급물 스트림(22)내 올레핀의 농도는 바람직하게는 약 50몰% 이하, 보다 바람직하게는 약 40몰% 이하이다.
- [0031] 존재하는 경우, 반응기 공급물 스트림(22)내 이산화탄소 농도는 반응기(10)에 사용되는 촉매의 효율, 활성 및/또는 안정성에 매우 부정적인 영향을 미친다. 이산화탄소는 반응 부산물로서 생성되고, 불순물로서 다른 주입 구 반응 가스와 함께 도입될 수도 있다. 시판중인 에틸렌 에폭시화 공정에서, 이산화탄소의 농도를 사이클내에서 허용가능한 수준으로 조절하기 위해서, 이산화탄소의 적어도 일부가 연속적으로 제거된다. 반응기 공급물(22)내 이산화탄소 농도는 일반적으로 반응기 공급물(22)의 총 조성의 약 5몰% 이하, 바람직하게는 약 3몰% 이하, 더욱 보다 바람직하게는 약 2몰% 이하이다. 물도 공급물 가스에 존재할 수 있고, 바람직하게는 0 내지 2몰% 이하의 농도로 존재할 수 있다.
- [0032] 가스상 촉진제는 일반적으로 목적하는 알킬렌 옥사이드를 제조하기 위해서 공정(22)의 효율 및/또는 활성을 개선시키는 화합물이다. 바람직한 가스상 촉진제로는 유기 클로라이드를 포함한다. 보다 바람직하게, 가스상 촉진제는 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 비닐 클로라이드 및 이들의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상이다. 에틸 클로라이드 및 에틸렌 다이클로라이드가 가스상 촉진제 공급물(스트림(14))로서 가장 바람직하다. 예로서 클로로탄화수소 가스상 촉진제를 사용하면, 목적하는 알킬렌 옥사이드를 위한 공정(20)의 성능(예를 들어, 효율 및/또는 활성)을 개선시키는 촉진제의 능력이, 예를 들어 촉매상에서 염소 원자 또는 클로라이드 이온과 같은 특정 염소 종을 침착시킴으로써, 가스상 촉진제가 반응기(10)의 촉매 표면을 염소-처리한 정도에 좌우될 것으로 고려된다. 그러나, 염소 원자가 부족한 탄화수소는, 촉매로부터 클로라이드를 제거하는 것으로 여겨지고, 따라서 가스상 촉진제에 의해 제공되는 총 성능 개선을 손상시킨다. 이러한 현상의 논의는, 문헌[Berty, "Inhibitor Action of Chlorinated Hydrocarbons in the Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide," *Chemical Engineering Communications*, Vol. 82 (1989) at 229-232] 및 문헌[Berty, "Ethylene Oxide Synthesis," *Applied Industrial Catalysis*, Vol. I (1983) at 207-238]에서 발견될 수 있다. 파라핀계 화합물, 예를 들어 에탄 또는 프로판은, 촉매로부터 클로라이드를 제거하는데 특히 효과적인 것으로 여겨진다. 그러나, 올레핀, 예를 들어 에틸렌 및 프로필렌도 촉매로부터 클로라이드를 제거하는 작용을 하는 것으로 여겨진다. 이러한 탄화수소 중 일부는 또한 에틸렌 공급물(12)에 불순물로서 도입될 수 있거나 다른 이유(예를 들어 재순환 스트림(18)의 사용)로 존재할 수 있다. 전형적으로, 존재하는 경우, 반응기 공급물(22)내 에탄의 바람직한 농도는 0 내지 약 2몰%이다. 반응기 공급물 스트림(22)내 가스상 촉진제 및 클로라이드-제거 탄화수소의 경쟁 효과를 고려할 때, 촉매 염화에 있어서 가스상 종의 순수 효과를 나타내는 "총 촉매 염화 유효성 값"을 정의하는 것이 편리하다. 유기 클로라이드 가스상 촉진제의 경우에, 총 촉매 염화 유효성은 하기 수학적 식 1로 표현되는 무차원수(dimensionless quantity)인 Z^* 일 수 있다:
- [0033] [수학적 식 1]
- $$Z^* = \frac{\text{에틸 클로라이드 당량 (ppmv)}}{\text{에탄 당량 (몰 \%)}}$$
- [0034]
- [0035] 상기 식에서, 에틸 클로라이드 당량은 공급물 스트림(22)내 유기 클로라이드의 농도에서 반응기 공급물 스트림(22)에 존재하는 유기 클로라이드와 실질적으로 동일한 촉매 염화 유효성을 제공하는 에틸 클로라이드의 농도(ppmv; ppm몰과 동일함)이고; 에탄 당량은 반응기 공급물 스트림(22)내 비-클로라이드 함유 탄화수소의 농도에

서 반응기 공급물 스트림(22)내 비-클로라이드 함유 탄화수소와 실질적으로 동일한 촉매 탈염화 유효성을 제공하는 에탄의 농도(몰%)이다.

[0036] 에틸 클로라이드가 반응기 공급물 스트림(22)내에 존재하는 유일한 가스 클로라이드-함유 촉진제인 경우, 에틸 클로라이드 당량(즉, 수학적 1의 분자)은 에틸 클로라이드 농도(ppmv)이다. 다른 염소-함유 촉진제(구체적으로, 비닐 클로라이드, 메틸 클로라이드 또는 에틸렌 다이클로라이드)가 단독으로 또는 에틸 클로라이드와 함께 사용되는 경우, 에틸 클로라이드 당량은 에틸 클로라이드(ppmv)의 농도 + 다른 가스 클로라이드-함유 촉진제의 농도(에틸 클로라이드에 대해 촉진제로서의 이들의 유효성에 대해 보정한 농도)이다. 비-에틸 클로라이드 촉진제의 상대적 유효성은, 에틸 클로라이드를 다른 촉진제로 대체하고, 에틸 클로라이드에 의해 제공되는 동일한 수준의 촉매 성능을 수득하기 위해서 요구되는 농도를 결정함으로써 실험적으로 측정될 수 있다. 추가의 설명으로서, 1ppmv 에틸 클로라이드에 의해 제공되는 촉매 성능의 측면에서 동등한 유효성을 실현하기 위해서 반응기 주입구에서 에틸렌 다이클로라이드의 요구되는 농도가 0.5ppmv인 경우, 1ppmv 에틸렌 다이클로라이드에 대한 에틸 클로라이드 당량은 2ppmv 에틸 클로라이드가 될 것이다. 1ppmv 에틸렌 다이클로라이드 및 1ppmv 에틸 클로라이드의 가상 공급물의 경우, Z^* 의 분자인 에틸 클로라이드 당량은 3ppmv가 될 것이다. 추가 예로서, 특정 촉매인 메틸 클로라이드는 에틸 클로라이드의 염화 유효성에 비해 약 10배 낮은 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이러한 촉매의 경우, 소정의 농도(ppmv)의 메틸 클로라이드의 에틸 클로라이드 당량은, $0.1 \times (\text{메틸 클로라이드 농도(ppmv)})$ 이다. 또한, 특정 촉매의 경우, 비닐 클로라이드가 에틸 클로라이드와 동일한 염화 유효성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이러한 촉매의 경우, 소정의 농도(ppmv)의 비닐 클로라이드에 대한 에틸 클로라이드 당량은 $1.0 \times (\text{비닐 클로라이드 농도(ppmv)})$ 이다. 2종 초과 염소-함유 촉진제가 반응기 공급물 스트림(22)에 존재하는 경우(이는 상업적인 에틸렌 에폭시화 공정에서 자주 있는 경우임), 총 에틸 클로라이드 당량은, 존재하는 각각의 개별적인 염소-함유 촉진제에 대해 상응하는 에틸 클로라이드 당량의 합이다. 예를 들면, 1ppmv 에틸렌 다이클로라이드, 1 ppmv 에틸 클로라이드, 및 1 ppmv 비닐 클로라이드의 가상 공급물의 경우, Z^* 의 분자인 에틸 클로라이드 당량은 $2 \times 1 + 1 + 1 \times 1 = 4$ ppmv이다.

[0037] 에탄 당량(즉, 수학적 1의 분모)은 반응기 공급물 스트림(22)내 에탄의 농도(몰%) + 촉매로부터 클로라이드를 제거하는데 효과적인 다른 탄화수소의 농도(에탄에 비해 탈염화에 대한 그의 유효성에 대해 보정함)이다. 에탄에 비교한 에틸렌의 상대적인 유효성은, 에틸렌 및 에탄 둘다를 포함하는 공급물의 경우, 특정 에틸 클로라이드 당량 농도를 갖지만 에탄 없이 동일한 에틸렌 농도를 갖는 동일한 공급물에 비교하여 동일한 수준의 촉매 성능을 제공하는 주입구 에틸 클로라이드 당량 농도를 결정함으로써 실험적으로 측정될 수 있다. 추가 설명 방법으로서, 30.0몰%의 에틸렌 농도 및 0.30몰%의 에탄 농도를 포함하는 공급물 조성의 경우, 6.0ppmv 에틸 클로라이드 당량의 수준은, 유사한 공급물 조성을 갖되 에탄이 결핍된 3.0ppmv 에틸 클로라이드 당량과 동일한 수준의 촉매 성능을 제공하는 것으로 밝혀져서, 30.0몰% 에틸렌의 에탄 당량은 0.30몰%이다. 30.0몰% 에틸렌 및 0.3몰% 에탄을 갖는 주입구 반응기 공급물(22)의 경우, 에탄 당량은 0.6몰%가 될 것이다. 다르게 설명하면, 특정 촉매의 경우, 메탄은 에탄의 탈염화 유효성보다 약 500배 낮은 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이러한 촉매의 경우, 메탄에 대한 에탄 당량은 $0.002 \times (\text{메탄 농도(몰\%)})$ 이다. 30.0몰% 에틸렌 및 0.1몰% 에탄을 갖는 가상 주입구 반응기 공급물(22)의 경우, 에탄 당량은 0.4몰%일 것이다. 30.0몰% 에틸렌, 50몰% 메탄, 및 0.1몰% 에탄을 갖는 주입구 반응기 공급물(22)의 경우, 에탄 당량은 0.5몰%일 것이다. 에탄 및 에틸렌 이외의 탄화수소의 상대적 유효성은, 공급물내 에탄의 2종의 상이한 농도에서 관심있는 탄화수소를 공급물내 농도로 포함하는 공급물에 대해 동일한 촉매 성능을 달성하기 위해서 요구되는 주입구 에틸 클로라이드 당량을 결정함으로써 실험적으로 측정될 수 있다. 탄화수소 화합물이 매우 적은 탈염화 효과를 갖는 것으로 밝혀졌고 낮은 농도로 존재하는 경우, Z^* 계산에서의 에탄 당량 농도에 대한 그의 기여도는 무시할만할 수 있다.

[0038] 따라서, 전술한 관계를 고려하면, 반응기 공급물 스트림(22)이 에틸렌, 에틸 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 비닐 클로라이드 및 에탄을 포함하는 경우, 공정(20)의 총 촉매 염화 유효성은 하기 수학적 2와 같다:

[0039] [수학적 2]

$$Z^* = \frac{(ECL + 2 \cdot EDC + VCL)}{(C_2H_6 + 0.01 \cdot C_2H_4)}$$

[0040]

상기 식에서,

[0041]

[0042] ECL, EDC, 및 VCL은, 각각 반응기 공급물 스트림(22)내 에틸 클로라이드(C_2H_5Cl), 에틸렌 다이클로라이드($Cl-$

$\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{Cl}$) 및 비닐 클로라이드($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$)의 농도(ppmv)이다. C_2H_6 및 C_2H_4 는, 각각 반응기 공급물 스트림(2)내 에탄 및 에틸렌의 농도(몰%)이다. 가스상 염소-함유 촉진제 및 탄화수소 탈염화 종의 상대적 유효성은, 상기 공정에 사용되는 반응 조건하에서 측정되는 것이 중요하다. Z^* 은 바람직하게는 약 20 이하, 가장 바람직하게는 15 이하의 수준으로 유지될 것이다. Z^* 은 바람직하게는 약 1 이상이다.

[0043] 가스상 염소-함유 촉진제가, 단일 종으로서 공급될 수 있지만, 촉매와 접촉시 다른 종들이 형성되어 기상내 혼합물을 유발할 수 있다. 결과적으로, 반응 가스가 재순환 스트림(18)을 통해서와 같이 재순환되는 경우, 종들의 혼합물이 반응기 주입구에서 발견될 것이다. 특히, 단지 에틸 클로라이드 또는 에틸렌 다이클로라이드만이 시스템에 공급되는 경우조차, 주입구에서의 재순환 반응 가스는 에틸 클로라이드, 비닐 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 및 메틸 클로라이드를 포함할 수 있다. 에틸 클로라이드, 비닐 클로라이드 및 에틸렌 다이클로라이드의 농도는 Z^* 계산에서 고려되어야만 한다.

[0044] 주입구 가스(알킬렌 옥사이드와 산소 및 밸러스트 가스) 및 가스상 촉진제가 서로 혼합되는 순서는 중요하지 않고, 이들은 동시에 또는 순차적으로 혼합될 수도 있다. 공정의 가스 성분들의 혼합 순서는 안전성의 이유 및/또는 편의상 선택될 수 있다. 예를 들어, 산소는 일반적으로 안정성을 이유로 밸러스트 가스 이후에 첨가된다. 그러나, 가스상 촉진제는, 이것이 반응기(10)내 고체 촉매에 도입될 때 반응기 공급물 스트림(22)에 존재해야만 한다.

[0045] 도 1의 실시양태에서, 반응기(10)는 고정층 반응기이다. 그러나, 임의의 적합한 반응기, 예를 들어 고정층 관형 반응기, 연속 교반식 탱크 반응기(continuous stirred tank reactors; CSTR), 및 유체층 반응기를 사용할 수 있으며, 매우 다양한 이들 반응기는 당분야의 숙련자들에게 공지되어 있어서 본원에서 상세하게 설명할 필요가 없다. 미반응된 공급물의 재순환, 또는 단일 패스 시스템의 사용, 또는 직렬 배열의 반응기를 사용함으로써 에틸렌 전환율을 증가시키기 위한 연속 반응기 사용이 바람직하다는 점은 당분야의 숙련자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 선택된 특정 작동 모드는 일반적으로 공정 경제성에 의해 판단된다. 에폭시화 반응은 일반적으로 발열반응이다. 따라서, 냉매 시스템(28)(예를 들어, 열 전달 유체 또는 온수과 같은 냉매 유체를 갖는 유압 회로 또는 냉각 자켓)이, 반응기(10)의 온도를 조절하기 위해서 제공된다. 열 전달 유체는 몇몇의 임의의 공지된 열 전달 유체, 예를 들어 테트라린(1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌)일 수 있다. 온수로 냉각되는 반응기에서, 냉매는 반응기의 냉각 영역(cooling side), 가장 일반적으로는 셸(shell) 영역에 액체 물로서 도입된다. 이것이 냉각 영역을 통해 유동함에 따라, 물은 공정 영역(process side)으로부터 열을 제거하고, 일부 물은 스팀으로 증발된다. 냉매는, 물과 스팀의 혼합물로서 반응기의 냉각 영역으로부터 배출된다. 반응기로부터 배출된 스팀은, 이로부터 열을 제거함으로써 응축되고, 냉매 영역의 주입구로 다시 재순환된다. 반응기내 냉매의 온도는, 물의 비점에 의해 결정되고, 다시 이것은 작동하는 압력에 의해 결정된다. 압력은 반응기의 냉각 영역으로부터 배출되는 스팀-물 혼합물로부터 일부 압력을 배기하는 배기 밸브에 의해 제어된다. 전형적으로, 폐쇄 루프(closed loop) 제어를 사용하여, 목적하는 온도를 유지하기 위해서 요구되는 압력을 유지하도록 배기구 밸브를 자동으로 조절함으로써 냉매 온도를 조절한다.

[0046] "반응 온도", "에폭시화 온도" 또는 "에폭시화 반응 온도"라는 용어는, 촉매층 온도를 직접적으로 또는 간접적으로 보여주는 임의의 선택된 온도를 지칭한다. 특정 실시양태에서, 반응 온도는, 촉매층의 특정 위치에서의 촉매층 온도일 수 있다. 다른 실시양태에서, 반응 온도는 하나 이상의 촉매층 치수에 따른(예를 들어, 길이에 따른) 몇 개의 촉매층 온도 측정치의 수치 평균치일 수 있다. 추가의 실시양태에서, 반응 온도는 반응기 배출구 가스 온도일 수 있다. 추가의 실시양태에서, 반응 온도는 반응기 냉매 배출구 온도일 수 있다. 다른 실시양태에서, 반응 온도는 반응기 냉매 주입구 온도일 수 있다. 에폭시화 반응은, 바람직하게는 약 200℃ 이상, 보다 바람직하게 약 210℃ 이상, 가장 바람직하게 약 220℃ 이상인 온도에서 수행된다. 300℃ 이하의 반응 온도가 바람직하고, 약 290℃ 이하의 반응 온도가 바람직하다. 약 280℃ 이하의 반응 온도가 가장 바람직하다. 반응기 압력은, 목적하는 질량 속도 및 생산성에 기초하여 선택되고, 일반적으로 약 5 atm(506 kPa) 내지 약 30 atm(3.0 MPa)의 범위이다. 가스 시간당 공간 속도(GHSV)는 바람직하게 약 3000 hr^{-1} 초과, 보다 바람직하게 약 4,000 hr^{-1} 초과, 가장 바람직하게 약 5,000 hr^{-1} 초과이다.

[0047] 반응기(10)는 고 효율의 은 촉매를 포함한다. 일반적으로, 고 효율 은-기반 촉매는 지지 촉매이다. 지지체("캐리어"로 공지됨)는 폭넓은 범위의 불활성 지지체 물질로부터 선택될 수 있다. 이러한 지지체 물질은 천연 또는 인공 무기 물질일 수 있고, 여기에는 실리콘 카바이드, 점토, 부석(pumice), 제올라이트, 찰콜, 및 알칼리 토금속 카보네이트, 예를 들어 칼슘 카보네이트가 포함된다. 내화성 지지체 물질, 예를 들어 알루미늄,

마그네시아, 지르코니아 및 실리카가 바람직하다. 가장 바람직한 지지체 물질은 α -알루미나이다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 은은 하나 이상의 고체 촉진제인 촉매 캐리어 위에 침착되며, 이는 추가로 후술된다.

[0048] 에틸렌 옥사이드 촉매에 사용하기에 적합한 지지체를 제조하기 위한 많은 방법이 있다. 이러한 방법 중 일부는, 예를 들어 미국 특허 제4,379,134호; 제4,806,518호; 제5,063,195호; 제5,384,302호; 미국 특허 출원 제20030162655호 등에 기재되어 있다. 예를 들어, 95% 이상의 순도의 알파-알루미나 지지체는, 원료들을 컴파운딩(혼련)하고, 압출하고, 건조시키고, 고온 하소시킴으로써 제조될 수 있다. 이러한 경우에, 출발 원료는 일반적으로 상이한 특성들을 갖는 하나 이상의 알파-알루미나 분말, 물리적 강도를 제공하기 위해서 결합제로서 첨가될 수 있는 점도형 물질, 및 하소 단계 동안 제거 후 목적하는 다공성을 제공하도록 믹스에 사용되는 번-아웃(burn-out) 물질(일반적으로, 유기 화합물)을 포함한다. 마무리처리된 캐리어내 불순물의 수준은, 사용된 원료의 순도 및 하소 단계 동안 휘발화 정도에 의해 결정된다. 일반적인 불순물은 실리카, 알칼리 및 알칼리 토금속 옥사이드 및 미량의 금속 및/또는 비-금속-함유 첨가제를 포함할 수 있다. 에틸렌 옥사이드 촉매 사용을 위해 특히 적합한 특성을 갖는 캐리어의 또다른 제조방법은, 선택적으로 지르코늄 실리케이트를 보헤마이트 알루미나(AlOOH) 및/또는 감마-알루미나와 혼합하는 단계, 알루미나를, 산성 성분 및 할라이드 음이온(바람직하게는 불소 음이온)을 함유하는 혼합물로 해교하여 해교된 할로겐화된 알루미나를 형성하는 단계, (예를 들어, 압출 또는 가압하여) 해교되고 할로겐화된 알루미나를 성형하여 성형되고 해교되고 할로겐화된 알루미나를 형성하는 단계, 성형되고 해교되고 할로겐화된 알루미나를 건조시켜, 건조된 성형 알루미나를 제공하는 단계, 및 건조된 성형 알루미나를 하소시켜 선택적으로 개조된 알파-알루미나 캐리어의 정제들을 제공하는 단계를 포함한다.

[0049] 매우 높은 순도를 갖는 알루미나, 즉 98% 이상의 알파-알루미나(임의의 나머지 성분은 실리카, 알칼리 금속 옥사이드(예를 들어, 산화나트륨) 및 미량의 기타 금속-함유 및/또는 비-금속 함유 첨가제 또는 불순물임)가 사용되어 왔다. 유사하게, 낮은 순도를 갖는 알루미나, 즉 약 80중량%의 알파-알루미나(나머지는, 하나 이상의 비정질 및/또는 결정질 알루미나 및 기타 알루미나 옥사이드, 실리카, 실리카 알루미나, 플라이트, 다양한 알칼리 금속 옥사이드(예를 들어, 산화칼륨 및 산화세슘), 알칼리 토금속 옥사이드, 전이 금속 옥사이드(예를 들어, 산화철 및 산화티탄), 및 기타 금속 및 비-금속 옥사이드임)가 사용되어 왔다. 추가로, 캐리어를 제조하기 위해서 사용되는 물질은 촉매 성능을 개선하기 위한 공지된 화합물들, 예를 들어 레늄, (예를 들어 레네이트) 및 몰리브덴을 포함할 수 있다.

[0050] 특히 바람직한 실시양태에서, 지지체 물질은 약 80중량% 이상의 α -알루미나 및 약 30중량ppm 미만의 산-여과성(leachable) 알칼리 금속을 포함하며, α -알루미나의 중량% 및 산-여과성 알칼리 금속의 농도는 캐리어의 중량을 기준으로 계산되고, 여기서 산-여과성 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

[0051] 전술한 바와 같이 제조된 알파-알루미나 캐리어의 비표면적은 바람직하게는 적어도 약 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 바람직하게, 적어도 약 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 표면적은, 전형적으로 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, 바람직하게 약 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이다. 알파-알루미나 캐리어의 공극 체적은 바람직하게 적어도 약 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$, 보다 바람직하게, 약 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 약 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 그의 메디안 공극 직경은 약 1 내지 약 $50 \mu\text{m}$ 이다. 환약, 원통, 하나 이상의 중방향 축 개구부를 갖는 원통, 덩어리, 정제, 조각, 펠렛, 고리, 구, 왜건 휠(wagon wheel), 안장 고리, 및 별형 내면 및/또는 외면을 갖는 환상면을 비롯한 다양한 캐리어 형태가 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 고-순도 알파-알루미나는, 대다수가 바람직하게는 적어도 하나의 실질적으로 평평한 주요면을 갖고 라멜레이트(lamellate) 또는 소판(platelet) 형태를 갖는 입자들을 포함한다. 보다 바람직한 실시양태에서, 입자들은, (개수 기준으로) 적어도 50%가 약 $50 \mu\text{m}$ 미만의 주요 치수를 갖는, 6방향계 판 형태에 근접한다(일부 입자들은 2개 이상의 평평한 면을 갖는다). 바람직한 실시양태에서, 알파-알루미나 캐리어는, 지르코늄 실리케이트(지르콘)를 포함하되, 캐리어의 중량을 기준으로 계산시, 보다 바람직하게는 마무리처리된 캐리어에 약 4중량% 이하의 양으로 지르코늄 실리케이트로서 실질적으로 존재한다.

[0052] 알킬렌 옥사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 제조를 위한 본 발명의 촉매는, 하나 이상의 은 화합물의 용액으로 캐리어를 함치시키고, 상기 캐리어의 공극 도처에 은을 침착시키고, 당업계의 숙련자들에게 공지된 바와 같이 은 화합물을 환원시킴으로써 전술한 캐리어들로 제조될 수 있다. 예를 들어, 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는, 리우(Liu) 등의 미국 특허 제6,511,938호 및 토르스타인슨(Thorsteinson) 등의 미국 특허 제5,187,140호를 참고한다.

[0053] 일반적으로, 캐리어는, 산소 또는 산소-함유 가스에 의해 상응하는 알킬렌 옥사이드로의 알킬렌의 직접 산화를 촉매작용할 수 있는 은의 임의의 양인 촉매량의 은으로 함침된다. 이러한 촉매를 제조하는데 있어서, 캐리어

상에 촉매의 중량을 기준으로 약 5중량% 초과, 약 10중량% 초과, 약 15중량% 초과, 약 20중량% 초과, 약 25중량% 초과, 바람직하게, 약 27중량% 초과, 보다 바람직하게 약 30중량% 초과, 양의 은이 캐리어에 지지되도록 하기에 충분한 하나 이상의 은 화합물 용액으로 캐리어를 (1회 이상) 전형적으로 함침시킨다. 전형적으로, 캐리어 상에 지지된 은의 양은, 촉매의 중량을 기준으로, 약 70중량% 미만, 보다 바람직하게 약 50중량% 미만이다.

[0054] 마무리처리된 촉매내 은 입자의 크기는 중요하지만, 바람직한 범위는 좁지 않다. 적합한 은 입자 크기의 범위는 직경으로 약 10 내지 약 10,000Å일 수 있다. 바람직한 은 입자 크기의 범위는 직경으로 약 100Å 초과 내지 약 5,000Å 미만의 범위이다. 알루미늄 캐리어 내부에, 그 전반에 및/또는 그 위에 은이 비교적 균일하게 분산되는 것이 바람직하다.

[0055] 당업계의 숙련자들에게 공지된 바와 같이, 다양한 공지된 촉진제, 즉 특정 촉매작용 물질, 예를 들어 은과 함께 존재하는 경우, 촉매 성능의 하나 이상의 양상을 유익하게 하거나, 다르게는 목적하는 생성물, 예를 들어 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 제조하기 위한 촉매의 능력을 촉진시키는 작용을 하는 물질이 있다. 이러한 촉진제는 그 자체로는 일반적으로 촉매작용 물질로 고려되지 않는다. 촉매내 이러한 촉진제의 존재는, 촉매 성능에 하나 이상의 유익한 영향, 예를 들어 목적하는 생성물의 생산물 또는 생산량의 개선, 적합한 반응 속도를 달성하기 위해서 요구되는 온도의 감소, 바람직하지 않은 반응의 속도 또는 양의 감소 등에 기여하는 것으로 보인다. 경쟁 반응이 반응기에서 동시에 발생하고, 전체 공정의 유효성을 결정하는데 있어서 주요 인자는 이러한 경쟁 반응을 제어할 수 있는지의 척도이다. 목적하는 반응의 촉진제로 지칭되는 물질은 또다른 반응, 예를 들어 연소 반응의 억제제일 수 있다. 중요한 것은, 전체 반응에 대한 촉진제의 영향이 목적하는 생성물, 예를 들어 에틸렌 옥사이드의 효율적인 생산을 선호하느냐는 것이다. 촉매에 존재하는 하나 이상의 촉진제의 농도는 촉매 성능에 대한 목적하는 효과, 특정 촉매의 다른 성분들, 캐리어의 물리적 및 화학적 특성, 및 에폭시화 반응 조건에 따라 폭넓은 범위에서 변할 수 있다.

[0056] 2가지 이상의 유형의 촉진제-고체 촉진제 및 가스 촉진제가 있다. 고체 및/또는 가스 촉진제는 촉진량으로 제공된다. 촉매의 특정 성분의 "촉진량"이란, 상기 성분을 함유하지 않는 촉매에 비해, 촉매의 하나 이상의 촉매작용 성능을 개선시키는데 효과적으로 작용하는 성분의 양을 지칭한다. 촉매작용 특성의 예는, 운용성(이탈(run away)에 대한 저항성), 효율, 활성, 전환율, 안정성 및 수율 등을 포함한다. 당분야의 숙련자라면, 개별적인 촉매작용 특성들 중 하나 이상이 "촉진량"에 의해 개선될 수 있는 반면, 다른 촉매작용 특성들은 개선되거나 개선되지 않거나 심지어 줄어들 수 있음이 이해된다. 추가로, 상이한 촉매작용 특성들이 상이한 작동 조건 하에서 개선될 수 있음이 추가로 이해된다. 예를 들어, 하나의 세트의 작동 조건에서 개선된 효율을 갖는 촉매는 효율보다는 활성 측면에서 개선점이 보이는 상이한 세트의 조건에서 수행될 수 있고, 에틸렌 옥사이드 설비의 운전자는, 공급물 스태 비용, 에너지 비용, 부산물 제거 비용 등을 고려하여 수익을 극대화하도록 다른 촉매작용 특성이 소모되더라도 특정 촉매작용 특성의 이점을 달성하도록 작동 조건을 의도적으로 바꿀 것이다.

[0057] 촉진제에 의해 제공되는 촉진 효과는, 예를 들어 반응 조건; 촉매 제조 기법; 지지체의 표면적, 공극 구조 및 표면 화학적 특성; 촉매의 은과 보조-촉진제의 함량; 촉매 상에 존재하는 다른 양이온 및 음이온의 존재와 같은 다수의 변수들에 의해 영향을 받을 수 있다. 기타 활성화제, 안정화제, 촉진제, 개선제 또는 다른 촉매 개선제의 존재는 또한 촉진 효과에 영향을 미칠 수도 있다.

[0058] 에틸렌 옥사이드를 제조하기 위해서 사용되는 촉매에 대한 공지된 고체 촉진제의 예는, 칼륨, 루비듐, 세슘, 레늄, 황, 망간, 몰리브덴 및 텅스텐의 화합물을 포함한다. 에틸렌 옥사이드를 제조하기 위한 반응 동안, 촉매상의 촉진제의 구체적인 형태는 공지되지 않을 수 있다. 고체 촉진제 조성물과 이들의 특성 뿐만 아니라 촉매의 일부로서 촉진제를 도입하기 위한 방법의 예는, 토르스타인슨 등의 미국 특허 제5,187,140호(특히 제11 컬럼부터 제15 컬럼까지), 리우(Liu) 등의 미국 특허 제6,511,938호, 조(Chou) 등의 미국 특허 제5,504,053호, 수(Soo) 등의 미국 특허 제5,102,848호, 바신(Bhasin) 등의 미국 특허 제4,916,243호, 제4,908,343호, 및 제5,059,481호, 및 라우리젠(Lauritzen)의 미국 특허 제4,761,394호, 제4,766,105호, 제4,808,738호, 제4,820,675호, 및 제4,833,261호를 들 수 있으며, 이들은 모두 본원에서 참고로 인용된다. 고체 촉진제는 일반적으로 사용하기 전에 촉매에 화학적 화합물로서 첨가된다. 본원에 사용되는 경우, "화합물"이란 표면 및/또는 화학적 결합, 예를 들어 이온 및/또는 공유 및/또는 배위 결합에 의해 특정 원소를 하나 이상의 상이한 원소와 조합시킨 것을 의미한다. "이온성" 또는 "이온"이란 전기적으로 하전된 화학적 잔기를 지칭하고, "양이온성" 또는 "양이온"은 양성이고, "음이온성" 또는 "음이온"은 음성이다. "옥시음이온성" 또는 "옥시음이온"은 다른 원소와 함께 적어도 하나의 산소 원자를 함유하는 음성으로 하전된 잔기를 지칭한다. 따라서, 옥시음이온은 산소-함유 음이온이다. 이온은 진공 상태에서 존재하지 못하지만, 촉매에 화합물로서 첨가되는 경우 전하-균형 짝이온과 함께 발견됨을 이해하여야 한다. 일단, 촉매에서, 촉진제의 형태가 항상 공지된 것은 아니고, 촉진제

는 촉매의 제조 동안 첨가된 짝이온 없이 존재할 수도 있다. 예를 들어, 수산화세슘으로 제조된 촉매는 마무리 처리된 촉매에서 세슘을 함유하지만 수산화기는 함유하지 않는 것으로 분석될 수 있다. 유사하게, 이온성은 아니지만, 알칼리 금속 산화물, 예를 들어 세슘 산화물 또는 전이 금속 산화물, 예를 들어 MoO_3 과 같은 화합물은 촉매 제조 동안 또는 사용 중에 이온성 화합물로 전환될 수 있다. 쉽게 이해하기 위해서, 고체 촉진제는 반응 조건 동안 촉매에서의 이들의 형태와는 무관하게 양이온 및 음이온으로 지칭될 것이다.

[0059] 캐리어 상에 제조된 촉매는 양이온 촉진제로서 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 함유할 수 있다. 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 예는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨이다. 다른 양이온 촉진제는 란타넘계열 금속들을 비롯한 3b족 금속 이온을 포함한다. 일부 경우에, 촉진제는 양이온, 예를 들어 세슘 및 하나 이상의 다른 알칼리 금속의 혼합물을 포함하여, 본원에서 참고로 인용하는 미국 특허 제4,916,243호에서 기술한 바와 같은 상승효과를 개선시킬 수 있다. 본원에서 주기율표 참고문헌은, 케미칼 러버 캄파니(Cheical Rubber Company, 미국 오하이오주 클리브랜드 소재)에 의해 CRC 핸드북 어브 케미스트리 앤드 피직스(CRC Handbook of Chemistry and Physics)에서 출판된 것(제46판)임을 주목해야 한다.

[0060] 마무리처리된 촉매내 알칼리 금속 촉진제의 농도는 좁지 않으며, 폭넓은 범위에서 변할 수 있다. 다른 캐리어 및 촉매 특성으로 제공된 특정 촉매에 대한 최적의 알칼리 금속 촉진제 농도는 성능 특성, 예를 들어 촉매 효율, 촉매 노화 속도 및 반응 온도에 좌우될 것이다.

[0061] 마무리처리된 촉매내 알칼리 금속의 농도(양이온, 예를 들어 세슘의 중량을 기준으로 함)은, 약 0.0005 내지 1.0중량%, 바람직하게 약 0.005 내지 0.5중량%에서 변할 수 있다. 캐리어 또는 촉매의 표면에 존재하거나 그 위에 침착된 양이온 촉진제의 바람직한 양은 총 캐리어 물질 상의 계산된 양이온의 중량을 기준으로 일반적으로 약 10 내지 약 4000중량ppm, 바람직하게 약 15 내지 약 3000중량ppm, 보다 바람직하게 약 20 내지 약 2500중량ppm이다. 총 캐리어 물질의 중량을 기준으로 할 때 약 50 내지 약 2000 중량ppm의 양이온 촉진제 양이 종종 가장 바람직하다. 알칼리 금속 세슘 양이온이 다른 양이온과의 혼합물로 사용되는 경우, 목적하는 성능을 달성하기 위해서, 만약 사용된다면, 임의의 기타 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온에 대한 세슘의 비가 폭넓은 범위에서 변할 수 있다. 세슘 : 다른 양이온 촉진제의 중량비는 약 0.0001:1 내지 10,000:1, 바람직하게 약 0.001:1 내지 1,000:1일 것이다.

[0062] 본 발명과 함께 사용될 수 있는 일부 음이온 촉진제의 예는 할라이드, 예를 들어 플루오라이드 및 클로라이드, 주기율표의 3b족 내지 7b족 및 3a 내지 7a의 5 내지 83의 원자번호를 갖는 산소 이외의 원소의 옥시음이온을 포함한다. 질소, 황, 망간, 탄탈, 몰리브덴, 텅스텐 및 레늄의 하나 이상의 옥시음이온이 일부 적용례의 경우 바람직할 수 있다.

[0063] 본 발명의 촉매에 사용하기에 적합한 음이온 촉진제 또는 개질제의 유형은, 단지 예를 들자면, 옥시음이온, 예를 들어 설페이트, SO_4^{-2} , 포스페이트, 예를 들어 PO_4^{-3} , 티타네이트, 예를 들어 TiO_3^{-2} , 탄탈레이트, 예를 들어 $\text{Ta}_2\text{O}_6^{-2}$, 몰리브데이트, 예를 들어 MoO_4^{-2} , 바나데이트, 예를 들어, $\text{V}_2\text{O}_4^{-2}$, 크로메이트, 예를 들어, CrO_4^{-2} , 지르코네이트, 예를 들어, ZrO_3^{-2} , 폴리포스페이트, 망가네이트, 니트레이트, 클로레이트, 브로메이트, 보레이트, 실리케이트, 카보네이트, 텅스테이트, 티오설페이트, 세레이트 등을 포함한다. 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드를 포함하는 할라이드도 존재할 수 있다.

[0064] 다수의 음이온은 복잡한 화학적 성질을 갖고 하나 이상의 형태, 예를 들어 오르쏘바나데이트 및 메타바나데이트; 및 다양한 몰리브데이트 옥시음이온, 예를 들어 MoO_4^{-2} , 및 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ 및 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{-2}$ 으로 존재할 수 있음을 인식할 것이다. 옥시음이온은 또한 폴리옥시음이온 구조를 비롯한 혼합된 금속-함유 옥시음이온을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 망간 및 몰리브덴은 혼합된 금속 옥시음이온을 형성할 수 있다. 유사하게, 음이온성, 양이온성, 원소 또는 공유결합 형태로 제공되는지 여부와 무관하게 다른 금속들이 음이온성 구조에 도입될 수 있다.

[0065] 옥시음이온 또는 옥시음이온의 전구체가 캐리어를 함침시키는 용액에 사용될 수 있지만, 촉매를 제조 및/또는 사용하는 조건 동안, 초기에 존재하는 특정 옥시음이온 또는 전구체가 다른 형태로 전환될 수 있음이 가능하다. 실제로, 원소는 양이온성 또는 공유결합 형태로 전환될 수 있다. 많은 경우에, 존재하는 종을 정확하게 밝히기 위해서 분석 기법은 충분하지 않을 수 있다. 본 발명은 사용하는 동안 촉매 상에 궁극적으로 존재할 수 있는 정확한 종에 의해 한정되는 것을 의도하지는 않는다.

- [0066] 특정 고 효율 촉매와 함께, 가장 바람직한 촉진제는, 다양한 형태, 예를 들어 금속, 공유결합 화합물, 양이온 또는 음이온으로 제공될 수 있는 레늄을 포함한다. 개선된 효율 및/또는 활성을 제공하는 레늄 종은 특정되지 않으며, 촉매의 제조 또는 촉매로서의 사용 동안 발생되거나 첨가되는 성분일 수 있다. 레늄 화합물의 예는, 레늄 염, 예를 들어 레늄 할라이드, 레늄 옥시할라이드, 레네이트, 퍼레네이트, 레늄의 산화물 및 산을 포함한다. 그러나, 알칼리 금속 퍼레네이트, 암모늄 퍼레네이트, 알칼리 토금속 퍼레네이트, 은 퍼레네이트, 다른 퍼레네이트 및 레늄 헵톡사이드도 적합하게 사용될 수 있다. 레늄 헵톡사이드, Re_2O_7 은, 물에 용해되는 경우, 퍼레네산인 HReO_4 또는 하이드로젠 퍼레네이트로 가수분해된다. 따라서, 이러한 사항의 목적을 위해서, 레늄 헵톡사이드는 퍼레네이트, 즉 ReO_4 로 고려될 수 있다. 유사한 화학적 특성이, 다른 금속들, 예를 들어 몰리브덴 및 텅스텐에 의해 발휘될 수도 있다.
- [0067] 본 발명과 함께 사용될 수 있는 다른 부류의 촉진제들로는 망간 성분들을 포함한다. 많은 경우에, 망간 성분들은 촉매의 활성, 효율 및/또는 안정성을 개선시킬 수 있다. 개선된 활성, 효율 및/또는 안정성을 제공하는 망간 종들은 특정되지 않고, 촉매의 제조 및 촉매로서의 사용 동안 첨가되거나 발생하는 성분일 수 있다. 망간 성분들은, 이로서 한정하는 것은 아니지만, 망간 아세테이트, 망간 암모늄 설페이트, 망간 시트레이트, 망간 다이티오네이트, 망간 옥살레이트, 제 1 망간 니트레이트, 제 1 망간 설페이트, 및 망간 음이온, 예를 들어 퍼망가네이트 음이온 등을 포함한다. 특정 함침 용액에서 망간 성분을 안정화시키기 위해서, 에틸렌-다이아민-테트라아세트산(EDTA) 또는 그의 적합한 염과 같은 킬레이트 화합물을 첨가하는 것이 요구될 수 있다.
- [0068] 음이온 촉진제의 양은, 촉매의 총 중량을 기준으로, 폭넓게, 예를 들어 약 0.0005 내지 2중량%, 바람직하게 약 0.001 내지 0.5중량%로 변할 수 있다. 사용되는 경우, 레늄 성분은 촉매의 총 중량을 기준으로 레늄 중량으로서 계산시 약 1ppmw 이상, 즉 약 5ppmw 이상, 예를 들어, 약 10 내지 2000ppmw, 종종 20 내지 1000ppmw의 양으로 제공된다.
- [0069] 특정 고-효율 촉매는, 반응 조건하에서 산화환원-반 반응쌍의 가스 효율-개선 부재를 형성할 수 있는 가스 질소-함유 성분의 존재하에서 에폭시화 공정에 사용되는 산화환원-반 반응쌍 부재의 하나 이상의 효율-개선 염을 포함한다. 이러한 목적의 촉매 및 에폭시화 방법은, 본원에서 개시하고 청구하고 있는 알킬렌 옥사이드의 제조방법 및 공정과 함께 사용하기에는 바람직하지 않다. "산화환원-반 반응"이란 용어는, 예를 들어 문헌["Handbook of Chemistry", N. A. Lange, Editor, McGraw-Hill Book Company, Inc., pages 1213-1218 (1961)] 또는 문헌["CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65th Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., pages D155-162 (1984)]에서 발견되는 유형의, 표준 환원 또는 산화 전위(또한 표준 또는 단일 전극 전위로서 공지됨)의 표에 나타난 식에서 발견되는 것과 같은 반-반응을 의미하는 것으로 본원에서 정의된다. 이러한 화합물은, 반 반응쌍 부재의 염으로서 촉매와 회합되는 경우, 음이온이 옥시음이온(예를 들어, 다가 원자의 옥시음이온)인 염이다. 즉, 산화가 결합되어 있는 음이온의 원자는, 다른 원자에 결합되는 경우, 상이한 원자가 상태로 존재할 수 있다. 본원에 사용되는 "염"이란 용어는, 염의 음이온 및 양이온 성분들이 고체 촉매내에서 회합되거나 결합됨을 나타내는 것이 아니라, 단지 두 성분들이 반응 조건하에서 촉매내에 일부 형태로 존재함을 나타낸다. 나트륨, 루비듐, 및 세슘이 사용가능하지만, 칼륨이 전형적인 양이온이고, 전형적인 음이온은 니트레이트, 니트라이트, 및 에폭시 조건하에서 이동 또는 다른 화학적 반응을 거쳐서 니트레이트 음이온을 형성할 수 있는 다른 음이온이다. 전형적인 염으로는 KNO_3 및 KNO_2 를 들 수 있고, KNO_3 이 가장 빈번하게 사용된다.
- [0070] 은과 하나 이상의 고체 촉진제가 비교적 균일하게 캐리어 상에 분산되는 것이 바람직하다. 은 촉매 물질 및 하나 이상의 촉진제를 침착시키기 위한 바람직한 절차는, (1) 본 발명에 따른 캐리어를, 용매 또는 가용화제, 은 착체 및 하나 이상의 촉진제를 포함하는 용액으로 함침시키는 단계, 및 (2) 그 후, 함침된 캐리어를 처리하여 은 화합물을 전환시키고 캐리어의 외부 및 내부 공극 표면에 은 및 촉진제를 침착시키는 단계를 포함한다. 은 및 촉진제 침착은 승온된 온도로 용액 함유 캐리어를 가열시켜, 캐리어 내부의 액체를 증발시키고, 캐리어의 내부 및 외부 표면에 은 및 촉진제를 침착시킴으로써 일반적으로 달성된다. 가열 단계의 온도는 임의의 은 화합물을 금속성 은으로 환원시키기에 충분히 높아야 한다. 캐리어의 함침은, 은 침착을 위해 바람직한 기법인데, 그 이유는, 일반적으로 캐리어의 내부 표면에 은을 실질적으로 침착시킬 수 없는 코팅 공정에 비해 함침이 보다 효율적으로 은을 사용하기 때문이다. 추가로, 코팅된 촉매는 기계적 마모에 의해 은 손실에 보다 취약하다.
- [0071] 공지된 방법을 사용하여 알루미늄 캐리어 상에 침착된 은 및 고체 촉진제의 양을 분석할 수 있다. 당업계의 숙련자라면, 이러한 침착된 성분들 중 임의의 양을 측정하기 위해서 물질 수지(material balance)를 사용할 수 있

다. 다르게는, 원소 침착을 측정하기 위한 임의의 적합한 분석 기법, 예를 들어 X-선 형광(X-ray fluorescence; XRF)을 사용하여 침착된 성분들의 양을 측정할 수 있다.

[0072] 당업계에서 공지된 바와 같이, 알킬렌 옥사이드의 수율은 올레핀 소모 속도 및 경쟁 부반응의 속도에 좌우된다. 통상적인 촉매를 사용하여, 알킬렌 옥사이드 생산의 목적하는 속도를 실질적으로 효율을 희생시키지 않고도 반응 온도를 변화시킴에 의해 달성될 수 있다. 그러나, 고 효율 촉매에 의한 이러한 조정시, 효율은 전형적으로 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도 둘다에 좌우된다. 따라서, 올레핀 소모 속도를 증가시키는 변화는, 상응하는 효율 감소를 동반할 수 있다. 일반적으로 효율을 극대화하여, 원료 소모 및 원치않은 부산물(이산화탄소 및 물)의 발생을 최소화하는 것이 바람직하다. 효율은, 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도에 따라 변하기 때문에, 둘다의 변수들은 목적하는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터를 획득하기 위해 전형적으로 변해야만 한다. 도 2는 이러한 현상을 도시한다. 도 2는, 에틸 클로라이드의 주입구 농도를 변화시킴으로서 획득되는, 총 촉매 염화 유효성 파라미터 Z^* 의 4개의 값(2.9, 3.8, 4.7, 및 5.7, 도 2에 □로 도시됨)에서 3개의 상이한 반응 온도(245℃, 250℃, 및 255℃)에서 작동하는 고 효율, 레늄-촉진된 은 촉매에 대한 반응기 배출구 에틸렌 옥사이드 농도 및 효율(선택성) 데이터를 나타낸다. 3종의 모든 온도에 대해 Z^* 의 동일한 값이 사용되었지만, 간략화를 위해 단지 245℃에 대한 그래프에만 Z^* 값을 표시하였다. 그래프의 좌측 상단으로부터 우측 하단으로 이동함에 따라 온도는 증가하고, 각각의 곡선은 일반적으로 포물선이다. 따라서, 4.7의 Z^* 값에서, 반응 온도가 245℃이면, 약 1.4몰%의 배출구 에틸렌 옥사이드 농도가 89.8%의 효율에서 달성된다. 그러나, 동일한 반응기 배출구 에틸렌 옥사이드 농도에서, 효율은, 온도가 250℃로 증가하면 약 89.0%까지 떨어지고, 온도가 255℃까지 증가하면 약 88.0%까지 떨어진다. 도 2에서 도시하는 바와 같이, 245℃에서 1.4몰%의 에틸렌 옥사이드 반응기 배출구 농도에서 수행한 후, 반응 온도를 증가시키지 않으면서 단순히 Z^* 를 5.7로 증가시킴으로써, 에틸렌 옥사이드의 양을 약 1.7몰%로 증가시킬 수 있으며, 이는 목적하는 수율을 달성할 것이다. 그러나, 효율은 약 88.5%까지 떨어질 것이다. 그 결과, 특정 공지된 방법, 예를 들어 미국 특허 제7,193,094호에서 개시된 방법은, 반응 온도가 변할 때면 언제나 총 촉매 염화 유효성이 동시에 변해야 한다.

[0073] 특정 범위의 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도에서, 효율과 반응 온도의 연관성 뿐만 아니라 효율과 총 촉매 염화 유효성의 연관성은 비교적 평평한 반면, 반응물은 가스상 염화 수준의 변화에 따라 단조적으로 변함이 발견되었다. 그 결과, 소정의 촉매 활성 및 특정 범위의 총 촉매 염화 유효성 값 및 반응 온도의 경우, 다른 변수는 일정하게 유지하면서 총 촉매 염화 유효성 또는 반응 온도 중 하나를 조정함으로써 효율을 실질적으로 희생시키지 않으면서 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터, 예를 들어 반응기 배출구 스트림(24)내 알킬렌 옥사이드의 농도는, 조정 및 유지될 수 있다. 바람직하게는 반응기 주입구 알킬렌 농도를 실질적으로 일정한 값으로 유지하면서, 더욱 바람직하게는 실질적으로 고정된 작동 조건에서 알킬렌 옥사이드 생산 공정을 수행하면서, 반응 온도 또는 총 촉매 염화 유효성을 조정한다. 고정된 작동 조건은, 압력, 반응기 주입구 산소 농도, 반응기 주입구 이산화탄소 농도, 및 가스 시간당 공간 속도로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 변수가 실질적으로 일정한 값으로 유지되는 것이다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 이러한 변수들 중 각각은 실질적으로 일정한 값으로 고정된다.

[0074] 목적하는 알킬렌 옥사이드 수율을 달성 및 유지하기 위한 개선된 방법의 실시양태는 도 3에 도시되어 있다. 이 방법에 따르면, 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터의 초기 값(도 3에서는 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도(C_{A01})), 초기 반응 온도(T_1) 및 초기 총 염화 유효성 값(Z_1^*)을 포함하는, 바람직한 초기 작동 조건이 선택된다. 선택된 변수에 따라, 바람직한 초기 효율(E_1)이 획득된다. 도 3에서 도시한 실시양태에서, 초기 알킬렌 옥사이드 생산 속도 및 알킬렌 옥사이드의 상응하는 초기 반응기 배출구 농도(C_{A01})가 먼저 선택된다(단계 1010). 다르게는, 목적하는 알킬렌 옥사이드 배출구 농도(C_{A01})가 목적 생산 속도를 선택하지 않으면서 선택될 수 있다. 그러나, 목적 생산 속도가 선택되면, C_{A01} 은 표준 온도 및 압력($T=273.15^\circ\text{K}$, $P=1\text{ atm}$)에서 총 주입구 체적 유속(V) 및 선택된 알킬렌 옥사이드 생산 질량 유속(F_{A0})으로부터 계산될 수 있다. 하나의 방법에 따르면, 몰%인 알킬렌 옥사이드 농도의 변화량($\Delta\text{AO} \%$)이 먼저 하기 수학식 3에 따라 계산된다:

[0075] [수학식 3]

[0076]
$$\Delta\text{AO} \% = (F_{A0}/MW_{A0})(RT/P)(100/V)$$

- [0077] 상기 식에서,
- [0078] MW_{AO} 는 알킬렌 옥사이드의 분자량이고(예를 들어, 에틸렌 옥사이드의 경우, 44.05 g/gmol),
- [0079] R은 이상 가스 상수이다. 알킬렌 옥사이드의 반응기 주입구 농도(C_{AO} 주입구) 및 ΔAO %에 기초하여, 그다음 하기 2개의 수학적식을 풀어서 알킬렌 옥사이드의 배출구 농도(C_{AO1} ; 몰%)를 수득한다:
- [0080] [수학적식 4]
- [0081] 수축 인자(SF) = $(200 + C_{AO} \text{ 주입구}) / (200 + C_{AO1})$.
- [0082] [수학적식 5]
- [0083] $\Delta AO \% = SF * C_{AO1} - C_{AO} \text{ 주입구}$
- [0084] "수축 인자"란, 알킬렌 옥사이드의 생산으로 인하여 발생하는 순수 체적 감소를 지칭한다. 예를 들어, 에틸렌 옥사이드 생산의 경우, 생성된 에틸렌 옥사이드 1몰 당, 총 가스의 0.5몰가 순수 감소하여, 체적 유속에서 상응하는 감소가 유발된다.
- [0085] 알킬렌 옥사이드(C_{AO1})의 초기 반응기 배출구 농도에 기초하여, 단계 1012에서 초기 반응 온도(T_1) 및 총 촉매 염화 유효성 파라미터 값(Z_1^*)이 선택된다. 다르게는, 단계 1010에서, T_1 및 Z_1^* 중 하나가 선택될 수 있고, 단계 1010에서 선택된 T_1 및 Z_1^* 중 하나에 기초하여 단계 1012에서 T_1 및 Z_1^* 중 다른 하나가 선택될 수 있다. 각각의 경우에, C_{AO1} , 초기 반응 온도(T_1) 및 초기 총 촉매 염화 유효성 파라미터(Z_1^*)의 조합은 바람직하게는 바람직한 초기 작동 조건에 기초하여 선택된다. 하나의 실시양태에서, 바람직한 초기 작동 조건은, 일정한 온도, 반응기 주입구 알킬렌 농도, 및 지정된 범위 이내의 고정된 공정 조건에서 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도에 대한 효율의 1차 미분값($\partial E / \partial C_{AO}$)이 유지되도록 선택된다. 고정된 공정 조건은, 압력, 반응기 주입구 산소 농도, 반응기 주입구 이산화탄소 농도 및 가스 시간당 공간 속도로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 변수가 일정한 값으로 유지되는 것이다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 고정된 공정 조건은 압력, 반응기 주입구 산소 농도, 반응기 주입구 이산화탄소 농도 및 가스 시간당 공간 속도 각각이 일정하게 유지되는 조건이다. 또 다른 실시양태에서, 바람직한 작동 조건은, 에폭시화 온도에서 효율 극대화알킬렌 옥사이드 농도에 비해 높은 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도(C_{AO1})를 제공하도록 선택된다. 여전히 또다른 실시양태에서, 바람직한 작동 조건은, 동일한 반응 온도에서 효율 극대화 총 염화 유효성 값보다 높은 총 염화 유효성 값을 제공하도록 선택된다. 또다른 실시양태에서, 초기 총 촉매 염화 유효성 값(Z_1^*) 및 초기 반응 온도(T_1)는 목적하는 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도(C_{AO1})에서 알킬렌 옥사이드를 향한 효율을 극대화하도록 선택된다. 또다른 최적화 방법들 및 바람직한 초기 작동 조건을 선택하기 위한 또다른 방법이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 반응기 배출구(24)내 알킬렌 옥사이드 농도와 무관하게, 소정의 선택된 초기 반응 온도(T_1)에 대해 최대 촉매 효율에서 공정(20)을 작동하는 것이 바람직할 수 있다. 추가로, 최소 수득가능한 반응 온도(냉매 회로(28)의 용량에 기초함)에서 수행하고 최대 효율을 수득하는 Z_1^* 의 값을 선택함으로써, 효율 극대화 계획이 선택될 수 있다. 다르게는, 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도는 (반응기가 견딜 수 있는 최대 온도에 의해 제한되기 때문에) 효율에 무관하게 극대화될 것이다. 전술한 바와 같은 기법을 사용하여 T_1 및 Z_1^* 을 선택할 수 있고, 추가로 하기에서 논의될 것이다.
- [0086] 단계(1010 및 1012)에서 바람직한 초기 작동 조건(C_{AO1} , T_1 , Z_1^* , E_1)을 선택한 후, 그다음 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터(예를 들어, 알킬렌 옥사이드 생산 속도 및/또는 반응기 배출구내 알킬렌 옥사이드의 농도)를 조정하는 것이 바람직한 경우, 새로운 값(농도, C_{AO2})이 선택된다(단계 1014). 목적하는 값을 수득하기 위해서, 조작할 변수로서 Z^* 또는 반응 온도가 선택된다. Z^* 이 선택되면, 단계 1018에서, T_1 은 일정하게 유지되면서, (예를 들어, 스트림(14)내 유기 클로라이드 가스상 촉진제의 유동을 증가시킴으로써), Z^* 는 Z_1^* 로부터 Z_2^* 로 변한다. 반응 온

도인 T가 선택되면, 단계 1020에서, (예를 들어, 냉각 회로(28)내 냉매 유속을 감소시키거나 또는 온수 냉각된 시스템에서 스팀 드럼 압력을 증가시킴으로써) 온도가 T_1 로부터 T_2 로 변하면서, Z_1^* 는 일정하게 유지된다. 알킬렌 옥사이드의 생산의 증가를 목적하는 경우, 단계 1018에서 Z^* 는 증가될 것이거나 단계 1020에서 T가 증가될 것이다. 대조적으로, 알킬렌 옥사이드의 생산의 감소를 목적하는 경우, 단계 1018에서 Z^* 가 감소되거나 단계 1020에서 T는 감소될 것이다. T 또는 Z^* 를 조작하면서, 실질적으로 일정한 반응기 주입구 알킬렌 농도에서 알킬렌 옥사이드 생산 공정을 수행하는 것이 바람직하고, 압력, 반응기 주입구 산소 농도, 반응기 주입구 이산화탄소 농도 및 가스 시간당 공간 속도로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 변수가 실질적으로 일정한 값으로 고정되는 실질적으로 고정된 공정 조건에서 상기 공정을 수행하는 것이 추가로 바람직하다. 하나의 예시적인 실시양태에서, 각각의 이러한 변수는 실질적으로 일정한 값으로 고정된다.

[0087] 따라서, 미국 특허 제7,193,094호에서 기술한 바와 같은 방법과는 대조적으로, 도 3의 방법은, 공정의 작동 및 제어에 복잡성을 부여하고 공정 요동 효과를 유발하거나 악화시키는 반응 온도 및 가스상 촉진제 농도를 동시에 조정하는 것과 관련된 복잡성을 배제한다.

[0088] 도 3의 Z^* 및 T의 변화량은 일반적으로 알킬렌 옥사이드의 목적하는 수율(및/또는 반응기 배출구 농도)를 수득하기 위해서 요구되는 정도로 반응 속도를 변화시키기에 충분한 척도이다. 단계 1018에서 제조된 Z^* 의 변화량(즉, ΔZ^*)은 바람직하게는 약 2 이하, 보다 바람직하게 약 1.5 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 1.3 이하, 가장 바람직하게 약 1.0 이하이다. 단계 1020에서 형성된 반응 온도(T)의 변화량(즉, ΔT)은 바람직하게는 약 10℃ 이하, 보다 바람직하게 약 7℃ 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 5℃ 이하, 가장 바람직하게는 약 2℃ 이하이다. 특정 실시양태에서, 단계 1018에서의 Z^* 의 변화량 및 단계 1020에서의 T의 변화량은 바람직하게 약 1.0% 이하, 보다 바람직하게 약 0.5% 이하, 가장 바람직하게 약 0.3% 이하인 효율의 변화량(ΔE)을 유발한다.

[0089] 진술한 바와 같이, 공정(20)은, 촉매 효율이 총 촉매 염화 유효성 및 반응 온도와 관련하여 비교적 편평하게 유지되는 것을 보장하도록 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 영역에서의 작동을 보장하기 위해서, Z^* 및 T는 바람직하게는 개별적인 선택된 영역에서 유지된다. 따라서, Z^* 는 약 20 이하, 가장 바람직하게는 약 15 이하의 수준으로 유지되는 것이 바람직할 것이다. Z^* 는 바람직하게 적어도 약 1이다. 추가로, 상기 반응 온도는 바람직하게 적어도 약 200℃, 보다 바람직하게 적어도 약 210℃, 가장 바람직하게 적어도 약 220℃이다. 300℃ 이하의 반응 온도가 바람직하고, 약 290℃ 이하의 반응 온도가 보다 바람직하다. 약 280℃ 이하의 반응 온도가 가장 바람직하다.

[0090] 당업계에 공지된 바와 같이, 촉매의 노화(age)는 다수의 기작으로 인하여 그의 활성에 영향을 미칠 수 있다. 문헌[Bartholomew, C. H., "Mechanisms of Catalyst Deactivation," *Applied Catalysis, A: General* (2001), 212(1-2), 17-60] 참조. 활성이 변함에 따라, 효율인 Z^* 과 반응 온도 사이의 관계도 변할 수 있다. 따라서, 도 3의 방법은 바람직하게는 실질적으로 일정한 촉매 활성을 제공하는 비교적 좁은 촉매 사용기간 영역에 걸쳐 바람직하게 수행된다. 그러나, 새로운 촉매, 수명의 중간 수준의 촉매 및 노화된 촉매도 사용될 수 있다. 촉매 사용기간은, 여러 가지 방법으로, 예를 들어 가동 일수(days on stream) 또는 팩킹된 반응기 체적(예를 들어, m^3)으로 나눈 누적된 생성물 출력(예를 들어, 미터법의 킬로톤, "kt")의 비로 표현될 수 있다. 본원에서 기술한 방법은, 바람직하게 약 10 kt 이하의 알킬렌 옥사이드/촉매(m^3), 보다 바람직하게 약 8 kt 이하의 알킬렌 옥사이드/촉매(m^3), 더욱 보다 바람직하게 약 6 kt 이하의 알킬렌 옥사이드/촉매(m^3), 가장 바람직하게 약 4 kt 이하의 알킬렌 옥사이드/촉매(m^3)인 나이를 갖는 촉매 상에서 수행된다.

[0091] 진술한 바와 같이, 도 3의 방법의 단계 1012에서, 초기 반응 온도(T_1) 및 초기 총 촉매 염화 유효성 값(Z_1^*)은 바람직하게는 바람직한 초기 작동 조건을 수득하기 위해서 선택된다. 바람직한 초기 작동 조건(예를 들어, T_1 , Z_1^* , C_{A01} , E_1)을 선택하는 방법이 본원에서 기술될 것이다. 설명을 통해, 본 방법을 설명하기 위해서 사용된 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터는 알킬렌 옥사이드 농도(C_{A0})이다. 그러나, 다른 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터가 사용될 수도 있다.

[0092] 제 1 예시 실시양태에 따르면, 선택된 범위의 값 이내의, 효율 대 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도의 기울

기에 상응하도록, T_1 및 Z_1^* 가 선택된다. 반응기 주입구 알킬렌 농도가 일정하게 유지되고 고정된 공정 조건하에서 수행되면서 Z^* 가 일정한 온도에서 변환에 따라 상기 기울기는 효율 대 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도의 기울기이다. 고정된 공정 조건은, 반응기 주입구 산소 농도, 반응기 주입구 이산화탄소 농도, 반응기 압력 및 가스 시간당 공간 속도로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 변수가 일정하게 유지되는 조건이다. 바람직한 실시양태에서, 고정된 공정 조건은 이러한 변수들 중 각각이 일정하게 고정된 것이다. 상기 기울기는 바람직하게는 약 -1 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 보다 바람직하게 약 -1.5 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 -2 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하이다. 상기 기울기는 바람직하게 적어도 약 -5 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%), 보다 바람직하게 적어도 약 -4.5 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%), 더욱 보다 바람직하게 적어도 약 -4 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%)이다. 약 -3 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%)의 기울기가 특히 바람직하다. 도 7a를 보면, 예시적인 실시양태를 시행하는 방법이 도시되어 있다. 상기 방법에 따르면, 단계 802에서, 제1 선택된 반응 온도(T_1)는 적어도 약 200°C, 보다 바람직하게 적어도 약 210°C, 가장 바람직하게 적어도 약 220°C인 에폭시화 반응 온도이도록 선택된다. T_1 은 바람직하게 약 300°C 이하, 보다 바람직하게 약 290°C 이하, 가장 바람직하게 약 280°C 이하이다. 단계 804에서, 전술한 바와 같이, 반응 온도는 제1 선택된 반응 온도(T_1)로 유지하고 반응기 주입구 알킬렌 농도는 고정된 공정 조건에서 일정하게 유지하면서, Z^* 를 변화시키고 C_{A0} 를 측정하고 다양한 Z^* 값에서 효율을 측정함으로써, 효율 및 C_{A0} 데이터의 제1 세트가 발생된다.

[0093] 단계 806에서, 인접한 쌍의 효율 값과 C_{A0} 값에 의해 정의된 선형 기울기(예를 들어, $\Delta E / \Delta C_{A0}$)를 T_1 에서 결정한다. 단계 808에서, C_{A01} 의 값은, 전술한 바와 같이 $\Delta E / \Delta C_{A0}$ 이 $(\partial E / \partial C_{A0})_T$ 의 기술기에 해당하는 지점에서 선택된다. 그다음, Z_1^* 은 $\Delta E / \Delta C_{A0}$ 의 선택된 값에 기초하여 수집된 데이터로부터(예를 들어, 내삽에 의해) 결정될 수 있다.

[0094] 또다른 예시적인 실시양태에 따르면, 바람직한 초기 작동 조건은, 최대 효율보다 적은 효율을 제공하도록 선택된다. 바람직한 시행에서, 초기 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도(C_{A01})는, 효율 극대화 농도보다 크도록 선택된다. 도 7b에서, 예시적인 실시양태를 시행하는 방법이 도시되어 있다. 상기 방법에 따르면, 단계 902에서, T_1 은 전술한 실시양태에서 기술한 바와 같이 선택된다. 단계 904에서, 도 7a의 단계 804에 대해 전술한 바와 동일한 방식으로 효율 값을 결정한다. 단계 906에서, T_1 에 대한 최대 효율 값을 결정하고 상응하는 효율 극대화 Z^* 및 C_{A0} 값(Z_{\max}^* 및 $C_{A0 \max}$)을 결정한다. 하나의 예시적인 예에서, Z^* 및/또는 C_{A0} 대 효율의 보정된 값을 플롯하고, 최대 효율, Z_{\max}^* 및/또는 $C_{A0 \max}$ 를 그래프로 및/또는 수치적으로(예를 들어, 곡선-피팅, 모델화, 및/또는 내삽에 의해) 결정함으로써, 최대 효율 값이 결정된다. 단계 908에서, Z^* 의 효율 극대화 값(즉, Z_{\max}^*)에 기초하여 Z_1^* 을 선택할지 또는 C_{A0} 의 효율 극대화 값(즉, $C_{A0 \max}$)에 기초하여 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도, C_{A01} 를 먼저 선택할지 결정한다. 후자의 방법이 선택되면, C_{A01} 는 단계 910의 $C_{A0 \max}$ 보다 크도록 선택된다. C_{A01} 는 $C_{A0 \max}$ 보다 바람직하게 적어도 1% 크고(즉, 적어도 약 $1.01C_{A0 \max}$), 보다 바람직하게 적어도 약 5% 크고, 더욱 보다 바람직하게 적어도 약 10% 크다. C_{A01} 는 $C_{A0 \max}$ 보다 바람직하게 약 25% 이하로 크고(즉, 약 $1.25C_{A0 \max}$ 이하), 보다 바람직하게 약 20% 이하로 크고, 더욱 보다 바람직하게 약 15% 이하로 크다. C_{A01} 의 선택된 값에 기초하여, 그다음 C_{A01} 를 달성하기 위한 필수 값인 Z_1^* 을 보정된 데이터로부터 결정할 수 있다.

[0095] C_{A0} 가 Z_1^* 를 결정하기 위해서 사용되지 않는다면, 그다음 단계 912에서 Z_1^* 이 Z^* 의 효율-극대화 값(즉, Z_{\max}^*)보다 크도록 선택된다. Z_1^* 은 Z_{\max}^* 보다 바람직하게 적어도 약 1% 크고(즉, 적어도 약 $1.01Z_{\max}^*$), 보다 바람직하게 적어도 약 5% 크고, 보다 바람직하게 적어도 약 10% 크다. Z_1^* 이 Z_{\max}^* 보다 바람직하게 약 25% 이하로 크고(즉, $1.25Z_{\max}^*$ 이하), 보다 바람직하게 약 20% 이하로 크고, 더욱 보다 바람직하게 약 15% 이하로 크다. Z_1^* 및 T_1 의

선택이 C_{A01} 를 결정할 것이다

[0096]

도 3을 보면, 또다른 예시적인 실시양태에 따르면, 단계 1010에서 목적하는 초기 알킬렌 옥사이드 생산 속도 또는 배출구 농도(C_{A01})를 선택한 후, T 및 Z^* 의 바람직한 초기 값(즉, T_1 , Z_1^*)을, 알킬렌 옥사이드의 목적하는 초기 반응기 배출구 농도(C_{A01})에서 최대(최적) 효율이 획득되도록 선택된다. 도 2에서 도시한 바와 같이, (반응기 주입구 알킬렌 농도를 일정하게 유지하고 고정된 공정 조건에서 수행하면서) 일정 온도에서 Z^* 를 변화시키는 경우, 효율과 알킬렌 옥사이드 농도 사이의 관계가 하향으로 개방된 포물선의 형태를 갖는 곡선을 정의한다는 점, 및 반응 온도를 증가시키면, 포물선이 하향 우측으로 이동한다는 점을 발견하였다. (반응기 주입구 알킬렌 농도를 일정하게 유지하고 고정된 공정 조건에서 수행하면서) 일정한 온도에서 Z^* 를 증가시키면, 에틸렌 옥사이드 농도를 증가시키는 방향으로 효율 대 에틸렌 옥사이드 곡선을 따라 공정이 이동한다. 전술한 바와 같이, 고정된 공정 조건은 반응 주입구 산소 농도, 반응기 주입구 이산화탄소 농도, 반응기 압력 및 가스 시간당 공간 속도 중 하나 이상이 일정하게 유지되는 조건이다. 보다 바람직하게, 이러한 변수들 중 각각이 일정하게 유지된다. 또한, 알킬렌 옥사이드 생산 속도의 범위 동안 반응 온도 및 총 촉매 염화 유효성 값의 최적(효율-극대화) 조합은, 다양한 온도에서 효율과 알킬렌 옥사이드 농도 사이의 관계를 정의하는, 전술한 바와 같은 일련의 포물선형 곡선에 대한 접선(tangent)인 선으로 정의된다. 따라서, 소정의 반응기 주입구 알킬렌 농도와 고정된 공정 조건(앞서 정의한 바와 같음)의 경우, 선택된 알킬렌 옥사이드 농도는 반응 온도 및 총 염화 유효성의 효율 극대화 조합에 해당한다. 다시 말해, 알킬렌 옥사이드 농도는 접선 상의 점 및 상기 선이 선택된 알킬렌 옥사이드 농도에서 접선인 효율 대 알킬렌 옥사이드 농도 포물선에 해당하는 온도에 해당한다. 선택된 알킬렌 옥사이드 농도는 또한 지정된 농도에서 Z^* 의 특정 효율-극대화 값에 해당한다. 도 2를 보면, 표시된 접선은 약 1.4몰%의 에틸렌 옥사이드 및 약 89.8%의 효율에서 245℃(좌측 상단) 포물선과 교차한다. 따라서, 1.4몰% 에틸렌 옥사이드 농도의 경우, 최적 효율은 89.8%일 것이고, 최적 온도는 약 245℃일 것이고, 최적 Z^* 는 4.7보다 약간 클 것이다.

[0097]

최적 온도 및 총 염화 유효성 값은, 필요하다면, 접선을 그리기 위해서 사용된 점들에 상응하는 온도와 총 염화 유효성 값 대 알킬렌 옥사이드 농도의 플롯으로부터 내삽 또는 외삽함으로써 결정될 수 있다. 접선을 그리는데 사용되는 총 염화 유효성 값은 또한 그 자체로 관련 효율 대 알킬렌 옥사이드 농도 곡선에 대한 접점에서 온도와 총 염화 유효성 값(Z^*)의 조합을 정의하도록 실제 실험적인 데이터로부터 내삽 또는 외삽될 수 있다.

[0098]

여러개의 온도에서 특정 고 효율은 촉매에 대해 발생된 효율 대 알킬렌 옥사이드 농도 곡선과 교차하는 접선의 기울기는 종종 약 -1 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 보다 종종 약 -1.5 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 더욱 보다 종종 약 -2 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하이다. 기울기는 종종 적어도 약 -5 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 보다 종종 적어도 약 -4.5 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 더욱 보다 종종 적어도 약 -4 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하이다. 약 -3 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하의 기울기가 가장 빈번하다. 다르게 말하면, 도 3의 단계 1012에서, 1차 미분값(즉, 일정한 온도, 일정한 반응기 주입구 알킬렌 농도 및 고정된 공정 조건에서, Z^* 를 변화시키는 경우, "기울기" 또는 $(\partial E / \partial C_{A0})$)이 전술한 범위에 속하도록, T_1 및 Z_1^* 이 바람직하게 선택된다. 고정된 공정 조건은, 반응기 주입구 산소 및 이산화탄소 농도, 반응기 압력, 및 가스 시간당 공간 속도로 구성된 군 중에서 선택된 하나 이상의 변수가 일정하게 유지되는 조건이고, 보다 바람직하게는 이러한 변수들 각각이 일정하게 유지되는 조건이다. 추가로, 선택된 Z^* 및 T 에서, 알킬렌 옥사이드에 대한 효율이, 바람직하게 약 1 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 보다 바람직하게 약 0 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 -1 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%) 이하인 선택된 온도 및 Z^* 에서의 1차 미분값(기울기)을 갖는 함수에 따라 일정한 온도에서의 알킬렌 옥사이드의 반응기 배출구 농도에 따라 변하도록, 단계 1018 및 1020에서의 Z^* 및 T 가 변한다. 선택된 온도 및 Z^* 에서의 기울기는 바람직하게 적어도 약 -8 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%), 보다 바람직하게 적어도 약 -7 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%), 더욱 보다 바람직하게 적어도 약 -5 효율(%) / 알킬렌 옥사이드(몰%)이다. 바람직한 실시양태에서, Z^* (단계 1018) 및 T (단계 1020)에서의 변화량은, 최적 효율로부터의 차이가 바람직하게 약 0.5% 이하, 보다 바람직하게 약 0.4% 이하, 가장 바람직하게 약 0.3% 이하만큼 알킬렌 옥사이드로의 효율(E)을 바꾼다.

[0099] 전술한 바와 같이, 하나의 바람직한 실시양태에서, 초기 반응 온도(T_1) 및 초기 총 촉매 염화 유효성(Z_1^*)은, 목적하는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터(예를 들어, 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도)에서 알킬렌 옥사이드 농도에 대한 공정(20)의 효율을 극대화함을 포함하는 최적화 공정에 의해 선택된다. 최적화를 수행하는 예시적인 방법은 도 7c에 제공된다. 이 방법에 따르면, 효율 데이터(E) 및 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도 데이터(C_{A0})는, 2개의 온도(T_1 및 T_2) 및 각각의 온도에 대해 적어도 3개의 총 촉매 염화 유효성 값(Z_1^* , Z_2^* , Z_3^*)(이는 2개의 온도 각각에 대해 동일하거나 상이할 수 있음)에서 보정된다. 반응기 주입구 알킬렌 농도는 바람직하게는 일정하게 유지되고, 고정된 공정 조건은, 온도 및 Z^* 가 변함에 따라 바람직하게 사용된다. 고정된 공정 조건은 전술한 바와 같다. Z^* 가 3개의 값들인 Z_1^* , Z_2^* 및 Z_3^* 사이에서 변함에 따라 각각의 온도에서의 E 및 C_{A0} 사이의 관계가 2차 다항식으로서 모델화되어, 2개의 포물선이 수득되는데, E 대 C_{A0} 의 플롯 상에 고온(T_2)에 대한 포물선은 저온(T_1)용 포물선에 비해 좌측 하향으로 이동한다(단계 1032). 그다음, 2개의 포물선에 접선인 선(예를 들어, $E = m(C_{A0}) + b$, 여기서 m은 기울기이고 b는 y-교차점이다)이 결정되고(단계 1034), 각각의 포물선에 대한 점축점에서 2개의 반응기 배출구 알킬렌 옥사이드 농도(C_{A01T} 및 C_{A02T})가, 접점에서의 Z^* 의 상응하는 값(Z_{1T}^* 및 Z_{2T}^*)으로서, 결정된다(단계 1036). 단계 1030으로부터의 Z_1^* , Z_2^* 및 Z_3^* 의 값들 사이를 내삽하여 Z_{1T}^* 및 Z_{2T}^* 를 수득하는 것이 필요할 수 있다. 알킬렌 옥사이드의 초기 선택된 반응기 배출구 농도(C_{A03})의 경우, 반응 온도 및 총 염화 유효성의 최적 값은 하기 수학식 6 및 수학식 7로 계산될 수 있다:

수학식 6

[0100]
$$T_{opt} = T_1 + [(T_2 - T_1)/(C_{A02T} - C_{A01T})] * (C_{A03} - C_{A01T}) \text{ (단계 1038)}$$

수학식 7

[0101]
$$Z_{opt}^* = Z_{1T}^* + [(Z_{2T}^* - Z_{1T}^*)/(C_{A02T} - C_{A01T})] * (C_{A03} - C_{A01T}) \text{ (단계 1040)}$$

[0102] 상기 식에서, T_{opt} 및 Z_{opt}^* 는 도 3의 방법의 단계 1012에서 T_1 및 Z_1^* 로서 사용될 수 있다.

[0103] 본원에서 기술된 방법은 개방 루프 또는 폐쇄 루프 공정에 사용될 수 있다. 도 1에서 도시한 폐쇄 루프 시스템의 하나의 예에서, 반응기 배출구 스트림(24) 상 유출물 농도 분석기(27), 반응기 공급물 농도 분석기(42), 올레핀 공급물 유량계(40), 가스상 촉진제 공급물 유량계(44) 및 순수 생성물 유량계(52)로부터 입력물(input)을 수용하는 제어기(26)가 제공된다. 제어기(26)는 바람직하게는 컴퓨터화된 제어 시스템으로 수행되고 또한 CPU 및 메모리 뿐만 아니라 제어 밸브(30 및 38)를 조절하기 위해서 궁극적으로 사용되는 출력물(output)을 포함한다. 수용된 입력물에 기초하여, 제어기(26)는 반응기 공급물(22)에 대한 총 촉매 염화 유효성(예를 들어, Z^*) 및 반응기 유출물(24)내 알킬렌 옥사이드의 몰%를 결정한다.

[0104] 제어기(26)는 또한 분석기(42)로부터 반응기 공급물 스트림(22)내 염화 탄화수소, 예를 들어 에틸 클로라이드, 비닐 클로라이드 및 에틸렌 다이클로라이드 뿐만 아니라 반응기 공급물 스트림내 에틸렌, 에탄 및 임의의 다른 비-염화 탄화수소에 대한 농도 데이터를 수용한다. 그다음, 농도 데이터를 사용하여 총 촉매 염화 유효성(예를 들어, Z^*)을 계산한다. 제어기(26)는 또한 알킬렌 옥사이드의 수율 및/또는 반응기 유출물(24)내 알킬렌 옥사이드의 몰%(C_{A0})에 대한 사용자 입력 세트 포인트(user entered set-point)를 수용할 수 있다. 사용자 입력 세트 포인트 및 분석기(24)로부터의 데이터에 기초하여, 제어기(26)는, 반응기 배출구(24)내 알킬렌 옥사이드의 농도 및/또는 알킬렌 옥사이드의 수율이 사용자 입력 세트 포인트의 예정된 범위에 속하는지 여부를 결정한다. 알킬렌 옥사이드 농도 및/또는 수율이 예정된 범위를 벗어나면, 제어기(26)는 목적하는 알킬렌 옥사이드 농도 또는 수율을 수득하기 위하여(이를 위해 Z^* 를 바꾸기 위하여) 반응 온도 또는 가스상 촉진제의 유속을 조정한다.

가스상 촉진제의 유속을 조정하기 위하여, 제어기(26)는, 유량계(44)로부터 유동 데이터를 수용하고 유동을 제어하기 위해서 제어 밸브(38)를 조작하는, 가스상 촉진제 유동 제어기(36)의 세트 포인트를 재설정한다. 반응 온도를 조정하기 위해서, 제어기(26)는 반응 온도 제어기(34)의 세트 포인트를 조정한다. 반응 온도 제어기(34)는 반응기 열전쌍으로부터의 온도 신호를 수용하고 냉매 유동 제어기(32)(또는 온수 냉각 시스템의 경우에 스트림 드림 압력 제어기)의 세트 포인트를 재설정하는 출력물을 제공한다. 냉매 유동 제어기(32)는 유량계(31)로부터 냉매 유동 데이터를 수용하고 냉매 유속을 바꿔서 온도를 변화시키도록 냉매 제어 밸브(30)를 조절한다.

[0105] 도 1에서 도시한 바와 같이, 분석기 제어기(50)는 반응기 공급물(22) 내 올레핀 농도를 조절하기 위해서 제공될 수도 있다. 예시된 예에서, 분석기 제어기(50)는 반응기 공급물(22)내 올레핀 양을 나타내는 분석기(42)로부터의 조성 데이터를 수용한다. 그다음, 분석기 제어기(50)(이는 반응기 공급물 스트림(22)내 올레핀 농도에 대한 사용자 입력 세트 포인트를 가질 수 있다)는, 유량계(40)로부터의 유동 데이터를 수용하는 유동 제어기(51)의 세트 포인트를 재설정하고 새로운 올레핀 공급물의 유동을 제어하기 위해 제어 밸브(12)를 조작한다. 분석기 제어기(19)는 반응기 공급물(22)에서 산소의 양을 나타내는 분석기(42)(또는 개별적인 분석기)로부터의 조성 데이터를 수용한다. 그다음, 분석기 제어기(19)는 산소 유량계(21)로부터의 데이터를 수용하는 산소 유동 제어기(17)(이는 공기 유동 제어기일 수 있음)의 세트 포인트를 재설정한다. 제어기(17, 19, 32, 34, 36, 및 50)는 아날로그 또는 디지털일 수 있고, 컴퓨터 분산 처리 제어 시스템에서 시행될 수 있다. 예시된 제어 장치는 단순히 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0106] 본원에 사용된 방법은, 제어기(26)에 의해 사용하기 위해 자기 디스크 또는 컴퓨터 하드 드라이브와 같은 컴퓨터 판독성 매체상에 저장된 컴퓨터 판독성 지시의 세트로서 구체화될 수 있다. 제어기(26)는 다수의 방법으로 시행될 수 있지만, 컴퓨터 제어 시스템의 사용이 바람직하다.

[0107] 실시예 1

[0108] 본 실시예는 반응 온도를 변화시키지 않으면서 에틸렌 옥사이드의 목적하는 농도를 수득하기 위한 총 촉매 염화 유효성의 조정을 설명한다. 고 효율, 레늄 촉진된 은 촉매(55.2g)의 샘플 70cc를 실험실용 오토클레이브 반응기에 사용하였다. 개시(개시) 공급물 조성은 7.0몰% O₂, 30.0몰% C₂H₄, 2.8 ppmv 에틸 클로라이드, 0.60몰% C₂H₆, 1.0몰% CO₂, 및 나머지 N₂이다. 개시 반응 온도는 235℃이고, 압력은 2006 kPa(절대)이다. 총 반응기 주입구 공급물 가스 유동은 7.82 표준 리터/분(0℃ 및 1기압 기준)이다.

[0109] 총 촉매 염화 유효성(Z*)은 하기 수학적 식 8에 따라 계산된다:

[0110] [수학적 식 8]

$$Z^* = \frac{\text{에틸 클로라이드 (ppmv)}}{(0.01 \cdot \text{몰\%C}_2\text{H}_4 + \text{몰\%C}_2\text{H}_6)}$$

[0111] [0112] 시험 중 제5일로부터 제9일까지, 에틸 클로라이드의 공급물 농도는 1.8 내지 3.2 ppmv 사이에서 변했지만, 모든 다른 반응 조건은 일정하게 유지되었다. 그 결과, Z*는 2.0으로부터 3.5까지 변화였다. 도 4는 촉매 효율(선택성) 대 에틸렌 옥사이드 반응기 배출구 농도(상부 곡선)를 나타내고, 정류 상태 후 Z*(하부 곡선)는 각각의 조건에서 도달한다. A점은, 약 2.05몰%의 반응기 배출구 에틸렌 옥사이드 농도에 대해 온도와 Z*의 최적 조합을 나타내는 것으로 고려되는 곡선의 1차 미분값(기울기)이 약 -3 효율(%)/알킬렌 옥사이드(%)인, 효율 대 에틸렌 옥사이드 농도 상인 점을 나타낸다. 에틸렌 옥사이드의 배출구 농도가 (지정된 반응 온도에서 Z*를 조정함으로써) 변환에 따라, 효율은 상부 곡선에 따라 변할 것이다. 약 1.93몰%의 에틸렌 옥사이드 배출구 농도에서, 온도 및 Z*의 최적 조합은 상부 점선에 의해 나타내는 바와 같이, 약 86.0%의 효율이 수득된다. 그러나, 1.93 몰%의 에틸렌 옥사이드 농도를 달성하기 위해서 반응 온도를 변화시키지 않으면서 Z*를 2.1로 조정하면, 실제 효율은 85.7%가 될 것이며, 약 0.3%의 손실(최적으로부터의 편차)이 발생할 것이다. 유사하게, 약 2.24몰%의 선택된 에틸렌 옥사이드 배출구 농도에서, Z* 및 반응 온도의 최적 조합은 84.9%의 효율을 유발한다. 그러나, C_{A0}

를 2.24몰%로 조정하도록 반응 온도를 바꾸지 않으면서 Z^* 를 3.4로 바꾸는 경우, 실제 효율은 약 84.7%일 것이며, 단지 약 0.2%의 손실(최적으로부터의 편차)이 발생할 것이다. 따라서, 본 실시예에서는 온도도 조정하지 않고 0.3%보다 큰 효율 불이익을 유발하지 않으면서 에틸렌 옥사이드 생산성을 조정하기 위해 사용될 수 있으며, 이는 에틸렌 옥사이드 생산 속도가, 반응 온도를 바꾸지 않고 효율 측면에서의 어떠한 실질적인 손실도 없이 Z^* 의 조정에 의해 조정되고 유지될 수 있음을 설명한다.

[0113] 실시예 2

[0114] 본 실시예는 17 내지 21일 동안 계속 수행한 후, 전술한 실시예에서 기술한 공정의 작동을 나타낸다. 본 실시예에서, 반응 온도는 245℃이고, 에틸렌 클로라이드의 주입구 농도는 2.3ppmv로부터 3.6ppmv로 바뀌는 반면, 실시예 1에서 기술한 모든 다른 반응 조건은 일정하게 유지된다. 결과 데이터는 하기 표 1에 나타났다:

[0115] [표 1]

사용 일수	주입구 ECL ppm	주입구 Z^*	배출구 EO %	효율 %
17	2.3	2.6	2.14	84.8
18	2.3	2.5	2.10	84.8
19	3.6	4.0	2.45	84.6
20	3.6	4.0	2.45	84.5
21	3.2	3.5	2.33	84.6

[0116]

[0117] 표 1에서 나타낸 바와 같이, 에틸 클로라이드 농도를 2.3ppmv로부터 3.6ppmv로 조정하면, Z^* 는 2.6으로부터 4.0으로 변하고, 에틸렌 옥사이드 배출구 농도는 2.14몰%로부터 2.45몰%로 증가된다. 효율(선택성)은, 단지 0.3%만 변하는 Z^* 의 변화에 비교적 민감하다. 따라서, 선택된 공정 조건에서, 반응 온도를 조정하지 않고 효율을 유의적으로 희생시키지 않으면서, 에틸렌 옥사이드 배출구 농도를 조정하기 위해 사용될 수 있다.

[0118] 실시예 3

[0119] 본 실시예는, 노화된 촉매에 대한 에틸렌 옥사이드 생산성을 제어하기 위해서 Z^* 또는 T를 조정하는 방법의 적용 가능성을 설명한다. 에틸렌, 산소, 및 에틸 클로라이드를, 나이가 약 330일인 고 효율 레늄 촉진된 은 촉매 상에서 245℃의 온도에서 반응시켰다. 촉매는 29.4중량%의 Ag를 함유하고 하기 특성들을 갖는 알파-알루미나 지지체 상에 1000 ppm Cs, 504 ppm Re, 195 ppm SO₄ 및 41 ppm Mn의 목적 배합물과 함께 제조되었다.:

[0120] 표면적 0.88 m²/g

[0121] 총 공극 체적 0.566 cc/g

[0122] 물 흡수 53.1%

[0123] 29.5mm의 내경을 갖는 관형 반응기를 본 촉매로 7.62미터의 깊이(4081.8g)로 채웠다. 공급물 조성은 7.0몰% O₂, 30.0몰% C₂H₄, 3.0몰% CO₂, 및 0.15몰% C₂H₆이다. 반응기 압력은 2100 kPa(절대)이고 가스 시간당 공간 속도는 4700hr⁻¹이다. 에틸 클로라이드 농도는, 3.5, 4.4, 및 5.3의 Z^* 값을 획득하도록 바꾸고, 에틸렌 옥사이드 배출구 농도 및 상응하는 효율을 결정한다. 관찰된 데이터 점은 도 5에서 "x"로 표시하고 2차 방정식에 피팅시켜 도 5에서 도시한 포물선을 획득하였다. 도 5의 점 A는, 효율 대 에틸렌 옥사이드 농도 곡선의 1차 미분값(기울기)이 약 -3 효율(%)/에틸렌 옥사이드(몰%)인 상기 곡선 상의 점이다. 표시한 데이터 점의 촉매 사용기간은 331일 내지 335일이다. 도 5에서 나타낸 바와 같이, Z^* 를 약 4로부터 약 5.3으로 바꿔서 에틸렌 옥사이드 배출구 농도를 1.7몰%로부터 2.1몰%로 조정하면, 최적(상부 점선으로 표시함)으로부터 약 0.3% 이하의 편차를 갖는 효율을 획득한다.

[0124] 실시예 4

[0125] 본 실시예는, 중간 수명의 촉매에 있어서 Z^* 를 일정하게 유지하면서, 에틸렌 옥사이드 배출구 농도를 조정하기 위한 반응 온도의 사용을 설명한다. 0.75g의, 30 내지 50 메쉬 크기, 고 효율, 레늄 촉진된 은 촉매를

3.05mm(ID) 스테인레스 강 튜브 반응기에 배치하였다. O_2 (8.8몰%), C_2H_4 (34.3몰%), 에틸 클로라이드(5.9 ppmv), C_2H_6 (0.61몰%), CO_2 (1.5몰%), 및 나머지 N_2 를 포함하는 공급물 가스를 반응기에 공급하였다. 반응기 압력은 1406kPa(절대)이고, 반응기 혼합물의 유속은 158 표준 cc/분(0℃ 및 1기압 기준임)이다. 상응하는 총 촉매 염화 유효성(Z^*)은 6.1이다. 도 6은, 반응 온도가 107일째 약 245℃로부터 약 250℃로 증가하기 전 및 증가한 후에 수일 동안의 배출구 에틸렌 옥사이드 농도(몰%)의 함수로서 일-평균 효율을 나타낸다. 점선은 약 -3 효율(%)/에틸렌 옥사이드(몰%)의 기울기를 갖고, 선들 사이의 간격의 수직선은 약 0.3%의 효율(선택성) 손실을 나타낸다.

[0126] 도 6에서 도시한 바와 같이, 온도 변화에 대한 응답으로서 배출구 에틸렌 옥사이드 농도는 약 1.33몰%로부터 1.55몰%로 변하고, 효율은 약 88.5%로부터 약 88.0%로 변한다. 따라서, 이 실시예는 총 촉매 염화 유효성 파라미터(Z^*)의 변화와 상당한 효율 손실 없이 반응 온도를 변화시켜 목적하는 알킬렌 옥사이드 배출구 농도를 수득할 수 있음을 예시한다.

[0127] 실시예 5

[0128] 전술한 바와 같이, 본원에서 기술하는 방법과 함께 사용할 수 있는 알킬렌 옥사이드 생산 파라미터는 산소 전환율을 포함한다. 이러한 실시예는 목적하는 산소 전환 값을 달성하기 위한 일정한 온도에서 총 촉매 염화 유효성(Z^*)의 조정을 설명한다.

[0129] 본 실시예에 따르면, 알파-알루미나 지지된 은 촉매는 촉진제로서 세슘, 나트륨, 리튬, 레늄, 셀레이트 및 망간 화합물들을 사용하여 제조된다. 이러한 촉매의 샘플을 배치된 관형 반응기에 채워, 새로운 공급물 성분들을 첨가한 후, 반응기 배출구 가스의 일부를 반응기 주입구에 재순환시켰다. 반응기를 개시하고 처음 24일 동안 다양한 반응기 배출구 가스를 반응기로 재순환시켰다. 반응기 배출구로부터의 재순환으로 인하여 다수의 Cl-함유 종들이 공급물 스트림에 존재할 수 있기 때문에, 총 촉매 염화 유효성(Z^*)은 하기 수학식 9를 사용하여 계산한다:

[0130] [수학식 9]

$$[0131] \quad Z^* = (ECL + 2*EDC + VCL)/(C_2H_6 + 0.01*C_2H_4)$$

[0132] 상기 식에서, ECL, EDC, 및 VCL은 각각 반응기 공급물 스트림내 에틸 클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드, 및 비닐 클로라이드의 농도(ppmv)이고, C_2H_6 및 C_2H_4 는 반응기 공급물 스트림내 각각 에탄 및 에틸렌의 농도(몰%)이다.

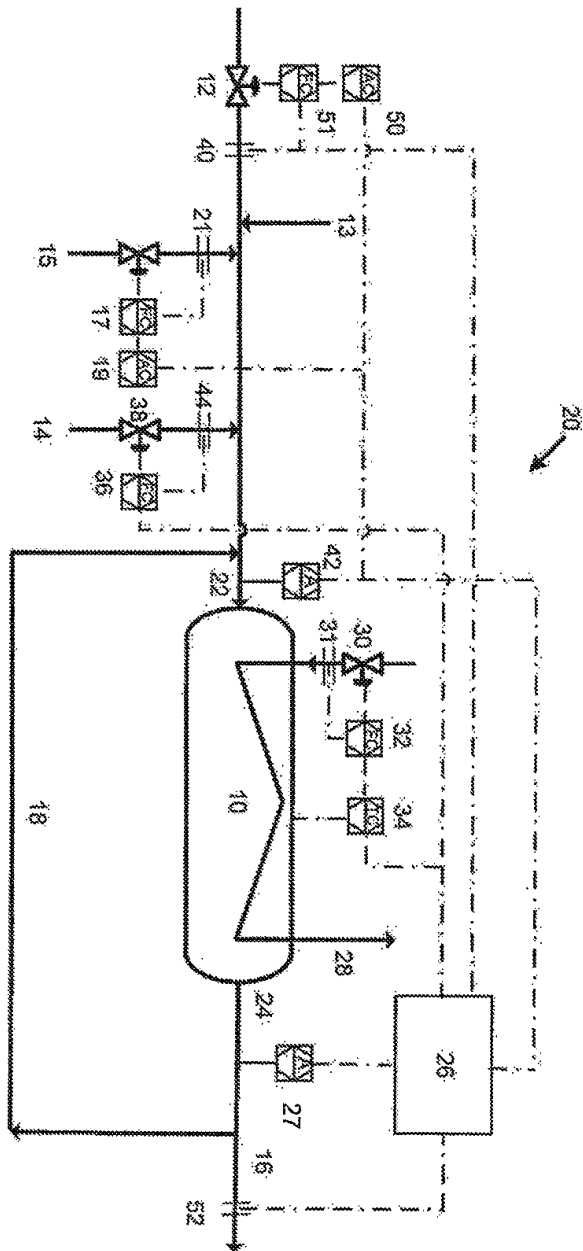
[0133] 수행 중 제25일과 제30일 사이에, 35.0몰% 에틸렌의 주입구 공급물 농도, 8.5몰% 산소, 1.1몰% 이산화탄소, 0.6몰% 에탄; 230.0℃의 주입구 냉매 온도; 2140kPa 절대(295psig)의 주입구 압력; 및 5100(hr^{-1})의 가스 시간당 공간 속도의 조건을 유지하였다. 제25일째, 총 촉매 염화 유효성 값(Z^*)은 2.9이었다. 관찰된 효율은 23.0%의 산소 전환율에서 88.4%였다.

[0134] 그 이후의 3일간의 작동 후, 산소 전환율은 23.3%로 하락하였다. 결과적으로, 23.0%의 목적 산소 전환율을 회복하기 위해서, 에틸 클로라이드의 공급 속도를 제29일에 조정하여 총 촉매 염화 유효성 값(Z^*)을 3.1로 증가시켰다. 이러한 변화 결과, 산소 전환율을 23.2%로 증가시키고, 효율은 88.3%였다.

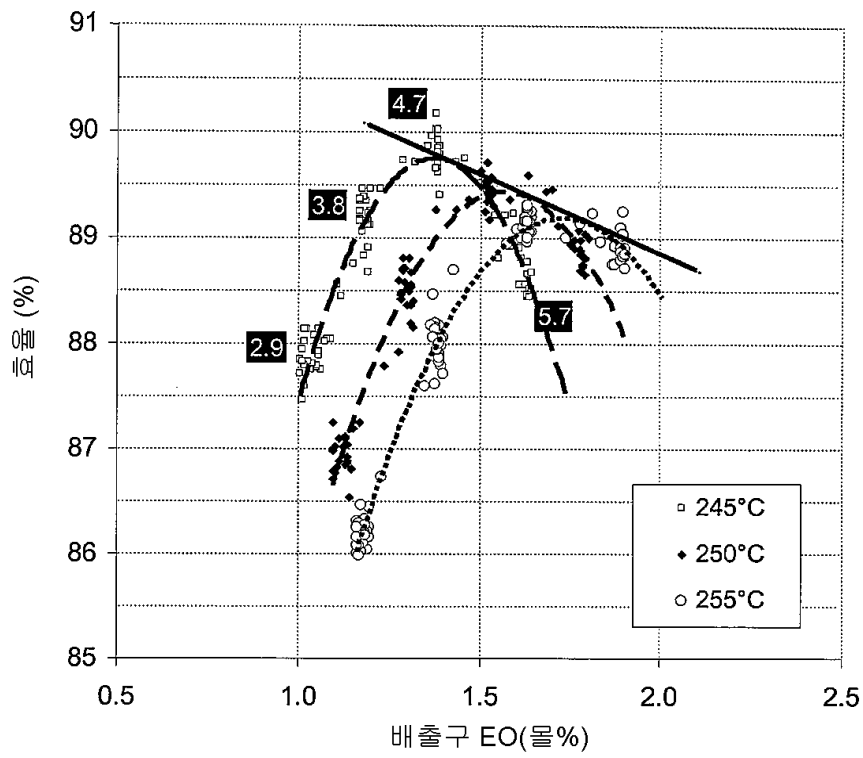
[0135] 전술한 설명은 본 발명의 방법 및 시스템의 예시적인 실시양태를 단지 설명하고 기술하기 위한 것이다. 본 발명을 임의의 개시된 정확한 형태로 한정하거나 완전히 따르도록 하고자 하는 것은 아니다. 당분야의 숙련자라면, 본 발명의 범주에서 벗어나지 않으면서 다양하게 변형할 수 있고 그의 부재를 위해 동등물이 치환될 수도 있음을 이해할 것이다. 추가로, 필수 범주로부터 벗어나지 않으면서, 본 발명의 교시에 특정 상황 또는 물질을 맞추도록 다양하게 변형될 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위한 최적의 모드로서 개시된 특정 실시양태로 한정되는 것이 아니라, 본 발명은 특허청구범위의 범주에 속하는 모든 실시양태를 포함할 것이다. 본 발명은 그의 진의 또는 범주로부터 벗어나지 않으면서 구체적으로 설명하고 예시한 것과는 다르게 수행될 수도 있다. 본 발명의 범주는 하기 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

도면

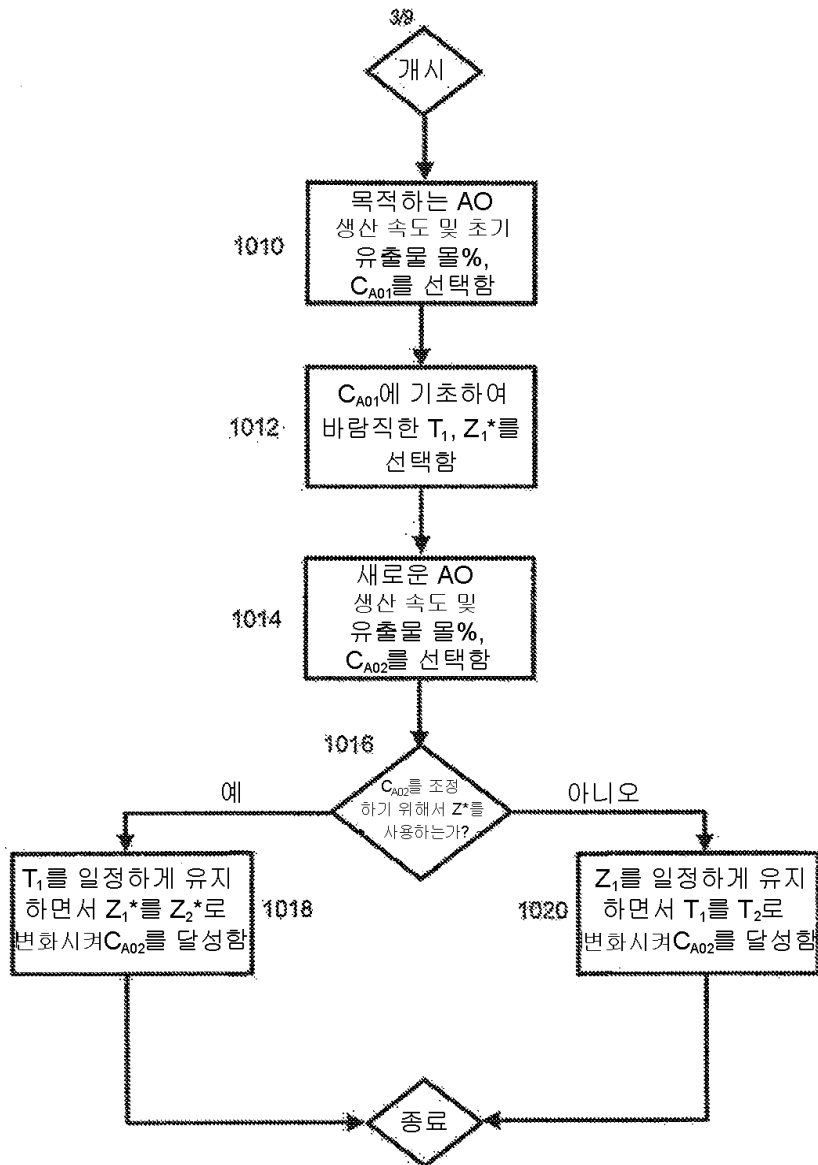
도면1



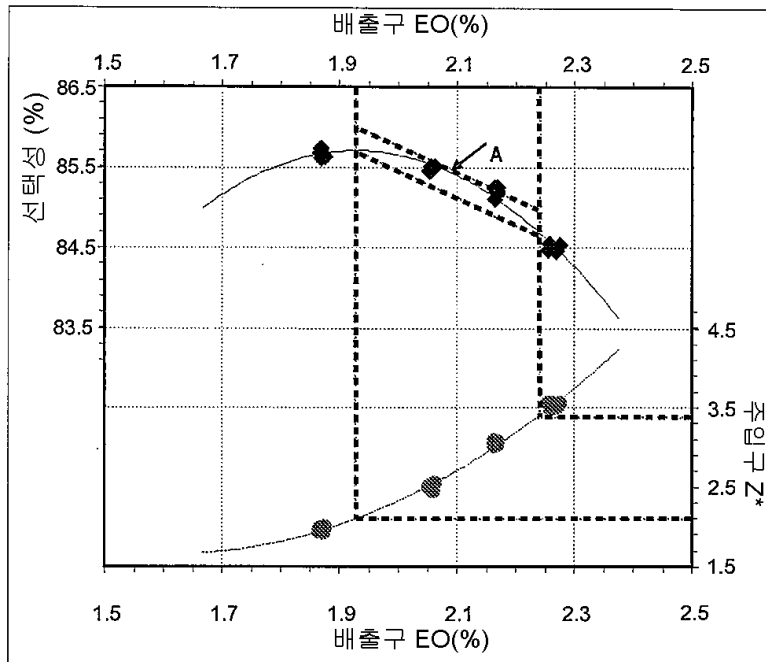
도면2



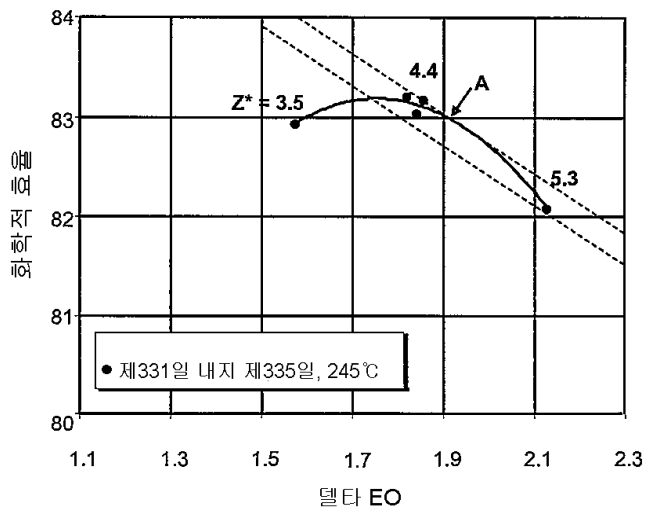
도면3



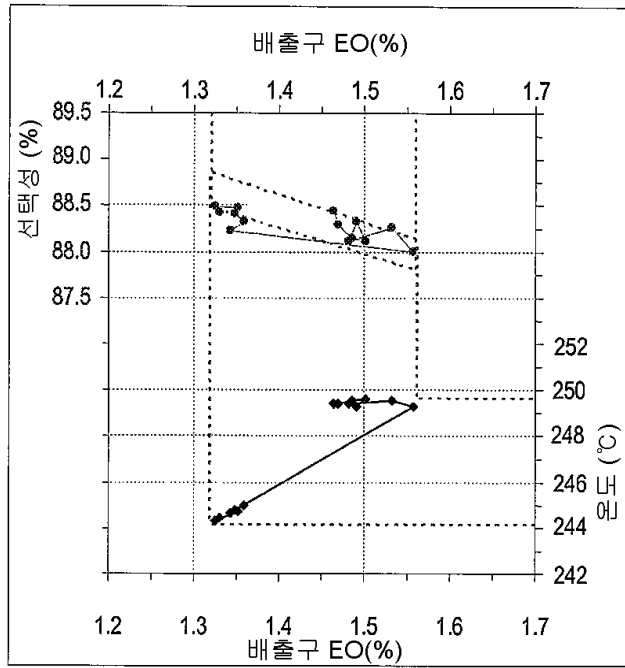
도면4



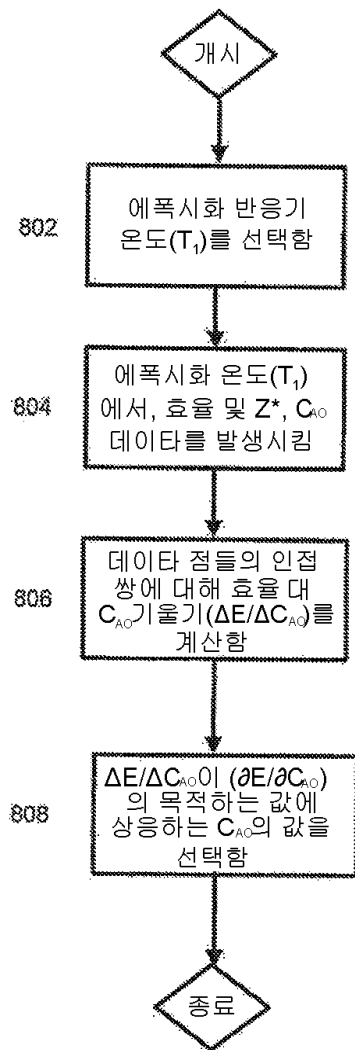
도면5



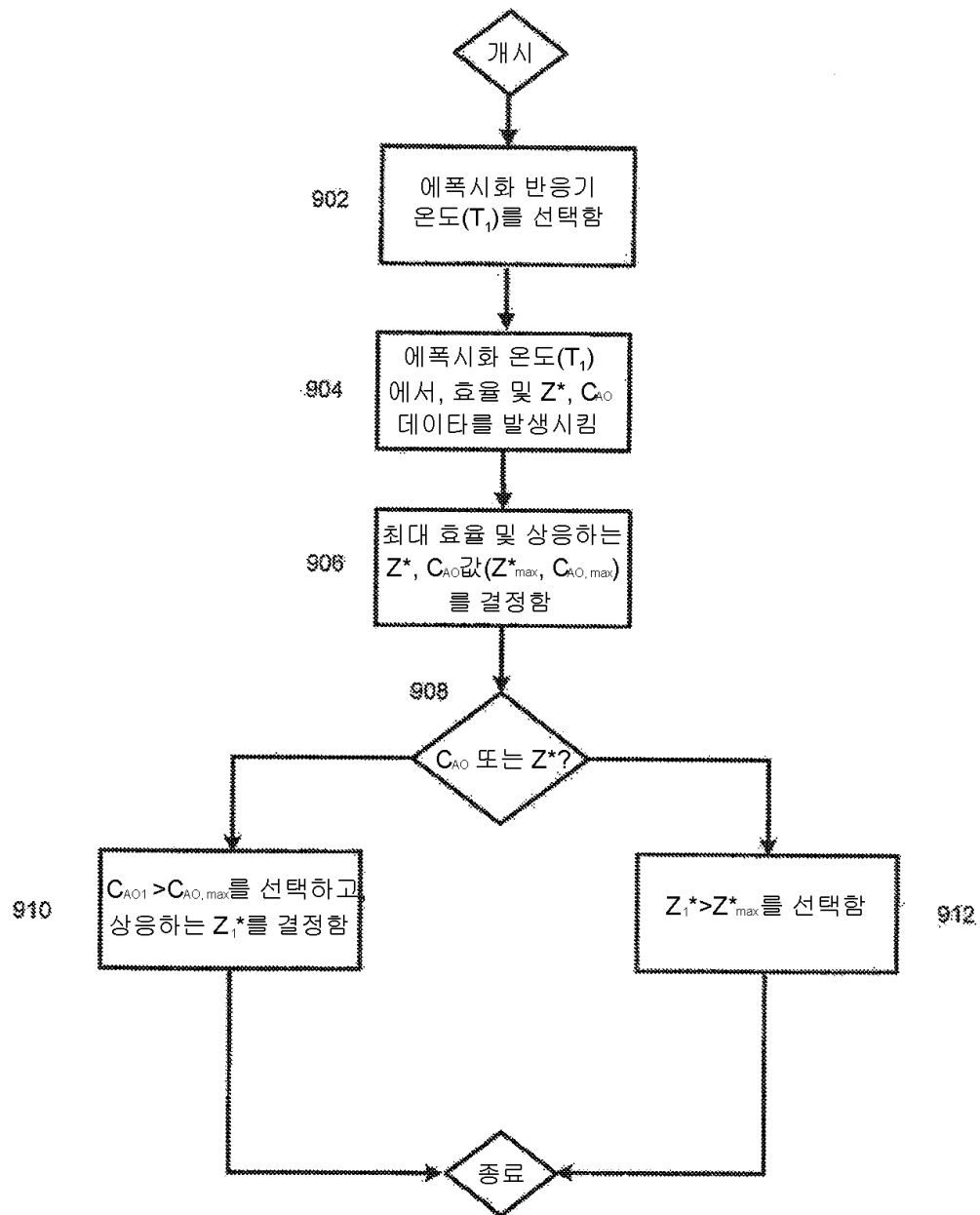
도면6



도면7a



도면7b



도면7c

