

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ B01J 37/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월18일 10-0509002 2005년08월10일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7011470	(65) 공개번호	10-2001-0013467
(22) 출원일자	1999년12월06일	(43) 공개일자	2001년02월26일
번역문 제출일자	1999년12월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/003394	(87) 국제공개번호	WO 1998/55229
국제출원일자	1998년06월05일	국제공개일자	1998년12월10일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 오스트레일리아, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 체코, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 일본, 대한민국, 카자흐스탄, 리투아니아, 라트비아, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 터어키, 우크라이나, 미국, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 인도네시아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 19723751.7 1997년06월06일 독일(DE)

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 테-67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라췌 38

(72) 발명자 그로쉬게오르그하인리히
독일테-67098바트뒤르크하임베르리너슈트라췌16

 뮐러올리히
독일테-67435노이슈타트암스텍켄14아

 발호안드레아스
독일테-69120하이델베르크뮌호호프슈트라췌32

 리버노르베르트
독일테-68259만하임리프프라우엔슈트라췌1체

 하르더볼프강
독일테-69469바인하임베르크발트슈트라췌16

(74) 대리인 김진희
 나영환
 김성기

심사관 : 이시근

(54) 성형체 및 이것의 제조방법

요약

본 발명은 (I) 다공성의 산화물형 재료를 함유하는 혼합물이나 이 산화물형 재료를 2종 이상 함유하는 혼합물에 1종 이상의 알코올과 물을 함유하는 혼합물을 첨가하는 단계, 및 (II) 첨가 후, 단계(I)에 기재된 혼합물을 혼련, 성형, 건조 및 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있고, 1종 이상의 다공성 산화물형 재료를 포함하는 성형체에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 1종 이상의 다공성 산화물형 재료를 포함하는 성형체, 이것의 제조 방법 및 유기 화합물의 반응, 구체적으로 C-C 이중 결합이 1개 이상인 유기 화합물의 에폭시화 반응에 사용되는 이것의 용도에 관한 것이다. 본 명세서에 기재된 성형체는 높은 마모 저항성과 우수한 기계적 성질을 지닌다.

배경기술

많은 화학적 공정, 구체적으로 고정 베드를 사용한 공정에는 접촉(接觸, catalytically active) 활성 재료를 포함하는 마모 저항성 성형체가 이용되어 왔다. 따라서, 이 주제에 관한 문헌은 상당히 많다. 그러나, 다공성 산화물형 재료, 예컨대 제올라이트를 주성분으로 한 촉매의 사용, 구체적으로 상기 재료의 성형체에 관한 문헌은 그다지 많지 않다.

고형물을 제조하는 일반적인 방법은, 결합제, 유기 점도 증강 화합물 및 일반 재료를 페이스트로 변환시키는 액체를 접촉 활성 재료, 즉 다공성 산화물형 재료에 첨가하고, 이 혼합물을 혼합 또는 혼련 장치 또는 압출기에서 압축시키는 단계를 포함한다. 그 결과 얻은 플라스틱 재료를 구체적으로 압출 프레스 또는 압출기를 사용하여 성형하고, 얻은 성형체를 건조 및 하소한다.

결합제로는 다양한 무기 화합물이 사용된다.

예컨대, US-A 5,430,000호에서는 결합제로서 이산화티탄 또는 수화된 이산화티탄을 사용하였다. 또 다른 종래 기술에 사용된 결합제의 예는 다음과 같다.

수화된 알루미늄 또는 기타 다른 알루미늄 함유 결합제(WO 94/29408);

규소 화합물과 알루미늄 화합물의 혼합물(WO 94/13584);

규소 화합물(EP-A 0 592 050);

점토 무기물(JP-A 03 037 156);

알콕시실란(EP-B 0 102 544).

사용되는 점도 증강용 유기 재료로는 친수성 중합체, 예컨대 셀룰로스 또는 폴리아크릴레이트가 있다.

DE-A 196 23 611.8의 출원인은 제올라이트 구조이고 압축 성형 공정에 의해 성형되는 산화 촉매 및 올레핀과 에폭시화 수소로부터 에폭시드의 제조시 이 촉매를 사용하는 상기 촉매의 용도에 대하여 개시하고, DE-A 196 23 609.6에서는 제올라이트 구조인 티탄 실리카라이트 또는 바나듐 실리카라이트를 주성분으로 하고 압축 성형 공정에 의해 유사하게 성형되며 명세서에 기재된 바와 같은 1종 이상의 귀금속을 0.01 내지 30 중량%의 함량으로 함유하는 산화 촉매에 대하여 개시하였다.

전술한 종래 기술에 기재된 모든 문헌에 따르면, 재료를 페이스트로 변환시키기 위한 액체(페이스트화제)로서 물을 각각의 성형체 제조 방법에 사용하고 있다.

하지만, 다공성 산화물형 재료, 예컨대 제올라이트 및 구체적으로 티탄 실리카라이트를 주성분으로 하는 전술한 성형체는 몇가지 단점이 있다.

즉, 전술한 문헌에 기재된 성형체는 대부분 고정 베드 중의 촉매로서 사용하기에는 불충분한 기계적 강도를 나타낸다.

이 문제는 특정 결합제의 2차 반응이 바람직하지 않은 경우에 특히 중요한 것으로, 이러한 이유 때문에, 예컨대 다른 부작용을 제공할 수 있기 때문에, 상기 성형체에 충분한 강도를 부여할 수 있는 결합제류를 모두 사용할 수는 없다. 일례로, 알루미늄 함유 결합제는 예컨대 과산화수소와 프로필렌의 에폭시화용 촉매로서 사용되는 티탄 실리카라이트의 제조에 사용할 수 없는데, 그 이유는 상기 알루미늄 함유 결합제에 의해 유도되는 산성도가 상당한 고리 분열 반응과 부산물을 형성시키기 때문이다. 또한, 티탄 함유 결합제는 성형체 중에 이 티탄 함유 결합제가 제공하는 이산화티탄의 함량이 검출가능할 정도인 경우 사용된 과산화수소의 높은 분해율을 유발할 수 있다.

또한, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속을 >100 ppm 함유하는 결합제의 사용은 바람직하지 않다. 즉, 이와 같은 결합제를 사용하면, 예컨대 접촉 활성이 있는 Ti 중심이 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온에 의해 불활성화되기 때문에 티탄 실리카라이트의 접촉 활성에 상당한 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 1종 이상의 다공성 산화물형 재료를 포함하고, 고정 베드중의 촉매로서 사용하기에 충분한 기계적 안정성이 있는 성형체를 제공하는 것이다. 따라서, 이 성형체가 접촉 반응에 사용되는 경우, 종래 기술의 촉매에 비하여 첨가된 결합제의 2차 반응에 의한 활성이나 선택성의 상실이 일어나지 않는다. 또한, 이 성형체의 제조 방법도 제공한다.

놀랍게도, 본 발명자들은 1종 이상의 다공성 산화물형 재료를 포함하고 촉매로 사용시 활성과 선택성을 사실상 상실하지 않거나 전혀 상실하지 않는 성형체가, 그 제조시 1종 이상의 알코올과 물을 함유하는 혼합물을 페이스트화제로서 사용하는 경우 얻어지고, 따라서 전술한 바와 같은 목적이 달성된다는 것을 발견하였다.

또한, 전술한 페이스트화제 외에도 결합제로서 금속 산 에스테르 또는 이것의 2종 이상의 혼합물을 사용하는 경우에도 본 명세서에 기재된 유형의 개선된 성형체가 얻어진다.

따라서, 본 발명은

(I) 1종 이상의 다공성의 산화물형 재료 또는 2종 이상의 산화물형 재료를 함유하는 혼합물에 1종 이상의 알코올과 물을 함유하는 혼합물을 첨가하는 단계, 및

(II) 첨가 후, 단계 (I)에 기재된 혼합물을 혼련, 성형, 건조 및 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있고, 1종 이상의 다공성 산화물형 재료를 포함하는 성형체, 및

(I) 다공성의 산화물형 재료를 함유하는 혼합물이나 이 산화물형 재료의 2종 이상의 혼합물에 1종 이상의 알코올과 물을 함유하는 혼합물을 첨가하는 단계, 및

(II) 첨가 후, 단계 (I)에 기재된 혼합물을 혼련, 성형, 건조 및 하소하는 단계를 포함하여, 1종 이상의 다공성 산화물형 재료를 포함하는 성형체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이와 같이 분말 형태의 다공성 산화물형 재료를 출발 재료로 하는 전술한 성형체의 신규 제조 방법은 1종 이상의 다공성 산화물형 재료, 결합제, 1종 이상의 알코올과 물의 혼합물, 필요에 따라 1종 이상의 유기 점도 증강 재료와 또 다른 종래 기술의 첨가제를 포함하는 플라스틱 재료를 형성하는 단계를 포함한다.

전술한 성분을 충분히 혼합, 구체적으로 혼련하여 얻어진 플라스틱 재료는 그 다음, 압출 프레스링이나 압출에 의해 성형하는 것이 바람직하고, 그 결과 얻은 성형체는 건조한 뒤, 마지막으로 하소시킨다.

신규 성형체의 제조에 사용할 수 있는 다공성의 산화물형 재료는, 이 재료들을 출발 재료로 사용하여 본 명세서에 기재된 바와 같이 성형체를 제조하는 것이 가능하다면, 어떤 특별한 제한은 없다.

다공성 산화물형 재료는 바람직하게는 제올라이트, 특히 바람직하게는 티탄 함유, 지르코늄 함유, 크롬 함유, 니오븀 함유, 철 함유 또는 바나듐 함유의 제올라이트, 구체적으로 티탄 실리카라이트가 좋다.

제올라이트는 미세소공을 가진 규칙 채널과 바구니 구조인 결정형 알루미늄실리케이트인 것으로 알려져 있다. 본 발명에 사용된 미세소공이란 용어는 문헌[Pure Appl.Chem. 45(1976), p.71 et seq., 특히 p.79]에 기재된 정의에 해당하는 것으로, 직경이 2 nm 미만인 소공을 의미한다. 이와 같은 제올라이트의 그물망은 공통적인 산소 가교를 통해 결합된 SiO₄와 AlO₄의 사면체로 구성된다. 공지 구조에 대한 개론은, 예컨대 문헌[W.M.Meier and D.H.Olson in the Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4th Edition, London 1996]에 설명되어 있다.

또한, 실리케이트 격자 중의 일부 Si(IV) 대신에 티탄이 Ti(IV)로서 대체되고 알루미늄을 함유하지 않는 제올라이트도 있다. 이 티탄 제올라이트, 구체적으로 MFI형의 결정 구조를 가진 티탄 제올라이트 및 이것의 제조 방법의 가능성에 대해서는 예컨대 EP-A 0 311 983 또는 EP-A 0 405 978에 기재되어 있다. 규소와 티탄 외에도, 제올라이트에는 다른 원소, 예컨대 알루미늄, 지르코늄, 주석, 철, 코발트, 니켈, 갈륨, 붕소 또는 소량의 불소를 포함할 수 있다.

전술한 제올라이트에서, (그 안에 포함된) 일부 또는 모든 티탄 자체는 바나듐, 지르코늄, 크롬, 니오븀 또는 철로 대체될 수 있다. 티탄 및/또는 바나듐, 지르코늄, 크롬, 니오븀 또는 철 대 규소와 티탄 및/또는 바나듐, 지르코늄, 크롬, 니오븀 또는 철의 총합의 몰비는 일반적으로 0.01:1 내지 0.1:1이다.

MFI 구조의 티탄 제올라이트는 X선 회절 사진에서 나타나는 특정 패턴과 약 960 cm⁻¹인 적외선 영역에서의 구조적 진동 밴드를 통해 확인할 수 있는 것으로 알려져 있고, 따라서 알칼리 금속 티타네이트 또는 결정형 및 무정형 TiO₂상과는 다른 것이다.

일반적으로, 전술한 티탄 제올라이트, 지르코늄 제올라이트, 크롬 제올라이트, 니오븀 제올라이트, 철 제올라이트 및 바나듐 제올라이트는 SiO₂원, 티탄원, 지르코늄원, 크롬원, 니오븀원, 철원 또는 바나듐원, 예컨대 이산화티탄이나 상응하는 산화바나듐, 지르코늄 알코올레이트, 산화크롬, 산화니오븀 또는 산화철, 및 템플레이트로서 질소 함유 유기 염기, 예컨대 수산화테트라프로필암모늄을 함유하는 수성 혼합물을, 필요에 따라 염기성 화합물의 첨가하에 내압성 용기 중에서 승온하에 수시간 또는 수일 동안 반응시켜 제조하고, 그 결과 결정형 생성물을 얻는다. 이것을 여과, 세척, 건조하고, 유기 질소 염기를 제거하기 위하여 승온에서 연소시킨다. 얻은 분말에는 티탄 중 일부나 전부 또는 지르코늄, 크롬, 니오븀, 철 및/또는 바나듐 중 일부나 전부가 4중, 5중 또는 6중의 배위를 형성하면서 제올라이트 구조 중에 다양한 양으로 존재한다. 접촉 작용을 향상시키기 위하여, 황산을 함유하는 과산화수소 용액을 이용한 반복 세척을 후속적으로 실시할 수 있고, 그 후 얻어진 티탄 제올라이트 또는 지르코늄 제올라이트, 크롬 제올라이트, 니오븀 제올라이트, 철 제올라이트 또는 바나듐 제올라이트 분말이 다시 한번 건조되고 연소되어야 한다. 그 다음, 얻은 제올라이트를 H 형태에서 양이온 형태로 변환시키기 위하여 알칼리 금속 화합물로 처리할 수 있다. 이와 같은 방식으로 제조된 티탄 제올라이트 또는 지르코늄 제올라이트, 크롬 제올라이트, 니오븀 제올라이트, 철 제올라이트 또는 바나듐 제올라이트 분말을 이어서 가공하면 하기 기재되는 바와 같은 성형체를 얻을 수 있다.

바람직한 제올라이트는 티탄 제올라이트, 지르코늄 제올라이트, 크롬 제올라이트, 니오븀 제올라이트 또는 바나듐 제올라이트이고, 특히 바람직한 것은 펜타실 제올라이트 구조를 가진 것으로, 구체적으로 X선 분석시 BEA, MOR, TON, MTW, FER, MFI, MEL, CHA, ERI, RHO, GIS, BOG, NON, EMT, HEU, KFI, FAU, DDR, MTT, RUT, LTL, MAZ, GME, NES, OFF, SGT, EUO, MFS, MCM-22 또는 MFI/MEL 혼합 구조를 나타내는 종류이다. 이러한 종류의 제올라이트는 예컨대 전술한 메이어와 올슨의 공개 문헌에 개시된 바 있다. UDT-1, CIT-1, CIT-S, ZSM-48, MCM-48, ZSM-12, 페리에라이트, β-제올라이트 또는 모르데나이트 구조의 티탄 함유 제올라이트 역시 본 발명에 사용 가능하다. 이와 같은 제올라이트는 구체적으로 US-A 5 430 000 및 WO 94/29408에 개시되어 있고, 이 문헌의 내용은 그 전부가 본 발명에 참고 인용되었다.

또한, 신규 성형체의 소공 구조와 관련하여 특별한 제한은 없으며, 즉 신규 성형체는 미세소공, 중간소공, 거대소공, 미세소공과 중간소공, 미세소공과 거대소공 또는 미세소공과 중간소공 및 거대소공을 가질 수 있으며, 중간소공과 거대소공이란 용어는 전술한 Pure Appl.Chem. 문헌에 기재된 것에 거의 대응하는 것으로, 각각 직경이 >2 nm 내지 약 50 nm 및 >약 50 nm인 소공을 의미한다.

또, 신규 성형체는 중간소공성 규소 함유 산화물 및 규소 함유 크세로겔을 주성분으로 하는 재료일 수 있다.

또한, Ti, V, Zr, Sn, Cr, Nb 또는 Fe, 구체적으로 Ti, V, Zr, Cr, Nb 또는 2 이상의 혼합물을 포함하는 규소 함유 중간소공 산화물이 특히 바람직하다.

적합한 결합제는 기본적으로 지금까지 상기 용도에 사용되었던 모든 화합물이다. 화합물, 구체적으로 규소 산화물, 알루미늄 산화물, 붕소 산화물, 인 산화물, 지르코늄 산화물 및/또는 티탄 산화물이 사용하기에 좋다. 특히, 결합제로서 바람직한 것은 실리카인데, 이 SiO₂는 실리카 졸이나 테트라알콕시실란의 형태로서 성형 단계 중에 첨가될 수 있다. 마그네슘 산화물과 베릴륨 산화물 및 점토, 예컨대 몬트모릴로나이트, 카올린, 벤토나이트, 할로이사이트, 디카이트, 나크라이트 및 아녹사이트 역시 결합제로서 사용할 수 있다.

하지만, 신규 공정의 단계 (I)에서 첨가되는 결합제로는 금속 산 에스테르 또는 이것의 2종 이상의 혼합물이 바람직하다. 구체적 예로는 오르토규산 에스테르, 트리알콕시실란, 테트라알콕시타타네이트, 트리알콕시알루미늄에이트, 테트라알콕시지르코네이트 및 이것의 2종 이상의 혼합물이 있다.

본 발명의 결합제로서 사용하기에 특히 바람직한 것은 테트라알콕시실란이다. 구체적 예로는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란 및 테트라부톡시실란, 유사 테트라알콕시타탄 및 테트라알콕시지르코늄 화합물이 있고, 특히 트리메톡시알루미늄, 트리에톡시알루미늄, 트리프로폭시알루미늄 및 트리부톡시알루미늄, 테트라메톡시실란 및 테트라에톡시실란이 바람직하다.

신규 성형체는 성형체의 총 질량을 기준으로 하여 각 경우에 결합제를 최대 약 80 중량%, 특히 바람직하게는 약 1 내지 약 50 중량%, 특히 더 바람직하게는 약 3 내지 약 30 중량% 포함하는 것이 좋고, 결합제 양은 형성된 금속 산화물의 양으로부터 계산한다.

바람직하게 사용되는 금속 산 에스테르는 성형체 중의 최종 금속 산화물 함량이 성형체의 총 질량을 기준으로 하여 약 1 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 50 중량%, 특히 약 3 내지 약 30 중량%가 되도록 만드는 양으로 이용한다.

전술한 것으로부터 자명하듯이, 전술한 결합제는 2 이상의 혼합물로 사용할 수도 있다.

신규 성형체의 제조에 1종 이상의 알코올과 물을 함유하는 혼합물을 페이스트화제로서 사용하는 것은 본 발명에 필수적인 사항이다. 이 혼합물의 알코올 함량은 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 각 경우에 일반적으로 약 1 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 70 중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 60 중량%인 것이 좋다.

사용된 알코올은 결합제로서 바람직하게 사용된 금속 산 에스테르의 알코올 성분에 해당하는 것이지만, 다른 알코올을 사용하여도 무방하다.

사용될 수 있는 알코올은 수산화성이기만 하다면 제한되지 않는다. 따라서, 탄소 원자수가 1 내지 4인 1가 알코올 및 수산화성 다가 알코올을 모두 사용할 수 있다. 구체적으로, 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올 및 2 이상의 혼합물을 사용한다.

사용되는 유기 점도 증강 재료 역시 이 목적에 적합한 종래 기술에 제시된 임의의 재료일 수 있다. 바람직한 예는 유기 중합체, 구체적으로 친수성 중합체, 예컨대 셀룰로스, 전분, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리이소부텐 및 폴리테트라히드로푸란이다. 이 재료는 주로 혼련, 성형 및 건조 단계 동안 주 입자들을 가교시키고, 특히 성형과 건조 공정 동안 성형체의 기계적 안정성을 향상시켜 플라스틱 재료의 형성을 촉진한다. 이 재료는 하소 중에 성형체로부터 제거된다.

테트라알킬암모늄 화합물 또는 아미노알코올과 같은 아민 또는 아민 유사 화합물, 및 탄산칼슘과 같은 탄산염 함유 재료는 또 다른 첨가제로서 사용할 수 있다. 이와 같은 추가 첨가제는 EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 및 WO 95/19222에 기재되어 있고, 이 문헌들은 본 명세서에 참고 인용되었다.

염기성 첨가제 대신 산성 첨가제를 사용할 수도 있다. 이 첨가제는, 특히 다공성 산화물형 재료와 금속 산 에스테르를 보다 신속히 반응시킬 수 있다. 성형 단계 후 하소에 의해 연소될 수 있는 유기 산성 화합물이 바람직하다. 특히, 카르복실산이 바람직하다. 물론, 전술한 첨가제 중 2종 이상의 혼합물을 첨가하는 것도 가능하다.

다공성 산화물형 재료를 함유하는 재료에 포함되는 성분의 첨가 순서는 중요하지 않다. 먼저, 결합제를 첨가하고, 그 다음 유기 점도 증강 재료를 첨가하고, 필요한 경우 첨가제와 마지막으로 1종 이상의 알코올과 물의 혼합물을 첨가하거나 또는 결합제, 유기 점도 증강 재료 및 첨가제의 순서를 서로 바꾸어 첨가하는 것도 가능하다.

유기 점도 증강 재료가 이미 첨가되어 있을 수도 있는 다공성 산화물 분말에 결합제를 첨가한 후, 일반적으로 극미분 재료를 혼련기 또는 압출기 중에서 10 내지 180 분 동안 균질화시킨다. 대체로, 약 10 °C 내지 페이스트화제의 비등점 온도와 대기압 또는 약간 과대기압을 사용한다. 그 다음, 나머지 성분을 첨가하고, 얻은 혼합물을 압출 프레스나 압출기에서 성형될 수 있는 플라스틱 재료가 형성될 때까지 혼련한다.

본래, 혼련 및 성형은 통상적인 모든 혼련 및 성형용 장치 또는 방법을 사용하여 실시할 수 있는데, 그 대부분은 종래 기술에 개시된 것으로, 촉매 성형체 등의 제조에 일반적으로 사용되는 것이다.

하지만, 전술한 바와 같이 바람직한 공정은 종래 압출기에서 압출하여 성형을 실시하고, 그 결과 예컨대 직경이 보통 약 1 내지 약 10 mm, 특히 약 2 내지 약 5 mm인 압출물을 제공하는 것이다. 이와 같은 압출 장치는, 예컨대 문헌 [Ullmann's Enzylopadie der Technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 2, p.295 et seq., 1972]에 기재되어 있다. 압출기의 사용 외에도, 압출 프레스 역시 성형에 바람직하게 사용된다.

압출 프레스 또는 압출 후, 얻은 성형체는 일반적으로 약 30 내지 140 °C에서 건조하고(대기압에서 1 내지 20 시간), 약 400 내지 약 800 °C에서 하소(대기압에서 3 내지 10 시간)한다.

최종의 성형체 또는 압출체는 분쇄될 수도 있다. 바람직하게는, 분쇄하여 입자 직경이 0.1 내지 5 mm, 구체적으로 0.5 내지 2 mm인 그래놀 또는 칩을 제공하는 것이 좋다.

이와 같은 그래놀 또는 칩 및 또 다른 방법에 의해 제조되는 성형체는 최소 입자 직경이 약 0.1 mm인 것보다 미세한 입자나 또는 분획은 사실상 함유하지 않는다.

다공성 산화물형 재료를 포함하거나 신규 공정에 의해 생성된 본 발명의 성형체는 이에 대응하는 종래 기술의 성형체와 비교하여 활성과 선택성을 보유하는 동시에 개선된 기계적 안정성을 나타낸다.

본 발명에 따라 제조되거나 본 발명에 기재된 성형체는 유기 분자의 접촉 변환에 이용할 수 있다. 이와 같은 종류의 반응으로는, 예컨대 산화, 올레핀의 에폭시화, 예컨대 프로필렌과 H₂O₂로부터 산화프로필렌의 제조, 방향족 화합물의 히드록실화, 예컨대 페놀과 H₂O₂ 유래의 히드로퀴논 제조, 알칸에서 알코올, 알데히드 및 산으로의 변환, 이성질화 반응, 예컨대 에폭시드의 알데히드로의 변환, 및 이와 같은 성형체에 관한 문헌에 기재된 또 다른 반응, 구체적으로 제올라이트 촉매를 사용하는 반응[예컨대, W.Holderich, Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds, Elsevier, Stud.Surf.Sci.Catal., 49, Amsterdam(1989), pp.69 to 93], 및 특히 문헌[B.Notari in Stud.Surf.Sci.Catal., 37(1987), 413 to 425]에 기재된 가능한 산화 반응이 있다.

상기 상세히 설명된 제올라이트는 대응하는 올레핀 산화물을 제공하는 올레핀, 바람직하게는 탄소 원자수가 2 내지 8인 올레핀, 구체적으로 에틸렌, 프로필렌 또는 부텐, 특히 프로펜의 에폭시화에 매우 적합하다. 따라서, 본 발명은 프로필렌과 과산화수소를 출발 재료로 하여 산화프로필렌을 제조하는데 있어 본 명세서에 기재된 성형체의 사용에 관한 것이다.

본 발명은 가장 일반적인 양태로서, 1종 이상의 다공성 산화물형 재료를 함유하는 성형성 혼합물의 제조에, 바람직하게는 결합제로서 금속 산 에스테르와 함께 페이스트화제로서 사용되는 1종 이상의 알코올과 물을 함유하는 혼합물의 용도에 관한 것이다.

실시예

실시예 1

4 리터용 4구 플라스크에 먼저 테트라에틸 오르토실리케이트 910 g을 첨가하고, 그 다음 적가 깔대기를 통해 테트라이소프로필 오르토티타네이트 15 g을 교반하에(패들 교반기 사용 250 rpm) 30 분에 걸쳐 첨가한다. 그 결과 무색의 투명 혼합물이 형성된다. 그 다음 20 중량% 강도의 수산화테트라프로필암모늄 용액(알칼리 금속 함량 <10 ppm) 1600 g을 첨가하고 추가 1 시간 동안 교반을 지속한다. 가수분해로부터 형성된 알코올 혼합물(약 900g)을 90 내지 100 °C로 증류시킨다. 물 3 리터로 혼합물을 만들고, 얻은 약간 불투명한 졸을 5 리터의 스테인레스 스틸 교반 오토클레이브로 옮긴다.

이 오토클레이브(고착 교반기, 200 rpm)를 밀폐하고 가열 속도 3 °C/분하에 반응 온도를 175 °C로 증가시켰다. 이 반응은 92 시간 후에 완료되었다. 반응 혼합물을 냉각시킨 뒤(백색 현탁액), 원심분리하고 침전물을 중성이 될 때까지 물로 수회 세척한다. 얻은 고체를 24 시간 동안 110 °C에서 건조한다(수율 298 g).

제올라이트 중에 남아있는 템플레이트를 그 다음 550 °C의 공기 중에서 5 시간 동안 연소시킨다(하소 손실량 : 14 중량%).

습식 화학 분석한 결과, 순수 백색 생성물은 Ti 함량이 1.5 중량%이고 잔류 알칼리 함량이 100 ppm 미만이었다. 수율은 사용된 SiO₂를 기준으로 할 때 97%이었다. 미소결정의 크기는 0.05 내지 0.25 μm이었고, 생성물은 IR내 약 960 cm⁻¹에서 전형적인 밴드를 나타내었다.

실시예 2

실시예 1에 기재된 바와 같이 합성된 티탄 실리카라이트 분말 120 g을 테트라메톡시실란 48 g과 혼련기 중에서 2 시간 동안 혼합하였다. 그 다음, Walocel(메틸셀룰로스) 6 g을 첨가하였다. 페이스트로 만들기 위하여, 메탄올 25 중량%를 함유하는 물/메탄올 혼합물 77 ml를 첨가하였다. 얻은 재료를 혼련기에서 2 시간 동안 더 압축시키고, 그 다음 압출 프레스로 성형하여 2 mm의 성형체를 얻었다. 그 결과 얻은 성형체는 120 °C에서 16 시간 동안 건조시키고, 그 다음 500 °C에서 5 시간 동안 하소시켰다. 얻은 성형체의 측면 압축 강도를 시험하였다. 그 결과, 측면 압축 강도는 4.11 kg이었다. 이와 같이 얻어진 성형체 10 g을 가공하여 칩(입자 크기 1 내지 2 mm)을 얻고, 이것을 과산화수소와 프로펜의 에폭시화 반응에 촉매 A로서 사용하였다.

비교예 1

실시예 1에 기재된 바와 같이 합성된 티탄 실리카라이트 분말 120 g을 테트라메톡시실란 48 g과 혼련기 중에서 2 시간 동안 혼합하였다. 그 다음, Walocel(메틸셀룰로스) 6 g을 첨가하였다. 페이스트로 만들기 위하여, 물 80 ml를 첨가하였다. 얻은 재료를 혼련기에서 2 시간 동안 더 압축시키고, 그 다음 압출 프레스로 성형하여 2 mm의 성형체를 얻었다. 그 결과 얻은 성형체는 120 °C에서 16 시간 동안 건조시키고, 그 다음 500 °C에서 5 시간 동안 하소시켰다. 얻은 성형체의 측면 압축 강도를 시험하였다. 그 결과, 측면 압축 강도는 3.59 kg이었다. 이와 같이 얻은 성형체 10 g을 가공하여 칩(입자 크기 1 내지 2 mm)을 얻고, 이것을 과산화수소와 프로펜의 에폭시화 반응에 촉매 B로서 사용하였다.

실시예 3

실시예 1에 기재된 바와 같이 합성된 티탄 실리카라이트 분말 120 g을 Walocel(메틸셀룰로스) 6 g과 무수 배합하고 테트라메톡시실란 48 g과 혼련기 중에서 30 분 동안 혼합하였다. 페이스트로 만들기 위하여, 에탄올 50 중량%를 함유하는 물/에탄올 혼합물 75 ml를 첨가하였다. 얻은 재료를 혼련기에서 1 시간 동안 더 압축시키고, 그 다음 압출 프레스로 성형하여 2 mm의 성형체를 얻었다. 그 결과 얻은 성형체는 120 °C에서 16 시간 동안 건조시키고, 그 다음 500 °C에서 5 시간 동안 하소시켰다. 얻은 성형체의 측면 압축 강도를 시험하였다. 그 결과, 측면 압축 강도는 3.08 kg이었다. 이와 같이 얻어진 성형체 10 g을 가공하여 칩(입자 크기 1 내지 2 mm)을 얻고, 이것을 과산화수소와 프로펜의 에폭시화 반응에 촉매 C로서 사용하였다.

비교예 2

실시예 1에 기재된 바와 같이 합성된 티탄 실리카라이트 분말 120 g을 테트라에톡시실란 48 g과 혼련기 중에서 2 시간 동안 혼합하였다. 그 다음, Walocel(메틸셀룰로스) 6 g을 첨가하였다. 페이스트로 만들기 위하여, 물 79 ml를 첨가하였다. 얻은 재료를 혼련기에서 1 시간 동안 더 압축시키고, 그 다음 압출 프레스로 성형하여 2 mm의 성형체를 얻었다. 그 결과 얻은 성형체는 120 °C에서 16 시간 동안 건조시키고, 그 다음 500 °C에서 5 시간 동안 하소시켰다. 얻은 성형체의 측면 압축 강도를 시험하였다. 그 결과, 측면 압축 강도는 1.92 kg이었다. 이와 같이 얻어진 성형체 10 g을 가공하여 칩(입자 크기 1 내지 2 mm)을 얻고, 이것을 과산화수소와 프로펜의 에폭시화 반응에 촉매 D로서 사용하였다.

비교예 3

실시예 1에 기재된 바와 같이 합성된 티탄 실리카라이트 분말 120 g을, Walocel(메틸셀룰로스) 6 g, 실리카 졸(Ludox AS-40) 30 g 및 물 85 ml와 함께 혼련기 중에서 2 시간 동안 압축시켰다. 얻은 재료를 압출 프레스로 성형하여 2 mm의 성형체를 얻었다. 그 결과 얻은 성형체는 120 °C에서 16 시간 동안 건조시키고, 그 다음 500 °C에서 5 시간 동안 하소시켰다. 얻은 성형체의 측면 압축 강도를 시험하였다. 그 결과, 측면 압축 강도는 0.89 kg이었다. 이와 같이 얻어진 성형체 10 g을 가공하여 칩(입자 크기 1 내지 2 mm)을 얻고, 이것을 과산화수소와 프로펜의 에폭시화 반응에 촉매 E로서 사용하였다.

실시예 4 내지 8

촉매 A 내지 E를 바꾸니와 가스 교환기가 장착된 스틸 오토클레이브에 각각 티탄 실리카라이트의 첨가량이 0.5 g이 되는 양으로 첨가하였다. 이 오토클레이브에 메탄올 100 g을 충전하고, 밀폐한 뒤 누설 시험을 하였다. 그 다음 40 °C로 가열하고, 액체 프로펜 11 g을 오토클레이브에 첨가하였다. 과산화수소 수용액(용액의 과산화수소 함량 30 중량%) 9.0 g을 HPLC 펌프를 사용하여 오토클레이브내로 주입하고, 이 공급관 중의 과산화수소 잔류물은 메탄올 16 ml를 사용하여 세정하여 오토클레이브로 유입시켰다. 반응 용액의 초기 과산화수소의 함량은 2.5 중량%이었다. 2 시간 동안 반응시킨 후, 오토클레이브를 냉각하고 압력을 저하시켰다. 액체 방출물의 과산화수소 양을 황산셀륨 적정법으로 조사하였다. 산화프로필렌 함량의 분석과 측정은 가스 크로마토그래피로 실시하였다.

촉매	산화프로필렌 함량(중량%)	잔류 과산화수소 함량(중량%)
A	1.42	0.99
B(비교예)	1.19	1.12
C	1.28	1.10
D(비교예)	1.15	1.20
E(비교예)	1.49	0.98

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(I) 1종의 제올라이트 또는 2종 이상의 제올라이트 혼합물을 함유하는 혼합물에 물과 1종 이상의 알코올을 함유하는 혼합물을 첨가하는 단계, 및

(II) 첨가 후, 단계(I)의 혼합물을 혼련, 성형, 건조 및 하소하는 단계를 포함하고, 단계(I)의 혼합물에 금속 산 에스테르 또는 이것의 2종 이상의 혼합물을 부가적으로 첨가하는 것이 특징인 1종 이상의 제올라이트를 포함하는 성형체의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 1종 이상의 제올라이트가 티탄 함유 제올라이트, 지르코늄 함유 제올라이트, 크롬 함유 제올라이트, 니오븀 함유 제올라이트, 철 함유 제올라이트 또는 바나듐 함유 제올라이트인 것이 특징인 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 제올라이트가 티탄 실리카라이트인 것이 특징인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 산 에스테르가 오르토규산에스테르, 테트라알콕시실란, 테트라알콕시티타네이트, 트리알콕시알루미늄에이트, 테트라알콕시지르코네이트 및 이것의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계(I)의 혼합물에 유기 친수성 중합체 또는 이것의 2종 이상의 혼합물을 더 첨가하는 것이 특징인 방법.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 물과 1종 이상의 알코올을 함유하는 혼합물 중의 알코올이 금속 산 에스테르 중의 알코올 성분에 상응하는 것이 특징인 방법.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계(I)에서 얻은 혼합물은 압출 프레스링 또는 압출에 의해 성형되는 것이 특징인 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 제올라이트를 함유하는 성형체가 미세소공, 중간소공, 거대소공, 미세소공과 중간소공, 미세소공과 거대소공 또는 미세소공과 중간소공 및 거대소공을 보유하는 것이 특징인 방법.

청구항 9.

제1항 또는 제2항의 방법에 의해 생성된 성형체 또는 이것의 2종 이상의 혼합물을 각기 사용하여 C-C 이중 결합이 1개 이상인 유기 화합물의 에폭시화, 방향족 유기 화합물의 히드록실화, 또는 알칸의 알코올, 케톤, 알데히드 및 산으로의 변환을 수행하는 방법.

청구항 10.

제1항 또는 제2항의 방법에 의해 생성된 성형체 또는 이것의 2종 이상의 혼합물을 사용하여 출발 재료인 올레핀과 과산화수소로부터 올레핀의 에폭시화를 수행하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 올레핀은 프로필렌인 것이 특징인 방법.

청구항 12.

페이스트화제로서 물 및 1종 이상의 알코올을 함유하는 혼합물을 사용하며, 또 상기 페이스트화제는 결합제인 금속 산 에스테르와 함께 사용하여 1종 이상의 제올라이트를 함유하는 성형 가능한 혼합물을 제조하는 방법.

청구항 13.

제6항에 있어서, 1종 이상의 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, t-부탄올 또는 이것의 2종 이상의 혼합물인 것이 특징인 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 1종 이상의 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, t-부탄올 또는 이것의 2종 이상의 혼합물인 것이 특징인 방법.