



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월24일

(11) 등록번호 10-2254371

(24) 등록일자 2021년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/90 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)

B01J 29/89 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/06 (2006.01) B01J 37/10 (2006.01)

B01J 38/48 (2006.01) C07D 301/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 29/90 (2013.01)

B01J 29/7088 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7004575

(22) 출원일자(국제) 2014년07월16일

심사청구일자 2019년07월15일

(85) 번역문제출일자 2016년02월22일

(65) 공개번호 10-2016-0039223

(43) 공개일자 2016년04월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/065256

(87) 국제공개번호 WO 2015/010994

국제공개일자 2015년01월29일

(30) 우선권주장

13177916.7 2013년07월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US20030187284 A1

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎈 38

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211

(72) 발명자

파르블레스쿠 안드레이-니콜라이

독일 69117 하이델브르크 테아터슈트라쎈 14

필러 올리히

독일 67435 노이슈타트 암 스택켄 14아

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 20 항

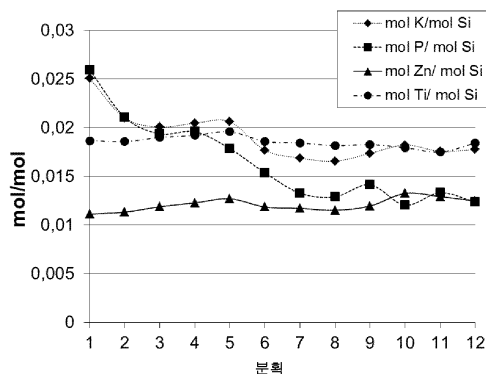
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 티타늄 함유 제올라이트의 재생

(57) 요약

본 발명은 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이고, 상기 촉매는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 사용되었으며 그 안에 침착된 포스페이트를 갖고, 상기 재생 방법은 (a) 반응 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계, (b) (a)로부터 수득된 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 단계; (c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 미만의 온도에서 임의로 건조시키는 단계; (d) (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 29/89 (2013.01)
B01J 35/00 (2020.05)
B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 37/0045 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/10 (2013.01)
B01J 38/48 (2013.01)
C07D 301/12 (2013.01)

(72) 발명자

텔레스 요아킴 헨리케
 독일 67165 발트제 필립-히르쉬-슈트라쎈 4
젤리히 비안카
 독일 50937 쾰른 블란켄하이머슈트라쎈 40
캄페 필립
 싱가포르 싱가포르 297722 트레보스 크레센트 38
베버 마르쿠스
 독일 67117 림버거호프 루퍼츠베르거 슈트라쎈 7
레시 페터
 독일 67310 헤텐라이텔하임 하우프트슈트라쎈 57

바르토쉬 크리스티안

독일 68239 만하임 예히팅거 백 10

리텔 도미니크

독일 68305 만하임 스톨베르거 슈트라쎈 6

어반지크 다니엘

독일 64347 그리스하임 다름슈테터 슈트라쎈 86

슈뢰더 알렉산더

독일 67319 바텐하임 쥐드슈트라쎈 9

베게를레 울리케

독일 67550 보름스 세인트-보니파티우스-슈트라쎈 11

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매 재생 방법으로서, 상기 촉매는

(i) 유기 용매, 올레핀, 에폭시화제 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

(ii) (i)에서 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 유기 용매 및 올레핀 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고, 그 위에 칼륨 염이 침착된 촉매를 수득하는 단계

를 포함하는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 사용되었고;

상기 재생 방법은

(a) (ii)로부터 수득된 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계;

(b) (a)로부터 수득된 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 단계로서, 상기 액체 수성 시스템은 8 이하의 pKa 값을 갖는 화합물을 0.1 중량% 미만으로 포함하는 것인 단계;

(d) (b)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계를 포함하는 촉매 재생 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

(c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 미만의 온도에서 건조시키는 단계;

(d) (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계를 포함하는 촉매 재생 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서 사용되는 액체 수성 시스템은 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여 75 중량% 이상의 물을 함유하는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서의 세정은 0.8 내지 1.5 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서의 세정은 촉매와 접촉된 후의 액체 수성 시스템의 칼륨 함량이 1000 중량 ppm 이하가 될 때까지 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, (b)에서의 세정은 촉매와 접촉되기 전의 액체 수성 시스템의 칼륨 함량에 대한 촉매와 접촉된 후의 액체 수성 시스템의 칼륨 함량이 333:1 이하가 될 때까지 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, (c)에 따른 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 90 용적% 이상이 질소, 헬륨, 및 아르곤으

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 불활성 기체로 이루어지는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, (c)에서의 건조는 촉매와 접촉하기 전의 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 물 함량에 대한 촉매와 접촉한 후의 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 물 함량이 1.10:1 이하가 될 때까지 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, (c) 후, 건조된 촉매가 0.5 내지 5 K/분 범위의 속도로 (d)에 따른 하소 온도로 가열되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, (d)에서 수득된 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 하고 원소 분석을 통해 측정하여 0.5 중량% 이하의 칼륨 함량을 갖는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, (i)에서 제공된 혼합물이 혼합물 중에 포함된 에폭시화제에 대한 칼륨의 몰비가 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$ 범위인 칼륨 함량을 갖는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, (i)에 따른 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염이 하나 이상의 무기 칼륨 염, 하나 이상의 유기 칼륨 염, 및 하나 이상의 무기 칼륨 염과 하나 이상의 유기 칼륨 염의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, (i)에 따른 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염이 수산화칼륨, 할로겐화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 황산수소칼륨, 과염소산칼륨, 인산이수소칼륨 또는 인산수소이칼륨 또는 인산칼륨 또는 피로인산칼륨 또는 칼륨 에티드로네이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기칼륨 염; 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 포화 모노카복실산의 칼륨 염, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 유기 칼륨 염; 및 하나 이상의 무기 칼륨 염 중 하나 이상과 하나 이상의 유기 칼륨 염 중 하나 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 MFI 골격 구조, MEL 골격 구조, MWW 골격 구조, MWW형 골격 구조, ITQ 골격 구조, BEA 골격 구조, MOR 골격 구조, 또는 이들 골격 구조의 둘 이상의 혼합된 구조를 갖는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 Al, B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au 중 하나 이상을 포함하는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트가 티타늄을 함유하고, 아연을 함유하는, MWW 또는 MWW형 골격 구조의 알루미늄 무함유 제올라이트 물질인 촉매 재생 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매가 티타늄 함유 제올라이트를 함유하는 미세분말, 또는 티타늄 함유 제올라이트를 함유하는 성형물인 촉매 재생 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트를 함유하는 성형물이 하나 이상의 결합제를 포함하는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 재생 방법이 (i)에서 제공된 혼합물에 (ii)에 따른 에폭시화 조건을 적용하는 반응기에서 수행되는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서,

올레핀 산화물의 제조 방법에서, (d)로부터 수득된 촉매를 사용하는 단계를 추가로 포함하는 것인 촉매 재생 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이고, 상기 촉매는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 사용되었고, 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖고, 상기 재생 방법은 하기 단계를 포함한다: (a) 반응 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계, (b) (a)로부터 수득된 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 단계; (c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 미만의 온도에서 임의로 건조시키는 단계; (d) (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계. 추가로, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능하거나 수득된, 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 재생된 촉매에 관한 것이다.
- [0002] 지난 몇 년간, 올레핀의 에폭사이드로의 전환과 같은 유기 반응을 촉매하는데 유용한 다양한 티타늄 함유 제올라이트가 개발되었다. 예를 들면, 제WO-A 98/55229호 및 제WO-A 2011/064191호에는 불균일 티타늄 함유 제올라이트의 제조 및 추가로 에폭시화에서 이의 사용이 기재되어 있다.
- [0003] 불균일 티타늄 함유 제올라이트는 큰 산업적 흥미를 갖고, 이러한 맥락에서 경제적 및 환경적 고려사항은 중요한 관련성을 갖는다. 유기 반응의 촉매 작용에서 후속적인 재사용을 위한 이러한 제올라이트의 효율적인 재생은 이들의 신선한 촉매로의 교체에 비하여 매우 바람직할 것이다.
- [0004] 제EP-A 0 934 116호에는 티타늄 실리카라이트로 구성된 폐촉매의 재생 방법이 기재되어 있고, 이는 올레핀과 과산화수소 사이의 반응에 의한 에폭사이드의 합성이 원인이다. 폐촉매의 처리는 메탄올에 의한 세정 후, 질소 기체의 스트림 중에서 75℃에서 건조 후, 추가로 300℃에서 7시간 동안 가열하는 실질적인 재생 단계를 포함한다. 다량 및 충분히 고순도로 제공되어야 하는 메탄올은 가치있는 유기 화합물이고, 이의 재사용을 위하여 비싸고 시간이 소비되는 회수가 필요하다.
- [0005] 제EP-A 1 371 414호에는 티타늄을 함유하는 규소 산화물 촉매의 재생 후 큐멘의 에폭시화 방법이 기재되어 있고, 이는 에폭시화 반응의 최대 반응보다 낮지 않은 온도에서 폐촉매를 통해 액체 프로펜을 통과시키는 것을 포함한다. 프로펜은 동일하게 가치있는 유기 화합물이고, 이를 다량으로 산업적 규모로 사용하는 것은 경제적으로 바람직하지 않을 것이다.
- [0006] 제EP-A 1 221 442호에는 과산화수소에 의한 올레핀의 에폭시화에서 사용된 티타늄 제올라이트 촉매의 재생이 기재되어 있고, 방법은 에폭시화 반응을 수행하는 것을 포함하고, 여기서 폐촉매의 재생은 올레핀의 존재하에 과산화수소에 의해 수행되고 이로써 에폭시화 반응이 계속되고, 재생은 과산화수소의 공급 방향의 역전에 의해 달성된다. 과산화수소는 또한 가치있는 유리물(educt)이고, 자발적으로 분해되는 이의 경향으로 인하여 일반적으로 취급이 힘들다.
- [0007] 제WO-A 2005/000827호에는 티타늄 실리카라이트 촉매의 재생 후, 과산화수소에 의한 프로펜의 연속 에폭시화 방법이 기재되어 있다. 촉매는 메탄올 용매에 의하여 100℃ 이상의 온도에서 주기적으로 재생된다. 상기 제시된 바와 같이, 메탄올은 비싸고 시간이 소비되는 회수를 필요로 하는 가치있는 유기 화합물이다. 또한, 재생 후, 에폭시화는 제WO-A 2005/000827호에서 신선한 촉매에 비하여 높은 온도에서 재시작하여야 한다.
- [0008] 제WO-A 2007/013739호에는 티타늄 함유 분자체의 재생이 기재되어 있고, 여기서 폐촉매를 물 또는 알코올로 전처리한 후, 따라서 전처리된 촉매를 과산화수소, 물, 및 알코올을 포함하는 혼합물과 접촉시킨다. 당해 방법은 따라서 폐촉매가 2종의 상이한 용액과 접촉하는 의무적이고 후속적인 2개의 단계를 포함한다.
- [0009] 제US 2003/0187284 A1호에는 제올라이트 촉매의 존재하에 에폭사이드를 제조하고, pKa 값이 6 미만인 산을 포함하는 용액으로 이를 처리함으로써 촉매를 재생하는 방법이 기재되어 있다.
- [0010] 제US 2012/142950 A1호에는 프로펜을 메탄올성 용액 중에서 티타늄 실리카라이트-1 촉매의 존재하에 과산화수소와 반응시켜 프로필렌 산화물을 수득하는 것을 포함하는 프로필렌 산화물의 연속 제조 방법이 기재되어 있다.
- [0011] 제WO 2011/115234 A1호에는 티타노실리케이트 촉매의 재생 방법이 기재되어 있다.

[0012] 제US 2004/058798 A1호에는 사용된 촉매를 400℃ 이상의 온도에서 산소 함유 기체 스트림의 존재하에 가열함으로써 티타늄 함유 실리콘 산화물 촉매를 재생하는 방법이 기재되어 있다.

[0013] 제US 5 916 835 A호에는 사용된 비제올라이트성 불균일 촉매의 재생 방법이 기재되어 있다.

발명의 내용

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 올레핀의 에폭시화에 사용된 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 단순하고 비용 효율적인 재생 방법을 제공하는 것이었다. 추가로 본 발명의 목적은 올레핀의 에폭시화의 촉매 작용에서 용이하게 재사용될 수 있는 촉매 활성 물질로서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 재생된 촉매를 제공하는 것이었다.

[0015] 따라서, 본 발명은 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이고, 상기 촉매는 하기를 포함하는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 사용되었고:

[0016] (i) 유기 용매, 올레핀, 에폭시화제 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

[0017] (ii) (i)에서 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 유기 용매 및 올레핀 산화물을 포함한 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계;

[0018] 상기 재생 방법은 하기를 포함한다:

[0019] (a) (ii)로부터 수득된 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계;

[0020] (b) (a)로부터 수득된 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 단계;

[0021] (c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 미만의 온도에서 임의로 건조시키는 단계;

[0022] (d) (b) 또는 (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계.

[0023] 놀랍게도, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하고, 임의의 건조와 결합하고, 추가로 하소시키는 본 발명의 재생 방법에 따라, 우수한 촉매적 성질의 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 재생된 촉매가 수득되고, 이는, 예를 들면, 올레핀 산화물의 제조 공정에 용이하게 재사용될 수 있다.

[0024] 당해 측면에서, 본 발명자는 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 폐촉매에 본 발명의 재생을 적용한 후, 이의 활성 및 선택도가 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 신선한 촉매의 활성과 비슷하게 장기간 동안 지속된다는 것을 발견하였다. 이러한 바람직한 결과는 재생 단계 (a) 내지 (d)의 오직 하나의 사이클을 수행한 후 수득될 수 있다.

[0025] 추가로, 놀랍게도 심지어 단계 (a) 내지 (b)의 반복된 사이클이 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 활성 및 선택도에 바람직하지 않은 방식으로 영향을 미치지 않는 것으로 발견되었다. 촉매 활성 및 따라서, 아마도, 제올라이트 구조에 대한 해로운 영향이 단계 (a) 내지 (b)의 수회 반복 후 관찰되지 않기 때문에, 본 발명의 단계 (a) 내지 (b)에 따른 재생은 따라서 동일한 촉매 물질에 반복적으로 적용될 수 있는 온화한 방법인 것으로 증명되었다.

[0026] 단계 (a)

[0027] 제1 재생 단계 (a)는 올레핀의 에폭시화 반응에 의해 야기된 반응 혼합물을 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매로부터 분리하는 것을 필요로 한다.

[0028] 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매로부터 반응 혼합물의 이러한 분리는 임의의 적합한 방식, 예를 들면, 펌핑, 트레이닝, 디캔팅, 여과 등으로 달성될 수 있다. 바람직하게는, 에폭시화 반응이 배치 방식으로 수행되는 경우, (ii)로부터 수득된 혼합물을 폐촉매로부터 여과로 분리하는 것이 바람직하다. 에폭시화 반응이 연속 방식으로 수행되는 경우, (i)에서 제공된 혼합물에 (ii)에 따른 에폭시화 조건을 적용하는 것을 중단함으로써 (ii)로부터 수득된 혼합물을 폐촉매로부터 분리하고, 에폭시화가 수행된 반응기 또는, 반응기로부터 폐촉매를 수득한 후, 임의의 기타 적합한 용기에 (ii)로부터 수득된 모든 혼합물이 남으면 폐촉매에 재생 단계 (b)를 적용하는 것이 바람직하다.

- [0029] 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매가 단계 (i) 및 (ii) 후 반응기로부터 제거되고 별개의 용기에서 재생되는 경우, 예폭시화 반응이 즉시 재시작할 수 있도록 제2 촉매 충전으로 신속하게 다시 채워질 수 있기 때문에 제조 공정의 오직 짧은 중단이 실현될 수 있다.
- [0030] 단계 (b)
- [0031] (a)에서 분리 후, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매를 (b)에 따라 액체 수성 시스템으로 세정한다.
- [0032] 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, (b)에서 사용되는 액체 수성 시스템은 바람직하게는 75 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유한다. 본 발명이 양태에 따라, (b)에서 사용되는 액체 수성 시스템은 물, 바람직하게는 탈이온수이다.
- [0033] 본 발명의 방법에서, 단계 (b)에서 온도 및 압력 조건은 수성 시스템이 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상의 세정 시간 동안 물질의 액체 상태로 유지되도록 선택된다. 바람직하게는, 수성 시스템은 세정 시간 동안 이의 액체 상태이다.
- [0034] 바람직하게는, (b)에서 액체 수성 시스템에 의한 세정은 0.5 내지 2 bar, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.5 bar, 보다 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 수행된다. 바람직하게는, (b)에서 액체 수성 시스템에 의한 세정은 25 내지 95℃, 보다 바람직하게는 40 내지 90℃, 보다 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 액체 수성 시스템의 온도에서 수행된다. 보다 바람직하게는, (b)에서 액체 수성 시스템에 의한 세정은 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 수행된다. 보다 바람직하게는, (b)에서 액체 수성 시스템에 의한 세정은 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0035] 따라서, 본 발명은 바람직하게는, (b)에서, (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 압력에서 세정하는 것인 상기 기재된 바와 같은 방법에 관한 것이다.
- [0036] 일반적으로, (b)에 따른 액체 수성 시스템의 pH는 특정하게 제한되지 않는다. 액체 수성 시스템의 바람직한 물 함량에 따라, pH 값은 4 내지 10 범위, 바람직하게는 5 내지 9 범위, 보다 바람직하게는 6 내지 8 범위일 수 있다. 바람직하게는, pH는 6.5 내지 7.5, 보다 바람직하게는 6.6 내지 7.4, 보다 바람직하게는 6.7 내지 7.3, 보다 바람직하게는 6.8 내지 7.2 범위이다. pH는 pH 민감성 유리 전극을 사용하여 측정되는 것으로 이해되고, 여기서 액체 수성 시스템은, 예를 들면, 액체 수성 시스템에 흡수되는 경우, pH를 감소시키는 대기 이산화탄소와 액체 수성 시스템의 접촉을 피하는 불활성 대기 중에 있다.
- [0037] 바람직하게는, 촉매의 산 처리가 (b)에서 수행되지 않는다. 따라서, 액체 수성 시스템은 8 이하, 바람직하게는 6 이하의 pKa 값의 화합물을 함유하지 않는 것이 바람직하다. "pKa 값의 화합물을 함유하지 않는 것"은 본 발명의 내용에서 액체 수성 시스템이 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 미만, 바람직하게는 0.001 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.0001 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.00001 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.000001 중량% 미만의 이러한 화합물을 포함하는 것으로 이해된다.
- [0038] 보다 바람직하게는, 본 발명에 따른 재생의 전체 공정에서 촉매의 산 처리가 수행되지 않는다. 따라서, 8 이하, 바람직하게는 6 이하의 pKa 값의 화합물이 본 발명에 따른 재생의 전체 공정에서 사용되지 않는 것이 바람직하다.
- [0039] 바람직하게는, (b)에서 액체 수성 시스템은, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 10 중량% 미만의 메탄올, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만의 메탄올, 보다 바람직하게는 1 중량% 미만의 메탄올, 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 메탄올, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 메탄올, 보다 바람직하게는 0.001 중량% 미만의 메탄올을 포함한다.
- [0040] 놀랍게도, 단계 (b)의 이들 조건하에, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 수성 시스템에 의한 세정은 티타늄 함유 제올라이트의 제올라이트 구조의 변화를 본질적으로 야기하지 않는 것으로 확인되었다. 따라서, (b)에 따른 접촉은 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 촉매 활성에 불리한 효과를 갖지 않는 것으로 확

인되었다.

[0041] 연속 방식

[0042] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, (b)에서 세정은 연속 방식으로 수행되고, 여기서 촉매는 촉매를 통과하는 액체 수성 시스템의 스트림에 의해 연속적으로 접촉된다.

[0043] 바람직하게는, 연속 방식의 세정은 1 내지 20 h^{-1} , 보다 바람직하게는 5 내지 15 h^{-1} , 보다 바람직하게는 5 내지 10 h^{-1} 범위의 시간당 중량 공간 속도(WHSV)로 수행된다. (b)에서 시간당 중량 공간 속도는 액체 수성 시스템의 질량 유속을 재생되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 질량으로 나눈 것으로 정의된다.

[0044] 당해 양태에 따라, (ii)에 따른 에폭시화 반응이 수행된 반응기에서 촉매의 세정을 수행하는 것이 가능하다. 당해 경우, 상기 언급된 바와 같이, (i)에서 제공된 혼합물에 (ii)에 따른 에폭시화 조건을 적용하는 것을 중단하고, 에폭시화가 수행된 반응기에 (ii)에서 수득된 모든 혼합물이 남으면 폐촉매에 재생 단계 (b)를 연속 방식으로 적용하는 것이 바람직하다. 또한, (ii)로부터 수득된 모든 혼합물이 반응기에 남으면, 폐촉매를 반응기로부터 제거하고, 촉매를 연속 세정이 수행될 수 있는 또 다른 적합한 용기에 채우고, 촉매에 (b)에 따른 연속 세정을 적용할 수 있는 것이 가능하다.

[0045] 따라서, 본 발명은 바람직하게는, (b)에서, (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템에 의해 연속 방식으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90°C, 바람직하게는 60 내지 80°C 범위의 온도에서 세정하고, 연속 방식의 세정은 (ii)에 따라 반응기에서 수행되는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.

[0046] 배치 방식

[0047] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, (b)에서 세정은 촉매가 특정한 양의 액체 시스템과 1회 또는 수회 접촉하는 배치 방식으로 수행된다. 예를 들면, (b)에서 세정은 촉매를 액체 수성 시스템 중에 침지시킴으로써 수행되는 것이 바람직하다. 재생 동안, 촉매를 포함하거나 포함하지 않는 (ii)로부터 수득된 혼합물을 교반하는 것이 가능하다. (b)에서 세정이 배치 방식으로 수행되는 경우, 액체 수성 시스템은 1회 이상 교체될 수 있는 것이 가능하다.

[0048] 당해 양태에 따라, (ii)에 따른 에폭시화 반응이 수행된 반응기에서 촉매의 세정을 수행하는 것이 가능하다. 당해 경우, 상기 언급된 바와 같이, (i)에 제공된 혼합물에 (ii)에 따른 에폭시화 조건을 적용하는 것을 중단하고, (ii)로부터 수득된 모든 혼합물이 에폭시화가 수행된 반응기에 남으면 폐촉매에 재생 단계 (b)를 배치 방식으로 적용하는 것이 바람직하다. 또한 (ii)로부터 수득된 모든 혼합물이 반응기에 남으면 폐촉매를 반응기로부터 제거하고, 배치 세정이 수행될 수 있는 또 다른 적합한 용기에 촉매를 채우고, 촉매에 (b)에 따른 배치 세정을 적용하는 것이 가능하다.

[0049] 따라서, 본 발명은 바람직하게는, (b)에서, (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 배치 방식으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90°C, 바람직하게는 60 내지 80°C 범위의 온도에서 세정하고, 배치 방식의 세정은 (ii)에 따른 반응기의 외부에서 수행되는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.

[0050] 바람직하게는, (b)에 따른 세정은, 촉매와 접촉한 후의 액체 수성 시스템의 칼륨 함량이 1000 중량ppm 이하, 바람직하게는 250 중량ppm 이하, 보다 바람직하게는 25 중량ppm 이하가 될 때까지 수행된다.

[0051] 바람직하게는, (b)에 따른 세정은, 촉매와 접촉하기 전의 액체 수성 시스템의 칼륨 함량에 대한 촉매와 접촉한 후의 액체 수성 시스템의 칼륨 함량이 333:1 이하, 바람직하게는 100:1 이하, 보다 바람직하게는 10:1 이하, 보다 바람직하게는 1.2:1이 될 때까지 수행된다.

[0052] 일반적으로, 탈이온수가 액체 수성 시스템으로서 사용되는 경우, 액체 수성 시스템의 도전율이, 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매와 접촉한 후, 500 마이크로시멘스 이하, 바람직하게는 400 마이크로시멘스 이하, 보다 바람직하게는 300 마이크로시멘스 이하가 될 때까지 촉매에 (b)에 따른 세정을 적용하는 것이 바람직하다.

- [0053] 단계 (c)
- [0054] (b)에 따른 세정 후, 수득된 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매를 단계 (c)에서 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 미만의 온도에서 임의로 건조시킬 수 있다.
- [0055] 바람직하게는, 온도는 20 내지 200℃, 바람직하게는 25 내지 100℃, 보다 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위이다.
- [0056] 따라서, 본 발명은 바람직하게는, (c)에서, 건조가 바람직하게는 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 상기 기재된 바와 같은 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 바람직하게는, (b)에서, (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 세정하고, (c)에서, (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 건조시키는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.
- [0057] (c)에서 건조 기간은 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 상승된 온도에서 건조되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 양에 따라 좌우된다. 다량의 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 소량의 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매에 비하여 더 긴 시간 기간이 필요할 수 있다. (c)에서 건조는 5 내지 350 h, 바람직하게는 10 내지 250 h, 보다 바람직하게는 12 내지 100 h 범위의 시간 기간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0058] (c)에서 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 시간당 중량 공간 속도(WHSV)는 특정하게 제한되지 않으며 전형적으로는 100 내지 2000 h⁻¹, 바람직하게는 500 내지 1500 h⁻¹, 보다 바람직하게는 500 내지 1000 h⁻¹ 범위이다. (c)에서 시간당 중량 공간 속도는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 질량 유속을 반응기의 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 질량으로 나눈 것으로 정의된다.
- [0059] 바람직하게는, (c)에 따른 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 90 용적% 이상, 바람직하게는 95 용적% 이상, 보다 바람직하게는 99 용적% 이상은 1종 이상의 불활성 기체로 이루어진다. 바람직하게는, 1종 이상의 불활성 기체는 질소, 헬륨, 아르곤, 및 이의 2 또는 3종의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, (c)에 따른 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 90 용적% 이상, 바람직하게는 95 용적% 이상, 보다 바람직하게는 99 용적% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 용적% 이상은 질소, 바람직하게는 기술 질소(technical nitrogen)로 이루어진다.
- [0060] 따라서, 본 발명은 바람직하게는, (c)에서, 건조가 바람직하게는 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 바람직하게는 (b)에서, (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 세정하고, (c)에서, (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 건조시키고, 여기서 99 용적% 이상, 바람직하게는 99.9 용적% 이상의 기체 스트림이 질소, 바람직하게는 기술 질소로 이루어지는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.
- [0061] 만족스러운 결과를 위하여, (c)에 따른 건조는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매와 접촉한 후의 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중의 물 함량이 촉매와 접촉하기 전의 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 물 함량과 유사해질 때까지 수행되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, (c)에서 건조는 촉매와 접촉하기 전 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 물 함량에 대하여 촉매와 접촉한 후 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 물 함량이 1.10:1 이하, 바람직하게는 1.08:1 이하, 보다 바람직하게는 1.05:1 이하, 보다 바람직하게는 1.03:1 이하가 될 때까지 수행된다.
- [0062] 대안적으로, (c)에서 건조는 바람직하게는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매와 접촉한 후, 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중의 물의 용적 분율이, 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림의 총 용적에 관하여, 500 ppmV 이하, 바람직하게는 400 ppmV 이하, 바람직하게는 300 ppmV 이하, 보다 바람직하게는 250 ppmV 이하가 될 때까지 수행될 수 있다.
- [0063] 단계 (d)

- [0064] 단계 (d)에 따라, (b) 또는 (c), 바람직하게는 (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시킨다.
- [0065] 바람직하게는, (d)에 따른 하소는 300 내지 600℃, 바람직하게는 325 내지 575℃, 보다 바람직하게는 350 내지 550℃, 보다 바람직하게는 375 내지 525℃, 보다 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0066] 따라서, 본 발명은 바람직하게는, (c)에서, 건조가 바람직하게는 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 바람직하게는, (b)에서, (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 세정하고, (c)에서, (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 건조시키고, (d)에서, (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 375 내지 525℃, 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 온도에서 하소시키는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.
- [0067] 바람직하게는, (d)에서 사용되는 산소를 포함하는 기체 스트림은 1 용적% 이상, 예를 들면, 5 용적% 이상, 10 용적% 이상, 15 용적% 이상, 또는 20 용적% 이상의 산소 함량을 갖는다. 보다 바람직하게는, (d)에서 사용되는 산소를 포함하는 기체 스트림은 1 내지 50 용적%, 보다 바람직하게는 3 내지 40 용적%, 보다 바람직하게는 5 내지 30 용적% 범위의 산소 함량을 갖는다. (d)에서 사용되는 산소를 포함하는 기체 스트림이 100 용적% 미만의 산소 함량을 갖는 경우, 기체 스트림은 1종 이상의 상이한 기체, 예를 들면, 질소, 아르곤, 헬륨, 이산화탄소, 수증기, 또는 이의 2종 이상의 혼합물을 함유할 수 있다. 보다 바람직하게는, (d)에서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 하소에 사용되는 산소를 포함하는 기체 스트림은 공기 또는 희박 공기이다.
- [0068] 따라서, 본 발명은 바람직하게는, (c)에서, 건조가 바람직하게는 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 바람직하게는, (b)에서, (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 세정하고, (c)에서, (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 건조시키고, (d)에서, (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 375 내지 525℃, 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 온도에서 하소시키고, 여기서 (d)에서 사용되는 산소를 포함하는 기체 스트림은 3 내지 40 용적%, 바람직하게는 5 내지 50 용적% 범위의 산소를 함유하는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.
- [0069] (d)에서 산소를 포함하는 기체 스트림의 시간당 중량 공간 속도(WHSV)는 100 내지 2000 h⁻¹, 바람직하게는 500 내지 1500 h⁻¹, 보다 바람직하게는 500 내지 1000 h⁻¹ 범위인 것이 바람직하다. (d)에서 시간당 중량 공간 속도는 산소를 포함하는 기체 스트림의 질량 유속을 반응기의 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 질량으로 나눈 것으로 정의된다.
- [0070] 바람직하게는 (d)에 따라, (c) 또는 (d), 바람직하게는 (c)로부터 수득된 촉매를 0.5 내지 5 K/분, 바람직하게는 1 내지 4 K/분, 보다 바람직하게는 2 내지 3 K/분 범위의 속도로 하소 온도로 가열한다.
- [0071] 바람직하게는 (d)에서 하소는 1 내지 15 h, 보다 바람직하게는 2 내지 10 h, 보다 바람직하게는 3 내지 7 h 범위의 시간 기간 동안 수행된다.
- [0072] (c)에 따른 건조 뿐만 아니라 (d)에 따른 하소는 (ii)에 따른 반응기 내에서 또는 (ii)에 따른 반응기 외부에서 수행될 수 있다. (b)에 따른 세정이 (ii)에 따른 반응기 외부에서 수행되는 경우, (c)에 따른 건조(수행되는 경우)는 또한 (ii)에 따른 반응기 내에서 수행되는 것이 유리할 수 있다. (d)에 따른 하소에 관하여, (b)에 따른 세정 및 (c)에 따른 건조(수행되는 경우)가 또한 (ii)에 따른 반응기 내에서 수행되는 경우, 가능하게는 반응기의 물질 및 배열에 따라, 이는 (ii)에 따른 반응기 내에서 수행되는 것이 유리할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따라, 단계 (b) 내지 (d)는 1회 이상 반복될 수 있다. 따라서, (d)에 따른 하소 후, 하소된 촉매는 단계 (b), 임의로 (c), 및 (d)의 또 다른 순서로 다시 (b)의 대상이 된다. 정해진 사이클에서, 각 단계의 조건은 또 다른 사이클과 비교하여 변화할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 정해진 순서 (b) 내지 (d)에서 (c)에 따른

건조는 수행되지만, 또 다른 순서 (b) 내지 (d)에서 상기 (c)에 따른 건조는 수행되지 않는다. 본 발명에 따라, 단계 (b) 내지 (d)의 순서는 각 단계 (b) 내지 (d)에서 동일하거나 상이한 조건으로 1 내지 5회, 예를 들면, 1회, 2회, 3회, 4회, 5회 반복될 수 있다. 본 발명에 따른 온화한 재생 조건으로 인하여, 심지어 단계 (b) 내지 (d) 순서를 수회 반복하는 것은 촉매의 제올라이트 구조에 부정적인 영향을 미치지 않고, 이러한 반복은 촉매의 칼륨의 매우 효과적인 제거를 야기할 수 있는 것으로 확인되었다.

[0074] 본 발명에 따라, 순서 (a) 내지 (d)의 과정에서, 폐촉매를 (b)에 따른 액체 수성 시스템으로 세정하고, 여기서 단계 (b)에서 당해 세정은 오직 액체 시스템에 의한 처리인 것이 바람직하다. 제W0-A 2007/013739호와 비교하여, 이러한 전처리 단계와 또 다른 액체 혼합물에 의한 후속적인 처리의 조합이 존재하지 않는다. 특히, 본 발명의 바람직한 방법에 따라, 단계 (b)에서 사용되는 액체 수성 시스템은 본질적으로 물로 이루어지고, 제W0-A 2007/013739호의 방법과 비교하여, 액체 혼합물에 의한 단독 처리로서의 수처리는 과산화수소에 의한 처리보다 극도로 더 온화한 재생이다.

[0075] 따라서, 본 발명은 (b)에 따른 세정이 (a), (b), 임의로 (c) 및 (d)를 포함한 재생 방법 동안 오직 액체 시스템에 의해서만 처리되는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.

[0076] 단계 (i)

[0077] 본 발명에 따라, 재생 단계 (a) 내지 (d)의 대상이 되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매는 하기를 포함하는 올레핀 산화물의 제조 방법에 의해 수득된다:

[0078] (i) 유기 용매, 올레핀, 에폭시화제 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

[0079] (ii) (i)에서 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 유기 용매 및 올레핀 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계.

[0080] (i)에서 사용되는 유기 용매는 원칙적으로 당해 목적을 위해 알려진 모든 용매이다. 유기 용매, 예를 들면, 알코올, 니트릴, 및 이의 혼합물, 임의로 또한 물을 사용하는 것이 바람직하다. 유기 용매는 메탄올 및 아세트니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다.

[0081] 사용되는 유기 용매의 양은 광범위하게 다양할 수 있다. 사용되는 유기 용매의 가능한 양은 사용되는 에폭시화제의 그램당 유기 용매 5 내지 25g이다. 예를 들면, 유기 용매는 사용되는 에폭시화제 그램당 유기 용매 8 내지 16g의 양 또는 사용되는 에폭시화제 그램당 유기 용매 10 내지 14g의 양으로 사용된다.

[0082] (i)에서 사용되는 올레핀은 바람직하게는 에탄, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐, 부타디엔, 펜텐, 피페릴렌, 헥센, 헥사디엔, 헵텐, 옥텐, 디이소부텐, 트리메틸펜텐, 노넨, 도데켄, 트리데켄, 테트라데켄 내지 에이콘센, 트리프로펜, 테트라프로펜, 폴리부타디엔, 폴리이소부텐, 이소프렌, 테르펜, 게라니올, 리날로올, 리날릴 아세테이트, 메틸렌 사이클로프로판, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 노르보르넨, 사이클로헵텐, 비닐사이클로헥산, 비닐옥시란, 비닐사이클로헥센, 스티렌, 사이클로옥텐, 사이클로옥타디엔, 비닐노르보르넨, 인텐, 테트라하이드로인텐, 메틸스티렌, 디사이클로펜타디엔, 디비닐벤젠, 사이클로도데켄, 사이클로도데카트리엔, 스틸벤, 디페닐부타디엔, 비타민 A, 베타카로틴 비닐리덴 플루오라이드, 알릴 할라이드, 크로틸 클로라이드, 메탈릴 클로라이드, 디클로르부텐, 알릴 알코올, 메탈릴 알코올, 부텐올, 부텐디올, 사이클로펜텐디올, 펜텐올, 옥타디엔올, 트리데켄올, 불포화 스페로이드, 에톡시에텐, 이소유게놀, 아네톨, 불포화 카복실산, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 비닐아세트산, 불포화 지방산, 예를 들면, 올레산, 리놀레산, 팔미트산, 천연 발생 지방 및 오일, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 올레핀은 프로펜인 것이 특히 바람직하다.

[0083] (i)에서 사용되는 에폭시화제는 과산화수소인 것이 바람직하다. 과산화수소는 수성 과산화수소 용액이고, 용액은 물의 총량에 관하여 바람직하게는 30 내지 50 중량%의 과산화수소를 포함하는 것이 추가로 바람직하다. 또한 과산화수소는 적합한 촉매 또는 촉매 시스템의 존재하에, 예를 들면, 적합한 지지체, 예를 들면, 차콜 또는 적합한 무기 산화물 또는 무기 산화물의 혼합물에 의해 지지된, 예를 들면, 하나 이상의 귀금속을 추가로 함유하는 티타늄 함유 제올라이트, 또는 티타늄 함유 제올라이트 및 추가의 하나 이상의 귀금속을 함유하는 촉매의 존재하에, 수소 및 산소로부터 반응 혼합물 중에서 동일반응계에서 형성되는 것이 가능하다.

[0084] (i)에서 사용되는 과산화수소의 제조를 위하여, 안트라퀴논 공정이 사용될 수 있다. 당해 공정은 상응하는 안트라하이드로퀴논 화합물을 형성하는 안트라퀴논 화합물의 촉매적 수소화, 과산화수소를 형성하는 이와 산소의 후속적인 반응 및 형성된 과산화수소의 후속적인 추출을 기반으로 한다. 사이클은 산화에서 다시 형성된 안트라퀴

는 화합물의 재수소화에 의해 완료된다. 안트라퀴논 공정의 리뷰는 문헌 ["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, volume 13, pages 447 to 456]에 제공된다.

- [0085] 과산화이중황산을 생성하는 캐소드에서 산소의 동시적인 발생과 함께 황산의 애노드 산화에 의해 과산화수소를 수득하는 것이 대안적으로 가능하다. 과산화이중황산의 가수분해는 먼저 과산화황산, 그 후 과산화수소 및 황산을 형성하고, 이는 따라서 회수된다.
- [0086] 추가의 대안에서, 과산화수소는 원소 수소 및 산소로부터 직접적으로 제조될 수 있다.
- [0087] 따라서, 재생 단계 (a) 내지 (d)의 대상이 되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매는 바람직하게는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 제조 방법에 의해 수득된다:
- [0088] (i) 유기 용매, 프로펜, 과산화수소 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 유기 용매는 메탄올 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;
- [0089] (ii) (i)에서 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 유기 용매 및 프로필렌 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계
- [0090] 칼륨 염
- [0091] 하나 이상의 칼륨 염의 화학적 성질과 관련하여, 특정한 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, 하나 이상의 칼륨 염은 하나 이상의 무기 칼륨 염, 하나 이상의 유기 칼륨 염, 및 하나 이상의 무기 칼륨 염과 하나 이상의 유기 칼륨 염의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0092] 바람직한 무기 칼륨 포함 염은 할로젠화칼륨, 예를 들면, 염화칼륨 또는 브롬화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 황산수소칼륨, 수산화칼륨, 과염소산칼륨, 인을 포함하는 칼륨 염, 예를 들면, 인산이수소칼륨 또는 인산수소이칼륨 또는 인산칼륨 또는 피로인산칼륨, 예를 들면, 1염기성 피로인산칼륨 또는 2염기성 피로인산칼륨 또는 3염기성 피로인산칼륨 또는 4염기성 피로인산칼륨, 또는 칼륨 에티드로네이트, 예를 들면, 1염기성 칼륨 에티드로네이트 또는 2염기성 칼륨 에티드로네이트 또는 3염기성 칼륨 에티드로네이트 또는 4염기성 칼륨 에티드로네이트, 칼륨 시아네이트, 칼륨 산화물, 예를 들면, 산화칼륨(K_2O) 또는 초산화칼륨(KO_2) 또는 과산화칼륨(K_2O_2)을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0093] 바람직한 유기 칼륨 포함 염은 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산수소칼륨, 지방족 포화 카복실산, 바람직하게는 1 내지 6개, 보다 바람직하게는 1 내지 5개, 보다 바람직하게는 1 내지 4개, 보다 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 모노카복실산, 예를 들면, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 바람직하게는 2 내지 6개, 보다 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 디카복실산, 예를 들면, 옥살산, 말론산, 석신산, 타르타르산, 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 트리카복실산, 예를 들면, 시트르산 또는 이소시트르산 또는 프로판-1,2,3-트리카복실산, 또는 테트라카복실산의 칼륨 염을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 유기 칼륨 염은 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 포화 모노카복실산의 칼륨 염, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 유기 칼륨 염은 포름산칼륨, 아세트산칼륨, 프로피온산칼륨, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 유기 칼륨 염은 포름산칼륨, 아세트산칼륨, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0094] 따라서, 칼륨 포함 염은 바람직하게는 수산화칼륨, 할로젠화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 황산수소칼륨, 과염소산칼륨, 인산이수소칼륨 또는 인산수소이칼륨 또는 인산칼륨 또는 피로인산칼륨, 예를 들면, 1염기성 피로인산칼륨 또는 2염기성 피로인산칼륨 또는 3염기성 피로인산칼륨 또는 4염기성 피로인산칼륨, 또는 칼륨 에티드로네이트, 예를 들면, 1염기성 칼륨 에티드로네이트 또는 2염기성 칼륨 에티드로네이트 또는 3염기성 칼륨 에티드로네이트 또는 4염기성 칼륨 에티드로네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기 칼륨 염; 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 지방족 포화 모노카복실산의 칼륨 염, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 유기 칼륨 염; 및 하나 이상의 무기 칼륨 염 중 하나 이상 및 하나 이상의 유기 칼륨 염 중 하나 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0095] 보다 바람직하게는, 칼륨 포함 염은 인산이수소칼륨 또는 인산수소이칼륨 또는 인산칼륨, 수산화칼륨, 할로젠화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 황산수소칼륨, 과염소산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기 칼륨 염; 포름산칼륨, 아세트산칼륨, 프로피온산칼륨, 탄산칼륨, 및 탄산수소칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택

된 하나 이상의 유기 칼륨 염; 및 하나 이상의 무기 칼륨 염 중 하나 이상 및 하나 이상의 유기 칼륨 염 중 하나 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0096] 특히 바람직하게는, (i)에 따른 칼륨 포함 염은 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 또는 포름산칼륨이다. 따라서, (i)에 따라 하나의 단일 칼륨 염이 사용되는 경우, 칼륨 포함 염은 가장 바람직하게는 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 또는 포름산칼륨이다. (i)에 따라 둘 이상의 칼륨 포함 염이 사용되는 경우, 하나의 칼륨 염은 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 또는 포름산칼륨이다.
- [0097] 따라서, 재생 단계 (a) 내지 (d)의 대상이 되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매는 바람직하게는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 제조 방법에 의해 수득된다:
- [0098] (i) 유기 용매, 프로펜, 과산화수소 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 유기 용매는 메탄올 및 아세트니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 칼륨 포함 염은 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 포름산칼륨, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;
- [0099] (ii) (i)에서 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 유기 용매 및 프로필렌 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계.
- [0100] (i)에 따라, 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물이 제공된다. 액체 공급 스트림 중의 칼륨 포함 염의 농도에 관하여, 특정한 제한이 존재하지 않는다. 바람직하게는, (i)에서 제공된 혼합물 중의 칼륨 포함 염의 농도는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림 중의 칼륨 포함 염의 용해 한도의 10% 이상, 바람직하게는 10 내지 100%, 바람직하게는 20 내지 100%, 보다 바람직하게는 30 내지 100%, 보다 바람직하게는 40 내지 100% 범위이다. 본 발명의 내용에서 사용되는 용어 "액체 공급 스트림 중의 하나 이상의 칼륨 염의 용해 한도"는 칼륨 포함 염을 더 첨가함으로써, 혼합물 중의 용질이 증가하지 않고 칼륨 포함 염이 침전되기 시작하는 칼륨 포함 염의 농도인 액체 공급 스트림 중의 칼륨 포함 염의 포화 농도에 관한 것이다. 혼합물 중의 칼륨 포함 염의 용해 한도는 혼합물의 조성 및 혼합물이 (i)에서 제공될 때의 조건, 예를 들면, 온도 및 압력에 따라 좌우된다. 혼합물 중의 칼륨 포함 염의 용해 한도의 측정은 정해진 혼합물의 상기 조건 및 상기 조성을 아는 숙련가에게는 쉽고 간단한 일이다. 첨가되는 칼륨 포함 염의 양이 용해 한도를 초과하는지 여부를 평가하는 단순한 과정은 (ii)에서 에폭시화 조건을 적용하기 전, 필터를 통해 혼합물을 통과시키고 필터를 가로지르는 압력 강하를 측정하는 것이다. 필터를 가로지르는 압력 강하가 스트림 상에서 시간에 따라 증가되고 칼륨 포함 염이 오프라인시 필터 상에서 발견되는 경우, 첨가되는 칼륨 포함 염의 양은 이미 용해 한도를 초과한 것이다.
- [0101] 바람직하게는 (i)에서, 혼합물 중에 포함된 에폭시화제, 바람직하게는 과산화수소에 대한 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 몰비는 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 범위이다. 둘 이상의 염이 사용되는 경우, 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 몰량은 (i)에서 사용된 모든 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 총 몰량에 관한 것이다.
- [0102] 추가로 바람직하게는 (i)에서, 혼합물 중의 에폭시화제, 바람직하게는 과산화수소에 대한 칼륨의 몰비는 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 범위이다.
- [0103] 따라서, 재생 단계 (a) 내지 (d)의 대상이 되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매는 바람직하게는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 제조 방법에 의해 수득된다:
- [0104] (i) 유기 용매, 프로펜, 과산화수소 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 여기서 유기 용매는 메탄올 및 아세트니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 칼륨 포함 염은 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 포름산칼륨, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;
- [0105] (ii) (i)에 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 유기 용매 및 프로필렌 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계;
- [0106] 여기서, (i)에 따른 혼합물은 과산화수소에 대한 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 몰비가 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 범위인 칼륨 포함 염을 함유한다.

- [0107] 바람직하게는, 본 발명에 따른 올레핀 산화물의 제조 방법은 연속적인 공정이다. 따라서, 재생 단계 (a) 내지 (d)의 대상이 되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매는 바람직하게는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 제조 방법에 의해 수득된다:
- [0108] (i) 유기 용매, 올레핀, 에폭시화제 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 액체 공급 스트림을 제공하는 단계;
- [0109] (ii) (i)에서 제공된 공급 스트림을 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매를 포함하는 에폭시화 반응기로 통과시키고, 공급 스트림에 에폭시화 반응기에서 에폭시화 반응 조건을 적용하여 유기 용매 및 올레핀 산화물을 포함하는 반응 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계.
- [0110] 보다 바람직하게는, 재생 단계 (a) 내지 (d)의 대상이 되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매는 바람직하게는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 제조 방법에 의해 수득된다:
- [0111] (i) 유기 용매, 프로펜, 과산화수소 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 액체 공급 스트림을 제공하는 단계로서, 여기서 유기 용매는 메탄올 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 칼륨 포함 염은 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 포름산칼륨, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;
- [0112] (ii) (i)에서 제공된 공급 스트림을 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매를 포함하는 에폭시화 반응기로 통과시키고, 공급 스트림에 에폭시화 반응기에서 에폭시화 반응 조건을 적용하여 유기 용매 및 프로필렌 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계,
- [0113] 여기서, (i)에 따른 혼합물은 과산화수소에 관한 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 몰비가 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 범위인 칼륨 포함 염을 함유한다.
- [0114] 바람직하게는, 혼합물, 바람직하게는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 인산이수소암모늄을 함유하지 않는다. 보다 바람직하게는, 혼합물, 바람직하게는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 인산암모늄, 인산수소암모늄 및 인산이수소암모늄을 함유하지 않는다. 보다 바람직하게는, 혼합물, 바람직하게는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 인산이수소암모늄, 인산수소암모늄, 인산암모늄, 피로인산수소암모늄, 피로인산암모늄, 염화암모늄, 질산암모늄, 및 아세트산암모늄을 함유하지 않는다. 보다 바람직하게는, 혼합물, 바람직하게는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 암모늄 염을 함유하지 않는다. 본 발명의 내용에서 사용되는 용어 "함유하지 않음"은, 혼합물, 바람직하게는 액체 공급 스트림의 총 중량을 기준으로 하여, 2 중량ppm 이하, 바람직하게는 1 중량ppm 이하의 각 화합물의 농도에 관한 것이다.
- [0115] 바람직하게는, 혼합물, 바람직하게는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 에폭시화제, 바람직하게는 과산화수소에 대한 나트륨의 몰비가 $1 \times 10^{-6}:1$ 내지 $250 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $5 \times 10^{-6}:1$ 내지 $50 \times 10^{-6}:1$ 범위인 나트륨을 함유한다. 바람직하게는, 혼합물, 바람직하게는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 용해된 인산이수소나트륨 (NaH_2PO_4), 보다 바람직하게는 용해된 인산이수소나트륨 또는 용해된 인산수소이나트륨 (Na_2HPO_4), 보다 바람직하게는 용해된 인산이수소나트륨, 용해된 인산수소이나트륨 또는 용해된 인산나트륨 (Na_3PO_4)을 포함하지 않는다.
- [0116] 액체 공급 스트림
- [0117] 일반적으로, 액체 공급 스트림은 임의의 가능한 방법에 따라 (i)에서 제공될 수 있다. 바람직하게는, 액체 공급 스트림은 4개 이상의 개별적인 스트림을 조합함으로써 (i)에서 제공되고, 여기서 제1 스트림은 에폭시화제, 바람직하게는 과산화수소를 포함하고, 제2 스트림은 올레핀, 바람직하게는 프로펜 및 임의로 프로판올을 포함하고, 제3 스트림은 유기 용매, 바람직하게는 메탄올 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 용매, 및 임의로 물을 포함하고, 제4 스트림은 칼륨 포함 염을 포함한다.
- [0118] 이들 4개의 이상의 개별적인 스트림은 모든 적합한 순서로 조합될 수 있다. 바람직하게는, 칼륨 포함 염을 포함하는 스트림은 에폭시화제를 포함하는 스트림과 조합되고, 수득된 조합된 스트림은 유기 용매를 포함하는 스트림과 올레핀을 포함하는 스트림의 조합으로부터 수득된 스트림과 조합된다. 이로써 수득된 스트림은 (i)에서 제공된 액체 스트림이다.
- [0119] 바람직하게는, 프로펜을 포함하는 스트림은 추가로 프로판올을 포함하고, 여기서 바람직하게는 스트림의 98 중량%

이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상은 프로펜 및 프로판으로 이루어진다. 바람직하게는, 스트림 중의 프로판에 대한 프로펜의 중량비는 7:3 이상이다. 예를 들면, 중합체 등급 프로펜 또는 화학 등급 프로펜일 수 있는 시판 중인 프로펜이 사용될 수 있다. 전형적으로, 중합체 등급 프로펜은 99 내지 99.8 중량% 범위의 프로펜 함량 및 0.2 내지 1 중량% 범위의 프로판 함량을 갖는다. 화학 등급 프로펜은 전형적으로 92 내지 98 중량% 범위의 프로펜 함량 및 2 내지 8 중량% 범위의 프로판 함량을 갖는다. 바람직하게는, 99 내지 99.8 중량% 범위의 프로펜 함량 및 0.2 내지 1 중량% 범위의 프로판 함량을 갖는 스트림이 사용된다.

[0120] 바람직하게는, 올레핀, 바람직하게는 프로펜 및 임의로 프로판을 포함하는 스트림은 칼륨 양이온(K^+)을 함유하지 않고 하나 이상의 인 산소산의 음이온 형태의 인(P)을 함유하지 않는다. 본 발명의 내용에서 사용되는 용어 "칼륨 양이온(K^+)을 함유하지 않음"은 올레핀을 포함하는 스트림이, 스트림의 총 중량을 기준으로 하여, 1 중량ppm 미만, 바람직하게는 0.1 중량ppm 미만의 양의 칼륨 양이온(K^+)을 함유하는 것을 의미한다. 본 발명의 내용에서 사용되는 용어 "하나 이상의 인 산소산의 음이온의 형태의 인(P)을 함유하지 않음"은 올레핀을 포함하는 스트림이, 스트림의 총 중량을 기준으로 하여, 1 중량ppm 미만, 바람직하게는 0.1 중량ppm 미만의 양의 하나 이상의 인 산소산의 음이온 형태의 인(P)을 함유하는 것을 의미한다.

[0121] 과산화수소를 포함하는 스트림은 모든 가능한 방법에 따라 제조될 수 있다. 캐소드에서 수소의 동시적인 발생과 함께 애노드 산화에 의해 황산을 과산화이중황산으로 전환함으로써 과산화수소를 포함하는 스트림을 수득하는 것이 가능하다. 그 다음, 과산화이중황산의 가수분해는 과산화모노황산을 통해 과산화수소 및 황산을 야기하고, 이로써 이는 다시 수득된다. 원소로부터 과산화수소의 제조가 또한 가능하다. 특정한 제조 방법에 따라, 과산화수소를 포함하는 스트림은, 예를 들면, 수성 또는 수성/메탄올성 과산화수소 스트림, 바람직하게는 수성 과산화수소 스트림일 수 있다. 수성 과산화수소 공급이 사용되는 경우, 과산화수소에 관한 스트림의 함량은 일반적으로 3 내지 85 중량%, 바람직하게는 25 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 예를 들면, 30 내지 40 중량%, 35 내지 45 중량%, 또는 40 내지 50 중량% 범위이다. 바람직하게는, 과산화수소를 포함하는 스트림의 25 중량% 이상, 보다 바람직하게는 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 35 중량% 이상은 물 및 과산화수소로 이루어진다. 바람직한 범위는 30 내지 80 중량% 또는 35 내지 75 중량% 또는 40 내지 70 중량%이다.

[0122] 본 발명에 따라, 사실상 과산화수소의 전세계 생산이 제조되는 수단인 안트라퀴논 공정으로 알려진 공정(예를 들면, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume A 13 (1989) pages 443-466] 참조)으로부터 야기된 혼합물의 추출에 의한 조악한 과산화수소 용액으로서 수득되는 과산화수소를 포함하는 스트림을 사용하는 것이 바람직하고, 여기서 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 5개 이상의 탄소 원자, 예를 들면, 5개의 탄소 원자 또는 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 함유하는 안트라퀴논의 용액이 사용되고, 사용되는 용매는 일반적으로 둘 이상의 상이한 용매의 혼합물로 이루어진다. 이러한 안트라퀴논 용액은 일반적으로 작업 용액으로 언급된다. 당해 공정에서, 안트라퀴논 공정의 과정에서 형성된 과산화수소는 일반적으로 수소화/재산화 사이클 후 각 작업 용액으로부터 추출에 의해 분리된다. 상기 추출은 바람직하게는 본질적으로 순수한 물과 함께 수행될 수 있고, 조악한 수성 과산화수소 용액이 수득된다. 일반적으로 이로써 수득된 조악한 수성 과산화수소 용액을 증류에 의해 추가로 정제하는 것이 가능하고, 본 발명에 따라, 증류에 의해 정제되지 않은 이러한 조악한 수성 과산화수소 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 추가로, 일반적으로 조악한 수성 과산화수소 용액에 적합한 추출제, 바람직하게는 유기 용매가 사용되는 추가의 추출 단계를 적용하는 것이 가능하다. 보다 바람직하게는, 이러한 추가의 추출 단계에서 사용되는 유기 용매는 안트라퀴논 공정에서 사용되는 용매와 동일하다. 바람직하게는 추출은 작업 용액 중 단 하나의 용매를 사용하여, 가장 바람직하게는 작업 용액 중 가장 비극성인 용매를 사용하여 수행한다. 조악한 수성 과산화수소 용액에 이러한 추가의 추출 단계를 적용하는 경우, 소위 조악한 세정된 과산화수소 용액이 수득된다. 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 조악한 세정된 과산화수소 용액은 과산화수소 공급물로서 사용된다. 조악한 용액의 제조는, 예를 들면, 유럽 특허 출원 제EP 1 122 249 A1호에 기재되어 있다. 용어 "본질적으로 순수한 물"에 관해서는, 참조로서 인용된 제EP 1 122 249 A1호의 3쪽, 10번째 단락을 참조한다.

[0123] 물, 바람직하게는 본질적으로 순수한 물에 의한 추출 동안 과산화수소의 충분한 안정성을 제공하기 위하여, 적합한 안정화제가 일반적으로 사용되는 물, 바람직하게는 본질적으로 순수한 물에 첨가된다. 특히, 무기 강산 및/또는 킬레이트제가 언급될 수 있다. 바람직한 추출 공정에 따라, 산으로서 또는 나트륨 염으로서 소량의 니트레이트 및/또는 포스페이트 및 피로포스페이트가 각각 안정화제로서 첨가된다. 이들 안정화제는 일반적으로 조

악한 수성 과산화수소 용액이 나트륨 양이온 50 내지 400 중량ppm, 포스페이트(PO_4^{3-})로서 계산된 인 100 내지 700 중량ppm, 및 니트레이트 음이온 50 내지 400 중량ppm를 함유하도록 하는 양으로 첨가되고, 각각의 경우 조악한 수성 과산화수소 용액에 함유된 과산화수소에 대하여 계산된다. 바람직한 범위는, 예를 들면, 나트륨 양이온 50 내지 200 중량ppm 또는 50 내지 100 중량ppm, 인 100 내지 500 중량ppm 또는 100 내지 300 중량ppm, 및 니트레이트 50 내지 200 중량ppm 또는 50 내지 100 중량ppm이다. 추가로, 기타 안정화제, 예를 들면, 나트륨 스타나이트(Na_2SnO_2)과 같은 스타나이트 및/또는 유기 포스포산, 특히 에티드론산과 같은 유기 디포스포산이 사용 되는 것이 가능하다. 바람직하게는, 수성 과산화수소 스트림은 과산화수소에 대한 나트륨의 몰비가 $1 \times 10^{-6}:1$ 내지 $250 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $5 \times 10^{-6}:1$ 내지 $50 \times 10^{-6}:1$ 범위인 나트륨을 포함한다.

[0124] 일반적으로, (i)에서 제공된 액체 공급 스트림 중의 유기 용매에 대한 물의 몰비는 임의로 특정하게 제한되지 않는다. 바람직하게는, 특히 유기 용매가 아세토니트릴인 경우, 유기 용매에 대한 물의 몰비는 1:4 이하, 보다 바람직하게는 1:50 내지 1:4, 바람직하게는 1:15 내지 1:4.1, 보다 바람직하게는 1:10 내지 1:4.2 범위이다.

[0125] 따라서, 재생 단계 (a) 내지 (d)의 대상이 되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매는 바람직하게는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 제조 방법에 의해 수득된다:

[0126] (i) 유기 용매, 프로펜, 임의로 프로판, 과산화수소, 물, 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 액체 공급 스트림을 제공하는 단계로서, 여기서 유기 용매는 메탄올 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 칼륨 포함 염이 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 포름산칼륨, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;

[0127] (ii) (i)에서 제공된 공급 스트림을 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매를 포함하는 에폭시화 반응기로 통과시키고, 공급 스트림에 에폭시화 반응기에서 에폭시화 반응 조건을 적용하여 유기 용매, 프로필렌 산화물, 물, 임의로 프로펜, 임의로 프로판을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계,

[0128] 여기서, (i)에 따른 혼합물은 과산화수소에 대한 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 몰비가 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 범위인 칼륨 포함 염을 함유한다.

[0129] 아세토니트릴이 용매로서 사용되는 경우, (i)에 제공된 혼합물, 바람직하게는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 바람직하게는 액체 공급 스트림의 총 중량을 기준으로 하여, 60 내지 75 중량%, 바람직하게는 60 내지 65 중량%의 양의 아세토니트릴; 액체 공급 스트림의 총 중량을 기준으로 하여, 6 내지 10 중량%, 바람직하게는 7 내지 9 중량%의 양의 과산화수소; 아세토니트릴에 대한 물의 몰비가 1:4 이하, 바람직하게는 1:50 내지 1:4, 바람직하게는 1:15 내지 1:4.1, 보다 바람직하게는 1:10 내지 1:4.2 범위인 물; 액체 공급 스트림 중에 포함된 과산화수소에 대한 프로펜의 몰비가 1:1 내지 1.5:1, 바람직하게는 1.1:1 내지 1.4:1 범위인 프로펜; 및 임의로 프로펜과 프로판의 합계에 대한 프로판의 몰비가 0.0001:1 내지 0.15:1, 바람직하게는 0.001:1 내지 0.05:1 범위인 프로판을 포함하고; 여기서 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림의 95 중량% 이상, 바람직하게는 95 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 98 내지 100 중량%는 프로펜, 과산화수소, 아세토니트릴, 물, 칼륨 포함 염, 및 임의로 프로판으로 이루어진다.

[0130] 단계 (ii)

[0131] (i)에 제공된 혼합물에 (ii)에서 적합한 반응기에서 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 존재하에 적합한 에폭시화 조건을 적용한다.

[0132] 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매

[0133] 일반적으로, 촉매 활성 물질로서 사용되는 티타늄 함유 제올라이트는 하기 세글자 부호에 따른 골격 구조 유형을 가질 수 있다: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MMFI, MFS, MON, MOR, MSO,

MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NEES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN SFO, SGT, SOD, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON, 또는 이들 골격 구조의 둘 이상의 혼합된 구조. 세글자 부호 및 이의 정의에 관하여, 문헌 ["Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edition, Elsevier, London, England (2001)]을 참조한다.

[0134] 티타늄 함유 제올라이트가 MFI 골격 구조, MEL 골격 구조, MWW 골격 구조, MWW형 골격 구조, ITQ 골격 구조, BEA 골격 구조, MOR 골격 구조, 또는 이들 골격 구조의 둘 이상의 혼합된 구조, 바람직하게는 MFI 골격 구조, MWW 골격 구조 또는 MWW형 골격 구조를 갖는 것이 추가로 바람직하다. 보다 바람직하게는, 티타늄 함유 제올라이트는 "TS-1"(티타늄 실리카라이트-1) 또는 TiMWW로서 알려진 제올라이트이다.

[0135] 바람직하게는, 특히 티타늄 함유 제올라이트가 TiMWW인 경우, 티타늄 함유 제올라이트는 Al, B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au로 이루어진 군, 바람직하게는 B, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au로 이루어진 군, 보다 바람직하게는 Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Pd, Pt, Au로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함한다. 보다 바람직하게는, 티타늄 함유 제올라이트는 추가로 Zn을 포함한다.

[0136] "TiMWW"로도 언급되는 본 발명의 내용에서 사용되는 용어 "골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트"는 제올라이트 골격에서 동형 치환 원소로서 티타늄을 함유하는 골격 구조 MWW의 제올라이트에 관한 것이다. 바람직하게는, 제올라이트 골격은 본질적으로 알루미늄을 함유하지 않고 본질적으로 규소, 티타늄, 및 산소로 이루어진다. 바람직하게는, 제올라이트 골격의 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상은 규소, 티타늄, 및 산소로 이루어진다. 임의로, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 MWW 제올라이트 골격의 부분이 아닌 모든 티타늄 종으로서 이해되는 골격 외(extra-framework) 티타늄을 포함할 수 있다. TiMWW 촉매의 제조는, 예를 들면, 제US 2007043226 A1호, 특히 제US 2007043226 A1호의 실시예 3 및 5에 기재되어 있다.

[0137] 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 티타늄 함량은 임의로 특정하게 제한되지 않는다. 바람직하게는, (ii)에서 촉매 중에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 원소 티타늄으로서 계산된 티타늄을, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유한다. 따라서, 본 발명은 (ii)에서 촉매 중에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트가 원소로서 계산된 티타늄을, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량%의 양으로 함유하는 것인 상기 기재된 바와 같은 방법에 관한 것이다.

[0138] 티타늄 이외에, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 티타늄, 규소, 및 산소 이외의 하나 이상의 추가의 원소를 포함할 수 있다. 일반적으로, 이러한 하나 이상의 추가의 원소는 MWW 제올라이트 골격 구조의 부분인 동형 치환 원소인 것이 가능하다. 바람직하게는, 이러한 하나 이상의 추가의 원소는 동형 치환 원소가 아니다. 이러한 동형 치환 원소가 아닌 추가의 원소는, 예를 들면, 분무 공정, 초기 습식 공정과 같은 습식 함침 공정, 또는 임의의 기타 적합한 공정에 의해 제올라이트에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 추가의 원소는 Al, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, 및 둘 이상의 조합으로 이루어진 군, 바람직하게는 Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, 및 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 티타늄, 규소, 및 산소 이외에 아연을 추가의 원소로서 함유한다. 보다 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 티타늄, 규소, 및 산소 이외에 아연을 유일한 추가의 원소로서 함유한다. 보다 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 티타늄, 규소, 및 산소 이외에 아연을 유일한 추가의 원소로서 함유하고, 제올라이트 골격 구조의 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상은 규소, 티타늄, 및 산소로 이루어진다. 보다 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트가 아연을 유일한 추가의 원소로서 함유하는 경우, 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 99.9 중량% 이상은 아연, 티타늄, 규소, 및 산소로 이루어지고; 아연을 유일한 추가의 원소로서 함유하는 당해 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 또한 "ZnTiMWW"로 언급된다.

[0139] ZnTiMWW 촉매

[0140] 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 아연 함량은 임의로 특정하게 제한되지 않는다. 바람직하게는, (i

i)에서 촉매 중에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트는 원소 아연으로서 계산된 아연을, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 4 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유한다. 따라서, 본 발명은 (ii)에서 촉매 중에 포함된 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트가 원소 아연으로서 계산된 아연을, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 범위의 양으로 함유하는 것인 상기 기재된 방법에 관한 것이다.

[0141] 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트를 포함하는 (ii)에 따른 촉매는 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트로 이루어질 수 있고, 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 TiMWW 또는 ZnTiMWW로 이루어진다. 이러한 경우, 촉매는, 예를 들면, 과립, 마이크로스피어, 예를 들면, 분무 건조 또는 분무 과립화로부터 수득된 마이크로스피어, 펠릿형, 태플릿형, 원통형, 바퀴형, 별모양, 구형 등의 형태를 갖는 성형체로서 성형될 수 있는 제올라이트 분말 형태의 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트일 수 있다.

[0142] 바람직하게는, 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트, 바람직하게는 TiMWW 또는 ZnTiMWW를 포함하는 (ii)에 따른 촉매는 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트를 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 결합제 전구체, 및 임의로 하나 이상의 기공형성제 및/또는 하나 이상의 가소제와 적합하게 혼합함으로써 골격 구조 유형 MWW의 티타늄 제올라이트, 바람직하게는 TiMWW 또는 ZnTiMWW를 포함하는 성형물로서 제조된다. 성형물은 모든 가능한 기하학, 예를 들면, 직사각형, 삼각형, 육각형, 정사각형, 타원형, 또는 원형 단면, 별모양, 태플릿형, 구형, 중공 원통형 등을 갖는 스트랜드로 성형될 수 있다. 이러한 결합제의 예는 금속 산화물, 예를 들면, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO 또는 점토 또는 이들 산화물의 둘 이상의 혼합물, 또는 둘 이상의 Si, Al, Ti, Zr, 및 Mg의 혼합된 산화물이고, SiO_2 가 바람직하다. 기공형성제, 예를 들면, 메조기공형성제는 중합체성 비닐 화합물, 예를 들면, 폴리에틸렌 산화물과 같은 폴리알킬렌 산화물, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르를 포함한다. 접착제는 유기, 특히 친수성 중합체, 예를 들면, 탄수화물, 예를 들면, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체, 예를 들면, 메틸 셀룰로스, 및 전분, 예를 들면, 감자 전분, 벽지 회반죽, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리이소부텐 또는 폴리테트라하이드로푸란을 포함한다. 물, 알코올 또는 글리콜 또는 이들의 혼합물, 예를 들면, 물과 알코올의 혼합물, 또는 물과 글리콜의 혼합물, 예를 들면, 물 및 메탄올, 또는 물 및 에탄올, 또는 물 및 프로판올, 또는 물 및 프로필렌 글리콜의 사용이 접착체로서 언급될 수 있다. 바람직하게는, (ii)에 따른 촉매는 압출형, 바람직하게는 바람직하게는 1 내지 10 mm, 보다 바람직하게는 1 내지 7 mm, 보다 바람직하게는 1 내지 5 mm의 길이, 및 바람직하게는 0.1 내지 5 mm, 보다 바람직하게는 0.2 내지 4 mm, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 mm의 직경을 갖는 압출형을 갖는 성형물로서 사용된다. 특히 (ii)에 따른 바람직한 촉매가 ZnTiMWW를 포함하는 한, 미세분말 형태 또는 성형물 형태로 당해 촉매를 사용하는 것이 바람직하고, 여기서 성형물은 바람직하게는 상기 미세분말을 함유한다.

[0143] ZnTiMWW를 포함하는 미세분말의 형태인 본 발명의 단계 (ii)에서 사용되는 상기 촉매는 바람직하게는 제공된 중속 양태의 조합을 포함하여 하기 특성 및 양태를 특징으로 한다:

[0144] 1. 입자가 2 마이크로미터 이상의 D_{v10} 값을 갖는 미세분말로서, DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 상기 미세분말은 2 내지 50 nm 범위인 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 메조기공을 포함하고, 미세분말의 중량을 기준으로 하여, 95 중량% 이상의 티타늄 및 아연을 포함하는 구조 유형 MWW(ZnTiMWW)의 마이크로기공 알루미늄 무함유 제올라이트 물질을 포함하는 분말. D_{v10} 값은 본 발명의 참조 실시예 5.1에 따라 측정되는 바와 같이 이해된다.

[0145] 2. 양태 1에 있어서, 2 내지 5.5 마이크로미터, 바람직하게는 3 내지 5.5 마이크로미터 범위의 D_{v10} 값을 갖는 것인 미세분말.

[0146] 3. 양태 1 또는 2에 있어서, 7 내지 25 마이크로미터 범위의 D_{v50} 값 및 임의로 26 내지 85 마이크로미터 범위의 D_{v90} 값을 갖는 것인 미세분말. D_{v50} 및 D_{v90} 값은 본 발명의 참조 실시예 5.1에 따라 측정되는 바와 같이 이해된다.

[0147] 4. 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 메조기공이 10 내지 50 nm, 바람직하게는 15 내지 40 nm, 보다 바람직하게는 20 내지 30 nm 범위의 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 것인 미세분말.

[0148] 5. 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 50 nm 이상의 범위의 평균 기공 직경(4V/A)을 갖는 매크로기공을 추

가로 포함하고, DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 상기 매크로기공이 바람직하게는 0.05 내지 3 마이크로미터 범위의 평균 기공 직경을 갖는 것인 미세분말.

- [0149] 6. 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, DIN 66135에 따른 질소 흡착에 의해 측정된 바, ZnTiMWW의 마이크로기공이 1.0 내지 1.2 나노미터 범위의 평균 기공 직경을 갖는 것인 미세분말.
- [0150] 7. 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 미세분말의 중량을 기준으로 하여, 99 중량% 이상, 바람직하게는 99.7 중량% 이상의 ZnTiMWW를 포함하는 것인 미세분말.
- [0151] 8. 양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, Zn로서 계산되고 ZnTiMWW의 중량을 기준으로 하여, ZnTiMWW이 아연을 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.9 중량%의 양으로 함유하는 것인 미세분말.
- [0152] 9. 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, Ti로서 계산되고 ZnTiMWW의 중량을 기준으로 하여, ZnTiMWW이 티타늄을 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.8 중량%의 양으로 함유하는 것인 미세분말.
- [0153] 10. 양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, X선 회절(XRD) 분석에 의해 측정된 바, (80 +/- 10)% 이상, 바람직하게는 (85 +/- 10)% 이상의 결정도를 갖는 것인 미세분말. 결정도는 본 발명의 참조 실시예 5.7에 따라 측정된 바와 같이 이해된다.
- [0154] 11. 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 미세분말의 총 중량을 기준으로 하고 원소로서 계산된 바, 0.001 중량% 미만, 바람직하게는 0.0001 중량% 미만의 귀금속, 바람직하게는 금, 은, 백금, 팔라듐, 이리듐, 루테튬, 오스뮴, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군, 보다 바람직하게는 금, 백금, 금, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 귀금속을 포함하는 것인 미세분말.
- [0155] 12. 양태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 미세분말의 총 중량을 기준으로 하고 원소로서 계산된 바, 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 붕소를 포함하는 것인 미세분말.
- [0156] 13. 양태 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 80 내지 100 g/ml 범위의 벌크 밀도를 갖는 것인 미세분말.
- [0157] 14. 양태 1 내지 13 중 하나에 있어서, 분무 분말, 바람직하게는 분무 건조에 의해 수득가능하거나 수득된 분무 분말인 미세분말.
- [0158] 추가로, ZnTiMWW를 포함하는 성형물의 형태인 본 발명의 단계 (ii)에서 사용되는 상기 촉매는 바람직하게는 제 공된 종속 양태의 조합을 포함하여 하기 특성 및 양태를 특징으로 한다:
- [0159] 1. 티타늄 및 아연을 함유하는 구조 유형 MWW(ZnTiMWW)의 마이크로기공 알루미늄 무함유 제올라이트 물질을 포함하는 성형물로서, 상기 성형물은 바람직하게는 미세분말의 중량을 기준으로 하여, 95 중량% 이상의 티타늄 및 아연을 함유하는 구조 유형 MWW(ZnTiMWW)의 마이크로기공 알루미늄 무함유 제올라이트 물질을 포함하는 미세분말을 포함하고, 상기 성형물은 보다 바람직하게는 상기 기재된 미세분말 양태 1 내지 14 중 어느 하나에 따른 미세분말을 포함하고, 성형물은 바람직하게는 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 추가로 포함하는 성형물.
- [0160] 2. 양태 1에 있어서, DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 4 내지 40 nm, 바람직하게는 20 내지 30 nm의 평균 기공 직경을 갖는 메조기공을 포함하는 것인 성형물.
- [0161] 3. 양태 1 또는 2에 있어서, XRD 분석에 의해 측정된 바, (55 +/- 10)% 이상, 바람직하게는 ((55 내지 75) +/- 10)% 범위의 결정도를 갖는 것인 성형물. 결정도는 본 발명의 참조 실시예 5.7에 따라 측정된 바와 같이 이해된다.
- [0162] 4. 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 70 내지 80 중량% 범위의 양의 미세분말 및 30 내지 20 중량% 양의 실리카 결합제를 포함하고, 미세분말은 실리카 결합제와 함께 성형물의 99 중량%를 구성하고, ²⁹Si MAS NMR에 따라 측정된 바, 성형물은 6% 이하, 바람직하게는 3% 이하의 Si 원자의 총수에 대한 실라놀 기의 농도를 갖는 것인 성형물. 실라놀 기의 농도는 본 발명의 참조 실시예 5.2에 따라 측정된 바와 같이 이해된다.
- [0163] 5. 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 원형 단면 및 1.5 내지 1.7 mm 범위의 직경을 갖고 5 N 이상, 바람직하게는 5 내지 20 N 범위, 보다 바람직하게는 12 내지 20 N 범위의 파쇄 강도를 갖는 스트랜드이고, 파쇄 강도가 본 발명의 참조 실시예 5.3에 기재된 방법에 따라 파쇄 강도 시험기 Z2.5/TS1S에 의해 측정되는 것인 성형물.

- [0164] 6. 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 성형물의 ^{29}Si -NMR 스펙트럼이 하기 위치에서 6개의 피크를 포함하고,
- [0165] $-98 \pm x$ ppm에서 피크 1,
- [0166] $-104 \pm x$ ppm에서 피크 2,
- [0167] $-110 \pm x$ ppm에서 피크 3,
- [0168] $-113 \pm x$ ppm에서 피크 4,
- [0169] $-115 \pm x$ ppm에서 피크 5,
- [0170] $-118 \pm x$ ppm에서 피크 6,
- [0171] 여기서 임의의 피크의 x 는 1.5, 바람직하게는 1.0, 보다 바람직하게는 0.5이고,
- [0172] $Q = 100 \cdot \{[a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6]\} / a_3$ 로서 정의되는 Q 는 2.5 이하, 바람직하게는 1.6 이하, 바람직하게는 1.4 이하이고, $[a_1 + a_2]$ 는 피크 1 및 2의 피크 면적의 합계이고, $[a_4 + a_5 + a_6]$ 는 피크 4, 5, 및 6의 피크 면적의 합계이고, a_3 는 피크 3의 피크 면적인 성형물. 이들 ^{29}Si -NMR 특성은 본 발명의 참조 실시예 5.4에 따라 측정된 바와 같이 이해된다.
- [0173] 7. 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 3 내지 8 중량%, 바람직하게는 4 내지 7 중량% 범위의 물 흡수를 갖는 것인 성형물. 물 흡수는 본 발명의 참조 실시예 5.5에 따라 측정된 바와 같이 이해된다.
- [0174] 8. 양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 성형물의 적외선 스펙트럼이 $(3700 - 3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 밴드 및 $(3670 - 3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 밴드를 포함하고, $(3670 - 3690) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 영역의 밴드에 대한 $(3700 - 3750) \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 영역의 밴드의 강도 비율이 1.5 이하, 바람직하게는 1.4 이하인 성형물. 이들 IR 특성은 본 발명의 참조 실시예 5.6에 따라 측정된 바와 같이 이해된다.
- [0175] 추가로, ZnTiMWW를 포함하는 미세분말 및/또는 성형물의 형태의 (ii)에 따른 상기 촉매의 바람직한 제조 방법은 정해진 종속 양태의 조합을 포함하여 하기 특성 및 양태를 특징으로 한다:
- [0176] 1. (a) 티타늄 및 아연을 함유하는 구조 유형 MWW의 마이크로기공 알루미늄 무함유 제올라이트 물질(ZnTiMWW)을 함유하는 현탁액을 제공하는 단계;
- [0177] (b) (a)에서 제공된 현탁액을 분무 건조시켜 미세분말을 수득하는 단계;
- [0178] (c) (b)에서 수득된 미세분말을 임의로 하소시키는 단계
- [0179] 를 포함하는 방법으로서, (b) 또는 (c), 바람직하게는 (c)에서 수득된 미세분말은 바람직하게는 상기 기재된 임의의 상기 미세분말 양태 1 내지 14에 따른 미세분말인 방법.
- [0180] 2. 양태 1에 있어서, (a)에서 제공된 현탁액이 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위의 고체 함량을 갖고, 현탁액이 바람직하게는 수성 현탁액인 방법.
- [0181] 3. 양태 1 또는 2에 있어서, ZnTiMWW의 중량을 기준으로 하여, (a)에 따른 ZnTiMWW가 Zn으로서 계산된 아연을 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.9 중량%의 양으로 함유하고, Ti로서 계산된 티타늄을 1.0 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 1.2 내지 1.8 중량%의 양으로 함유하는 것인 방법.
- [0182] 4. 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, 분무 기구, 바람직하게는 분무탑이 현탁액의 분무 건조에 사용되고, 상기 기구가 하나 이상의 분무 노즐, 바람직하게는 하나 이상의 2성분 노즐을 갖고, 상기 노즐이 3.5 내지 4.5 mm 범위의 직경을 갖는 것인 방법.
- [0183] 5. 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, 분무 기구, 바람직하게는 분무탑이 현탁액의 분무 건조에 사용되고, 상기 기구가 20 내지 50°C, 바람직하게는 20 내지 30°C 범위의 온도를 갖는 노즐 기체에 의해 작동되고, 건조 기체가 250 내지 350°C, 바람직하게는 275 내지 325°C 범위의 온도를 갖고, 상기 노즐 기체가 바람직하게는 불활성 기체, 보다 바람직하게는 기술 질소이고, 상기 건조 기체가 바람직하게는 불활성 기체, 보다 바람직하게는 기술 질소인 방법.

- [0184] 6. 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (c)에서, 미세분말이 600 내지 700℃ 범위의 온도에서 0.5 내지 6 h 범위의 기간 동안 하소되는 것인 방법.
- [0185] 7. 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서,
- [0186] (d) (b) 또는 (c)에서 수득된 미세분말을 성형하여 성형물을 수득하는 단계;
- [0187] (e) (d)에서 수득된 성형물을 임의로 건조 및/또는 하소시키는 단계
- [0188] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0189] 8. 양태 7에 있어서, (d)에 따른 성형이
- [0190] (aa) 미세분말을 결합제 또는 결합제 전구체, 바람직하게는 실리카 결합제 또는 실리카 결합제 전구체와 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계로서, 실리카 결합제에 함유되거나 이로부터 야기된 실리카에 대한 미세분말 중에 함유된 ZnTiMWW의 중량비가 3:7 내지 1:4 범위인 단계;
- [0191] (bb) (aa)에서 수득된 혼합물을 성형하여 성형물을 수득하는 단계로서, 상기 성형은 바람직하게는 (aa)에서 수득된 혼합물을 압출하여 바람직하게는 이로부터 1.0 내지 2.0 mm, 보다 바람직하게는 1.5 내지 1.7 mm 범위의 직경을 갖는 스트랜드가 수득되는 것을 포함하는 단계
- [0192] 를 포함하는 것인 방법.
- [0193] 9. 양태 8에 있어서, (aa)에서, 탄수화물 및/또는 물이 접착제로서 첨가되는 것인 방법.
- [0194] 10. 양태 8 또는 9에 있어서, (aa)에서 혼합이 15 내지 60 분, 바람직하게는 30 내지 55 분, 보다 바람직하게는 40 내지 50 분 범위의 기간 동안 수행되는 것인 방법.
- [0195] 11. 양태 7 내지 10 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, 폴리에틸렌 산화물과 같은 폴리알킬렌 산화물, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드, 및 폴리에스테르로 이루어진 군으로 선택된 메조기공형성제가 첨가되지 않는 것인 방법.
- [0196] 12. 양태 7 내지 11 중 어느 하나에 있어서, (e)에서, 성형물이 100 내지 150℃ 범위의 온도에서 10 내지 20 h 범위의 기간 동안 건조되고 500 내지 600℃ 범위의 온도에서 0.5 내지 2 h 범위의 기간 동안 하소되는 것인 방법.
- [0197] 13. 양태 7 내지 12 중 어느 하나에 있어서,
- [0198] (f) (d) 또는 (e), 바람직하게는 (e)에서 수득된 성형물을 수처리하는 단계;
- [0199] (g) 수처리된 성형물을 임의로 건조 및/또는 하소시키는 단계
- [0200] 를 추가로 포함하고, (f) 또는 (g), 바람직하게는 (g)에서 수득된 성형물이 바람직하게는 상기 기재된 상기 성형물 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 성형물인 방법.
- [0201] 14. 양태 13에 있어서, (f)에서, 수처리는 100 내지 200℃, 바람직하게는 125 내지 175℃, 보다 바람직하게는 140 내지 150℃ 범위의 온도에서 2 내지 24 h, 바람직하게는 6 내지 10 h 기간 동안 재생 압력하에 오토클레이브 중에서 성형물을 액체 물로 처리하는 것을 포함하는 것인 방법.
- [0202] 15. 양태 13 또는 14에 있어서, (f)에서, 물에 대한 성형물의 중량비는 0.02 내지 0.08, 바람직하게는 0.03 내지 0.07, 보다 바람직하게는 0.04 내지 0.06 범위인 방법.
- [0203] 16. 양태 13 내지 15 중 어느 하나에 있어서, (g)에서, 수처리된 성형물이 100 내지 150℃ 범위의 온도에서 10 내지 20 h 범위의 기간 동안 건조되고 400 내지 500℃ 범위의 온도에서 1 내지 3 h 범위의 기간 동안 하소되는 것인 방법.
- [0204] 17. 양태 7 내지 16 중 어느 하나에 있어서, 성형물이 스티밍(steaming)되지 않는 것인 방법.
- [0205] 양태 1 내지 17에 의해 상기 기재된, ZnTiMWW를 포함하는 미세분말 및/또는 성형물 형태의 (b)에 따른 상기 촉매의 상기 바람직한 제조 방법에 관하여, 양태 1.(a)에서 현탁액이 제공되는 것을 기반으로 한 ZnTiMWW는 모든 가능한 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 티타늄을 함유하는 구조 유형 MWW의 마이크로기공 알루미늄 무함유 제올라이트 물질(TiMWW)를 제조하고, TiMWW를 적합하게 처리하여 ZnTiMWW를 수득하는 것이 가능하다. 추가로, 구조 유형 MWW의 알루미늄 무함유 제올라이트 물질(MWW)을 제조하고, MWW를 적합하게 처리하여 ZnTiMWW를

수득하는 것이 가능하고, 예를 들면, Zn 및 Ti가 둘 다 MWW 내로 적합하게 도입된다. 추가로, 구조 유형 MWW의 알루미늄 무함유 제올라이트 물질을 제조하고, MWW형 골격의 합성 동안, Ti를 도입하고, 결과 물질을 적합하게 처리하여 Zn를 도입하거나; Zn을 도입하고, 결과 물질을 적합하게 처리하여 Ti를 도입하거나; Zn 및 Ti를 둘 다 도입하는 것이 가능하다. TiMWW의 가능한 제조 방법으로서, 예를 들면, 제US 6,114,551호, 또는 문헌 [Wu et al., "Hydrothermal Synthesis of a novel Titanosilicate with MWW Topology", Chemistry Letters(2000), pp. 774-775]에 기재된 방법이 언급될 수 있다. 바람직하게는, Ti를 함유하는 구조 유형 MWW의 알루미늄 무함유 제올라이트 물질(TiMWW)을 제1 단계에서 제조하고, 제2 단계에서, TiMWW를 적합하게 처리하여 ZnTiMWW를 수득한다. 보다 바람직하게는, ZnTiMWW를

- [0206] (I) 붕소를 함유하는 구조 유형 MWW의 알루미늄 무함유 제올라이트 물질(B-MWW)을 제조하는 단계;
- [0207] (II) B-MWW를 탈붕소화시켜 구조 유형 MWW의 알루미늄 무함유 제올라이트 물질(MWW)을 수득하는 단계;
- [0208] (III) 티타늄(Ti)을 MWW 내로 도입하여 Ti를 함유하는 구조 유형 MWW의 알루미늄 무함유 제올라이트 물질(TiMWW)을 수득하는 단계;
- [0209] (IV) 바람직하게는 TiMWW를 산 처리하는 단계;
- [0210] (V) TiMWW를 아연(Zn) 함침시켜 ZnTiMWW를 수득하는 단계
- [0211] 를 포함하는 방법에 따라 제조한다.
- [0212] 바람직하게는, 단계 (I)에서, B-MWW는 이의 바람직한 단계 및 조건이 하기 양태 1 내지 28 및 기재된 바와 같은 각각의 종속 양태에 따라 정의되는 방법에 의해 제조된다:
- [0213] 1. 골격 구조 MWW를 포함하는 알루미늄 무함유 붕소 함유 제올라이트 물질(B-MWW)의 제조 방법으로서,
- [0214] (a) 물, 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 MWW 주형 화합물을 함유하는 합성 혼합물로서 B-MWW 전구체를 열수 합성하여 B-MWW 전구체를 이의 모액으로 수득하는 단계로서, 모액은 pH 9 초과인 단계;
- [0215] (b) (a)에서 수득되고 B-MWW 전구체를 함유하는 모액의 pH를 6 내지 9 범위의 값으로 조절하는 단계;
- [0216] (c) 여과 장치에서 여과에 의해 B-MWW 전구체를 (b)에서 수득된 pH 조절된 모액으로부터 분리하는 단계
- [0217] 를 포함하는 방법.
- [0218] 2. 양태 1에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물의 95 중량% 이상, 바람직하게는 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9 중량% 이상이 물, 규소 공급원, 붕소 공급원, 및 주형 화합물로 이루어지는 것인 방법.
- [0219] 3. 양태 1 또는 2에 있어서, (a)에서, 규소 공급원이 폼드 실리카(fumed silica), 콜로이드성 실리카, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 규소 공급원이 바람직하게는 콜로이드성 실리카, 보다 바람직하게는 암모니아 안정화된 실리카이고, 붕소 공급원이 붕산, 보레이트, 붕소 산화물, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 붕소 공급원이 바람직하게는 붕산이고, MWW 주형 화합물이 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디아민 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헵틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헥실트리메틸암모늄 하이드록사이드, N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, MWW 주형 화합물이 바람직하게는 피페리딘인 방법.
- [0220] 4. 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물이 원소 규소로서 계산된 규소 공급원에 대하여 원소 붕소로서 계산된 붕소 공급원을 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 보다 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1 범위의 몰비로 함유하고, 원소 규소로서 계산된 규소 공급원에 대하여 물을 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 3:1 내지 25:1, 보다 바람직하게는 6:1 내지 20:1 범위의 몰비로 함유하고, 원소 규소로서 계산된 규소 공급원에 대하여 주형 화합물을 0.4:1 내지 2.0:1, 바람직하게는 0.6:1 내지 1.9:1, 보다 바람직하게는 0.9:1 내지 1.4:1 범위의 몰비로 함유하는 것인 방법.
- [0221] 5. 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 열수 합성이 160 내지 180℃ 미만, 바람직하게는 170 내지 175℃ 범위의 온도에서 1 내지 72 h, 바람직하게는 6 내지 60 h, 보다 바람직하게는 12 내지 50 h 범위의 시간 동안 수행되는 것인 방법.
- [0222] 6. 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 열수 합성이 적어도 부분적으로 교반하에 수행되는 것인 방

법.

- [0223] 7. 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, (a)에서, 합성 혼합물이 종자(seeding) 물질, 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함하는 제올라이트 물질, 보다 바람직하게는 골격 구조 MWW를 포함하는 붕소 함유 제올라이트 물질을 추가로 함유하는 것인 방법.
- [0224] 8. 양태 7에 있어서, 합성 혼합물이 규소 공급원에 대하여 종자 물질을 0.01:1 내지 1:1, 바람직하게는 0.02:1 내지 0.5:1, 보다 바람직하게는 0.03:1 내지 0.1:1 범위의 중량비로 함유하고, 이는 이산화규소로서 계산된 규소 공급원에 함유된 규소(kg)에 대한 종자 물질의 양(kg)으로서 계산되는 것인 방법.
- [0225] 9. 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, (a)로부터 수득된 모액의 pH가 10 초과, 바람직하게는 10.5 내지 12, 보다 바람직하게는 11 내지 11.5 범위인 방법.
- [0226] 10. 양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, (a)에서 수득된 모액의 pH가 6.5 내지 8.5, 바람직하게는 7 내지 8 범위의 값으로 조절되는 것인 방법.
- [0227] 11. 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, pH가
- [0228] (aa) 산을 B-MWW 전구체를 함유하는 (a)로부터 수득된 모액에 첨가하는 단계로서, 첨가는 바람직하게는 적어도 부분적으로 교반하에 수행되는 단계
- [0229] 를 포함하는 방법에 의해 조절되는 것인 방법.
- [0230] 12. 양태 11에 있어서, (aa)에서, 첨가가 20 내지 70℃, 바람직하게는 30 내지 65℃, 보다 바람직하게는 40 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0231] 13. 양태 11 또는 12에 있어서, (aa)에서, 산이 무기산, 바람직하게는 무기산을 함유한 수성 용액인 방법.
- [0232] 14. 양태 13에 있어서, 무기산이 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 무기산이 바람직하게는 질산인 방법.
- [0233] 15. 양태 11 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 방법이 추가로
- [0234] (bb) (aa)에 따라 산이 첨가되는 모액을 교반하고, (bb) 동안, 산이 모액에 첨가되지 않는 단계
- [0235] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0236] 16. 양태 15에 있어서, (bb)에서, 교반이 20 내지 70℃, 바람직하게는 25 내지 65℃, 보다 바람직하게는 30 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0237] 17. 양태 1 내지 16 중 어느 하나에 있어서, (b)에서, 각각 Dv10, Dv50, 및 Dv90 값으로 표현된 모액에 함유된 입자의 크기가 Dv10에 관하여 2% 이상, 바람직하게는 3% 이상, 보다 바람직하게는 4.5% 이상, Dv50에 관하여 2% 이상, 바람직하게는 3% 이상, 보다 바람직하게는 4.5% 이상, Dv90에 관하여 5% 이상, 바람직하게는 6% 이상, 보다 바람직하게는 7% 이상 증가하는 것인 방법.
- [0238] 18. 양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, (b)로부터 수득된 pH 조절된 모액의 총 중량을 기준으로 하여, (b)로부터 수득된 pH 조절된 모액이 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 4 내지 9 중량%, 보다 바람직하게는 7 내지 8 중량% 범위의 고체 함량을 갖는 것인 방법.
- [0239] 19. 양태 1 내지 18 중 어느 하나에 있어서, (b)로부터 수득된 pH 조절된 모액이 10 내지 50 mPa*s/m², 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m², 보다 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m² 범위의 여과 저항을 갖는 것인 방법.
- [0240] 20. 양태 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서,
- [0241] (d) (c)로부터 수득된 B-MWW 전구체, 바람직하게는 (c)로부터 수득된 필터 케이크를 세정하는 단계로서, 세정은 바람직하게는 물을 세정제로 사용하여 수행되는 단계
- [0242] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0243] 21. 양태 20에 있어서, (d)에서, (c)로부터 수득된 필터 케이크가 10 내지 50 mPa*s/m², 바람직하게는 15 내지 45 mPa*s/m², 보다 바람직하게는 20 내지 40 mPa*s/m² 범위의 세정 저항을 갖는 것인 방법.

- [0244] 22. 양태 20 또는 21에 있어서, 세정이 여과물의 도전율이 300 마이크로시멘스/cm 이하, 바람직하게는 250 마이크로시멘스/cm 이하, 보다 바람직하게는 200 마이크로시멘스/cm 이하가 될 때까지 수행되는 것인 방법.
- [0245] 23. 양태 1 내지 22 중 어느 하나에 있어서,
- [0246] (e) (c), 바람직하게는 (d)로부터 취득된 B-MWW 전구체를 20 내지 50℃, 바람직하게는 20 내지 40℃, 보다 바람직하게는 20 내지 30℃ 범위의 온도에서 건조시키는 단계로서, 건조가 바람직하게는 B-MWW에 기체 스트림, 바람직하게는 질소 스트림을 적용함으로써 수행되는 단계
- [0247] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0248] 24. 양태 1 내지 23 중 어느 하나에 있어서, (c), 바람직하게는 (d), 보다 바람직하게는 (e)로부터 취득된 B-MWW 전구체의 잔여 수분량이 80 내지 90 중량%, 바람직하게는 80 내지 85 중량% 범위인 방법.
- [0249] 25. 양태 1 내지 24 중 어느 하나에 있어서,
- [0250] (f) (c), 바람직하게는 (d), 보다 바람직하게는 (e)로부터 취득된 B-MWW 전구체를 함유하고 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 12 내지 18 중량%, 보다 바람직하게는 14 내지 16 중량% 범위의 고체 함량을 갖는 현탁액, 바람직하게는 수성 현탁액을 제조하는 단계;
- [0251] (g) B-MWW 전구체를 함유하는 (f)로부터 취득된 현탁액을 분무 건조시켜 분무 분말을 취득하는 단계;
- [0252] (h) B-MWW 전구체를 함유하는 (g)로부터 취득된 분무 분말을 바람직하게는 500 내지 700℃, 보다 바람직하게는 550 내지 650℃, 보다 바람직하게는 575 내지 625℃ 범위의 온도에서 1 내지 24 h, 바람직하게는 2 내지 18 h, 보다 바람직하게는 6 내지 12 h 범위의 시간 기간 동안 하소시켜 99 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.5 중량% 이상이 B-MWW로 이루어진 분무 분말을 취득하는 단계
- [0253] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0254] 26. 양태 25에 있어서, (h)에서, 하소가 연속 방식으로, 바람직하게는 회전 하소기에서, 바람직하게는 h당 분무 분말 0.5 내지 20 kg 범위의 처리량으로 수행되는 것인 방법.
- [0255] 27. 양태 25 또는 26에 있어서, XRD를 통해 측정된 바, (h)로부터 취득된 분무 분말 중에 함유된 B-MWW의 결정도의 정도가 $(75 \pm 5)\%$ 이상, 바람직하게는 $(80 \pm 5)\%$ 이상인 방법.
- [0256] 28. 양태 25 내지 27 중 어느 하나에 있어서, DIN 66131에 따라 측정된 바, (h)로부터 취득된 분무 분말 중에 함유된 B-MWW의 BET 비표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 300 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 방법.
- [0257] 바람직하게는, 단계 (II)는 바람직한 단계 및 조건이 하기 양태 1 내지 7 및 기재된 바와 같은 각각의 종속 양태에 따라 정의되는 방법에 의해 수행된다:
- [0258] 1. 제올라이트 물질의 제조 방법으로서,
- [0259] (a) 단계 (I)에 따라 취득된 구조 유형 MWW의 붕소 함유 제올라이트 물질(B-MWW)을 제공하는 단계;
- [0260] (b) B-MWW를 액체 용매 시스템으로 처리하여 탈붕소화시킴으로써 탈붕소화된 B-MWW(MWW)를 취득하는 단계
- [0261] 를 포함하고, 여기서 액체 용매 시스템은 물, 일가 알코올, 다가 알코올, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 액체 용매 시스템은 무기산, 유기산 또는 이의 염을 함유하지 않고, 산은 염산, 황산, 질산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 및 타르타르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.
- [0262] 2. 양태 1에 있어서, 액체 용매 시스템이 무기산, 유기산, 또는 이의 염을 함유하지 않는 것인 방법.
- [0263] 3. 양태 1 또는 2에 있어서, 액체 용매 시스템이 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2,3-트리올, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 물인 방법.
- [0264] 4. 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (b)에 따른 처리가 50 내지 125℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0265] 5. 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (b)에 따른 처리가 6 내지 20 h 범위의 시간 동안 수행되는 것인 방

법.

- [0266] 6. 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (b)에 따른 처리가 2개 이상의 별개의 단계에서 수행되고, 2개 이상의 처리 단계 사이에, MWW가 바람직하게는 100 내지 150℃ 범위의 온도에서 건조되는 것인 방법.
- [0267] 7. 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서,
- [0268] (c) (b)로부터 수득된 MWW를
- [0269] (c.1) MWW를 액체 용매 시스템으로부터 분리하는 단계;
- [0270] (c.2) 바람직하게는 분리된 MWW를 바람직하게는 분무 건조에 의해 건조시키는 단계;
- [0271] (c.3) (c.1) 또는 (c.2)로부터 수득된 MWW를 바람직하게는 500 내지 700℃ 범위의 온도에서 임의로 하소시키는 단계
- [0272] 를 포함하는 공정으로 후처리하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0273] 단계 (III)에 관한 한, 바람직하게는 적합한 출발 혼합물, 바람직하게는 MWW 및 Ti 함유 전구체, 및 바람직하게는 하나 이상의 적합한 마이크로기공형성제를 함유하는 수성 혼합물에 자생 압력하에 열수 결정화를 수행한다. 하나 이상의 적합한 중자 물질을 사용하는 것이 가능할 수 있다. 적합한 Ti 함유 전구체로서, 테트라알킬오르토티타네이트, 예를 들면, 테트라부틸 오르토티타네이트가 예로서 언급될 수 있다. 적합한 마이크로기공형성제로서, 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, 또는 피페리딘과 헥사메틸렌 이민의 혼합물이 예로서 언급될 수 있다. 바람직하게는, 결정화 시간은 4 내지 8 일, 보다 바람직하게는 4 내지 6 일 범위이다. 열수 합성 동안, 결정화 혼합물을 교반할 수 있다. 결정화 동안 적용되는 온도는 바람직하게는 160 내지 200℃, 보다 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위이다. 열수 합성 후, 수득된 결정질 제올라이트 물질 TiMWW를 바람직하게는 모액으로부터 적합하게 분리한다. TiMWW를 이의 모액으로부터 분리하는 모든 방법이 가능하다. 이들 방법은, 예를 들면, 여과, 한외여과, 투석여과 및 원심분리 방법 또는, 예를 들면, 분무 건조 공정 및 분무 과립화 공정을 포함한다. 이들 방법의 둘 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따라, TiMWW를 바람직하게는 여과에 의하여 이의 모액으로부터 분리하여 필터 케이크를 수득하고, 이를 바람직하게는 세정, 바람직하게는 물로 세정한다. 후속적으로, 필터 케이크, 임의로 적합한 현탁액을 수득하도록 추가로 가공된 필터 케이크에 분무 건조 또는 한외여과를 수행한다. TiMWW를 이의 모액으로부터 분리하기 전에, 현탁액의 농축에 의해 모액의 TiMWW 함량을 증가시키는 것이 가능하다. 세정이 적용되는 경우, 세정수가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 계속하는 것이 바람직하다. TiMWW의 이의 모액으로부터 분리, 바람직하게는 여과를 통해 달성된 분리 및 세정 후, TiMWW를 함유하는 세정된 필터 케이크를 바람직하게는, 예를 들면, 필터 케이크에 적합한 기체 스트림, 바람직하게는 질소 스트림을 바람직하게는 4 내지 10 h, 보다 바람직하게는 5 내지 8 h 범위의 시간 동안 적용하여 예비 건조시킨다. 후속적으로, 예비 건조된 필터 케이크를 바람직하게는 100 내지 300℃, 보다 바람직하게는 150 내지 275℃, 보다 바람직하게는 200 내지 250℃ 범위의 온도에서 적합한 대기, 예를 들면, 기술 질소, 공기, 또는 희박 공기, 바람직하게는 공기 또는 희박 공기 중에서 건조시킨다. 이러한 건조는, 예를 들면, 분무 건조에 의해 달성될 수 있다. 건조 후, TiMWW를 500 내지 700℃, 보다 바람직하게는 550 내지 675℃, 보다 바람직하게는 600 내지 675℃ 범위의 온도에서 적합한 대기, 예를 들면, 기술 질소, 공기, 또는 희박 공기, 바람직하게는 공기 또는 희박 공기 중에서 하소시킬 수 있다. 바람직하게는, (III)에 따라 하소가 수행되지 않는다.
- [0274] 바람직하게는, 단계 (III) 및 (IV)는 바람직한 단계 및 조건이 하기 양태 1 내지 27 및 기재된 바와 같은 각각의 종속 양태에 의해 정의되는 방법에 의해 수행된다:
- [0275] 1. MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질의 제조 방법으로서,
- [0276] (a) 단계 (II)에 따라 수득된 탈붕소화된 결정질 제올라이트 물질 MWW를 제공하는 단계;
- [0277] (b) 티타늄을 (a)에서 제공된 제올라이트 물질 내로 도입하는 단계로서,
- [0278] (b.1) (i)에서 제공된 제올라이트 물질, MWW 주형 화합물 및 티타늄 공급원을 함유하는 수성 합성 혼합물을 제조하는 단계로서, SiO₂로서 계산되고 (a)에서 제공된 제올라이트 물질 중에 함유된 Si에 대한 MWW 주형 화합물의 몰비는 0.5:1 내지 1.4:1 범위인 단계;
- [0279] (b.2) MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 (b.1)에서 제조된 수성 합성 혼합물로부터 열수

합성하여 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액을 수득하는 단계

- [0280] 를 포함하는 단계;
- [0281] (c) MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 (b.2)로부터 수득된 모액을 분무 건조시키는 단계
- [0282] 를 포함하는 방법.
- [0283] 2. 양태 1에 있어서, (b.1)에서, MWW 주형 화합물이 피페리딘, 헥사메틸렌 이민, N,N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,5-펜탄디암모늄 이온, 1,4-비스(N-메틸피롤리디늄)부탄, 옥틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헵틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 헥실트리메틸암모늄 하이드록사이드, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, MWW 주형 화합물이 바람직하게는 피페리딘인 방법.
- [0284] 3. 양태 1 또는 2에 있어서, (b.1)에서, 티타늄 공급원이 테트라부틸 오르토티타네이트, 테트라이소프로필 오르토티타네이트, 테트라에틸 오르토티타네이트, 이산화티타늄, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 3급-부톡사이드, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 티타늄 공급원이 바람직하게는 테트라부틸 오르토티타네이트인 방법.
- [0285] 4. 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, (b.1)에서 수성 합성 혼합물에서, SiO_2 로서 계산되고 0.02:1 이하의 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 를 갖는 제올라이트 물질 중에 함유된 Si에 대한, TiO_2 로서 계산되고 티타늄 공급원 중에 함유된 Ti의 몰비가 0.005:1 내지 0.1:1, 바람직하게는 0.01:1 내지 0.08:1, 보다 바람직하게는 0.02:1 내지 0.06:1 범위인 방법.
- [0286] 5. 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, (b.1)에서 수성 합성 혼합물에서, SiO_2 로서 계산되고 0.02:1 이하의 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 를 갖는 제올라이트 물질 중에 함유된 Si에 대한 H_2O 의 몰비가 8:1 내지 20:1, 바람직하게는 10:1 내지 18:1, 보다 바람직하게는 12:1 내지 16:1 범위인 방법.
- [0287] 6. 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, (b.1)에서 수성 합성 혼합물에서, SiO_2 로서 계산되고 (i)에서 제공된 제올라이트 물질 중에 함유된 Si에 대한 MWW 주형 화합물의 몰비가 0.5:1 내지 1.7:1, 바람직하게는 0.8:1 내지 1.5:1, 보다 바람직하게는 1.0:1 내지 1.3:1 범위인 방법.
- [0288] 7. 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, (b.2)에서, 열수 합성이 80 내지 250℃, 바람직하게는 120 내지 200℃, 보다 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위의 온도에서 수행되는 것인 방법.
- [0289] 8. 양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, (b.2)에서, 열수 합성이 10 내지 100 h, 보다 바람직하게는 20 내지 80 h, 보다 바람직하게는 40 내지 60 h 범위의 시간 동안 수행되는 것인 방법.
- [0290] 9. 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, (b.2)에서, 열수 합성이 자생 압력하에 폐쇄계에서 수행되는 것인 방법.
- [0291] 10. 양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, (b.2) 동안, 또는 (b.2) 후 및 (c) 전, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질이 이의 모액으로부터 분리되지 않는 것인 방법.
- [0292] 11. 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 티타늄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 모액의 총 중량을 기준으로 하여, MWW 골격을 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 포함하는 (c)의 대상이 되는 모액이, 임의로 농축 또는 희석 후, 5 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위의 고체 함량을 갖는 것인 방법.
- [0293] 12. 양태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, (c)에서 분무 건조 동안, 건조 기체 입구 온도가 200 내지 350℃ 범위이고, 건조 기체 출구 온도가 70 내지 190℃ 범위인 방법.
- [0294] 13. 양태 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 각각의 경우 제올라이트 물질 총 중량을 기준으로 하여, (c)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 제올라이트 물질이 30 내지 40 중량% 범위의 원소 Si로서 계산된 Si 함량, 0 내지 14 중량% 범위의 총 유기 탄소 함량(TOC), 및 원소 티타늄으로서 계산된 2.1 내지 2.8 중량% 범위의 Ti 함량을 갖는 것인 방법.
- [0295] 14. 양태 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서,
- [0296] (d) (iii)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 5 이하의 pH를 갖는 수성 용액으

로 처리하는 단계

- [0297] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0298] 15. 양태 14에 있어서, (c) 후 및 (d) 전, (c)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 분무 건조된 티타늄 함유 제올라이트 물질이 하소되지 않는 것인 방법.
- [0299] 16. 양태 14 또는 15에 있어서, (d)에서, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질에 대한 수성 용액의 총 중량이 10:1 내지 30:1, 바람직하게는 15:1 내지 25:1, 보다 바람직하게는 18 :1 내지 22:1 범위인 방법.
- [0300] 17. 양태 14 내지 16 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, 수성 용액이 바람직하게는 인산, 황산, 염산, 질산, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 무기산을 포함하고, 수성 용액은 바람직하게는 질산을 포함하는 것인 방법.
- [0301] 18. 양태 14 내지 17 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, 수성 용액이 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 3, 보다 바람직하게는 0 내지 2 범위의 pH를 갖는 것인 방법.
- [0302] 19. 양태 14 내지 18 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질이 50 내지 175℃, 바람직하게는 70 내지 125℃, 보다 바람직하게는 95 내지 105℃ 범위의 온도에서 수성 용액으로 처리되는 것인 방법.
- [0303] 20. 양태 14 내지 19 중 어느 하나에 있어서, (d)에서, MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질이 0.1 내지 6 h, 바람직하게는 0.3 내지 2 h, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.5 h 범위의 기간 동안 수성 용액으로 처리되는 것인 방법.
- [0304] 21. 양태 14 내지 20 중 어느 하나에 있어서, (d)에 따른 처리가 자생 압력하에 폐쇄계에서 수행되는 것인 방법.
- [0305] 22. 양태 14 내지 21 중 어느 하나에 있어서,
- [0306] (e) (d)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 수성 용액으로부터 분리한 후, 임의로 분리된 MWW 골격을 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 세정하는 단계
- [0307] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0308] 23. 양태 22에 있어서, (e)가 분리되고 임의로 세정된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질의 건조를 포함하는 것인 방법.
- [0309] 24. 양태 14 내지 23 중 어느 하나에 있어서,
- [0310] (f) (d), 바람직하게는 (e)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 함유한 현탁액, 바람직하게는 수성 현탁액을 제조하고, 현탁액의 총 중량을 기준으로 하여, 상기 현탁액은 바람직하게는 5 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위의 고체 함량을 갖고, 현탁액을 분무 건조시키는 단계
- [0311] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0312] 25. 양태 24에 있어서, 분무 건조 동안, 건조 기체 입구 온도가 200 내지 330℃ 범위이고, 건조 기체 출구 온도가 120 내지 180℃ 범위인 방법.
- [0313] 26. 양태 14 내지 25 중 어느 하나에 있어서,
- [0314] (g) (d), 바람직하게는 (e), 보다 바람직하게는 (f)로부터 수득된 MWW 골격 구조를 갖는 티타늄 함유 제올라이트 물질을 하소시키는 단계로서, 하소가 바람직하게는 400 내지 800℃, 보다 바람직하게는 600 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행되는 단계
- [0315] 를 추가로 포함하는 것인 방법.
- [0316] 27. 양태 26에 있어서, (vii)에서, 하소가 연속 방식으로, 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.2 내지 2.0 kg, 보다 바람직하게는 시간당 제올라이트 물질 0.5 내지 1.5 kg 범위의 속도로 수행되는 것인 방법.
- [0317] 단계 (V)에 따라, 바람직하게는 단계 (IV)에 따라 수득된 TiMWW에 적합한 Zn 처리를 수행하여 (a)에 따른 현탁액의 제조에 사용되는 ZnTiMWW를 수득한다. 일반적으로, (V)에 관한 한, 특정한 제한이 존재하지 않고, 단, 상기 정의된 바람직한 ZnTiMWW는 바람직한 Zn 및 Ti 함량을 갖도록 수득될 수 있다. 가장 바람직하게는, 단계

(V)는 하나 이상의 적합한 함침 단계, 보다 바람직하게는 하나 이상의 습식 함침 단계를 포함한다. 이러한 함침 단계에 관하여, 바람직하게는 (IV)에 따라 수득된 TiMWW를 하나 이상의 적합한 용매(습식 함침), 가장 바람직하게는 물 중의 하나 이상의 적합한 Zn 함유 전구체와 접촉시키는 것인 바람직하다. 적합한 Zn 함유 전구체로서, 수용성 Zn 염이 특히 바람직하고, 아연 아세테이트 디하이드레이트가 특히 바람직하다. Zn 함유 전구체의 용액, 바람직하게는 수성 용액을 제조하고, TiMWW를 당해 용액 중에 현탁하는 것이 추가로 바람직하다. 추가로 바람직하게는, 함침은 실온에 비해 상승된 온도, 바람직하게는 75 내지 125℃, 보다 바람직하게는 85 내지 115℃ 범위의 온도에서, 바람직하게는 3.5 내지 5 h, 보다 바람직하게는 3 내지 6 h 범위의 시간 동안 수행된다. 함침 동안 현탁액을 교반하는 것이 바람직하다. 함침 후, 수득된 ZnTiMWW를 바람직하게는 현탁액으로부터 적합하게 분리한다. ZnTiMWW를 현탁액으로부터 분리하는 모든 방법이 가능하다. 특히 바람직하게는, 분리가 여과, 한외여과, 투석여과 또는 원심분리 방법을 통해 수행된다. 이들 방법의 둘 이상의 조합이 적용될 수 있다. 본 발명에 따라, ZnTiMWW를 바람직하게는 현탁액으로부터 여과에 의해 분리하여 필터 케이크를 수득하고, 이는 바람직하게는 물로 바람직하게는 세정된다. 세정이 적용되는 경우, 세정수가 1,000 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 바람직하게는 900 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 바람직하게는 800 마이크로시멘스/cm 미만, 보다 바람직하게는 700 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 갖을 때까지 세정 공정을 계속하는 것이 바람직할 수 있다. 후속적으로, 바람직하게는 세정된 필터 케이크를, 예를 들면, 필터 케이크에 적합한 기체 스트림, 바람직하게는 질소 스트림을 바람직하게는 5 내지 15 h, 보다 바람직하게는 8 내지 12 범위의 시간 동안 적용하여, 예비 건조시킨다.

- [0318] TiMWW 또는 ZnTiMWW가 본 발명에 따라 촉매 활성 물질로서 사용되는 경우, 유기 용매는 아세토니트릴을 포함하고, 바람직하게는 아세토니트릴로 본질적으로 이루어진다.
- [0319] 따라서, 본 발명은 바람직하게는 임의로 아연을 촉매 활성 물질로서 포함하는 골격 구조 MWW를 갖는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이고, 상기 촉매는 하기를 포함하는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 사용되었고:
- [0320] (i) 아세토니트릴, 올레핀, 에폭시화제 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;
- [0321] (ii) (i)에 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 아세토니트릴 및 올레핀 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계;
- [0322] 상기 재생 방법은 하기를 포함한다:
- [0323] (a) (ii)로부터 수득된 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계;
- [0324] (b) (a)로부터 수득된 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 단계;
- [0325] (c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 미만의 온도에서 임의로 건조시키는 단계;
- [0326] (d) (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계.
- [0327] 특히 바람직하게는, 본 발명은 바람직하게는 임의로 아연을 촉매 활성 물질로서 포함하는 골격 구조 MWW를 갖는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이고, 상기 촉매는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 연속 제조 방법에서 사용되었고:
- [0328] (i) 아세토니트릴, 프로펜, 과산화수소, 물, 임의로 프로펜, 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 칼륨 포함 염은 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 포름산칼륨, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;
- [0329] (ii) (i)에 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 아세토니트릴 및 프로필렌 산화물, 물, 임의로 프로펜, 임의로 프로판올을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계;
- [0330] 여기서, (i)에 따른 혼합물은 과산화수소에 대한 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 몰비가 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 범위인 칼륨 포함 염을 함유하고,

- [0331] 상기 재생 방법은 하기를 포함한다:
- [0332] (a) (ii)로부터 수득된 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계;
- [0333] (b) (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 세정하는 단계;
- [0334] (c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 임의로 건조시키는 단계;
- [0335] (d) (b) 또는 (c), 바람직하게는 (c)로부터 수득된 촉매를 기체 스트림의 총 용적으로 기준으로 하여, 3 내지 40 용적%, 바람직하게는 5 내지 50 용적% 범위의 산소를 함유하는 (d)에서 사용되는 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 375 내지 525℃, 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 온도에서 하소시키는 단계.
- [0336] TS-1 촉매
- [0337] 본 발명에 따라, 티타늄 실리카라이트-1 촉매, 바람직하게는 고정층 티타늄 실리카라이트-1 촉매는 촉매로서 사용될 수 있다. 티타늄 실리카라이트-1은 알루미늄을 함유하지 않고 그 안에서 실리케이트 격자 내의 Si(IV)가 티타늄에 의해 Ti(IV)로서 부분적으로 교체된 구조 유형 MFI의 마이크로기공 제올라이트이다. 본 발명의 내용에서 사용되는 용어 "마이크로기공"은 DIN 66134에 따라 측정된 바, 2 nm 보다 작은 기공 크기를 갖는 기공에 관한 것이다.
- [0338] 촉매의 티타늄 실리카라이트-1 제올라이트는 원칙적으로 임의의 가능한 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 본 발명에 따른 하나 이상의 티타늄 제올라이트의 합성은 규소 산화물의 활성 공급원 및 티타늄 공급원, 예를 들면, 티타늄 산화물과 수성 현탁액, 예를 들면, 염기성 현탁액 중에서 목적하는 티타늄 제올라이트를 형성할 수 있는 하나 이상의 주형 화합물의 조합을 포함하는 열수 시스템 중에서 수행된다. 전형적으로, 유기 주형이 사용된다. 바람직하게는, 합성은 상승된 온도, 예를 들면, 150 내지 200℃, 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0339] 원칙적으로, 임의의 적합한 화합물은 규소 산화물 공급원로서 사용될 수 있다. 규소 산화물(SiO₂)의 전형적인 공급원은 실리케이트, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이드성 실리카, 폼드 실리카, 테트라알콕시실란, 수산화규소, 침전된 실리카 및 점토를 포함한다. 소위 "습식 공정" 이산화규소 및 소위 "건식 공정" 이산화규소가 둘 다 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 이산화규소는 특히 바람직하게는 무정형이고, 이산화규소 입자의 크기는, 예를 들면, 5 내지 100 nm 범위이고, 이산화규소 입자의 표면적은, 예를 들면, 50 내지 500 m²/g 범위이다. 콜로이드성 이산화규소는, 그 중에서도, 루독스(Ludox)[®], 사이톤(Syton)[®], 날코(Nalco)[®], 또는 스노우텍스(Snowtex)[®]로서 상업적으로 구입할 수 있다. "습식 공정" 이산화규소는, 그 중에서도, 하이-실(Hi-Sil)[®], 울트라실(Ultrasil)[®], 볼카실(Vulcasil)[®], 산토셀(Santocel)[®], 발론-에스터실(Valron-Estersil)[®], 토쿠실(Tokusil)[®] 또는 닥실(Nipsil)[®]로서 상업적으로 구입할 수 있다. "건식 공정" 이산화규소는, 그 중에서도, 에어로실(Aerosil)[®], 레올로실(Reolosil)[®], 카브-오-실(Cab-O-Sil)[®], 프란실(Fransil)[®] 또는 아크실리카(ArcSilica)[®]로서 상업적으로 구입할 수 있다. 또한 이산화규소 전구체 화합물을 규소 산화물 공급원으로서 사용하는 것이 본 발명의 범위 내에 속한다. 예를 들면, 테트라알콕시실란, 예를 들면, 테트라에톡시실란 또는 테트라프로폭시실란이 전구체 화합물로서 언급될 수 있다.
- [0340] 주형으로서, 목적하는 MFI 제올라이트 구조를 제공하는데 적합한 임의의 주형이 사용될 수 있다. 특히, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 보다 바람직하게는 테트라-n-프로필암모늄 하이드록사이드가 사용된다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 양태에서, 상기 기재된 바와 같이 하나 이상의 기공형성제가 하소에 의해 후속 단계에서 제거된다.
- [0341] 전형적으로, 반응 현탁액에 자생 압력을 수 시간 또는 수 일 동안 적용하여 티타늄 실리카라이트-1 제올라이트가 수득되도록, 티타늄 실리카라이트-1의 합성은 오토클레이브에서 배치 방식으로 수행된다. 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 합성은 일반적으로 상승된 온도에서 진행되고, 열수 결정화 단계 동안 온도는 전형적으로 150 내지 200℃ 범위, 바람직하게는 160 내지 180℃ 범위이다. 일반적으로, 반응은 수 시간 내지 수 일 범위의

시간, 바람직하게는 12 h 내지 48 h, 보다 바람직하게는 20 내지 30 h 범위의 시간 동안 수행된다. 종자 결정을 합성 배치에 첨가하는 것이 추가로 가능하다.

- [0342] 본 발명의 양태에 따라, 수득된 결정질 티타늄 실리카라이트-1을 반응 현탁액, 즉 모액으로부터 분리하고, 임의로 세정하고 건조한다.
- [0343] 현탁액으로부터 결정질 티타늄 실리카라이트-1을 분리하는 모든 알려진 방법이 사용될 수 있다. 그 중에서도, 여과, 한외여과, 투석여과 및 원심분리 방법이 언급되어야 한다.
- [0344] 수득된 결정질 티타늄 실리카라이트-1이 세정되는 경우, 상기 세정 단계는 임의의 적합한 세정 성분, 예를 들면, 물, 알코올, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 또는 메탄올 및 프로판올, 또는 에탄올 및 프로판올, 또는 메탄올 및 에탄올 및 프로판올, 또는 물과 하나 이상의 알코올의 혼합물, 예를 들면, 물 및 에탄올 또는 물 및 메탄올, 또는 물 및 에탄올, 또는 물 및 프로판올, 또는 물 및 메탄올 및 에탄올, 또는 물 및 메탄올 및 프로판올, 또는 물 및 에탄올 및 프로판올 또는 물 및 에탄올 및 메탄올 및 프로판올을 사용하여 수행될 수 있다. 물 또는 물과 하나 이상의 알코올의 혼합물, 바람직하게는 물과 에탄올의 혼합물이 세정 성분으로서 사용된다.
- [0345] 결정질 티타늄 실리카라이트-1의 건조는 일반적으로 80 내지 160℃, 바람직하게는 90 내지 145℃, 특히 바람직하게는 100 내지 130℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0346] 상기 언급된 분리 방법, 예를 들면, 그 중에서도, 여과, 한외여과, 투석여과 및 원심분리 방법 대신에, 현탁액은 또한 대안적인 양태에 따라 분무 방법, 예를 들면, 분무 과립화 및 분무 건조의 대상이 될 수 있다.
- [0347] 결정질 티타늄 실리카라이트-1의 분리가 분무 방법을 사용하여 수행되는 경우, 분리 및 건조 단계는 단일 단계로 조합될 수 있다. 이러한 경우, 이와 같은 반응 현탁액 또는 농축된 반응 현탁액이 사용될 수 있다. 추가로, 분무 건조 또는 분무 과립화 전에 적합한 첨가제를, 예를 들면, 하나 이상의 적합한 결합제 및/또는 하나 이상의 기공형성제로서 현탁액, 즉 이와 같은 반응 현탁액 또는 농축된 현탁액에 첨가하는 것이 가능하다. 적합한 결합제는 하기 상세하게 기재된다. 기공형성제로서 상기 기재된 모든 기공형성제가 사용될 수 있다. 현탁액이 분무 건조되는 경우, 기공형성제는, 첨가되는 경우, 2가지 방식으로 첨가될 수 있다. 첫째, 기공형성제는 분무 건조 전에 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 그러나, 기공형성제의 일부를 분무 건조 전에 반응 혼합물에 첨가하고, 남은 기공형성제를 분무 건조된 물질에 첨가하는 것이 또한 가능하다.
- [0348] 현탁액이 먼저 농축되어 현탁액 중의 티타늄 실리카라이트-1의 함량을 증강시키는 경우, 농축은, 예를 들면, 증발, 예를 들면, 감압하에 증발, 또는 직교류 여과에 의해 달성될 수 있다. 이와 같이, 상기 현탁액을 2개의 분획으로 분리함으로써 현탁액을 농축할 수 있고, 여기서 2개의 분획 중 하나에 함유된 고체를 여과, 투석여과, 한외여과 또는 원심분리 방법으로 분리하고 임의의 세정 단계 및/또는 건조 단계 후 현탁액의 다른 분획에 현탁한다. 그 다음, 이로써 수득된 농축된 현탁액에 분무 방법, 예를 들면, 분무 과립화 및 분무 건조를 수행할 수 있다.
- [0349] 대안적인 양태에 따라, 농축은 하나 이상의 티타늄 제올라이트를 현탁액으로부터 분리하고, 티타늄 제올라이트를, 임의로 상기 이미 기재된 바와 같은 하나 이상의 적합한 첨가제와 함께 재현탁시킴으로써 달성되고, 여기서 티타늄 제올라이트는 재현탁 전에 하나 이상의 세정 단계 및/또는 하나 이상의 건조 단계의 대상이 된다. 그 다음, 재현탁된 티타늄 제올라이트를 분무 방법, 바람직하게는 분무 건조에 사용할 수 있다.
- [0350] 분무 건조는 종종 추가로 결합제를 함유하는 잘 분산된 액체-고체 슬러리, 현탁액 또는 용액을 아토마이저에 공급하고 후속적으로 뜨거운 공기의 스트림 중에서 플래쉬 건조시킴으로써 슬러리, 현탁액 또는 용액을 건조시키는 직접적인 방법이다. 아토마이저는 몇몇 상이한 유형일 수 있다. 휠 또는 디스크의 고속 회전을 사용하여 슬러리를 액적으로 부수고 이는 휠로부터 챔버로 회전해나오고 챔버 벽에 부딪치기 전에 플래쉬 건조되는 휠 미립화가 가장 일반적이다. 미립화는 또한 정수압에 의존하여 슬러리가 작은 노즐을 통해 통과하도록 하는 단일 유체 노즐에 의해 달성될 수 있다. 기체 압력이 슬러리가 노즐을 통과하도록 하는 다중 유체 노즐이 또한 사용된다. 예를 들면, 유동층 건조와 같은 분무 건조 및 분무 과립화 방법을 사용하여 수득된 분무된 물질은 고체 및/또는 중공 구체를 함유할 수 있고, 예를 들면, 5 내지 500 μm 또는 5 내지 300 μm 범위의 직경을 갖는 이러한 구체로 실질적으로 이루어질 수 있다. 단일 구성분 또는 다중 구성분 노즐이 사용될 수 있다. 회전 분무기의 사용이 또한 가능하다. 사용된 캐리어 기체의 가능한 입구 온도는, 예를 들면, 200 내지 600℃ 범위, 바람직하게는 300 내지 500℃ 범위이다. 캐리어 기체의 출구 온도는, 예를 들면, 50 내지 200℃ 범위이다. 10 용적% 이하, 바람직하게는 5 용적% 이하, 보다 바람직하게는 5 용적% 미만, 예를 들면, 2 용적% 이하의 산소 함량의 공기, 희박 공기 또는 산소-질소 혼합물이 캐리어 기체로서 언급될 수 있다. 분무 방법은 역류 또는 병류로 수행될 수

있다.

- [0351] 바람직하게는, 티타늄 실리카라이트-1을 통상적인 여과 또는 원심분리에 의해 반응 현탁액으로부터 분리하고, 임의로 건조시키고/건조시키거나 하소시키고, 바람직하게는 하나 이상의 결합제 물질 및/또는 하나의 기공형성제의 혼합물, 바람직하게는 수성 혼합물 중에 재현탁시킨다. 그 다음, 수득된 현탁액을 바람직하게는 분무 건조 또는 분무 과립화시킨다. 수득된 분무된 물질에 추가의 세정 단계를 수행할 수 있고, 상기 세정 단계는 상기 기재된 바와 같이 수행된다. 그 다음, 임의로 세정된 분무된 물질을 건조시키고 하소시키고, 여기서 건조 및 하소는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같이 수행된다.
- [0352] 대안적인 양태에 따라, 티타늄 실리카라이트-1의 결정화는 상기 기재된 현탁액이 분무 건조되기 전에 수행되지 않는다. 따라서, 먼저 규소 산화물의 공급원, 바람직하게는 이산화규소, 티타늄 산화물의 공급원, 및 티타늄 실리카라이트-1을 형성할 수 있는 주형 화합물을 포함하는 현탁액을 형성한다. 그 다음, 현탁액을 분무 건조시키고, 후속적으로, 임의로 추가의 기공형성제를 분무 건조된 티타늄 실리카라이트-1에 가한다.
- [0353] 상기 언급된 방법에 따라 수득된 분무 건조된 티타늄 실리카라이트-1에, 임의로, 하나 이상의 세정 공정을 수행할 수 있다. 하나 이상의 세정 공정을 수행하는 경우, 바람직하게는 하나 이상의 건조 단계 및/또는 하나 이상의 하소 단계가 뒤따른다.
- [0354] 임의로 분무 방법에 의해 수득된 티타늄 실리카라이트-1에 추가로 하나 이상의 하소 단계를 수행할 수 있고, 이는 본 발명의 바람직한 양태에 따라 건조 단계 후에 또는 건조 단계 대신에 수행된다. 하나 이상의 하소 단계는 일반적으로 350-750℃, 바람직하게는 400-700℃, 특히 바람직하게는 450-650℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0355] 티타늄 실리카라이트-1의 하소는 임의의 적합한 기체 대기하에 수행될 수 있고, 공기 및/또는 희박 공기가 바람직하다. 추가로, 하소는 바람직하게는 머플 가마, 로터리 콘 및/또는 벨트 하소 가마에서 수행되고, 여기서 하소는 일반적으로 1 시간 이상, 예를 들면, 1 내지 24 또는 4 내지 12 시간 범위의 시간 동안 수행된다. 본 발명에 따른 방법에서, 예를 들면, 각각의 경우 1 시간 이상, 예를 들면, 각각의 경우, 4 h 내지 12 h, 바람직하게는 4 h 내지 8 h 동안, 티타늄 실리카라이트-1을 1회, 2회 또는 그 이상 하소시키는 것이 가능하고, 하소 단계 동안 온도를 일정하게 유지하거나 연속적으로 또는 비연속적으로 온도를 변경하는 것이 가능하다. 하소가 2회 이상 수행되는 경우, 개별적인 단계에서 하소 온도는 상이하거나 동일할 수 있다.
- [0356] 따라서, 본 발명의 바람직한 양태는 현탁액으로부터, 예를 들면, 여과 또는 분무 건조에 의해 분리된 티타늄 실리카라이트-1을 적합한 세정 성분으로 세정하고, 후속적으로 하나 이상의 건조 단계를 수행하는 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 건조는 일반적으로 80 내지 160℃, 바람직하게는 90 내지 145℃, 특히 바람직하게는 100 내지 130℃ 범위의 온도에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 건조 후, 하소 단계가 수행된다. 단계는 일반적으로 350-750℃, 바람직하게는 400-700℃, 특히 바람직하게는 450-650℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0357] 상기 기재된 바와 같이 제조된 티타늄 실리카라이트-1은 일반적으로 단계 (i) 및 (iii)에서 촉매로서 직접적으로 사용될 수 있다. 그러나, 단계 (i) 및 (iii) 둘 다에서 고정층 촉매를 사용하는 것, 즉 촉매로서 결정질 제올라이트 물질 그 자체를 사용하지 않고 가공된 결정질 물질을 사용하여 티타늄 실리카라이트-1을 포함하는 성형물을 수득하는 것이 특히 바람직하다. 따라서, 바람직한 양태에 따라, 상기 기재된 바와 같은 티타늄 실리카라이트-1을 포함하는 성형물은 촉매로서 사용된다.
- [0358] 일반적으로, 성형물이 촉매로서 사용되는 경우, 상기 촉매는 본 발명에 따라 티타늄 실리카라이트-1 이외에 모든 가능한 추가의 화합물, 예를 들면, 그 중에서도, 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 기공형성제를 포함할 수 있다. 추가로, 촉매는 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 기공형성제 대신에 또는 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 기공형성제 이외에 하나 이상의 점착제를 포함할 수 있다.
- [0359] 결합제로서, 결합제 없이 존재할 수 있는 물리흡착을 초과하여 성형되는 티타늄 실리카라이트-1 사이의 점착성 및/또는 점착성을 제공하는 모든 화합물이 적합하다. 이러한 결합제의 예는 금속 산화물, 예를 들면, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO 또는 점토 또는 이들 둘 이상의 화합물의 혼합물이다. 점토 광물 및 천연 발생 또는 합성으로 제조된 알루미늄, 예를 들면, 알파-, 베타-, 감마-, 델타-, 에타-, 카파-, 카이- 또는 세타-알루미늄 및 이의 무기 또는 유기금속 전구체 화합물, 예를 들면, 예를 들면, 킵사이트, 베이어라이트, 베마이트 또는 슈도베마이트 또는 트리알콕시알루미늄에이트, 예를 들면, 알루미늄 트리소프로필레이트이 Al_2O_3 결합제로서 특히 바람직하다. 추가로 바람직한 결합제는 극성 및 비극성 잔기를 갖는 양친매성 화합물 및 그래파이트이다. 추가의 결합제는, 예를 들면, 점토, 예를 들면, 몬트모릴로나이트, 카올린, 메타카올린, 헥토라이트, 벤토나이트,

할로이사이트, 디카이트, 마크라이트 또는 아낙사이트이다.

[0360] 이들 결합체는 그대로 사용될 수 있다. 또한 이로부터 결합체가 성형물 제조에서 하나 이상의 추가의 단계에서 형성되는 화합물을 사용하는 것이 본 발명의 범위 내에 속한다. 이러한 결합체 전구체의 예는 테트라알콕시실란, 테트라알콕시티타네이트, 테트라알콕시지르코네이트 또는 둘 이상의 상이한 테트라알콕시실란의 혼합물 또는 둘 이상의 상이한 테트라알콕시티타네이트의 혼합물 또는 둘 이상의 상이한 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물, 또는 하나 이상의 테트라알콕시실란 및 하나 이상의 테트라알콕시티타네이트의 혼합물 또는 하나 이상의 테트라알콕시실란 및 하나 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물 또는 하나 이상의 테트라알콕시티타네이트 및 하나 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물 또는 하나 이상의 테트라알콕시실란 및 하나 이상의 테트라알콕시티타네이트 및 하나 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물이다.

[0361] 본 발명의 내용에서 SiO_2 를 완전히 또는 부분적으로 포함하거나 하나 이상의 추가의 단계에서 이로부터 SiO_2 가 형성되는 SiO_2 의 전구체인 결합체가 특히 바람직하다. 당해 내용에서, 콜로이드성 실리카 및 소위 "습식 공정" 실리카 및 소위 "건식 공정" 실리카가 모두 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는 당해 실리카는 무정형 실리카이고, 실리카 입자의 크기는, 예를 들면, 5 내지 100 nm 범위이고, 실리카 입자의 표면적은 50 내지 500 m^2/g 범위이다.

[0362] 바람직하게는 알칼리성 및/또는 암모니아성 용액, 보다 바람직하게는 암모니아성 용액으로서, 콜로이드성 실리카는, 그 중에서도, 예를 들면 루독스[®], 사이톤[®], 날코[®] 또는 스노우텍스[®]로서 상업적으로 구입할 수 있다. "습식 공정" 실리카는, 그 중에서도, 예를 들면 하이-실[®], 울트라실[®], 불카실[®], 산토셀[®], 발론-에스터실[®], 토쿠실[®] 또는 님실[®]로서 상업적으로 구입할 수 있다. "건식 공정" 실리카는, 그 중에서도, 예를 들면 에어로실[®], 레올로실[®], 카브-오-실[®], 프란실[®] 또는 아크실리카[®]로서 상업적으로 구입할 수 있다. 그 중에서도, 콜로이드성 실리카의 암모니아성 용액은 본 발명에서 바람직하다. 따라서, 또한 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 성형물을 함유하는 촉매를 기재하고, 상기 성형물은 상기 기재된 바와 같은 티타늄 실리카라이트-1 및 추가로 SiO_2 를 결합체 물질로서 포함하고, 여기서 (I)에 따라 사용된 결합체는 SiO_2 를 포함하거나 형성하는 결합체이다. 일반적으로, 티타늄 제올라이트는 또한 결합체를 사용하지 않고 성형될 수 있다.

[0363] 따라서, 본 발명은 또한 단계 (i) 및 (iii)에서 티타늄 실리카라이트-1을 성형하여 티타늄 실리카라이트-1 및 바람직하게는 하나 이상의 결합체, 특히 실리카 결합체를 포함하는 성형물을 수득함으로써 티타늄 실리카라이트-1 촉매가 수득되는 방법에 관한 것이다.

[0364] 목적하는 경우, 추가의 가공 및 고정층 촉매로서 사용되는 촉매 성형체의 형성 동안, 하나 이상의 기공형성제가 티타늄 실리카라이트-1 및 하나 이상의 결합체 또는 하나 이상의 결합체-전구체의 혼합물에 첨가될 수 있다, 사용될 수 있는 기공형성제는 제조된 성형물에 관하여 특정한 기공 크기 및/또는 특정한 기공 크기 분포 및/또는 특정한 기공 용적을 제공하는 모든 화합물이다. 특히, 제조된 성형물에 관하여 마이크로기공 및/또는 마이크로기공, 특히 메조기공 및 마이크로기공을 제공하는 기공형성제가 바람직하다.

[0365] 따라서, 본 발명은 또한 단계 (i) 및 (iii)에서, 티타늄 실리카라이트-1을 성형하여 티타늄 실리카라이트-1 및 바람직하게는 하나 이상의 결합체, 특히 실리카 결합체를 포함하는 성형물, 특히 마이크로기공 및 메조기공을 갖는 성형물을 수득함으로써 티타늄 실리카라이트-1 촉매가 수득되는 방법에 관한 것이다.

[0366] 사용될 수 있는 기공형성제의 예와 관련하여, 상기 이미 언급된 기공형성제를 참조한다. 바람직하게는, 본 발명의 성형 공정에서 사용되는 기공형성제는 물 또는 수성 용매 혼합물 중에 분산되거나 현탁되거나 유화될 수 있는 중합체이다. 특히 바람직한 중합체는 중합체성 비닐 화합물, 예를 들면, 폴리에틸렌 산화물과 같은 폴리알킬렌 산화물, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르, 탄수화물, 예를 들면, 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체, 예를 들면, 메틸 셀룰로스, 또는 당 또는 천연 섬유이다. 추가로 적합한 기공형성제는, 예를 들면, 펄프 또는 그래파이트이다.

[0367] 달성되는 기공 크기 분포가 목적되는 경우, 둘 이상의 기공형성제의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 양태에서, 하기 기재된 바와 같이, 기공형성제를 하소에 의해 제거하여 다공성 촉매 성형체를 수득한다. 바람직하게는, 메조기공 및/또는 마이크로기공, 특히 바람직하게는 메조기공을 제공하는 기공형성제를 티타늄 실리카라이트-1의 성형을 위하여 하나 이상의 결합체 및 티타늄 실리카라이트-1의 혼합물에 가한다. 일반적으로, 기공형성제를 사용하지 않고 티타늄 실리카라이트-1을 또한 성형하여 촉매 성형체를 수득할 수

있다.

- [0368] 결합제 및 임의로 기공형성제 이외에, 추가의 구성분, 예를 들면 하나 이상의 접착제를 성형되는 혼합물에 가하여 촉매 성형체를 수득하는 것이 또한 가능하다.
- [0369] 하나 이상의 접착제가 본 발명의 방법에서 사용되는 경우, 상기 접착제는 하나 이상의 기공형성제 대신에 또는 추가로 사용된다. 특히, 기공형성제로도 작용하는 화합물이 접착제로서 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 접착제는 당해 목적에 적합한 것으로 알려진 모든 화합물이다. 이들은 바람직하게는 유기, 특히 친수성 중합체, 예를 들면, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체, 예를 들면, 메틸 셀룰로스, 및 전분, 예를 들면, 감자 전분, 벽지 회반죽, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리이소부텐 또는 폴리테트라하이드로푸란이다. 접착제로서 물, 알코올 또는 글리콜 또는 이의 혼합물, 예를 들면, 물 및 알코올, 또는 물 및 글리콜, 예를 들면 물 및 메탄올, 또는 물 및 에탄올, 또는 물 및 프로판올, 또는 물 및 프로필렌글리콜의 혼합물의 사용이 언급될 수 있다. 바람직하게는, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체, 물 및 이들 둘 이상의 화합물의 혼합물, 예를 들면, 물 및 셀룰로스 또는 물 및 셀룰로스 유도체의 혼합물이 접착제로서 사용된다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 양태에서, 하나 이상의 접착제를 하기 추가로 기재된 바와 같이 하소에 의해 제거하여 성형물을 수득한다.
- [0370] 본 발명의 추가의 양태에 따라, 하나 이상의 산성 첨가제를 성형되어 성형물을 수득하는 혼합물에 가할 수 있다. 산성 첨가제가 사용되는 경우, 하소에 의해 제거될 수 있는 유기 산성 화합물이 바람직하다. 당해 내용에서, 카복실산, 예를 들면, 포름산, 옥살산 및/또는 시트르산이 언급될 수 있다. 또한 이들 산성 화합물의 둘 이상의 사용이 또한 가능하다.
- [0371] 성형되어 성형물을 수득하는 혼합물에 대한 구성분의 첨가 순서는 제한되지 않는다. 예를 들면, 결합제, 기공형성제, 접착제 및 임의로 하나 이상의 산성 화합물의 조합이 사용되는 경우, 먼저 하나 이상의 결합제 첨가 후, 하나 이상의 기공형성제, 하나 이상의 산성 화합물 및 최종적으로 하나 이상의 접착제를 첨가하는 것 및 하나 이상의 결합제, 하나 이상의 기공형성제, 하나 이상의 산성 화합물 및 하나 이상의 접착제에 관한 순서를 교환하는 것이 둘 다 가능하다.
- [0372] 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 접착제 및/또는 하나 이상의 기공형성제 및/또는 하나 이상의 산성 첨가제를 티타늄 실리카라이트-1을 포함하는 혼합물에 첨가한 후, 혼합물을 전형적으로 10 내지 180 분 동안 균질화시킨다. 그 중에서도, 반죽기, 에지 밀(edge mill) 또는 압출기가 특히 바람직하게는 균질화를 위해 사용된다. 혼합물은 바람직하게는 반죽된다. 산업적 규모에서, 에지 밀에서 그라인딩이 균질화를 위해 바람직하다. 균질화는 대체로 약 10℃ 내지 접착제의 비점 범위의 온도에서 대기압 또는 살짝 초대기압에서 수행된다. 임의로, 그 다음, 상기 기재된 하나 이상의 화합물을 첨가할 수 있다. 이로써 수득된 혼합물을 압출가능한 가소성 물질이 형성될 때까지 균질화하고, 바람직하게는 반죽한다.
- [0373] 그 다음, 균질화된 혼합물을 성형하여 성형물을 수득한다. 모든 공지된 적합한 성형 방법, 예를 들면, 압출, 분무 건조, 분무 과립화, 단광법, 즉 추가의 결합제 또는 펠렛화와 함께 또는 없이 기계적 압축, 즉 원형 및/또는 회전 이동에 의해 압축되는 방법이 사용될 수 있다.
- [0374] 바람직한 성형 방법은 통상적인 압출기를 사용하여 티타늄 실리카라이트-1을 포함하는 혼합물을 성형하는 방법이다. 따라서, 예를 들면, 1 내지 10 mm, 바람직하게는 2 내지 5 mm 직경의 압출물이 수득된다. 압출기의 사용 이외에, 성형물의 제조를 위하여 압출 프레스가 또한 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 성형물의 형태는 목적하는 바에 따라 선택될 수 있다. 특히, 그 중에서도, 구형, 타원형, 원통형 또는 태블릿형이 가능하다. 이와 같이, 중공 구조, 예를 들면, 중공 원통형 또는 벌집 형태의 구조 또는 또한 별모양 기하학이 언급될 수 있다.
- [0375] 성형은 주위 압력 또는 주위 압력보다 높은 압력, 예를 들면 1 bar 내지 수 백 bar 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 추가로, 압축은 주위 온도 또는 주위 온도보다 높은 온도, 예를 들면, 20 내지 300℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 건조 및/또는 하소가 성형 단계의 부분인 경우, 600℃ 이하의 온도가 가능하다. 최종적으로, 압축은 주위 대기 또는 제어된 대기에서 수행될 수 있다. 제어된 대기는, 예를 들면, 불활성 기체 대기, 환원 대기 및/또는 산화 대기이다.
- [0376] 성형 단계 후, 바람직하게는 하나 이상의 건조 단계가 뒤따른다. 당해 하나 이상의 건조 단계는 일반적으로 80 내지 160℃, 바람직하게는 90 내지 145℃, 특히 바람직하게는 100 내지 130℃ 범위의 온도에서 일반적으로 6 h 이상, 예를 들면 6 내지 24 h 범위 동안 수행된다. 그러나, 건조되는 물질의 수분 함량에 따라, 더 짧은 건조

시간, 예를 들면, 약 1, 2, 3, 4 또는 5 h이 또한 가능하다.

- [0377] 건조 단계 전 및/또는 후, 바람직하게 수득된 압출물은, 예를 들면, 분쇄될 수 있다. 바람직하게는 0.1 내지 5 mm, 특히 0.5 내지 2 mm의 입자 직경을 갖는 과립 또는 칩이 이로써 수득된다.
- [0378] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 성형물의 건조는 각각 바람직하게는 하나 이상의 하소 단계가 뒤따른다. 하소는 일반적으로 350-750℃, 바람직하게는 400-700℃, 특히 바람직하게는 450-650℃ 범위의 온도에서 수행된다. 하소는 임의의 적합한 기체 대기하에 수행될 수 있고, 공기 및/또는 희박 공기가 바람직하다. 추가로, 하소는 바람직하게는 머플 가마, 회전 가마 및/또는 벤트 하소 가마에서 수행되고, 하소 기간은 일반적으로 1 h 이상, 예를 들면, 1 내지 24 h 범위 또는 3 내지 12 h 범위이다. 본 발명에 따른 방법에서, 따라서, 예를 들면, 촉매 성형체를 각각의 경우 1 h 이상, 예를 들면, 각각의 경우 3 내지 12 h 범위 동안 1회, 2회 또는 그 이상 하소시키는 것이 가능하고, 하소 단계 동안 온도는 일정하게 남거나 연속적으로 또는 비연속적으로 변경되는 것이 가능하다. 하소가 2회 또는 그 이상 수행되는 경우, 개별적인 단계에서 하소 온도는 상이하거나 동일할 수 있다.
- [0379] 특히 바람직한 양태에 따라, 촉매 성형체에 열수 처리를 수행한다. 열수 처리는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 적합한 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 따라서, 촉매 또는 성형된 촉매는 일반적으로 물 또는 수증기와 접촉된다. 전형적으로, 상기 열수 처리는 촉매를 변경함으로써 또는 본 발명에 따라 물과 함께 오토클레이브에서 슬러리를 100 내지 200℃ 범위, 바람직하게는 120 내지 150℃ 범위의 온도에서 1.5 내지 5 bar 범위, 바람직하게는 2 내지 3 bar 범위의 압력에서 1 내지 48 시간 범위, 바람직하게는 24 내지 48 시간 범위의 기간 동안 가열함으로써 수행된다. 바람직하게는 세정 성분으로 물에 의한 전형적으로 하나 이상의 세정 단계가 뒤따른다. 물에 의한 처리 후, 촉매는 바람직하게는 건조되고/건조되거나 하소되고, 건조 및 하소는 상기 이미 기재된 바와 같이 수행된다. 바람직한 양태에 따라, 열수 처리는 촉매 성형체를 오토클레이브에서 교반함으로써 수행되고, 교반 속도는 가능한 한 교반 속도가 소모를 피하도록 조절된다. 촉매가 원통형 압출물 형태로 사용되는 경우, 그러나, 원통형 압출물이 둥근 가장자리를 달성하도록 어느 정도의 소모가 목적된다. 이러한 둥근 가장자리를 갖는 압출물과 관련하여, 예를 들면, 압출물을 고정층 촉매로서 튜브 반응기 R1 및/또는 샤프트 반응기 R2에서 사용하기 위하여, 더 높은 벌크 밀도가 달성될 수 있다. 추가로, 단계 (i) 및 (iii)에서 에폭시화 공정에서 상기 촉매의 분진 형성이 감소한다.
- [0380] 추가로, 본 발명의 에폭시화 공정에서, 마이크로기공 및 메조기공을 갖고, 촉매의 총 중량을 기준으로 하여, 49.5 내지 80 중량%, 바람직하게는 69.5 내지 80 중량%의 티타늄 실리카라이트-1 및, 촉매 성형체의 총 중량을 기준으로 하여, 19.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 19.5 내지 30 중량%의 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제를 포함하는 상기 기재된 바와 같은 티타늄 실리카라이트-1 촉매가 사용된다.
- [0381] TS-1이 본 발명에 따라 촉매 활성 물질로서 사용되는 경우, 유기 용매는 메탄올을 포함하고, 바람직하게는 본질적으로 메탄올로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0382] 따라서, 본 발명은 바람직하게는 TS-1을 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이고, 상기 촉매는 하기를 포함하는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 사용되었고:
- [0383] (i) 메탄올, 올레핀, 에폭시화제 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;
- [0384] (ii) (i)에 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 메탄올 및 올레핀 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계;
- [0385] 상기 재생 방법은 하기를 포함한다:
- [0386] (a) (ii)로부터 수득된 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계;
- [0387] (b) (a)로부터 수득된 촉매를 액체 수성 시스템으로 세정하는 단계;
- [0388] (c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 미만의 온도에서 임의로 건조시키는 단계;
- [0389] (d) (c)로부터 수득된 촉매를 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 300℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계.
- [0390] 특히 바람직하게는, 본 발명은 바람직하게는 TS-1을 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 재생 방법에 관한 것이고, 상기 촉매는 하기를 포함하는 프로필렌 산화물의 연속 제조 방법에서 사용되었고:

- [0391] (i) 메탄올, 프로펜, 과산화수소, 물, 임의로 프로펜, 및 적어도 부분적으로 용해된 칼륨 포함 염을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계로서, 칼륨 포함 염은 인산이수소, 인산수소이칼륨, 포름산칼륨, 및 이의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;
- [0392] (ii) (i)에 제공된 혼합물에 반응기에서 촉매의 존재하에 에폭시화 조건을 적용하여 메탄올, 프로필렌 산화물, 물, 임의로 프로펜, 임의로 프로판올을 포함하는 혼합물을 수득하고 그 안에 침착된 칼륨 염을 갖는 촉매를 수득하는 단계,
- [0393] 여기서, (i)에 따른 혼합물은 과산화수소에 대한 칼륨 포함 염 중에 포함된 칼륨의 몰비가 $10 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1500 \times 10^{-6}:1$, 바람직하게는 $20 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1300 \times 10^{-6}:1$, 보다 바람직하게는 $30 \times 10^{-6}:1$ 내지 $1000 \times 10^{-6}:1$ 범위의 칼륨 포함 염을 함유하고,
- [0394] 상기 재생 방법은 하기를 포함한다:
- [0395] (a) (ii)로부터 수득된 혼합물을 촉매로부터 분리하는 단계;
- [0396] (b) (a)로부터 수득된 촉매를, 액체 수성 시스템의 총 중량을 기준으로 하여, 99.9 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.99 중량% 이상의 물, 보다 바람직하게는 99.999 중량% 이상의 물을 함유하는 액체 수성 시스템으로 0.8 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.0 내지 1.4 bar 범위의 압력에서 40 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위의 온도에서 세정하는 단계;
- [0397] (c) (b)로부터 수득된 촉매를 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 중에서 25 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 50℃ 범위의 온도에서 임의로 건조시키는 단계;
- [0398] (d) (b) 또는 (c), 바람직하게는 (c)로부터 수득된 촉매를, 기체 스트림의 총 용적을 기준으로 하여, 3 내지 40 용적%, 바람직하게는 5 내지 50 용적% 범위의 산소를 함유하는 (d)에서 사용되는 산소를 포함하는 기체 스트림 중에서 375 내지 525℃, 바람직하게는 400 내지 500℃ 범위의 온도에서 하소시키는 단계.
- [0399] 에폭시화 반응
- [0400] 반응은 배치 방식 또는 연속 방식으로 수행될 수 있고, 연속 방식이 바람직하다. 편리하게, 반응기는 그 안에 배열된 불균일 촉매를 포함하고, 반응 온도를 제어하는 수단, 예를 들면, 냉각 자켓이 장착된다.
- [0401] 편리하게, 유리물 전환율은 온도, 압력, 유리물의 WHSV 등을 조절함으로써 제어될 수 있다. 예로서, 반응 온도는 에폭시화제의 90% 이상이 전환되도록 조절될 수 있다. 에폭시화 반응 전후에 반응 혼합물에 존재하는 유리물의 양은 임의의 적합한 기술, 예를 들면, 크로마토그래피에 의해 분석될 수 있다.
- [0402] 하기 추가로 보다 상세하게 설명되는 바와 같이, 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 활성의 점진적인 감소는 반응 온도를 증가시킴으로써 특정한 시간 기간 동안 보상될 수 있다. (ii)에서 반응 온도는 사용된 촉매의 순간적인 활성에 따라 전형적으로 20 내지 50℃ 범위이다.
- [0403] 일반적으로, (ii)에서 연속적인 에폭시화 반응은 임의의 적절한 방식으로 수행될 수 있다. 바람직하게는, (ii)에서 반응은 하나 이상의 연속적으로 작동된 반응기, 예를 들면, 바람직하게는 하나 이상의 냉각 자켓으로 둘러싸인 하나 이상의 튜브를 함유하는 튜브 반응기 또는 튜브 번들 반응기에서 수행된다. (ii)에서 반응이 하나 이상의 냉각 자켓을 함유하는 이러한 반응기에서 수행되는 경우, 본원에서 사용되는 용어 "반응 온도"는 냉각 자켓에 도입시 냉매의 온도를 의미한다.
- [0404] 티타늄 제올라이트를 포함하는 촉매는 분말을 포함한 성형물로서 또는 미세분말, 바람직하게는 분무 분말을 포함한 성형물로서 분말, 미세분말, 바람직하게는 분무 분말을 포함하여 상기 기재된 모든 가능한 형태로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 티타늄 제올라이트를 포함하는 촉매가 분말 또는 미세분말, 바람직하게는 분무 분말을 포함한 성형물, 보다 바람직하게는 미세분말, 바람직하게는 분무 분말을 포함한 성형물로서 사용된다.
- [0405] 본 발명의 단계 (ii)에서 사용되는 촉매는 반응기에서 모든 가능한 방식으로 배열될 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 유동층 또는 고정층, 보다 바람직하게는 고정층으로서 배열된다.
- [0406] 상기 언급된 바와 같이, (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 (i)에서 바람직하게는 고정층으로서 존재하는 촉매를 함유하는 반응기를 통과한다. 에폭시화 반응 동안, 촉매 로딩은 바람직하게는 0.05 내지 1.25 h^{-1} , 바람직하게는 0.1 내지 1 h^{-1} , 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.7 h^{-1} 범위이고, 여기서 촉매 로딩은 (i)에서 제공된 액체

공급 스트림 중에 함유된 에폭시화제, 바람직하게는 과산화수소의 질량 유량비(kg/h)를 (ii)에서 에폭시화 반응기에 포함된 티타늄 제올라이트를 포함하는 촉매의 양(kg)으로 나눈 것으로 정의된다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "에폭시화 조건은 포함한다"는 반응기에서 촉매층의 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상의 촉매층에서 전체 반응 시간의 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상 동안 촉매 로딩이 상기 정의된 범위인 단계 (ii)에서 에폭시화 반응에 관한 것이다.

[0407] (ii)에서 에폭시화 반응 동안, 반응기에서 반응 혼합물의 온도는 바람직하게는 제어되고, 보다 바람직하게는 바람직한 범위로 유지된다. 반응 혼합물의 온도를 제어하기 위하여, 내부 및/또는 외부 온도 제어 수단이 사용될 수 있다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "내부 온도 제어 수단"은 반응기 내에 배열된 수단에 관한 것이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "외부 온도 제어 수단"은 반응기 외부에 배열된 수단에 관한 것이다. 바람직하게는, 반응 혼합물의 온도는 보다 바람직하게는 열 전달 매질을 통해, 바람직하게는 적합한 자켓을 통해 통과하는 외부 온도 제어 수단에 의해 제어되고, 이러한 자켓은 바람직하게는 반응기를 둘러싼다. 튜브 번들 반응기가 반응기로서 사용되는 경우, 자켓은 바람직하게는 튜브 번들의 모든 튜브를 둘러싼다.

[0408] 바람직하게는, (ii)에서 에폭시화 반응 동안, 반응 온도는 20 내지 100℃, 보다 바람직하게는 25 내지 90℃, 보다 바람직하게는 30 내지 80℃, 보다 바람직하게는 35 내지 70℃, 보다 바람직하게는 40 내지 60℃ 범위이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "반응 온도"는 반응 혼합물의 온도의 제어 전의 열 전달 매질의 온도, 바람직하게는 자켓을 통해 열 전달 매질이 통과하는 에폭시화 반응기의 자켓 도입시 열 전달 매질의 온도에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은 (ii)에서, 에폭시화 조건이 20 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 80℃, 보다 바람직하게는 40 내지 60℃ 범위의 에폭시화 반응 온도를 포함하고, 바람직하게는 이로써 이루어지고, 에폭시화 반응 온도가 반응 혼합물의 온도 제어 전의 열 전달 매질의 온도, 바람직하게는 에폭시화 반응기의 자켓 도입시 열전달 매질의 온도로서 정의되는 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "에폭시화 조건은 포함한다"는 전체 반응 시간의 98% 이상, 바람직하게는 99% 이상, 보다 바람직하게는 99.9% 이상 동안, 반응 온도가 상기 정의된 범위인 단계 (ii)에서 에폭시화 반응에 관한 것이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "전체 반응 시간"은 제공된 촉매층이 폐기되거나 재생되기 전에 사용되는 반응 시간에 관한 것이다. 특히 촉매가 신선할 때 (ii)에서 에폭시화 반응 시작시, 즉 (ii)에서 에폭시화 반응이 개시될 때, 반응 온도는 단기간의 시간 동안 상기 언급된 범위 밖에 있을 수 있다. 바람직하게는, 열 전달 매질의 유속은 이의 입구 온도와 이의 출구 온도의 온도차가 3 K 이하, 보다 바람직하게는 2 K 이하, 보다 바람직하게는 1 K 이하가 되도록 선택된다.

[0409] 바람직하게는, (ii)에서 에폭시화 반응 동안, 에폭시화 반응 압력은 14 내지 100 bar, 보다 바람직하게는 14.5 내지 50 bar, 보다 바람직하게는 15 내지 32 bar, 보다 바람직하게는 15 내지 25 bar 범위이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "에폭시화 반응 압력"은 폐수가 (iii)에 따른 반응기로부터 제거되는 에폭시화 반응기의 출구에서의 압력에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은 (ii)에서, 에폭시화 조건이 14 내지 100 bar, 바람직하게는 15 내지 32 bar, 보다 바람직하게는 15 내지 25 bar 범위의 에폭시화 반응 압력을 포함하고, 바람직하게는 이로써 이루어지는 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "에폭시화 조건은 포함한다"는 전체 반응 시간의 98% 이상, 바람직하게는 99% 이상, 보다 바람직하게는 99.9% 이상 동안, 반응 온도가 상기 정의된 범위인 단계 (ii)에서 에폭시화 반응에 관한 것이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "전체 반응 시간"은 제공된 촉매층이 폐기되거나 재생되기 전에 사용되는 반응 시간에 관한 것이다.

[0410] 바람직하게는, 본 발명의 단계 (ii)에 따른 에폭시화 반응은 본질적으로 일정한 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율로 수행된다. 바람직하게는, 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율을 측정하기 위하여, 본원에서 m_{out} 로서 언급되는 (iii)에서 제거되는 폐수 스트림 중의 에폭시화제, 바람직하게는 과산화수소의 물 유속을 본원에서 m_{in} 으로서 언급되는 (i)에서 제공된 액체 공급 스트림 중의 에폭시화제, 바람직하게는 과산화수소의 물 유속과 비교하고, 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율은 $100 \times (1 - m_{out} / m_{in})$ 로서 정의한다. 바람직하게는, 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율을 본질적으로 80 내지 100%, 보다 바람직하게는 90 내지 100%, 보다 바람직하게는 95 내지 100%, 보다 바람직하게는 99 내지 100%, 보다 바람직하게는 99.5 내지 100%, 보다 바람직하게는 99.9 내지 100% 범위로 일정하게 유지하기 위하여, 상기 기재된 열 전달 매질의 입구 온도는 상기 언급된 바람직한 범위로 조절된다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "에폭시화 조건은 포함한다"는 전체 반응 시간의 98% 이상, 바람직하게는 99% 이상, 보다 바람직하게는 99.9% 이상 동안, 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율이 상기 정의된 범위인 단계 (ii)에서 에폭시화 반응에 관한 것이다. 본 발명의 당해 내용에서 사용되는 용어 "전체 반응 시간"은 제공된 촉매층이 폐기

되거나 재생되기 전에 사용되는 반응 시간에 관한 것이다. 특히 촉매가 신선할 때 (ii)에서 에폭시화 반응 시작 시, 즉 (ii)에서 에폭시화 반응이 개시될 때, 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율은 단기간의 시간 동안 상기 언급된 범위 밖에 있을 수 있다. 바람직하게는, 반응 온도는 반응 동안 일정하게 유지되지 않고 연속적으로 또는 단계적으로 조절되어 일정한 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율을 가능하게 한다. 일반적으로, 특정한 촉매 불활성화로 인하여, 반응 온도는 연속적으로 또는 단계적으로 증가된다. 바람직하게는, 반응 온도는 연속적으로 또는 단계적으로 1 K/d(켈빈/일) 이하, 보다 바람직하게는 1 K/d 미만으로 증가된다.

[0411] 바람직하게는, (ii)에서 반응기에 존재하는 반응 혼합물은 에폭시화 조건하에 액체이다. 바람직하게는, 반응 혼합물은 하나의 단일 액체상, 2개의 액체상, 또는 3개 이상의 액체상으로 이루어진다. 바람직하게는, (ii)에서 반응기의 반응 혼합물은 하나의 단일 액체상 또는 2개의 액체상, 보다 바람직하게는 하나의 단일 액체상으로 이루어진다.

[0412] 일반적으로, 본 발명의 단계 (ii)에서 사용되는 반응기는 수평으로 또는 수직으로 배열될 수 있다. 바람직하게는, 반응기는 수직으로 배열된다. 바람직하게 수직으로 배열된 반응기에서, (i)에서 제공된 액체 공급 스트림은 상향류 방식 또는 하향류 방식으로 통과할 수 있고, 상향류 방식이 바람직하다. 바람직하게는, 액체 공급 스트림의 흐름의 방향과 비교하여, 열 전달 매질은 자켓을 병류 방식으로 통과한다.

[0413] 일반적으로, (ii)에서 에폭시화 반응은 하나 이상의 반응기에서 수행될 수 있고, 이들 반응기는 평행으로 또는 직렬로 배열될 수 있다. 바람직하게는, (ii)에서 반응은 하나의 반응기 또는 2개 이상의 반응기, 바람직하게는 직렬로 배열된 2개의 반응기에서 수행되고, 직렬로 배열된 2개의 반응기 사이에서 적합한 중간 처리가 수행될 수 있다. 반응이 직렬로 배열된 2개의 반응기에서 수행되는 경우, 제1 반응기가 상기에 기재된 바와 같이, 즉 등은 반응기로서 작동되고, 제2 반응기, 즉 다운스트림 반응기는 단열 또는 본질적으로 단열 반응기로서 작동되는 것이 바람직하다. 본원에서 사용되는 용어 "반응기"는 또한 평행으로 배열된 둘 이상의 반응기를 포함하고, 여기서 통과된 공급 스트림은 둘 이상의 서브스트림으로 나뉘고, 각각의 서브스트림은 반응기를 통과하고, 반응기로부터 제거된 폐수 스트림은 조합되어 전체 폐수 스트림을 수득한다. 따라서, 에폭시화 반응은 평행으로 배열되고 바람직하게는 등은 반응기인 하나 이상의 제1 반응기, 예를 들면, 둘 이상의 제1 반응기, 예를 들면 2, 3, 4개의 제1 반응기 및 평행으로 배열되고 바람직하게는 단열 또는 본질적으로 단열 반응기인 하나 이상의 제2 반응기, 예를 들면, 둘 이상의 제2 반응기, 예를 들면 2, 3, 4개의 제2 반응기에서 수행될 수 있다.

[0414] (ii)에 따른 에폭시화 반응이 직렬로 배열된 2개의 반응기에서 수행되는 경우, 바람직하게는 등은 반응기인 제1 반응기에서, 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율이 80 내지 99%, 바람직하게는 85 내지 98%, 보다 바람직하게는 90 내지 97% 범위로 본질적으로 일정하게 유지되고, 바람직하게는 단열 또는 본질적으로 단열 반응기로서 설계된 제2 반응기에서, 전체 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율, 즉 제1 및 제2 반응기에서 전환율을 고려한 에폭시화제 전환율, 바람직하게는 과산화수소 전환율이 99% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상, 보다 바람직하게는 99.9% 이상의 값을 갖는 것이 바람직하다.

[0415] 폐촉매

[0416] 전형적으로, 올레핀 산화물의 제조 방법에서 신선하게 제조된 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 장기간 시간 사용 후, 신선하게 제조된 촉매에 비해 이의 촉매 활성의 감소가 관찰된다. 이러한 촉매 활성의 점진적인 감소는 반응 온도의 증가에 의해 어느 정도 보상될 수 있다. 촉매 활성은 정해진 온도에서 반응 과정에서 하나 이상의 유리물의 전환율의 측정이 뒤따를 수 있다. 공정 동안 전환율의 하락이 관찰되는 경우, 반응 온도는 증가할 것이다. 따라서, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는, 반응 온도가 그 이상이면 공정이 환경적으로 경제적으로 비효율적이 되는 정해진 상한 온도에 도달시, 재생의 대상이 될 수 있다. 예를 들면, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 하나의 유리물의 전환율을, 예를 들면, 90% 이상으로 유지하도록 요구되는 (ii)에서 반응 온도가 70℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상, 보다 바람직하게는 50℃ 이상일 때 재생의 대상이 될 수 있다.

[0417] 대안적으로, 단계 (i) 및 (ii) 후 그 안에 침착된 칼륨을 갖는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 이의 선택도가 신선한 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 선택도에 대하여 특정한 퍼센트 이상 차이나는 경우, 단계 (a) 내지 (d)에 따른 재생의 대상이 될 수 있다. 여기서, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 선택도는 하나의 유리물의 전체 전환율을 상기 유리물의 목적하는 생성물로의 전환율로 나눈 것으로서 정의된다. 예를 들면, (ii)에서 측정된 올레핀 산화물에 대한 촉매의 선택도가 그 외에는 동일한 반응 조건에서 신선한 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 각각의 선택도와 2% 이상 차이나는 경우, 티타늄 함유 제올라이트

트를 포함하는 촉매는 단계 (i) 및 (ii) 후 재생될 수 있다.

- [0418] 본 발명에 따라, 단계 (i) 및 (ii) 후, 상기 기재된 기준 중 하나를 만족하는 재생이 의도되는 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 전형적으로 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 0.6 내지 1.3 중량% 범위의 칼륨 함량을 갖는 것으로 확인되었다. 추가로, 촉매의 총 중량을 기준으로 하고 원소 분석을 통해 측정된 바, 본 발명에 따른 단계 (a) 내지 (d)의 하나의 순서 후, (d)로부터 수득된 재생된 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.4 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.3 중량% 이하의 칼륨 함량을 갖는 것으로 확인되었다.
- [0419] 본 발명의 방법에 따라 수득된 재생된 촉매는 모든 용도로 사용될 수 있다. 바람직하게는, (d)로부터 수득된 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 올레핀 산화물의 제조 방법, 바람직하게는 하기를 포함하는 올레핀 에폭시화 공정의 제조 방법에서 사용된다:
- [0420] (i') 유기 용매, 올레핀, 에폭시화제 및 포스페이트 함유 화합물을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;
- [0421] (ii') (i')에서 제공된 혼합물을 (d)로부터 수득된 촉매의 존재하에 반응기에서 에폭시화 조건을 적용하여 유기 용매 및 올레핀 산화물을 포함하는 혼합물을 수득하는 단계.
- [0422] 단계 (i') 및 (ii')의 바람직한 양태는 상기 단계 (i) 및 (ii)에 대하여 상세하게 기재된 바와 같이 수행된다.
- [0423] 본 발명은 추가로 본 발명의 재생 방법에 의해 수득가능하거나 수득된 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매에 관한 것이다.
- [0424] 본 발명에 따라 재생된 촉매는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 5 K 이하의 전환 온도 차이를 나타내는 것이 바람직하고, 여기서 전환 온도 차이는
- [0425] (A1) 재생된 촉매가 촉매로서 사용되는 올레핀 산화물의 상기 제조 방법에서, 에폭시화제의 미리 결정된 전환율이 달성되는 온도와
- [0426] (B1) 각각의 신선한 촉매가 그 외에는 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 올레핀 산화물의 상기 제조 방법에서, 상기 에폭시화제의 미리 결정된 전환율이 달성되는 온도
- [0427] 의 절대차로서 정의된다.
- [0428] 특정한 작동 시간 후, 티타늄 함유 제올라이트를 촉매 활성 물질로서 포함하는 촉매의 촉매 활성의 감소가 에폭시화 반응에서 관찰되는 것으로 이미 기재되었다. 감소된 촉매 활성은 하나 이상의 유리물, 즉 올레핀 및/또는 에폭시화제에 있어서 감소된 전환율에 직접적으로 관련되고, 여기서 감소된 전환율은 전체 반응 온도의 증가에 의해 보상될 수 있다. 이는 촉매의 계속된 작동하에 개시 온도에 대하여 반응 온도의 점진적인 증가가 요구되는 것을 암시하고, 이는 에폭시화 공정을 점점 더 비효율적으로 만든다.
- [0429] 그러나, 에폭시화 반응에서 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 폐촉매에 본 발명의 재생 방법을 수행함으로써, 이의 초기 촉매 활성이 회복될 수 있다. 초기 촉매 활성은 본원에서 신선하게 제조된 촉매의 촉매 활성을 의미한다. 촉매 활성은 그 외에는 동일한 반응 조건하에 반응 온도에 직접적으로 관련되기 때문에, 폐촉매의 재생은 정해진 전환율을 유지하는데 필요한 반응 온도로부터 추론될 수 있다. 당해 경우, 본 발명에 따라 재생된 촉매는 바람직하게는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 그 외에는 동일한 에폭시화 조건하에 신선한 촉매의 전환 온도와 5 K 이하로 차이나는 전환 온도를 나타낸다.
- [0430] 본 발명에 따라 재생된 촉매는 올레핀 산화물의 제조 방법에서 2 이하의 선택도 차이를 나타내는 것이 추가로 바람직하고, 여기서 선택도 차이는
- [0431] (A2) 재생된 촉매가 촉매로서 사용되는 올레핀 산화물의 상기 제조 방법에서, 에폭시화제를 기반으로 한 선택도와
- [0432] (B2) 각각의 신선한 촉매가 그 외에는 동일한 에폭시화 반응 조건하에 촉매로서 사용되는 올레핀 산화물의 상기 제조 방법에서, 에폭시화제를 기반으로 한 선택도
- [0433] 의 절대차(%)로서 정의되고, 여기서 에폭시화제를 기반으로 한 선택도는 제조된 에폭사이드의 물을 소비된 에폭시화제의 몰로 나눈 값 $\times 100$ 으로 정의된다.
- [0434] 본 발명에 따라 재생된 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매의 질은 또한 재생된 촉매의 선택도를 그 외에는 동일한 에폭시화 조건하에 신선한 촉매의 선택도와 비교함으로써 정량될 수 있다. 장기간 사용 후, 촉매의

선택도 감소가 전형적으로 관찰된다. 바람직하게는, 당해 경우, 본 발명의 재생 방법에 대상이 된 후, 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매는 그 외에는 동일한 예폭시화 반응 조건하에 신선한 촉매의 선택도와 2 퍼센트 포인트 이하로 차이 나는 선택도를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0435]

도 1은 전체 규소 함량에 대한 폐촉매 상에 침착된 칼륨 및 인의 양을 나타낸다. 분획 1은 반응기 튜브의 바닥에서 첫번째 미터로부터 수득된 샘플이고, 분획 2는 반응기 튜브의 바닥으로부터 1 내지 2 m로부터 수득된 샘플이고, 분획 3은 반응기 튜브의 바닥으로부터 2 내지 3 m로부터 수득된 수득된 샘플이다.

도 2는 전체 규소 함량에 대한 폐촉매 상에 침착된 탄소 및 질소의 양을 나타낸다. 분획 1은 반응기 튜브의 바닥에서 첫번째 미터로부터 수득된 샘플이고, 분획 2는 반응기 튜브의 바닥으로부터 1 내지 2 m로부터 수득된 샘플이고, 분획 3은 반응기 튜브의 바닥으로부터 2 내지 3 m로부터 수득된 수득된 샘플이다.

도 3은 그 외에는 동일한 예폭시화 조건하에 신선한 촉매의 촉매 성능과 비교된 선행 기술의 방법에 따라 재생된 폐촉매의 촉매 성능을 나타낸다. 과산화수소를 기반으로 한 전환율, 과산화수소 및 폐촉매 및 신선한 촉매의 프로펜을 기반으로 한 정규화된 선택도, 및 추가로 폐촉매 뿐만 아니라 신선한 촉매의 반응 온도(°C)가 기재된다.

도 4는 신선한 촉매의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. x축은 파수(wavenumber)(cm^{-1})를 나타내고, y축은 흡광도(A)를 나타낸다.

도 5는 재생 사이클 후 폐촉매의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고, 각각의 사이클은 본 발명에 따른 단계 (a) 내지 (b)를 포함한다. x축은 파수(wavenumber)(cm^{-1})를 나타내고, y축은 흡광도(A)를 나타낸다.

도 6은 그 외에는 동일한 예폭시화 조건하에 신선한 촉매의 촉매 성능과 비교된 본 발명에 따른 단계 (a) 내지 (b)를 포함하는 5회 재생 사이클이 수행된 폐촉매의 촉매 성능을 나타낸다. 과산화수소 전환율, 과산화수소를 기반으로 하고 재생된 촉매 및 신선한 촉매의 프로펜을 기반으로 한 정규화된 선택도, 및 재생된 촉매 및 신선한 촉매 사용시 적용된 반응 온도(°C)가 추가로 기재된다.

본 발명은 하기 참조 실시예, 실시예, 및 참조 실시예에 따라 추가로 설명된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0436]

실시예

[0437]

참조 실시예 1: 티타늄 함유 제올라이트를 포함하는 촉매(ZnTiMWW)의 제조;

[0438]

1.1 붕소 함유 MWW의 제조

[0439]

탈이온수 470.4 kg을 용기에 제공하였다. 70 rpm(분당 회전수)으로 교반하에, 붕산 162.5 kg을 물에 현탁하였다. 현탁액을 추가 3 h 동안 교반하였다. 후속적으로, 피페리딘 272.5 kg을 가하고, 혼합물을 추가 1 시간 동안 교반하였다. 수득된 용액에, 루독스® AS-40 392.0 kg을 가하고, 수득된 혼합물을 70 rpm으로 추가 1 시간 동안 교반하였다. 최종적으로 수득된 혼합물을 결정화 용기로 옮기고, 5 h 내에 자생 압력하에 교반하에 (50 rpm) 170°C로 가열하였다. 170°C의 온도를 120 h 동안 본질적으로 일정하게 유지하고; 이러한 120 h 동안, 혼합물을 50 rpm으로 교반하였다. 후속적으로, 혼합물을 50-60°C의 온도로 5 h 내에 냉각하였다. B-MWW를 함유하는 수성 현탁액은 pH 전극에 의한 측정을 통해 측정된 바, pH가 11.3이었다. 상기 현탁액으로부터, B-MWW를 여과로 분리하였다. 그 다음, 세정수가 700 마이크로시멘스/cm 미만의 도전율을 가질 때까지 필터 케이크를 탈이온수로 세정하였다. 이로써 수득된 필터 케이크를 건조 기체로서 기술 질소를 사용하여 분무탑에서 분무 건조시켰다. 그 다음, 분무 건조된 물질을 650°C에서 2 h 동안 하소시켰다. 하소된 물질은 붕소(B) 함량 1.9 중량%, 규소(Si) 함량 41 중량%, 및 총 유기 탄소(TOC) 함량 0.18 중량%를 갖고 있었다.

[0440]

1.2 탈붕소화된 MWW의 제조

[0441]

상기 섹션 1.1에 따라 수득된 분무 건조된 물질을 기반으로, 4개 배치의 탈붕소화된 제올라이트 MWW를 제조하였다. 처음 3개 배치의 각각에서, 섹션 1.1에 따라 수득된 분무 건조된 물질 35 kg 및 물 525 kg을 사용하였다. 4번째 배치에서, 섹션 1.1에 따라 수득된 분무 건조된 물질 32 kg 및 물 480 kg을 사용하였다. 전체적으로, 섹션 1.1에 따라 수득된 분무 건조된 물질 137 kg 및 물 2025 kg을 사용하였다. 각각의 배치에서, 각각의 물의 양을

환류 응축기가 장착된 용기로 통과시켰다. 40 r.p.m.으로 교반하에, 정해진 양의 분무 건조된 물질을 물에 현탁하였다. 후속적으로, 용기를 폐쇄하고 환류 응축기를 작동하였다. 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다. 70 r.p.m.으로 교반하에, 용기의 내용물을 100℃로 10 h 내에 가열하고 당해 온도를 10 h 동안 유지하였다. 그 다음, 용기의 내용물을 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다. 수득된 구조 유형 MWW의 탈붕소화된 제올라이트 물질을 현탁액으로부터 2.5 bar의 질소 압력하에 여과로 분리하고, 탈이온수로 4회 세정하였다. 여과 후, 필터 케이크를 질소 스트림 중에서 6 h 동안 건조시켰다. IR(적외선) 스케일을 사용하여 160℃에서 측정된 바, 4개의 배치에서 수득된 탈붕소화된 제올라이트 물질(총 질소 건조된 필터 케이크 625,1 kg)은 잔여 수분 함량 79%를 갖고 있었다. 상기 수득된 잔여 수분 함량 79%를 갖는 질소 건조된 필터 케이크로부터, 수성 현탁액을 탈이온수로 제조하고, 현탁액은 고체 함량 15 중량%를 갖고 있었다. 당해 현탁액을 건조 기체로서 기술 질소를 사용하여 분무탑에서 분무 건조시켰다. 수득된 분무 건조된 MWW 물질은 B 함량 0.08 중량%, Si 함량 42 중량%, 및 TOC 0.23 중량%를 갖고 있었다.

[0442] 1.3 TiMWW의 제조

섹션 1.2에 따라 수득된 탈붕소화된 MWW 물질을 기반으로 하여, 티타늄(Ti)을 함유하는 구조 유형 MWW의 제올라이트 물질을 제조하고, 하기 TiMWW로서 언급하였다. 구조 유형 MWW의 탈붕소화된 제올라이트 물질 54.16 kg을 제1 용기 A로 옮겼다. 제2 용기 B에서, 탈이온수 200.00 kg을 옮기고 80 r.p.m.으로 교반하였다. 피페리딘 118.00 kg을 교반하에 가하고, 첨가 동안, 혼합물의 온도를 약 15℃로 증가시켰다. 후속적으로, 테트라부틸오르토티타네이트 10.90 kg 및 탈이온수 20.00 kg을 가하였다. 그 다음, 60 분 동안 계속 교반하였다. 그 다음, 용기 B의 혼합물을 용기 A로 옮기고, 용기 A에서 교반을 개시하였다(70 r.p.m.). 탈이온수 24.00 kg로 용기 A를 채우고, 용기 B로 옮겼다. 그 다음, 용기 B의 혼합물을 70 r.p.m.으로 60 분 동안 교반하였다. 교반 시작시, pH 전극으로 측정된 바, 용기 B의 혼합물의 pH는 12.6이었다. 상기 70 r.p.m.으로 교반 후, 빈도를 50 r.p.m.으로 감소시키고, 용기 B의 혼합물을 170℃의 온도로 5 h 내에 가열하였다. 50 r.p.m.의 일정한 교반 속도에서, 용기 B의 혼합물을 온도를 120 h 동안 자생 압력하에 170℃의 본질적으로 일정한 온도로 유지하였다. TiMWW의 당해 결정화 동안, 10.6 bar 이하의 압력 증가가 관찰되었다. 후속적으로, pH 12.6의 TiMWW를 함유하는 수득된 현탁액을 5 h 내에 냉각시켰다. 냉각된 현탁액을 여과하고, 분리된 모액을 폐수 배출로 옮겼다. 필터 케이크를 탈이온수로 2.5 bar의 질소 압력하에 4회 세정하였다. 마지막 세정 단계 후, 필터 케이크를 질소 스트림 중에서 6 h 동안 건조시켰다. 상기 필터 케이크 246 kg로부터, 수성 현탁액을 탈이온수로 제조하고, 현탁액은 15 중량%의 고체 함량을 갖고 있었다. 당해 현탁액을 분무탑에서 건조 기체로서 기술 질소를 사용하여 분무 건조시켰다. 첫 번째 실험으로부터 수득된 분무 건조된 TiMWW 물질은 Si 함량 37 중량%, Ti 함량 2.4 중량%, 및 TOC 7.5 중량%를 갖고 있었다.

[0444] 1.4 TiMWW의 산 처리

상기 섹션 1.3로부터 수득된 분무 건조된 TiMWW 물질을 하기 기재된 바와 같이 산 처리한 후, 분무 건조시키고 하소시켰다. 670.0 kg 탈이온수로 용기를 채웠다. 질산 900 kg을 가하고, 분무 건조된 TiMWW 53.0 kg을 50 r.p.m.으로 교반하에 가하였다. 수득된 혼합물을 추가 15 분 동안 교반하였다. 후속적으로, 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다. 1 h 내에, 용기 중의 혼합물을 100℃로 가열하고, 당해 온도를 자생 압력하에 20 h 동안 교반하에 유지하였다. 그 다음, 이로써 수득된 혼합물을 2 h 내에 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다. 냉각된 혼합물을 여과하고, 필터 케이크를 탈이온수로 2.5 bar의 질소 압력하에 6회 세정하였다. 마지막 세정 단계 후, 필터 케이크를 질소 스트림 중에서 10 h 동안 건조시켰다. 6번째 세정 단계 후, 세정수는 약 2.7의 pH를 갖고 있었다. 건조된 필터 케이크 225.8 kg을 수득하였다. 수득된 필터 케이크로부터, 수성 현탁액을 탈이온수로 제조하고, 현탁액은 15 중량%의 고체 함량을 갖고 있었다. 당해 현탁액을 분무탑에서 건조 기체로서 기술 질소를 사용하여 분무 건조시켰다. 분무 건조된 산 처리된 TiMWW 물질은 Si 함량 42 중량%, Ti 함량 1.6 중량%, 및 TOC 1.7 중량%를 갖고 있었다. 그 다음, 분무 건조된 물질을 650℃에서 회전 가마에서 2 h 동안 하소시켰다. 하소된 물질은 Si 함량 42.5 중량%, Ti 함량 1.6 중량% 및 TOC 함량 0.15 중량%를 갖고 있었다. 랭뮤어(Langmuir) 표면은 DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착을 통해 측정된 바, 612 m²/g이었고, DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착을 통해 측정된 다지점 BET 비표면적은 442 m²/g이었다. DIN 66133에 따라 Hg 기공측정에 따라 측정된 총 침입 용적은 4.9 ml/g(밀리리터/그램)이었고, 각각의 총 기공 면적은 104.6 m²/g이었다. XRD를 통해 측정된 결정화 정도는 80%이었고, 평균 결정 크기는 31 nm이었다.

[0446] 1.5 Zn을 함유한 TiMWW의 합침

- [0447] 그 다음, 1.4에 따라 수득된 산 처리되고, 분무 건조되고 하소된 물질에 함침 단계를 수행하였다. 함침을 하기와 같은 a) 내지 c)의 3개의 배치에서 수행하였다:
- [0448] a) 환류 응축기가 장착된 용기에서, 탈이온수 840 kg 및 아연 아세테이트 디하이드레이트 5.13 kg의 용액을 30 분 내에 제조하였다. 교반하에(40 r.p.m.), 1.4에 따라 수득된 하소된 Ti-MWW 물질 28 kg을 현탁하였다. 후속적으로, 용기를 폐쇄하고, 환류 응축기를 작동시켰다. 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다.
- [0449] b) 환류 응축기가 장착된 용기에서, 탈이온수 840 kg 및 아연 아세테이트 디하이드레이트 5.13 kg의 용액을 30 분 내에 제조하였다. 교반하에(40 r.p.m.), 1.4에 따라 수득된 하소된 Ti-MWW 물질 28 kg을 현탁하였다. 후속적으로, 용기를 폐쇄하고, 환류 응축기를 작동시켰다. 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다.
- [0450] c) 환류 응축기가 장착된 용기에서, 탈이온수 930 kg 및 아연 아세테이트 디하이드레이트 5.67 kg의 용액을 30 분 내에 제조하였다. 교반하에(40 r.p.m.), 1.4에 따라 수득된 하소된 Ti-MWW 물질 31 kg을 현탁하였다. 후속적으로, 용기를 폐쇄하고, 환류 응축기를 작동시켰다. 교반 속도를 70 r.p.m.으로 증가시켰다.
- [0451] 모든 배치 a) 내지 c)에서, 용기 중의 혼합물을 100℃로 1 h 내에 가열하고, 환류하에 4 h 동안 70 r.p.m.의 교반 속도를 유지하였다. 그 다음, 혼합물을 2 h 내에 50℃ 미만의 온도로 냉각시켰다. 각각의 배치 a) 내지 c)에서, 냉각된 현탁액을 여과하고, 모액을 펌프 배출로 옮겼다. 필터 케이크를 탈이온수로 2.5 bar의 질소 압력하에 5회 세정하였다. 마지막 세정 단계 후, 필터 케이크를 질소 스트림 중에서 10 h 동안 건조시켰다. 배치 a)에서, 질소 건조된 필터 케이크 106.5 kg을 최종적으로 수득하였다. 배치 b)에서, 질소 건조된 필터 케이크 107.0 kg을 최종적으로 수득하였다. 배치 c)에서, 질소 건조된 필터 케이크 133.6 kg을 최종적으로 수득하였다. 따라서 건조된 Zn 함침된 TiMWW 물질(ZnTiMWW)은, 각각의 배치에서, Si 함량 42 중량%, Ti 함량 1.6 중량%, Zn 함량 1.4 중량% 및 TOC 1.4 중량%를 갖고 있었다.
- [0452] **1.6 성형물의 제조**
- [0453] 상기와 같이 수득된 하소된 분무 건조된 ZnTiMWW 물질로부터 시작하여, 성형물을 제조하고, 건조시키고, 하소하였다. 따라서, 각각 실시예 1로부터 수득된 하소된 분무 건조된 ZnTiMWW 물질 3.4 kg, 왈로셀(Walocel)TM(왈로셀 MW 15000 GB, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Germany) 0.220 kg, 루독스® AS-40 2.125 kg 및 탈이온수 6.6 l로부터 출발하여, 하기와 같이 22개의 배치를 제조하였다: ZnTiMWW 3.4 kg 및 왈로셀 0.220 kg을 에지 밀에서 5 분 동안 반죽하였다. 그 다음, 추가의 반죽 동안, 루독스 2.125 kg을 연속적으로 가하였다. 추가 10 분 후, 탈이온수 6 l의 첨가를 시작하였다. 추가 30 분 후, 추가의 탈이온수 0.6 l를 가하였다. 총 50 분의 시간 후, 반죽된 덩어리는 압출가능하게 되었다. 그 후, 반죽된 덩어리를 65-80 bar하에 압출하고, 압출 공정 동안 압출기를 물로 냉각시켰다. 배치당, 압출 시간은 15 내지 20 분 범위였다. 압출 동안 배치당 전력 소비는 2.4 A이었다. 직경 1.7 mm의 원통형 스트랜드를 제조할 수 있는 다이 헤드를 사용하였다. 출구의 다이 헤드에서, 스트랜드는 길이로 절단되지 않았다. 이로써 수득된 스트랜드를 16 h 동안 120℃에서 공기하에 건조 챔버에서 건조시켰다. 전체적으로(22개 배치의 합), 직경 1.7 mm의 백색 스트랜드 97.1 kg을 수득하였다. 건조된 스트랜드 65.5 kg을 회전 가마에서 550℃에서 1 h 동안 공기하에 하소시켜, 하소된 스트랜드 62.2 kg을 수득하였다. 따라서, 스트랜드를 체질하고(메쉬 크기 1.5 mm), 체질 후, 57.7 kg을 수득하였다.
- [0454] 수득된 스트랜드의 특성화:
- [0455] 이로서 수득된 성형물은 벌크 밀도 322 g/l(리터당 그램)를 나타내고, Zn 함량 1.2 중량%, Ti 함량 1.4 중량%, Si 함량 43 중량%, 및 C 함량 0.13 중량%를 갖고 있었다. 나트륨(Na) 함량은 0.07 중량%이었다. 미세분말의 메조기공은 DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 20.1 nm의 평균 기공 직경(4V/A)을 갖고 있었다. 미세분말의 매크로기공은 DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 46.8 nm의 평균 기공 직경(4V/A)을 갖고 있었다. XRD를 통해 측정된 결정화의 정도는 74 +/-%이고, 평균 결정 크기는 38.0 nm +/- 10%이었다. DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착을 통해 측정된 랭뮤어 표면은 499 m²/g이고, DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착을 통해 측정된 다지점 BET 비표면적은 361 m²/g이었다. DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 따라 측정된 총 침입 용적(설명 요청)은 1.2 ml/g (밀리리터/그램)이고, 각각의 총 기공 면적은 92.2 m²/g이었다.
- [0456] **1.7 성형물의 후처리**
- [0457] 섹션 1.6에 따라 수득된 하소된 스트랜드로부터 출발하여, 후처리 단계를 하기와 같이 수행하였다: 탈이온수 590 kg으로 용기를 채웠다. 그 다음, 실시예 2에 따라 수득된 하소된 성형물 29.5 kg을 가하였다. 용기를 냉각

시키고(압력 밀폐), 수득된 혼합물을 145℃의 온도로 1.5 h 내에 가열하고, 당해 온도에서 자생 압력하에(약 3 bar) 8 h 동안 유지하였다. 그 다음, 혼합물을 2 h 동안 냉각시켰다. 수처리된 스트랜드를 여과하고, 탈이온수로 세정하였다. 수득된 스트랜드를 건조 챔버에서 공기하에 1 h 내에 120℃의 온도로 가열하고, 당해 온도에서 16 h 동안 유지하였다. 후속적으로, 건조된 물질을 공기하에 450℃의 온도로 5.5 h 내에 가열하고, 당해 온도에서 2 h 동안 유지하였다. 그 후, 스트랜드를 체질하고(메쉬 크기 1.5 mm), 체질 후, 27.5 kg을 수득하였다.

[0458] 수득된 스트랜드의 특성화:

[0459] 이로서 수득된 수처리된 성형물은 벌크 밀도 340 g/l(리터당 그램)를 나타내고, Zn 함량 1.3 중량%, Ti 함량 1.4 중량%, Si 함량 43 중량%, 및 C 함량 0.10 중량%를 갖고 있었다. 미세분말의 메조기공은 DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 20.2 nm의 평균 기공 직경(4V/A)을 갖고 있었다. 따라서, 본 발명의 수처리는 성형물의 메조기공 특성화에 실제적으로 영향을 미치지 않았다(각각의 평균 기공 직경이 20.1 nm인 상기 기재된 바와 같은 성형물 참조). 미세분말의 매크로기공은 DIN 66133에 따른 Hg 기공측정에 의해 측정된 바, 45.9 nm의 평균 기공 직경(4V/A)을 갖고 있었다. 따라서, 본 발명의 수처리는 성형물의 매크로기공 특성화에 실제적으로 영향을 미치지 않았다(각각의 평균 기공 직경이 46.8 nm인 상기 기재된 바와 같은 성형물 참조). XRD를 통해 측정된 결정화의 정도는 64% +/- 10%이고, 평균 결정 크기는 39.4 nm +/- 10%이었다. DIN 66131에 따라 측정된 77 K에서 질소 흡착을 통해 측정된 랭뮤어 표면은 418.1 m²/g이고, DIN 66131에 따라 측정된 77 K에서 질소 흡착을 통해 측정된 다지점 BET 비표면적은 299.8 m²/g이었다. DIN 66133에 따라 Hg 기공측정에 따라 측정된 총 침입 용적은 1.1322 ml/g(밀리리터/그램)이고, 각각의 총 기공 면적은 92.703 m²/g이었다.

[0460] 참조 실시예 2: ZnTiMWW 촉매를 사용하는 프로필렌 산화물의 대규모 제조

[0461] 참조 실시예 1에 기재된 바와 같이 수득된 ZnTiMWW 촉매를 사용하는 프로펜의 프로필렌 산화물로의 에폭시화는 참조 실시예 3에 기재된 바와 같이 수행하였다. 스트림(3)으로 수성 과산화수소 공급은 H₂O₂ 1 몰당 K₂PO₄ 첨가제 390 마이크로몰과 혼합하였다. 과산화수소의 전환율이 항상 91% 이상인 조건하에 반응을 추가로 수행하였고, 이는 반응 온도가 점진적으로 증가되는 것이 요구된다.

[0462] 여기서, ZnTiMWW 촉매의 활성 손실을 보상하기 위하여, 30℃의 초기 물 냉각 온도, 즉 반응 온도를 55℃로 반응을 수행하는 동안 점진적으로 증가시켰다. 에폭시화를 총 2100 시간 동안 수행하였다.

[0463] 2100 시간 후, ZnTiMWW 촉매를 반응기 튜브로부터 제거하고, 원소 분석을 위하여 12개의 샘플을 취하였다. 반응기의 모든 미터마다 위치한 촉매의 샘플을 취하였다.

[0464] 유도 결합 플라즈마(ICP) 기술을 사용하여 샘플 1 내지 12를 분석하였다. 도 1은 규소 함량에 대한 몰비로서 플롯팅된 폐촉매 상에 침착된 칼륨 및 인의 양을 나타내고, 후자는 본질적으로 반응 과정에서 변화하지 않는다. 이는 촉매의 총량에 대하여 약 0.5 내지 2 중량% 칼륨 및 약 0.5 내지 2 중량% 인에 상응한다. 도 2는 규소 함량에 대하여 몰비로서 플롯팅된 폐촉매 상에 침착된 탄소 및 질소의 양을 나타낸다.

[0465] 참조 실시예 3: 에폭시화 반응 구성(대규모)

[0466] 대규모 구성에 따라, 에폭시화 반응을 하기와 같이 수행하였다:

[0467] a) 에폭시화 주요 반응기(에폭시화 유닛 A)에서 에폭시화

[0468] 주요 반응기 A는 5개의 튜브(튜브 길이: 12 m, 내부 튜브 직경: 38 mm)가 있는 수직으로 삽입된 튜브 번들 반응기이고, 각각의 튜브에 직경 18 mm의 적합한 서모웰에 매입된 10개의 동일한 간격의 측정점이 있는 축으로 위치한 열전쌍이 장착된다. 각각의 튜브를 참조 실시예 1, 섹션 1.7(성형물의 후처리)에 따라 제조된 바와 같은 ZnTiMWW 촉매 성형물 17.5 kg으로 충전하였다. 최종적으로 남는 자유 공간을 스테아타이트 구(3 mm의 직경)로 채웠다. 서모스탯 열 전달 매질(물/글리콜 혼합물)을 공급물에 병류로 셀 측면에서 순환시켜 반응 열을 제거하였다. 유입과 배출 사이의 온도차가 1℃를 초과하지 않도록 열 전달 매질의 유속을 조절하였다. 하기 언급된 반응 온도는 반응기 셀에 도입되는 열 전달 매질의 온도로서 정의되었다. 반응기 출구에서, 압력을 압력 조절기로 제어하고, 20 bar로 일정하게 유지하였다.

[0469] 반응기를 액체 단상 스트림(1)로 하기로부터 공급하였다. 3개의 스트림(2), (3), 및 (4)을 혼합하여 스트림(1)을 제조하였다. 스트림(1)의 온도를 능동적으로 제어하지 않았지만, 일반적으로 20 내지 40℃ 범위이었다:

[0470] - 유속 85 kg/h의 스트림(2). 스트림(2)의 99.5 중량% 이상은 아세토니트릴, 프로펜 및 물로 이루어졌다. 당해

스트림(2)는 아세토니트릴 재순환 증류 유닛 (J)의 하부로부터 수득되었다.

- [0471] - 유속 15 kg/h의 스트림(3)은 과산화수소 농도 40 중량%의 수성 과산화수소 용액(100 내지 400 mg/kg 범위의 TOC를 갖는 "조악한/세정된" 등급, Solvay)이었다. 연속 공급을 허용하는 저장 탱크로부터 수성 과산화수소 용액을 공급하고, 적합한 계량 펌프를 사용하여 공급하였다.
- [0472] - 스트림(4)를 순수한 아세토니트릴(화학 등급, Ineos, 순도 약 99.9%, 프로피오니트릴 70-180 중량ppm, 아세트아미드 5-20 중량ppm 및 물 100 중량ppm 미만을 불순물로서 함유한다)의 메이크업 스트림이었다. 충분한 신선한 아세토니트릴을 가하여 공정에서 손실을 보상하였다. 일반적인 조건하에, 평균 100 내지 150 g/h의 메이크업 아세토니트릴을 가하였다.
- [0473] 티타닐 셀레이트 방법을 사용하여 과산화수소 농도를 측정하고 과산화수소 전환율을 계산하기 위하여, 에폭시화 유닛 A를 이탈하는 산출된 스트림을 20 분 마다 샘플링하였다. 과산화수소 전환율은 $100 \times (1 - m_{out}/m_{in})$ 로 정의하고, 여기서 m_{in} 은 반응기 공급에서 H_2O_2 의 물 유속이고, m_{out} 은 반응기 출구에서 H_2O_2 의 물 유속이다. 각각 수득된 과산화수소 전환율 값을 기반으로 하여, 과산화수소 전환율을 90 내지 92% 범위로 본질적으로 일정하게 유지하기 위하여 열 전달 매질의 입구 온도를 조절하였다. 에폭시화 촉매의 신선한 배치로 제공된 운송을 시작시 열 전달 매질의 입구 온도를 30℃로 설정하고, 필요한 경우 증가시켜 과산화수소 전환율을 언급된 범위로 유지하였다. 필요한 온도 증가는 일반적으로 1℃/d 미만이었다.
- [0474] b) 프로필렌 산화물의 중간 제거(증류 유닛 B)
- [0475] 압력 방출 후, 에폭시화 유닛 A로부터의 폐수(스트림(5))를 약 1.1 bar에서 작동되는 중간 프로필렌 산화물 제거 컬럼(증류 유닛 B)으로 보냈다. 컬럼은 높이 6 m이고, 직경 200 mm이며, 30개의 버블 트레이, 증발기 및 콘덴서가 장착되었다. 컬럼에 대한 공급은 버블 트레이 25(상부로부터 계산됨) 위에 도입되었다. 약 50 ℃의 컬럼을 이탈하는 오버헤드 스트림은 프로필렌 산화물, 미전환 프로펜 및 부산물로서 형성된 소량의 산소를 주로 함유하였다. 당해 스트림을 부분적으로 응축시키고($T = 15-25^\circ C$), 응축된 액체를 내부 환류 스트림으로서 공급하고, 기체 부분(스트림(6))을 광 분리 컬럼(증류 유닛 D)으로 이송하였다.
- [0476] 중간 프로필렌 산화물 제거 컬럼의 하부 온도는 약 80℃이었다. 하부 스트림(스트림(7))은 대부분 프로필렌 산화물을 함유하지 않았고(< 300 중량ppm), 아세토니트릴(약 78-80 중량%), 물 (약 18-20 중량%), 미전환 수소 에폭사이드 및 100℃를 초과하는 기준 비점을 갖는 고비점 물질(heavy boiler)의 혼합물이었고, 주요 고비점 물질은 프로펜 글리콜이다. 당해 하부 스트림(7)을 후속적으로 35℃로 냉각시키고, 적합한 계량 펌프를 사용하여 최종 반응기(에폭시화 유닛 C; 하기 섹션 c 참조)로 펌핑하였다.
- [0477] c) 최종 반응기(에폭시화 유닛 C)에서의 에폭시화
- [0478] 상기 섹션 b)에 따라 수득된 스트림(7)을 프로판(순도 \geq 약 99.5 %, 공급률: 0.9 kg/h, 주위 온도)을 함유하는 중합체 등급 액체 프로펜의 스트림(8)과 혼합함으로써 최종 반응기 C으로의 총 공급 스트림을 수득하였다. 스트림(7) 및 (8)을 둘 다 정적 믹서를 사용하여 혼합하고 최종 반응기 C의 하부로 공급하였다.
- [0479] 최종 반응기 C는 단열적으로 작동되는 고정층 반응기이다. 당해 내용에서, 용어 "단열"은 능동적인 냉각이 수행되지 않고 열 손실을 최소화하기 위하여 최종 반응기가 적절하게 절연처리된 작동 방식을 의미한다. 최종 반응기 C는 길이 4 m 및 직경 100 mm이었다. 반응기를 동일한 에폭시화 촉매 9 kg으로 채우고, 이를 주요 에폭시화 반응기 A에서 사용하였다. 남은 공간을 스테아타이트 구(직경 3 mm)로 채웠다. 최종 반응기 C의 작동 압력은 10 bar이고, 이를 반응기 출구에서 적합한 압력 조절기로 일정하게 유지하였다. 티타닐 셀레이트 방법을 사용하여 과산화수소 농도를 측정하기 위하여, 최종 반응기 C의 산출물을 20 분 마다 샘플링하였다.
- [0480] 최종 반응기 C의 폐수, 스트림(9)를 플래쉬 드럼으로 감압하고, 당해 드럼으로부터의 액체 및 기체 둘 다를 저비점 물질(light boiler) 분리 컬럼(증류 유닛 D)으로 공급하였다.
- [0481] 중간 프로필렌 산화물 제거 컬럼(증류 유닛 B)의 상부로부터 수득된 스트림(6) 및 최종 반응기 C(에폭시화 유닛 C)로부터의 폐수로서 수득된 스트림(9)은 함께 에폭시화 반응의 폐수 스트림을 구성한다.
- [0482] **참조 실시예 4: 에폭시화 반응 구성(마이크로 설비)**
- [0483] 항온을 위한 자켓이 장착된 튜브형 반응기(길이: 1.4 m, 내부 직경: 7 mm)를 하기 실시예에서 기재된 바와 같은 직경 1.5 mm의 스트랜드 형태의 목적하는 촉매 15 g으로 채웠다. 남은 반응기 용적을 불활성 물질로 채웠다(스테아타이트 구, 직경 2 mm, 반응기의 하부 말단에서 높이 약 5 cm부터 반응기의 상부 말단에서 나머지기까지). 자

켓을 통해 열 전달 매질(물과 에틸렌 글리콜의 혼합물)을 흐르게 함으로써 반응기를 항온화하였다. 열 전달 매질을 자켓의 하부 말단에 공급하여 반응기 내용물과 병류로 흐르도록 한다. 자켓의 도입시 열 전달 매질의 온도를 반응 온도로서 정의한다. 도입 및 배출 온도 사이의 차이가 1℃ 이하가 되도록 열 전달 매질의 유속을 조절한다. 반응기 내의 압력을 적합한 압력 제어 밸브로 제어하고 20 bar(abs)로 일정하게 유지한다.

[0484] 반응기 공급 스트림은 3개의 개별적인 공급 스트림으로부터 조합되고, 이는 개별적인 계량 펌프를 사용하여 계량된다. 제1 스트림은 아세토니트릴(유속: 68 g/h)로 이루어진다. 제2 스트림은 액화된 중합체 등급 프로필렌(유속: 11 g/h)으로 이루어지고, 제3 스트림은 40 중량%의 농도의 수성 과산화수소 용액(유속: 17 g/h)으로 이루어진다. 실험에서 사용된 칼륨 염 첨가제는 과산화수소 용액에 용해시켰다. 3개의 공급 스트림을 주위 온도에서 튜브형 반응기 하부로 공급하기 전에 예비 혼합하였다. 사용된 조건하에 공급물은 액체이고, 오직 하나의 액체상만이 존재한다.

[0485] 실험을 연속적인 방식으로 수행하였다. 작동 시작시(H_2O_2 계량 펌프가 시작할 때 $t=0$ 으로 정의된다) 반응 온도를 30℃로 설정하였다. 신선한 촉매와 함께, 이는 초기에 과산화수소의 100% 전환율을 야기한다. 특정 시간 기간 후(일반적으로 스트림 상 100 시간 내에), 과산화수소 전환율은 하락하기 시작한다. 그 다음, 과산화수소 전환율을 85 내지 95%로 유지하기 위하여 온도를 조절한다(일반적으로 일당 1 내지 2회가 충분하다). 스트림 상 대부분의 시간 동안, 전환율은 88 내지 92%를 유지한다. 압력 제어 밸브 후, 반응기 폐수를 수집하고 중량 측정하고 분석하였다.

[0486] 유기 구성분(하이드로퍼옥시프로판올 제외) 및 O_2 를 2개의 개별적인 기체 크로마토그래프로 분석하였다. 티타닐 설페이트 방법을 사용하여 과산화수소를 비색적으로 측정하였다. 총 퍼옥사이드 함량을 측정하고(요오드적정으로) 과산화수소 함량을 제외함으로써 하이드로퍼옥시프로판올(1-하이드로퍼옥시프로판올-2와 2-하이드로퍼옥시프로판올-1의 혼합물)의 함량을 측정하였다. 추가로 하이드로퍼옥시프로판올 농도는 또한 과량의 트리페닐포스판으로 환원 전후 프로필렌 글리콜의 양을 측정함으로써 교차 확인될 수 있다. 2개의 값 사이의 차이는 환원되지 않은 샘플 중에 존재하는 하이드로퍼옥시프로판올의 양을 제공한다.

[0487] 제공된 프로필렌 산화물의 선택도는 H_2O_2 에 대한 것이고, 반응기 폐수 중의 프로필렌 산화물의 물을 프로필렌 산화물과 프로필렌 글리콜 물의 합과 하이드로퍼옥시프로판올의 물의 2배 및 O_2 의 물의 2배의 합으로 나눈 비율의 100배로서 계산하였다(두 인자는 반응의 화학량론이 이러한 생성물을 야기함을 반영한다: $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$ 및 프로필렌 + $2 H_2O_2 \rightarrow$ 하이드로퍼옥시프로판올 + H_2O).

[0488] **비교 실시예 1: Zn TiMWW 촉매의 통상적인 재생**

[0489] 참조 실시예 2의 분획 1 내지 3의 ZnTi-MWW 폐촉매를 이에 열 처리를 수행하여 재생시켰다. 특히, 폐촉매 30 g을 오븐으로 옮겼다. ZnTiMWW 촉매를 온도 120℃의 온도에서 질소와 접촉시켜 휘발성 반응 화합물을 제거한 다음, ZnTiMWW 촉매를 오븐에서 공기 중에서 450℃에서 5 시간 동안 하소시켰다.

[0490] **비교 실시예 2: 통상적으로 재생된 ZnTiMWW 촉매의 촉매 성능**

[0491] 비교 실시예 1에 따른 재생 후, 재생 ZnTiMWW 촉매의 촉매 성능을 신선한 ZnTiMWW 촉매의 촉매 성능과 비교하였다.

[0492] 참조 실시예 3에 기재된 바와 같은 구성에 따라, 각각 신선한 ZnTiMWW 촉매 15 g 및 통상적으로 재생된 ZnTiMWW 촉매 15 g을 사용하여, 그 외에는 동일한 반응 조건에서, 2개의 개별적인 에폭시화 반응을 수행하였다.

[0493] 신선한 ZnTiMWW 촉매를 사용한 에폭시화는 405 시간 후 종결된 반면, 통상적으로 재생된 ZnTiMWW 촉매를 사용한 에폭시화는 500 시간 후 종결되었다. 반응 온도(즉, 냉각수 온도)는 각각의 실험에서 항상 과산화수소 전환율이 91% 이상이 되도록 조절되었다.

[0494] 도 3에서, 신선한 ZnTiMWW 촉매 및 통상적으로 재생된 ZnTiMWW의 과산화수소를 기반으로 한 선택도, 프로펜(C_3)을 기반으로 한 선택도, 과산화수소를 기반으로 한 전환율 및 91% 이상의 과산화수소 전환율을 유지하기 위하여 필요한 반응 온도를 비교하였다. 수득된 생성물의 양 및 전환된 유리물의 양을 기체 크로마토그래피로 측정하였다.

[0495] 신선한 ZnTiMWW 촉매에 있어서, 91% 이상의 과산화수소를 기반으로 한 전환율을 유지하기 위한 반응 온도는 대부분의 반응 시간 동안 35℃로 유지할 수 있었다. 또한, 과산화수소 및 프로펜을 기반으로 한 선택도는 에폭시

화가 신선한 ZnTiMWW 촉매로 수행되는 시간 기간 동안 98% 이상을 유지하였다.

[0496] 비교 실시예 1에서 기재된 바와 같은 통상적으로 재생된 ZnTiMWW 촉매는 91% 이상의 과산화수소를 기반으로 한 전환율을 유지하기 위하여 반응 온도를 64℃까지 상당히 증가시키는 것이 필요하였다. 프로펜을 기반으로 한 선택도는 또한 신선한 ZnTiMWW 촉매와 유사하게 98%를 유지하였고, 과산화수소를 기반으로 한 선택도는 오직 가열에 의해서만 재생된 ZnTiMWW 촉매를 사용시 400 시간 후, 94%로 하락하였다.

[0497] 실시예 1: 본 발명에 따른 1회 ZnTiMWW 촉매 재생

[0498] 본 발명에 따른 2개의 개별적인 재생을 2개의 상이한 세정 온도로 수행하였다. 50℃에서 촉매를 세정하여 재생을 수행하고, 70℃에서 촉매를 세정하여 또 다른 재생을 수행하였다. 각각의 실험에 있어서, 실시예 1의 분획 1 내지 3로부터의 ZnTiMWW 폐촉매 40 g을 사용하였다.

[0499] ZnTiMWW 촉매의 세정은 두 실험 모두에서 길이 1 m 및 내부 직경 20 mm의 반응기로서 물 냉각된 이중 맨틀 유리 튜브를 사용하여 수행되었다. 물 온도를 서모스탯으로 제어하여 각각의 세정 과정 동안 일정한 온도로 유지하였다. 물을 유속 4 ml/분(WHSV 7 h⁻¹에 상응한다)로 상향류로 펌핑하여 반응기 맨틀로 도입하였다.

[0500] 50℃에서, 세정을 420 분 동안 수행하였다. 70℃에서, 세정을 410 분 동안 수행하였다. 두 실험 모두에서, 상부에서 반응기를 이탈하는 세정수의 도전율이 약 200 마이크로시멘스/cm로 측정될 때까지 세정을 수행하였다. 도전율은 표준 도전율 측정 셀(Tetra Con 325)이 있는 전도도계(WTW, LF320)를 사용하여 측정하였다.

[0501] 세정 후, 두 실험 모두에서 100 l/h의 질소 기체 스트림 중에서 40℃에서 16 시간 동안 이중 맨틀 유리 반응기에서 ZnTiMWW 촉매를 건조시킨 후, ZnTiMWW 촉매를 반응기로부터 제거하고, 오븐에서 450℃에서 공기 중에서 5 시간 동안 하소시켰다.

[0502] 50℃ 및 70℃에서 ZnTiMWW 촉매의 재생 후, 개별적인 조성을 원소 분석으로 측정하였다. 원소 분석은 참조 실시예 2에 기재된 바와 같이 수행하였고, 수득된 결과는 하기 표 1에 요약한다.

[0503] 표 1

[0504] 실시예 1의 결과

번호	50℃에서 세척						70℃에서 세척					
	시간 / 분	K / g	P / g	Si / g	Ti / g	Zn / g	시간 / 분	K / g	P / g	Si / g	Ti / g	Zn / g
1	0	0.34	0.27	13.5	0.45	0.41	0	0.34	0.27	13.5	0.45	0.41
2	180	0.14	0.11	0.04	0.006	0.008	170	0.20	0.14	0.06	0.005	0.010
3	300	0.04	0.03	0.03	0.003	0.005	290	0.05	0.02	0.04	<0.004	<0.004
4	420	0.03	0.01	0.02	0.002	0.004	410	0.03	0.01	0.03	<0.004	<0.004
5	잔여 세척	0.01	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	잔여 세척	0.01	<0.01	0.03	<0.004	<0.004
6	하소됨	0.13	0.11	13.2	0.43	0.37	하소됨	0.06	0.09	13.2	0.39	0.36

[0505]

[0506] 1번 열에서, 재생 전 ZnTiMWW 촉매의 총량 40 g 중의 화합물 K, P, Si, Ti 및 Zn의 양(g)이 제공된다. 2번 내지 4번 열에서 상이한 시간 기간 내에 수집된 세정수 중의 화합물 K, P, Si, Ti 및 Zn의 총량(g)이 기재된다(2번 열: 0 내지 180 분; 3번 열: 181 내지 300 분; 4번 열: 301 내지 420 분). 세정 동안 관찰된 Si, Ti 및 Zn의 소량의 손실은 작은 미세 형성으로부터 기인한 것으로 여겨진다. 5번 열에서, 마지막 세정 후, 유리 튜브 반응기로부터 제거된 잔여 물 중의 이들 화합물의 총량(g)이 제공된다. 6번 열에서, 완료된 재생 후, 즉 세정, 건조 및 하소 후, ZnTiMWW 촉매 중의 상기 화합물의 총량(g)이 기재된다.

[0507] 결과적으로, 약 7 시간 세정 후, 건조 및 하소 후, K 및 P의 총량은 바람직하게는 50℃에서 세정에 의해 둘 다

약 60%, 보다 바람직하게는 70℃에서 세정에 의해 각각 약 82% 및 67% 감소하였다.

[0508] 두 온도에서 침착물의 제거는 만족스럽다. 그러나, 70℃에서 세정에 의하여 ZnTiMWW 촉매 상에 침착된 칼륨 및 인은 더 빠르게 더 완전하게 제거될 수 있음이 명백하다.

[0509] **실시예 2: 본 발명에 따라 수행된 반복된 ZnTiMWW 촉매 재생**

[0510] 참조 실시예 2의 분획 1 내지 3의 ZnTiMWW 폐촉매 34.3 g에 실시예 1에 기재된 바와 같이 5회 후속적인 재생을 수행하였다.

[0511] 세정은 각각의 경우 70℃에서 수행하였다. 각각의 사이클 후, 정확한 ZnTiMWW 촉매 조성 및 추가의 성질, 특히 이의 표면, 기공 용적, 파쇄 강도를 측정하였다. 추가로, ZnTiMWW 촉매의 촉매 활성의 지표인 프로필렌 산화물(PO) 시험을 수행하였다.

[0512] 원소 분석으로 실시예 1에 기재된 바와 같이 ZnTiMWW 촉매의 K, P, Ti, Zn 및 Si의 총량을 측정하였다.

[0513] DIN 66131에 따라 77 K에서 질소 흡착을 통해 랭뮤어 표면적을 측정하였다. DIN 66133에 따라 Hg 기공측정에 따라 기공 용적을 측정하였다.

[0514] 본 발명의 내용에서 언급되는 파쇄 강도는 파쇄 강도 시험 기계 Z2.5/TS1S(공급자: Zwick GmbH & Co., D-89079 Ulm, Germany)를 통해 측정된 바와 같이 이해된다. 당해 기계 및 이의 작동의 기본으로서, 해당 사용 설명서 "Register 1: Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prüfmaschine Z2.5/TS1S", version 1.5, December 2001 by Zwick GmbH & Co. Technische Dokumentation, August-Nagel-Strasse 11, D-89079 Ulm, Germany]를 참조한다. 사용 설명서의 표제지를 도 9에 나타낸다. 상기 기계로, 스트랜드가 파쇄될 때까지 ZnTiMWW 촉매 펠렛에 3 mm의 직경을 갖는 플런저를 통해 증가하는 힘을 적용한다. 스트랜드가 파쇄될 때의 힘을 스트랜드의 파쇄 강도로 언급한다. 그 위에 스트랜드가 위치하는 고정된 평행 테이블이 기계에 장착된다. 수직 방향으로 자유롭게 이동할 수 있는 플런저가 고정된 테이블에 대하여 스트랜드에 작동한다. 기구를 0.5 N의 예비적인 힘, 예비적인 힘하에 10 mm/분의 전단 속도 및 1.6 mm/분의 후속적인 시험 속도로 작동시켰다. 수직으로 이동할 수 있는 플런저를 집는 힘을 위하여 로드 셀에 연결하고, 측정 동안, 조사되는 성형물(스트랜드)가 위치한 고정된 턴테이블을 향하여 움직이고, 이로써 테이블에 대하여 스트랜드를 작동시켰다. 플런저를 이들의 세로 축에 수직으로 스트랜드에 적용하였다. 실험의 제어는 등록된 컴퓨터를 사용하여 수행하고 측정 결과를 평가하였다. 수득된 값은 각각의 경우 10개의 스트랜드에 대한 측정의 평균값이다.

[0515] PO 시험(프로필렌 산화물 시험)에서, 프로필렌 산화물을 수득하는 프로펜과 수성 과산화수소 용액(30 중량%)의 반응에 의해 소형 오토클레이브에서 본 발명의 방법에 따라 재생된 ZnTiMWW 촉매를 시험한다. 특히, ZnTiMWW 촉매 0.63 g을 아세토니트릴 79.2 g 및 프로펜 12.4 g을 함께 실온에서 도입하고, 과산화수소(물 중의 30 중량%) 22.1 g을 스틸 오토클레이브에 도입한다. 40℃에서 4 시간 반응 시간 후, 혼합물을 냉각하고 감압하고, 액체상을 이의 프로필렌 산화물 함량에 대하여 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 액체상의 프로필렌 산화물 함량(중량%)은 PO 시험의 결과이다.

[0516] 결과를 하기 표 2에 요약한다.

[0517] **표 2**

[0518] 실시예 2의 결과

사이클	K / 중량%	P / 중량%	Zn / 중량%	Ti / 중량%	Si / 중량%	행류어 표면 / m ² /g	기공 용적 / ml/g	파쇄 강도 / N	PO 수율 / 중량%
-----	------------	------------	-------------	-------------	-------------	----------------------------------	--------------------	-----------------	-------------------

신선한 촉매	0	0	1.3	1.4	43	418	1.1	13	8.8
-----------	---	---	-----	-----	----	-----	-----	----	-----

폐촉매	1.10	0.78	1.2	1.3	40	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.
1	0.22	0.30	1.2	1.3	42	412	1.3	n.d.	8.8
2	0.16	0.25	1.2	1.4	42	403	1.2	14	n.d.
3	0.08	0.19	1.2	1.4	42	414	1.4	13	n.d.
4	0.05	0.15	1.2	1.4	42	373	1.3	12	n.d.
5	0.02	0.11	1.2	1.4	42	416	1.4	13	8.3

[0519]

[0520] n.d.* - 측정되지 않음

[0521] 표 2의 결과는 본 발명의 재생 방법이 후속적으로 수회 수행되는 경우, 칼륨과 인 침착물의 양이 추가로 감소할 수 있음을 나타낸다.

[0522] 표 2로부터 ZnTiMWW 촉매의 Zn, Ti 및 Si 함량이 신선한 ZnTiMWW 촉매와 비교하여 5회의 재생 사이클을 포함하는 공정에 걸쳐 변하지 않았다는 것이 명백해졌다. 측정된 약간의 변화는 측정 오차 내에 있는 것으로 여겨진다.

[0523] 추가로, 표 2는 또한 ZnTiMWW 촉매의 행류어 표면, 기공 용적 및 파쇄 강도가 신선한 ZnTiMWW 촉매에 비하여 반복된 재생 공정 동안 변화하지 않았다는 것을 보여준다. 동일하게, 측정된 값에서 관찰된 변화는 측정 오차 내에 있는 것으로 여겨진다.

[0524] PO 시험은 또한 5회의 재생 사이클 후, 반복 재생된 ZnTiMWW 촉매의 수율이 상당히 변화하지 않았다는 것을 보여주었다.

[0525] 추가로, 도 4에 나타난 신선한 ZnTiMWW 촉매의 IR 스펙트럼을 도 5에서 5회 재생된 ZnTiMWW 촉매에 대해 기록된 IR 스펙트럼과 비교할 수 있다. 스펙트럼은 재생된 ZnTiMWW 촉매의 스펙트럼에서 약 3500 cm⁻¹에서 가시적인 밴드를 제외하고 대체로 동일하다. 이는 재생 후 내부 실라놀 네스트의 감소에 대한 지표이다. 그러나, 이러한 변화는 표 2에 요약된 결과에 의해 확인되는 제올라이트 촉매의 활성에 영향을 미치지 않는다.

[0526] 요약하면, 이들 결과는 본 발명의 티타늄 제올라이트를 활성 물질로서 포함하는 촉매의 재생 방법이 충분히 효과적이고, 따라서 심지어 수회 재생 사이클 후에도, 촉매가 중요한 방식으로 구조적으로 변경되지 않고 본래의 촉매 활성이 회복된다는 것을 일관되게 나타낸다.

[0527] 실시예 3: 본 발명에 따라 다중 재생된 촉매의 촉매 성능

[0528] 실시예 2에 따른 다중 재생 후, 재생 ZnTiMWW 촉매의 촉매 성능을 신선한 ZnTiMWW 촉매의 촉매 성능과 비교하였다.

[0529] 2개의 개별적인 에폭시화 반응을 신선한 ZnTiMWW 촉매 15 g 및 다중 재생된 ZnTiMWW 촉매 15 g으로 각각, 그 외에는 동일한 반응 조건으로, 마이크로 설비로 수행하였다.

[0530] 마이크로 설비는 길이 1.4 m 및 내부 직경 7 mm의 물 냉각된 반응기 튜브를 포함하였다. 상향류로 도입된 공급물은 각각의 경우 ACN 68 g/h, H₂O₂(물 중의 40 중량%) 16 g/h, 프로펜 10.8 g/h이고, H₂O₂ 1 몰당 KH₂PO₄ 130 마이크로몰 농도를 사용하였다. 신선한 ZnTiMWW 촉매를 사용한 에폭시화는 500 시간 후 종료된 반면, 다중 재생된 ZnTiMWW 촉매를 사용한 에폭시화는 310 시간 후 종료되었다. 항상 과산화수소의 전환율이 91% 이상이 되도록 반응 온도(즉, 냉각수 온도)를 각각의 실험에서 조절하였다.

[0531] 도 6에서, 신선한 및 다중 재생된 촉매 각각에 의해 수득된 과산화수소를 기반으로 한 선택도, 프로펜을 기반으로 한 선택도, 과산화수소를 기반으로 한 전환율 및 91% 이상의 전환율을 유지하기 위해 필요한 반응 온도(즉,

냉각수 온도)를 비교한다. 선택도 및 전환율은 비교 실시예 2에 기재된 바와 같이 기체 크로마토그래피로 측정하였다.

[0532] 신선한 ZnTiMWW 촉매와 5회 재생된 ZnTiMWW 촉매를 비교하는 경우, 과산화수소 전환율을 91% 이상으로 유지하는데 필요한 반응 온도는 바람직하게는 본질적으로 동일하다는 것이 즉각적으로 명백하다. 다중 재생된 ZnTiMWW 촉매에서 관찰된 약 255 h 후, 90℃ 바로 아래의 이상점을 제외하고, 두 경우 모두에서 약 45℃에서 전환율은 계속 91% 이상이었다.

[0533] 또한, 본 발명에 따른 5회 재생된 ZnTiMWW 촉매를 신선한 ZnTiMWW 촉매와 비교시, 과산화수소 및 프로펜 둘 다를 기반으로 한 선택도는 본질적으로 변하지 않고 에폭시화 반응 과정에서 계속 약 99%의 바람직하게 높은 값을 나타냈다.

[0534] **실시예 4: 본 발명에 따른 ZnTiMWW 폐촉매의 동일반응계 재생**

[0535] 참조 실시예 2에서 에폭시화에 사용된 반응기 내부에서 본 발명에 따른 재생을 ZnTiMWW 촉매에 대하여 수행하였다.

[0536] ZnTiMWW 폐촉매를 12 m 반응기 튜브에서 유속 130 l/h으로 60℃에서 17.7 시간 동안 물로 세정한 다음, 유속 130 l/h으로 75℃에서 4.5 시간 동안 세정하였다. 물을 반응기 튜브의 상부에서 하향류로 도입하였다.

[0537] 후속적으로, ZnTiMWW 촉매를 또한 반응기 튜브의 하부에서 도입된 질소 기체 스트림 중에서 반응기에서 건조시켰다. 질소를 유속 12 m³/h으로 60℃의 온도에서 96 시간 동안 도입한 다음, 유속 14 m³/h으로 65℃에서 1 h 동안 질소를 도입한 다음, 추가로 유속 13 m³/h으로 70℃에서 354.5 h 동안 질소를 도입하였다. 건조 단계의 끝에서, 습도 센서(GE, HygroPro)를 사용하여 측정한 바, 반응기를 이탈하는 질소의 습도는 243 ppmV이었고, 이는 반응기 내로 도입 전 질소 기체의 습도에 상응한다.

[0538] 완료된 건조 단계 후, 촉매를 반응기에서 6.5 시간 동안 450℃에서 하소시키고, 하소 온도를 0.5℃/분의 속도로 점진적으로 증가시켰다.

[0539] 에폭시화 과정에서 재사용된 재생 후, 촉매의 성질은 실시예 1 및 3에서 수득된 결과와 유사하였다.

[0540] **참조 실시예 5: 촉매의 특성화**

[0541] **참조 실시예 5.1: Dv10, Dv50, 및 Dv90 값의 측정**

[0542] 미세분말 1.0 g을 탈이온수 100 g 중에 현탁시키고 1 분 동안 교반한다. 샘플을 하기 매개변수를 사용하는 기구에서 측정하였다: 마스터사izer(Mastersizer) S 링 베드 버전 2.15, 일련 번호 33544-325; 공급자: 맬번 인스트루먼트 게엠베하(Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Germany); 초점 너비 300RF mm; 빔 길이 10.00 mm; 모듈 MS17; 새도잉 16.9 %; 분산 모델 3\$SD; 분석 모델 다분산 교정 없음

[0543] **참조 실시예 5.2: 본 발명의 성형물의 실라놀 농도의 측정**

[0544] 실라놀 농도의 측정을 위하여, ²⁹Si MAS NMR 실험을 실온에서 5.0 mm ZrO₂ 로터를 사용하는 바리안 인피니티플러스-400(VARIAN Infinityplus-400) 분광계 상에서 수행하였다. ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼을 10 s 재순환 지연 및 4000 스캔과 합한 1.9 μs π/4(마이크로초 파이/4)를 사용하여 79.5 MHz에서 수집하였다. 모든 ²⁹Si 스펙트럼을 6 kHz에서 회전된 샘플 상에 기록하고, 화학 시프트는 4,4-디메틸-4-실라펜탄 설포네이트 나트륨(DSS)을 참조하였다. 실라놀 기 농도의 측정을 위하여, 제공된 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼을 적절한 가우시안-로렌츠안(Gaussian-Lorentzian) 선 형태에 의해 디콘볼루션(deconvolution)하였다. 디콘볼루션된 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼을 통합하여 Si 원자의 총 수에 대한 실라놀 기의 농도를 수득한다.

[0545] **참조 실시예 5.3: 성형물의 파쇄 강도의 측정**

[0546] 본 발명의 내용에서 언급되는 파쇄 강도는 파쇄 강도 시험 기계 Z2.5/TS1S(공급자 Zwick GmbH & Co., D-89079 Ulm, Germany)를 통해 측정되는 것으로 이해된다. 당해 기계 및 이의 작동의 기본으로서, 해당 사용 설명서 ["Register 1: Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prüfmaschine Z2.5/TS1S", version 1.5, December 2001 by Zwick GmbH & Co. Technische Dokumentation, August-Nagel-Strasse 11, D-89079 Ulm, Germany]를 참조한다. 상기 기계로, 스트랜드가 파쇄될 때까지 제공된 스트랜드에 직경 3 mm의 플런저를 통해

증가되는 힘을 적용한다. 스트랜드가 파쇄될 때의 힘을 스트랜드의 파쇄 강도로 언급한다. 그 위에 스트랜드가 위치하는 고정된 평행 테이블이 기계에 장착된다. 수직 방향으로 자유롭게 이동할 수 있는 플런저가 고정된 테이블에 대항하여 스트랜드에 작동한다. 기구를 0.5 N의 예비적인 힘, 예비적인 힘하에 10 mm/분의 전단 속도 및 1.6 mm/분의 후속적인 시험 속도로 작동시켰다. 수직으로 이동할 수 있는 플런저를 잡는 힘을 위하여 로드 셀에 연결하고, 측정 동안, 조사되는 성형물(스트랜드)가 위치한 고정된 텐테이블을 향하여 움직이고, 이로써 테이블에 대항하여 스트랜드를 작동시켰다. 플런저를 이들의 세로 축에 수직으로 스트랜드에 적용하였다. 실험의 제어는 등록된 컴퓨터를 사용하여 수행하고 측정 결과를 평가하였다. 수득된 값은 각각의 경우 10개의 스트랜드에 대한 측정의 평균값이다.

[0547] **참조 실시예 5.4: Q^3 및 Q^4 구조에 관한 ^{29}Si 고체 상태 NMR 스펙트럼**

[0548] 비슷한 조건하에 ^{29}Si 고체 상태 NMR 스펙트럼에서 변화를 비교함으로써 물질 중의 Q^3 및 Q^4 구조에 관한 성형물에 대한 본 발명의 수처리의 효과를 특성화하였다. 모든 ^{29}Si 고체 상태 NMR 실험은 300 MHz ^1H 라모어 진동수 (Bruker Biospin, Germany)로 브루커 어드밴스(Bruker Advance) 분광계를 사용하여 수행하였다. 샘플을 7 mm ZrO_2 로터에서 팩킹하고, 5 kHz 매직 앵글 스피닝(Magic Angle Spinning)하에 실온에서 측정하였다. 5 마이크로 초 펄스 너비의 (파이/2)-펄스 여기, 스펙트럼에서 -65 ppm에 상응하는 ^{29}Si 캐리어 진동수, 및 120 s의 스캔 재순환 지연을 사용하여 ^{29}Si 직접 분극화 스펙트럼을 수득하였다. 45 kHz 고출력 양성자 디커플링(decoupling)하에 25 ms 동안 신호를 수득하고, 10 내지 17 시간 동안 축적되었다. 스펙트럼은 30 Hz 지수형 선폭 증대, 수동 단계화, 및 완전한 스펙트럼 너비에 대한 수동 기준선 조정의 브루커 탑스핀(Bruker Topspin)을 사용하여 진행하였다. 스펙트럼은 외부 제2 표준으로서, 트리메틸실릴 M 기의 공명을 12.5 ppm으로 설정한 중합체 Q8M8를 참조하였다. 그 다음, 스펙트럼을 식별가능한 공명의 수에 따라 한 세트의 가우시안(Gaussian) 선 모양으로 피팅하였다. 현재 평가된 스펙트럼에 관하여, 5개의 구별되는 피크 최대(약 -118, -115, -113, -110 및 -104 ppm에서)와 -98 ppm에서 분명히 가시적인 쇼울더를 합하여, 총 6개의 선이 사용되었다. DMFit(Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) pp 70-76)를 사용하여 피팅을 수행하였다. 가시적인 피크 최대 또는 쇼울더에서 수동으로 피크를 설정하였다. 그 다음, 두 피크 위치 및 선 너비를 억제되지 않은 채 두었고, 즉, 피팅 피크를 특정한 위치에서 고정하지 않았다. 피팅 결과는 수적으로 안정하였고, 즉, 상기 기재된 바와 같은 초기 피팅 설정에서 뒤틀림이 유사한 결과를 야기하였다. 피팅된 피크 면적을 추가로 DMFit에 의해 수행되는 바와 같이 정규화하는데 사용하였다. 본 발명의 수처리 후, Q^3 실라놀 구조를 포함하는 영역(여기서 특히: -104 ppm 근처 및 그 이상, 즉, -104 ppm의 "좌측")인 스펙트럼의 좌변에서 신호 강도의 감소가 관찰되었다. 추가로, 스펙트럼의 우변(여기서: -110 ppm 이하, 즉 -110 ppm의 "우측")에서 신호 증가가 관찰되었고, 이 영역은 Q^4 구조를 배타적으로 포함한다. 스펙트럼 변화의 정량화를 위하여, 하기와 같이, 피크 면적 "좌변" 및 "우변"에서의 변화를 반영하는 비율을 계산하였다. 6개의 피크를 1, 2, 3, 4, 5, 및 6으로 표시하고, 비율 Q를 식 $100 * \{[a_1 + a_2] / [a_4 + a_5 + a_6]\} / a_3$ 으로 계산하였다. 당해 식에서, $a_i, i=1..6$ 은 이로부터 당해 수가 기인하는 피팅된 피크의 면적을 나타낸다.

[0549] **참조 실시예 5.5: 물 흡착/탈착 - 물 흡수**

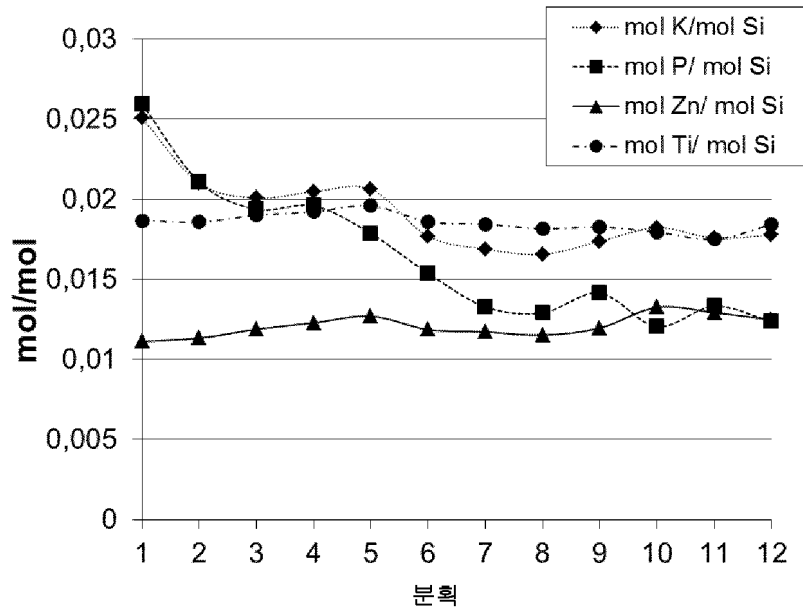
[0550] 물 흡착/탈착 등온선 측정을 등온 단계 프로그램에 따라 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)로부터의 VTI SA 기구 상에서 수행하였다. 실험은 기구의 미량천칭 팬 내부에 위치한 샘플 물질에 대하여 1 작동 또는 일련의 작동들로 이루어진다. 측정을 시작하기 전, 샘플을 100°C로 가열하고(5°C/분의 가열 램프) 이를 6 h 동안 N_2 흐름하에 두어 샘플의 잔여 수분을 제거하였다. 건조 프로그램 후, 셀 내의 온도를 25°C로 감소시키고, 측정 동안 등온을 유지하였다. 미량천칭을 보정하고, 건조된 샘플의 중량을 측정하였다(최대 질량 편차 0.01 중량%). 건조 샘플의 것에 대한 중량 증가로서 샘플에 의한 물 흡수를 측정하였다. 먼저, 샘플이 노출된 상대 습도(RH)(셀 내의 대기 중의 물 중량%로서 표현됨)를 증가시키고, 평형에서 샘플에 의한 물 흡수를 측정함으로써 흡착 곡선을 측정하였다. RH를 5%에서 85%로 단계당 10 중량%씩 증가시키고, 각 단계에서 평형 조건에 도달하고 중량 흡수를 기록할 때까지 시스템은 RH를 제어하고 샘플 중량을 모니터링하였다. 샘플을 85 중량% RH에 노출시킨 후, 샘플에 의해 총 흡수된 물의 양을 취하였다. 탈착 측정 동안, RH를 85 중량%에서 5 중량%로 단계당 10%씩 감소시키고, 샘플의 중량 변화(물 흡수)를 모니터링하고 기록하였다.

[0551] **참조 실시예 5.6: FT-IR 측정**

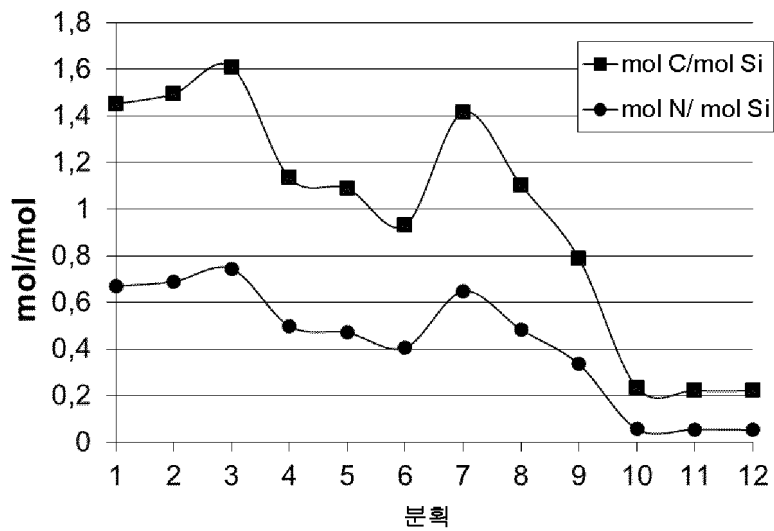
- [0552] FT-IR(푸리에 변환 적외선) 측정을 니콜렛(Nicolet) 6700 분광계에서 수행하였다. 성형물을 분말로 만든 후, 임의의 첨가제 사용없이 자립형 펠렛으로 압축하였다. 펠렛을 FT-IR 기구 내에 위치한 고진공(HV) 셀로 도입하였다. 측정 전, 샘플을 고진공(10^{-5} mbar)으로 3 h 동안 300℃에서 전처리하였다. 셀을 50℃로 냉각한 후, 스펙트럼을 수집하였다. 스펙트럼을 4000 내지 800 cm^{-1} 범위에서 2 cm^{-1} 의 해상도에서 기록하였다. 수득된 스펙트럼을 x축 상에 파수(cm^{-1})를 갖고 y축 상에 흡광도(임의적인 단위, a.u.)를 갖는 플롯으로 나타낸다. 피크 높이 및 이들 피크 사이의 비율의 정량적 측정을 위하여, 기준선 조정을 수행하였다. 3000 - 3900 cm^{-1} 영역에서 변화를 분석하고, 다중 샘플의 비교를 위하여, 참조로서 1880 \pm 5 cm^{-1} 에서의 밴드를 취하였다.
- [0553] **참조 실시예 5.7: XRD를 통한 결정도의 측정**
- [0554] 본 발명에 따른 제올라이트 물질의 결정도를 XRD 분석으로 측정하였다. Cu-X-선 공급원의 표준 브래그-브렌타노(Bragg-Brentano) 회절계 및 에너지 분산점 검출기를 사용하여 데이터를 수집하였다. 2° 내지 70° (2 세타)의 각 범위를 0.02°의 단계 크기로 스캔하고, 가변 발산 슬릿을 20 mm의 일정하게 빛나는 샘플 길이로 설정하였다.
- [0555] 그 다음, TOPAS V4 소프트웨어를 사용하여 데이터를 분석하고, 여기서 날카로운 회절 피크를 하기 출발 매개변수의 유닛 셀을 함유하는 파울리(Pawley) 핏을 사용하여 모델링하였다: $a = 14.4$ 옹스트롬(1 옹스트롬 = 10^{-10} m), 스페이스 그룹 P6/mmm에서 $c = 25.2$ 옹스트롬. 이들을 정제하여 데이터를 핏팅하였다. 독립적인 피크를 하기 위치로 삽입하였다. 8.4° , 22.4° , 28.2° 및 43° . 이들을 사용하여 무정형 함량을 설명하였다. 결정질 함량은 총 산란 강도에 대한 결정질 신호의 강도로 설명된다. 또한 선형 백그라운드, 로렌츠(Lorentz) 및 편극 보정, 격자 매개변수, 스페이스 그룹 및 결정 크기가 모델에 포함되었다.
- [0556] **인용된 문헌**
- [0557] - 제WO-A 98/55229호
- [0558] - 제WO-A 2011/064191호
- [0559] - 제EP-A 0 934 116호
- [0560] - 제EP-A 0 790 07호
- [0561] - 제EP-A 1 371 414호
- [0562] - 제EP-A 1 221 442호
- [0563] - 제WO-A 2005/000827호
- [0564] - 제WO-A 2007/013739호
- [0565] - 제EP-A 1 122 249호
- [0566] - 제US 2003/0187284 A1호
- [0567] - 제US 2012/142950 A1호
- [0568] - 제WO 2011/115234 A1호
- [0569] - 제US 2004/058798 A1호
- [0570] - 제US 5 916 835 A호

도면

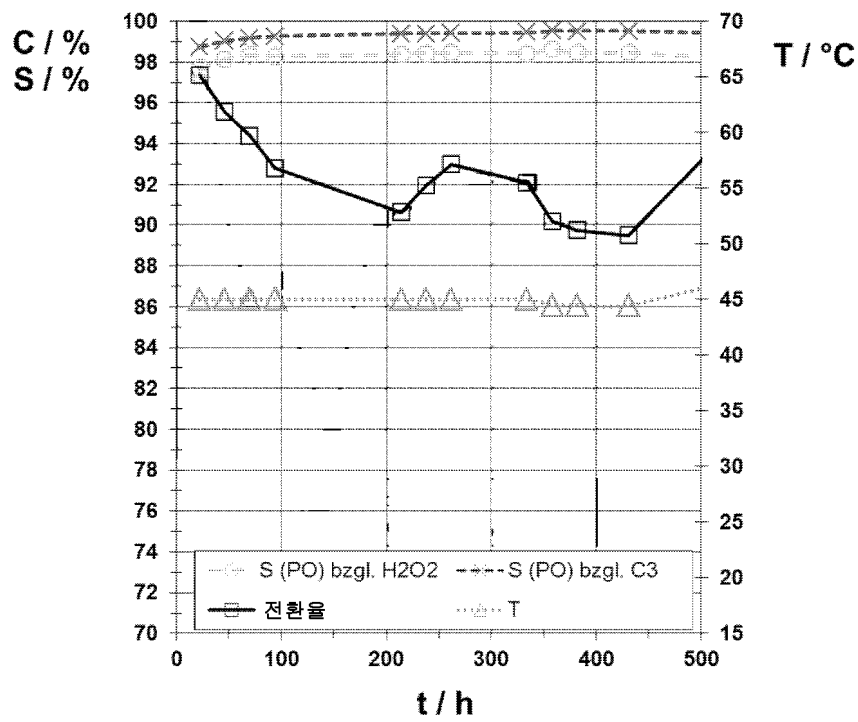
도면1



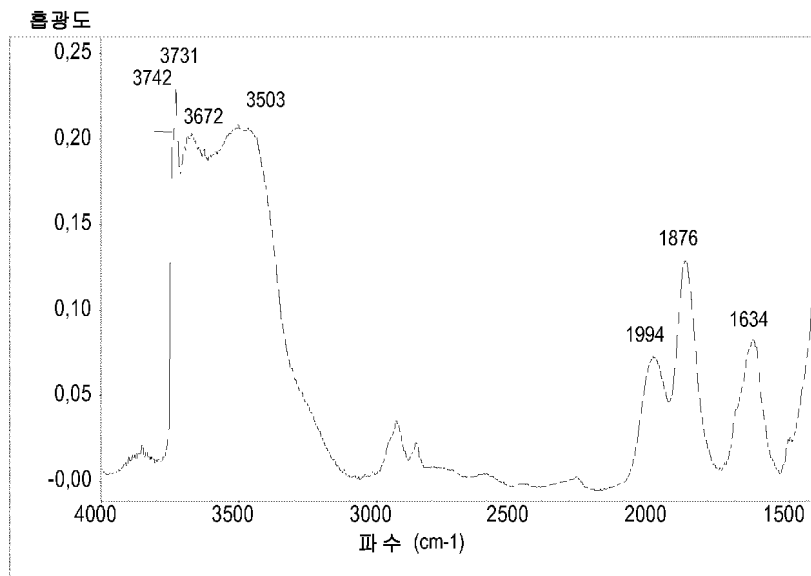
도면2



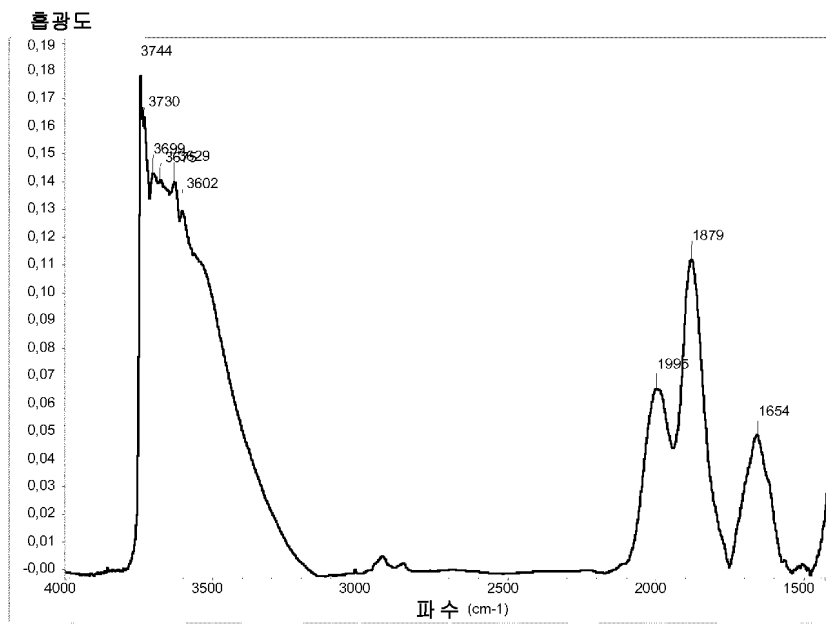
도면3



도면4



도면5



도면6

