

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

B01J 23/66

B01J 21/04

C07D 301/10

(45) 공고일자 2002년 11월 30일

(11) 등록번호 10-0336285

(24) 등록일자 2002년 04월 29일

| | | | |
|-------------|--|-------------|----------------|
| (21) 출원번호 | 10-1996-0701163 | (65) 공개번호 | 특 1996-0704629 |
| (22) 출원일자 | 1996년 03월 07일 | (43) 공개일자 | 1996년 10월 09일 |
| 번역문제 출원일자 | 1996년 03월 07일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/EP1994/02996 | (87) 국제공개번호 | WO 1995/07139 |
| (86) 국제출원일자 | 1994년 09월 07일 | (87) 국제공개일자 | 1995년 03월 16일 |
| (81) 지정국 | 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 리투아니아 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 베트남 중국 그루지야 라트비아 우즈베키스탄 AP ARIPO특허 : 케냐 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 타지키스탄 아르메니아 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투칼 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 | | |

(30) 우선권주장 08/118486 1993년 09월 08일 미국(US)

(73) 특허권자 셀 인터나초나아레 레사아치 마야츠사피 비이부이

네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 마튜즈, 마렉

미합중국 텍사스주 77084 휴스턴 미팅 레인 14515

메스터스, 캐롤러스, 마티아스, 애너, 마리아

네델란드 왕국 암스테르담 씨엠 엔엘-1031 빙수베그 3

버汾, 존, 에드워드

미합중국 텍사스주 77065 휴스턴 웨스터 모건 드라이브 12203

(74) 대리인 차순영, 차윤근

심사관 : 성영환**(54) 에폭시화촉매 및 이의 제조방법****명세서**

<1> 본 발명은 아릴성(allylic) 수소가 없는 올레핀, 특히 에틸렌을 에폭시화하는데 적당한 은-함유 촉매 및 이 촉매를 에틸렌 산화물을 제조하는데 사용하는 방법에 관한 것이다. 이 촉매는 알파 알루미나를 기본으로 하는 특유의 담체를 이용하여 제조된다.

<2> 에틸렌과 산소 분자로부터 에틸렌 산화물을 생산하는데 사용하는 촉매는 일반적으로 담지된 은 촉매이다. 이러한 촉매들은 보통 알카리 금속에 의해 촉진된다. 1976년 6월 8일 특허된 미국 특허 제 3,962,136 호 및 1977년 3월 1일 특허된 미국 특허 제 4,010,115 호에는 담지된 은 촉매에 유용한 촉진제로서 소량의 알카리 금속, 칼륨, 루비듐 및 세슘의 사용을 기재하였다. 1988년 8월 23일 특허된 미국 특허 제 4,766,105 호 및 1989년 2월 28일 특허된 미국 특허 제 4,808,738 호에는 레늄, 또는 황, 몰리브데늄, 텉스텐 및 크로뮴이 있는 레늄과 같은 다른 보조(co)-촉진제를 사용하는 것이 기재되어 있다. 1990년 3월 13일에 특허된 미국 특허 제 4,908,343 호에는 세슘염과 하나 이상의 알카리 금속 및 알카리 토 금속 염의 혼합물이 함유된 담지된 은 촉매가 기재되어 있다.

<3> 1990년 1월 30일 특허된 미국 특허 제 4,897,498 호에는 아릴성 수소가 없는 올레핀을 에폭시화하는데 은을 기본으로 하고 알카리 금속으로 촉진된 담지된 촉매를 사용하는 것이 기재되어 있다.

<4> 알루미나를 기본으로 하는 촉매 담체를 이용하는 방법에 관한 것이 수많은 특허에 기재되어 있는 데 그 예로 1992년 3월 30일에 특허된 미국 특허 제 5,100,859 호, 1991년 10월 8일에 특허된 미국 특허 제 5,055,442 호, 1991년 8월 6일 특허된 미국 특허 제 5,037,794호, 1989년 10월 17일에 특허된 미국 특허 제 4,874,739 호가 있다. 이 알루미나 담체들은 촉매분야에서 여러 가지 다양한 용도로 사용될 수 있으며 특히 알루미나 베이스가 알파 알루미나인 경우 및 내마모성이 특히 요구되는 용도에 이용할 수 있다.

<5> 1991년 특허된 미국 특허 제 5,063,195호에는 알루미나 삼수화물, 보헤마이트(또는 수화된 알루미나) 및 부형제로부터 제조된 담체를 기본으로 하는, 에틸렌 산화물을 제조하기 위한 촉매가 기재되어

있다.

<6> 본 발명은 아릴성 수소가 없는 올레핀, 특히 에틸렌을 증기 상태의 산소의 애폭시화하는데 적당한 촉매에 관한 것으로서, 담체 내 알파 알루미나 총 중량의 95-40 중량%를 제공하고 결정 크기의 중앙값(median)이 0.4-4 μm 인 입자 형태의 제 1 알파 알루미나 성분과 담체 내 알파 알루미나의 나머지 양을 구성하고 줄-겔 과정에 의해 그 자리에서(in situ) 생성된 제 2 알파 알루미나 성분으로 구성되며, 파쇄강도가 최소한 2.3 kg이고 침강된 충진 밀도가 최소한 0.48 kg/L인 알파 알루미나를 기본으로 하는 담체 위에 촉매효과를 낼수 있을 만큼의 은(silver)과 촉진량 만큼의 알카리 금속이 담지되어 있는 것으로 구성된다.

<7> 이러한 특유한 알루미나 담체를 갖는 촉매들은 통상적인 알루미나 담체를 갖는 촉매보다 향상된 선택도 및/또는 활성을 갖는다는 것을 발견하였다. 이를 촉매는 또한 향상된 선택 안정성 및/또는 활성 안정성을 갖는다.

<8> 담체, 이 담체로 만들어진 촉매 및 이 촉매의 용도에 관하여 이후에 자세히 설명하겠다.

담체

<10> 본 발명의 촉매 담체는 담체내에 있는 알파 알루미나 총 중량의 95-40 중량%, 바람직하게는 95-65 중량%를 제공하고 결정 크기의 중앙값이 0.4-4 μm 인 입자 형태의 제 1 알파 알루미나 성분과 담체 내에서의 알파 알루미나의 나머지 양을 구성하며 줄-겔 과정에 그 자리에서 생성된 제 2 알파 알루미나 성분으로 구성되며, 파쇄 강도가(Compton Tensile Tester, Model 50-OP로 측정하였을 때) 최소한 2.3kg이고 침강된 충진 밀도가(내경이 9.52 cm이고 길이가 45.7 cm인 실린더를 사용하여 변형시킨 ASTM D-4699-87법으로 측정하였을 때) 최소한 0.48 kg/L, 바람직하게는 최소한 0.58 kg/L, 이보다 바람직하게는 최소한 0.61 kg/L인 알파 알루미나를 기본으로 하는 신규한 촉매 담체이다.

<11> 본문에 사용되는 "줄-겔 과정"이란 용어는 알루미나 줄 및/또는 겔의 최소한 일부분이 강옥(corundum) 결정구조(즉, 육각형의 닫힌 구조)를 갖는 알루미나로 전환될 때까지 알루미나 줄 및/또는 겔(즉, 수화된 알루미나)을 가열하는 것으로 이루어지는 과정을 가리킨다. 전환하는데는 최소한 400°C, 바람직하게는 1100°C 보다 높은 온도, 이보다 더 바람직하게는 1100°C-1500°C 사이의 온도가 이용된다.

<12> 이 촉매 담체는

<13> a) i) 입자 크기의 중앙값이 3-8 μm 이고 결정 크기의 중앙값이 0.4-4 μm 인 알파 알루미나 성분;

<14> ii) 촉매 담체 생성물 내에서의 알파 알루미나의 총 중량이 5-50 중량%가 되도록 하기에 충분한 양의 알파 알루미나(줄 및/또는 겔)의 수화된 전구체;

<15> iii) 알파 알루미나의 중량을 기준으로 5-40 중량% 되는 연소율질; 및

<16> iv) 상기 혼합물을 압출시키기에 충분한 양 만큼의 물;

<17> 로 구성되는 혼합물을 만들고;

<18> b) 이 혼합물을 원하는 모양으로 압출시킨 뒤;

<19> c) 전구체 물질로부터 만들어진 알파 알루미나 매트릭스안에 입자 크기의 중앙값이 3-8 μm 이고 결정 크기의 중앙값이 0.4-4 μm 인 알파 알루미나 입자들이 분산되어있는 촉매 담체를 만들도록 알파 알루미나 전구체를 연소시켜 알파 알루미나로 전환시키는 것으로 구성되는 방법에 의해 제조된다.

<20> 촉매 담체는 공극율, 공극의 부피, 파쇄 강도 등과 같은 원하는 물리적 성질을 이루기 위해 선택된 여러 가지 알파 알루미나와 합해질 수 있다.

<21> 때에 따라서는 입자의 크기가 큰 제 1 성분을 이보다는 입자 크기가 작은 제 2 성분과 10:90에서 90:10의 중량비로 혼합한, 두 개의 다른 알파 알루미나의 혼합물이 바람직하다. 제 1 성분은 일반적으로 10-90 중량%, 바람직하게는 40-80 중량%의 제 1 알파 알루미나 성분으로 구성되고 제 2 성분은 보통 10-90 중량%, 바람직하게는 20-60 중량%의 제 2 알파 알루미나 성분으로 구성된다. 본 발명의 목적은 최종적으로 하소된 담체의 표면적을 0.4-5 m^2/g 로 만드는 것이다. 본문에서의 "표면적"이란 용어는 흡착 가스로서 질소 또는 크립톤을 사용하여 측정한 BET 표면적을 가리킨다. 최종적인 담체의 표면적은 유리된 알루미나 입자보다 약간 작다. 그러므로, 편리한 혼합물이란 예를들면 표면적이 0.9-1.4, 바람직하게는 1 m^2/g 이고, 평균(median) 입자크기가 2-4, 바람직하게는 3-3.4 μm , 결정 크기의 중앙값이 1.6-2.2 μm 인 제 1 미립자와; 표면적이 3-5 m^2/g 이고, 입자크기의 중앙값이 4-8 μm 결정 크기의 중앙값이 0.4-0.8 μm 인 제 2 미립자인, 두 가지 타입의 알파 알루미나 입자로 구성된 것일 수 있다.

<22> 알파 알루미나의 수화된 전구체는 보헤마이트(boehmite)와 같은 일수화물을 기본으로 하는 것이 바람직하지만, 깁사이트(gibbsite) 또는 베이라이트(bayerite)같은 알루미늄 삼수화물을 보헤마이트와 혼합한 혼합물로 이루어진 전구체를 사용한다면 좋은 결과를 얻을 수 있다. 이러한 혼합물을 사용할 경우, 일수화물 대 삼수화물의 중량비를 1:10에서 1:3, 보다 바람직하게는 1:8에서 1:4가 되도록 하는 것이 바람직하다. 알파 알루미나의 전구체에 알루미나 삼수화물이 함유되어 있을 경우, 이것의 양은 담체 내에 있는 알파 알루미나의 총 중량을 기준으로 10-35 중량% 정도이다. 다른 알루미나 삼수화물을 사용할 수도 있으나 가장 빈번하게 이용되는 것은 입자 크기의 중앙값이 4-20 μm 인 깁사이트이다.

<23> 바람직한 구체예로, 알파 알루미나의 수화된 전구체가 시팅된다. 사용되는 시드(seed)는 알루미나가 알파 알루미나로 전환되는 유리전이 온도를 낮추도록 만들기 위해 전구체내에 핵 형성자리를 만들 수 있는 모든 물질일 수 있다. 이러한 목적을 이를 수 있는 시드는 알파 알루미나의 결정 격자와 태입이 같으며, 격자의 크기가 알루미나의 것과 크게 차이가 나지 않는 것이다. 가장 간편한 시드는 알파 알루미나 그 자체이며 입자의 크기가 1 μm 보다 작은 알파 알루미나가 바람직한 시드인 것은 명백하다. 바람직한 구체예로, 알파 알루미나 시드의 평균 입자 크기는 0.1 μm 미만이며 촉매 담체에서 알파 알루미나로 측정

하였을 때 알루미나 총 중량을 기준으로 0.2-5 중량%를 구성한다. 그러나 알파 산화 제 2 철, 산화 크로뮴 및 티타늄 복합 산화물같은 다른 시드를 사용할 수도 있다.

<24> 시딩된 전구체로 만든 알파 알루미나는 압출된 혼합물이 연소될 때, 연소시키는 동안 오랜시간 동안 고온으로 유지시키지 않는다면 시딩된 전구체와 혼합된 알파 알루미나 입자보다 더 미세한 입자크기를 갖게 될 것이다. 시딩된 줄-겔 물질이 만들어졌을 1 μm 보다 작은 결정 구조를 갖지만 이것이 만일 오랜 시간동안 1400°C보다 높은 온도에서 유지된다면 결정이 성장하기 시작하고 크기의 차이를 알아볼 수 없게 된다.

<25> 하소된 최종 담체의 공극률은 최소한 50%, 바람직하게는 60-75%, 파쇄 강도는 최소한 2.3 kg, 침강된 충진 밀도는 최소한 0.5 kg/liter, 바람직하게는 최소한 0.6 kg/liter인 것이 바람직하다. 하소된 최종 담체의 표면적은 0.4-5, 바람직하게는 0.6-1.2 m^2/g 인 것이 바람직하다.

<26> 때때로 연소된 알루미나 중량의 0.05-1%, 바람직하게는 0.05-0.5%, 이보다 바람직하게는 0.08-0.40%, 가장 바람직하게는 0.08-0.25%의 티타니아를 압출될 혼합물에 부가하는 것이 이로울 때도 있다. 어떤 형태의 알루미나와 결합 물질이 불순물 또는 구성 성분으로서 티타니아를 함유할 수도 있다. 이러한 형태의 티타니아들은 앞서 기술한 양에 포함되지 않는다. 티타니아는 산화물로서, 티타네이트로서, 또는 티타니아의 전구체로서 부가될 수 있다. 이후부터 본문을 서술하는데 있어서, 상기한 모든 용어들은 "티타니아"라는 용어 하에 포함되는 것으로 인식된다. 티타니아는 시딩된 전구체가 전환된 결과로서 생성된 알파 알루미나내에서 결정 성장 억제제로서의 작용을 하는 것으로 생각되어진다. 따라서, 이러한 작용을 하는 기타 다른 물질들, 예를 들면 자르코니아 또는 마그네시아를, 티타니아 대신에 사용할 수 있다. 담체에 부가된 알루미나/결합제, 불순물 및 티타니아 사이에 복잡한 고체상태 반응이 일어나므로 해서 결과적으로 담체의 강도와 밀도가 증가될 것으로 생각되어진다.

<27> 티타니아는 표면적이 비교적 큰 즉, 최소한 8, 바람직하게는 9-300 m^2/g 인 분말 형태인 것이 바람직하다. 실제적으로 바람직한 티타니아는 무정형 구조 또는 예주석(anatase) 구조를 갖는 것이다. 어떤 이론에 국한시키려는 것은 아니지만, 금홀석(rutile) 구조의 티타니아는 일반적으로 표면적이 더 작기 때문에 무정형 및 예주석 구조의 티타니아에서 얻을 수 있는 장점을 갖지 못하는 것으로 생각되어진다. 시판되고있는 안료 등급의 티타니아를 사용하면 좋은 결과를 얻을 수 있다.

<28> 담체 알루미나 성분들은 일반적으로 연소제 및/또는 결합제 및 물과 혼합된 뒤 성형된 다음 하소된다.

<29> 연소제는 하소시키면 담체에서 완전히 제거되어 담체내에 제어 가능한 공극을 남게 하도록 혼합물에 부가되는 물질이다. 이러한 물질은 코크스, 탄소 분말, 흑연 같은 탄소성 물질, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 및 폴리카보네이트 같은 플라스틱분말, 로진, 셀룰로오즈, 및 셀룰로오즈 기재 물질, 텐방, 및 분쇄된 견과류 껌질같은 다른 식물성 물질(예를들면, 피칸, 캐슈, 호두 및 개암나무 열매 껌질)이다. 탄소를 기본으로 하는 연소제는 또한 결합제로서 작용할 수도 있다. 제공되는 연소제의 양 및 크기 분포는 최종적으로 만들어진 담체의 물 공극 부피(water pore volume, 물 흡수)가 0.2-0.6 ml/g, 바람직하게는 0.3-0.5 ml/g가 되도록 하는 정도이다. 보통 연소제는 담체내에 있는 알파 알루미나의 중량을 기준으로 5-40%를 구성한다. 바람직한 연소제는 분쇄된 견과류 껌질 같은 셀룰로오즈로 만든 물질이다.

<30> 본문에서 사용되는 "결합제"라는 용어는 펠릿으로 만들거나 또는 압출시켜 최종적인 형태로 모양이 만들어진 후에도 담체의 여러 가지 성분들이 서로 뭉쳐있게 만드는 제제를 가리킨다. 이러한 결합제로 인해 성형된 물질이 부서지지 않고 건조 및 하소될 수 있다. 이러한 결합제는 보통 폴리비닐 알콜이나 셀룰로오즈 물질 같은 "점성이 있는" 유기 물질이다. 결합제는 또한 압출 보조제로서의 역할도 한다. 때에 따라서는 결합제 대신 해교용 산(peptizing acids)을 사용할 수도 있다.

<31> 시딩된 전구체로부터 만든 알파 알루미나가 어느 면으로 보았을 때는 나머지 알파 알루미나 입자들을 서로 뭉쳐있게 하는 매트릭스로서의 역할을 하는 것으로 보이기도 하지만, 일반적으로 세라믹 결합물질을 혼합물에 부가하여 연소된 담체의 강도를 증대시키는 것이 바람직하다. 세라믹 결합 물질의 양은 일반적으로 알파 알루미나로 표시된 알루미나 성분의 총중량을 기준으로 하여 1-3 중량% 정도이다.

<32> 통상적인 세라믹 물질을 사용할 수 있으며 연소시키고 난 후에 이들은 보통 실리카, 알루미나, 알카리 금속 산화물, 알카리 토금속 산화물, 산화철, 티타늄 산화물 같은 성분(산화물로서 표시됨)으로 구성된다. 실리카와 알루미나가 주류를 이룬다. 바람직한 구체예로, 세라믹 결합물질은 다음과 같은 대략적인 비율로 나타낸 산화물로서 표시된 다음과 같은 성분들로 구성된다: 60 중량% 실리카, 29 중량% 알루미나, 3 중량% 칼슘 산화물, 2 중량% 마그네시아, 4 중량% 알카리 금속 산화물, 각각 1 중량% 미만인 산화 제 2 철과 티타니아.

<33> 담체의 성분들을 치대어 서로 잘 섞은 다음 혼합된 물질들을 압출시켜 모양을 갖춘 조각, 예를 들면 원통형, 고리형, 삼각 다리형, 사각 다리형들과 같은 모양의 조각으로 만든다. 용이하게 압출시키기 위하여 바셀린 패트롤리움 젤리(Vaseline Petroleum Jelly) 및 기타 윤활용 유기물질과 "압출 보조물질"을 사용할 수도 있다. 압출된 물질을 건조시켜 하소시키는 동안에 증기로 바뀐 물을 제거하고 압출된 모양을 깨트린다. 수분의 함량이 적어질 때까지, 즉 2% 미만이 될 때까지 건조 시킨 후에 연소제, 압출 보조제 및 결합제를 제거하기에 충분하고 알파 알루미나 입자들이 다공성의 단단한 물체로 융합되기에 충분한 조건하에서 압출 물질을 하소시킨다. 일반적으로 하소 조건은 최대 온도가 1300°C 보다 높은 온도, 바람직하게는 1350°C-1500°C 사이이고, 산화용 분위기, 즉 산소 가스 또는 바람직하게는 공기중에서 실시한다. 최대 시간은 일반적으로 0.1-10, 바람직하게는 0.5-5 시간이다.

<34> 하소된 담체 및 이렇게 하여 만들어진 촉매들은 대개 0.2-0.6, 바람직하게는 0.3-0.5 ml/g 되는 공극 부피를 가지며, 표면적은 0.15-3, 바람직하게는 0.3-2 m^2/g 일 것이다.

<35> 담체 조제물의 소다 함량은 0.06 중량% 미만 정도로 낮은 것이 바람직하다. 실제적으로 소다가 전혀 없는 조제물을 만들기란 어려우며 소다 함량이 0.02-0.06중량% 정도이면 일반적으로 적당하다.

- <36> 상술한 담체들은 초기 선택도가 큰 에틸렌 산화물 촉매를 제조하는데에 특히 적합하다.
- <37> 촉매
- <38> 본 발명의 촉매는 상술한 바와 같은 담체위에 촉매 효과를 낼 수 있을 만큼의 은과 촉진량 만큼의 알카리 금속이 침적되어있는 것으로 구성된다. 회토류, 마그네슘, 레늄, 및 황, 크로뮴, 몰리브데늄, 텅스텐, 및 이들의 혼합물에서부터 선택된 레늄 보조 촉진제 등과 같은 다른 촉진제들이 촉진량 만큼 존재할 수 있다.
- <39> 일반적으로, 본 발명의 촉매는 촉매 전체 중량으로 기준으로 하여 1-40 중량%, 바람직하게는 1-30 중량%의 은이 지지체 위에 침적되도록 만들기에 충분한 적당한 용매 내에 용해시킨 은 이온 또는 화합물(들), 착물(들) 및/또는 염(들)을 알파 알루미나로 구성된 내화성인 다공성 지지체에 함침시켜 제조한다. 그런뒤 함침된 지지체를 용액에서 분리해내고 침적된 은 화합물을 금속성 은으로 환원시킨다. 은을 침적시키기 전이나, 침적시킴과 동시에 또는 그 이후에 지지체 위에 침적되는 것은 또한 적당한 용매에 용해된 알카리 금속의 적당한 이온 또는 화합물(들), 및/또는 염(들)일 것이다. 은 및/또는 알카리 금속이 침적됨과 동시에 담체 위에 침적되는 것은 적당한 용매에 용해된 적당한 임의의 촉진제 화합물(들), 착물(들) 및 /또는 염(들)일 것이다.
- <40> 본 발명의 촉매는 은을 침적시키기 전 또는 동시에 또는 이후에 지지체 위에 가용성 염 및/또는 화합물 형태의 알카리 금속 촉진제 뿐만 아니라 다른 부가적인 촉진제들을 침적시켜 제조한다. 은을 침적시키기 전이나/또는 후에 알카리 금속을 개별적으로 또는 같이 침적시키면 적당한 촉매를 만들 수 있다고 믿어지지만, 바람직한 방법은 은과 알카리 금속을 함께 동시에 단일 함침 단계로 지지체 위에 침적시키는 것이다.
- <41> 적당한 용액을 이용하여 촉매량 만큼의 알카리 금속 또는 알카리 금속의 혼합물을 다공성 지지체 위에 침적시킨다. 비록 알카리 금속이 순수한 금속 상태로 있다해도 이들은 그 형태로 사용하기에는 적합하지 않다. 이들을 함침시키기 위한 적당한 용매에 용해된 알카리 금속의 이온 또는 화합물로서 사용된다. 담체는 은 이온, 염(들), 착물(들) 및/또는 화합물(들)로 함침시키기 전에, 함침시키는 도중에, 또는 함침시키고 난 후에 알카리 금속 촉진제 이온들, 염(들), 및/또는 화합물로 함침시킨다. 금속성 은으로 환원되고 난 후에 담체위에 알카리 금속 촉진제를 담지시킬 수도 있다. 사용되는 알카리 금속의 촉매량은 이용되는 담체의 표면적, 공극 구조, 표면의 화학적 성질, 촉매의 은 함량, 알카리 금속 양이온과 함께 사용된 특정 이온, 임의의 보조 촉진제 등과 같은 여러 가지 수많은 변수에 따라서 달라질 것이다. 촉매 위에 존재하는 또는 지지체 위에 담지된 알카리 금속 촉진제의 양은 일반적으로 전체 촉매 중량의 10-3000, 바람직하게는 15-2000, 이 보다 더 바람직하게는 20-1500 ppm 이다. 가장 바람직한 양은 50-1000 ppm 이다.
- <42> 편의상 담체위에 담지되었거나 또는 촉매위에 존재하는 알카리 금속이 양은 금속으로서 표시된다. 본 발명의 영역에만 제한하지 않고 알카리 금속 화합물은 산화물성 화합물인 것으로 생각되어진다. 보다 구체적으로, 알카리 금속 화합물들은 아마도 예를들면 클로라이드 또는 카보네이트, 또는 함침용 용액(들)에서 나온 잔류물과 같은 반응 혼합물내에 들어있거나 또는 이로부터 만들어진 물질과 혼합된, 지지체의 알루미늄 및 또는 촉매의 은과 표면 산화물의 복합물, 혼합된 표면 산화물 또는 이종 표면 산화물의 형태일 것으로 생각되어진다.
- <43> 바람직한 구체예로, 최소한(50 중량%보다 큰)의 주된 알카리 금속은 칼륨, 루비듐, 세슘 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서부터 선택된다.
- <44> 바람직한 알카리 금속 촉진제는 세슘이다. 특히 바람직한 알카리 금속 촉진제는 세슘이 최소한 하나의 또다른 알카리 금속을 더한 것이다. 또다른 알카리 금속은 나트륨, 리튬 및 이들의 혼합물에서 선택하는 것이 바람직한데, 리튬이 바람직하다.
- <45> 촉매위에 있는 알카리 금속의 양이 반드시 촉매내에 존재하는 이들 금속의 총량은 아니란 것을 이해해야만 한다. 오히려 이 양은 알카리 금속의 이온, 염 및 /또는 화합물 및/또는 착물의 적당한 용액으로 함침시킴으로써 촉매에 부가하였던 알카리 금속 촉진제의 양이다. 이 양에는 예를들어 하소시킴에 의해 지지체 안에 잠겨있는 알칼리 금속의 양, 또는 물, 저급 알칸올, 아민 또는 이들의 혼합물과 같은 적당한 용매에 추출되지 않으며 촉진 효과를 제공하지 않는 알카리 금속의 양은 포함되지 않는다. 촉매를 촉진시키기 위해 사용되는 알카리 금속 촉진제 이온, 염 및/또는 화합물의 원료는 담체일 수도 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 담체는 물 또는 저급 알칸올 같은 적당한 용매에 의해 추출될 수 있는 추출가능한 양 만큼의 알카리 금속을 함유함으로써 알카리 금속 이온, 염 및/또는 화합물이 담체위에 침적 또는 재침적되는 함침용 용액을 만들 수 있다.
- <46> 촉매에는 촉매에 대한 출발 과정을 향상시키기 위해 완화량(moderating amount)의 클로라이드를 함유시킬 수 있다. 클로라이드가 촉매에 부가되면 담체는 은 이온 또는 염(들), 착물(들), 및/또는 화합물(들)로 함침되기 전, 도중 또는 후에, 촉진제 이온들, 염(들), 및/또는 화합물들로 함침되기 전, 도중 또는 후에 클로라이드 완화제 이온들, 염(들), 및/또는 화합물들의 용액으로 함침될 수 있다. 금속성 은으로 환원되고 난 후에 담체 위에 클로라이드 완화제를 담지시킬 수도 있다. 함침용 용액을 제조하는데 사용되는 적당한 염화물-함유 염에는 염화 리튬, 염화 나트륨, 염화 칼륨, 염화 루비듐, 염화 세슘 뿐 아니라 염화 암모늄이 포함된다. 염화물을 함유하는 함침용 용액을 제조하는데 바람직한 염은 염화 암모늄이다. 촉매를 처리하면 염화물 이온으로 분해되는 기타 화합물도 적당하다. 염화물-함유 염 또는 염화물의 용해도를 증대시키기 위해 염화물-함유 함침용 용액에 최소한 소량의 물을 포함시키는 것이 일반적이다. 은 및 알카리 금속 촉진제와 함께 기타 다른 촉진제 및 보조-촉진제를 사용할 수 있다.
- <47> 비-제한적인 기타 촉진제의 예로는 레늄 스페이트, 몰리브데이트, 텅스테이트 및 크로메이트(미국특허 제 4,766,105 호 참조); 황산염 이온, 불화물 이온, 3b 내지 6b 족의 산소 음이온(미국특허 제 5,102,848 호 참조), (i) 3 내지 7b 족에서부터 선택된 원소의 산소 음이온 및 (i) 3a 내지 7a 및 3b 내지 7b 족에서부터 선택된 산소 음이온 및 할라이드의 음이온과의 알카리 금속염(미국특허 제 4,908,343호

참조)이 포함된다.

<48> 이렇게하여 만들어진 함침된 담체를 가열하면 은이 금속성 은으로 환원된다. 은 염, 화합물 또는 착물이 금속성 은으로 환원되어 미세하게 분쇄된 은의 층을 형성하기에 충분한 시간 동안 50°C~600°C 온도로 가열하는 것이 편리한데 상기한 은의 막이 담체의 표면, 즉 외 표면과 공극 표면 모두에 달라붙게 된다. 이러한 가열 단계 동안에 공기 또는 기타 산화용 가스, 환원용 가스, 불활성 가스 또는 이들의 혼합물을 담체 위에 흘려보낸다.

<49> 은이 함유된 촉매의 한 제조방법이 미국 특허 제 3,702,259 호에 기재되어 있다. 고급 알카리 금속 촉진제들이 함유된 은-함유 촉매를 제조하는 다른 방법들이 미국 특허 제 4,010,115 호, 4,356,312 호, 3,962,136 호 및 4,012,425 호에 기재되어 있다. 고급 알카리 금속과 레늄 촉진제가 함유된 은-함유 촉매를 제조하는 방법들이 미국 특허 제 4,761,394 호에, 고급 알카리 금속, 레늄 촉진제 및 레늄 보조-촉진제가 함유된 은-함유 촉매를 제조하는 방법이 미국 특허 제 4,766,105 호에 기재되어 있다. 여러 가지 다른 촉진제를 가진 은-함유 촉진제를 제조하는 방법들이 미국 특허 제 4,908,343 및 5,057,481 호에 기재되어 있다.

<50> 은-함유 용액 내에서의 은(금속으로서 표시됨)의 농도는 단일 함침 공정에 이용될 때 1 g/1에서부터 용해도 한계점까지 알 수 있다. 알카리 금속(금속으로서 표시됨)의 농도는 단일 함침 단계가 이용될 때 1×10^{-3} g/1 ~ 12 g/1, 바람직하게는 10×10^{-3} g/1 ~ 12 g/1가 될 것이다. 상기한 범위내에서 선택한 농도는 촉매의 공극 부피, 최종 촉매내에 필요한 최종적인 양 및 함침 단계가 단일 단계인지 또는 다단계인지의 여부에 따라서 달라지게 될 것이다.

<51> 비록 동시에 가열에 의해 분해가 일어난다 하더라도 담체위에 침적되기 전에 용액내에 존재하는 은의 형태에 상관없이 '금속성 은으로 환원된다'는 용어를 사용한다. Ag+ 이온이 금속성 Ag 원자로 전환되기 때문에 "환원"이란 용어를 사용하는 것이 바람직하다. 환원 시간은 보통 환경에 따라서 약 0.5분에서 약 8 시간까지 매우 다양하다.

방법

<53> 상업적인 공정에서는, 촉매가 채워진 수천개의튜브가 들어있는 고정된 커다란 튜브형 열 교환기로 구성된 산화 에틸렌 반응기내에서 에틸렌과 산소를 에틸렌 산화물로 전환시킨다. 반응기의 외각 부분에 냉각제를 사용하여 반응열을 제거한다. 냉각제의 온도는 주로 촉매의 활성을 표시하는 지표로서 이용되는데 냉각제의 온도가 높으면 촉매의 활성이 낮다는 것을 나타낸다.

<54> 에틸렌 산화물을 만들기 위해 에틸렌을 산소와 반응시키는 데 있어서 일반적으로 에틸렌의 양은 최소한 산소의 두배(물을 기준으로)이어야 하지만 보통은 이보다 훨씬 많은 양이 사용된다. 따라서 전환율은 에틸렌 산화물과 다른 산소화된 부산물을 만드는데 반응에 소모되었던 산소의 몰 퍼센트를 이용하면 쉽게 계산될 수 있다. 산소의 전환율은 반응 온도에 따라서 달라지며 반응 온도는 사용된 촉매의 활성의 척도이다. 수치 T₄₀은 반응기 내에서의 산소의 전환율이 40% 일때의 온도를 가리키며 T 값은 °C로 표시된다. 주어진 모든 촉매의 경우에 이 온도는 산소의 전환율이 높을수록 높다. 게다가 이 온도는 사용된 촉매 및 반응 조건에 따라서 크게 달라진다. 선택도(에틸렌 산화물로의)는 전환된 에틸렌의 총 량(몰)에 대한 반응 생성물내에 있는 산화 에틸렌의 몰 량을 가리킨다. 본 명세서에서 선택도는 S₄₀로 표시되는데 이는 산소 전환율이 40% 일때의 선택도를 나타낸다.

<55> 본 발명의 은 촉매가 존재하는 이러한 산화 반응을 실시하기 위한 조건들은 선행 업계에 이미 알려져 있는 것들이다. 이것은 적당한 온도, 압력, 체류시간, 질소, 이산화탄소, 수증기, 아르곤, 메탄 또는 기타 포화된 탄화수소같은 희석물질, 촉매작용을 제어하기 위한 완화제, 예를들면 1-2-디클로로에탄, 염화 비닐, 염화 에틸 또는 염소화된 폴리페틸 화합물의 존재, 순환 공정을 이용해야하는 필요성 또는 산화 에틸렌의 수율을 증가시키기 위해 다른 반응기내에서 계속적으로 전환시키는 방법을 적용해야 되는지의 여부 및 산화에틸렌을 제조하는 공정에 선택될 수 있는 기타 다른 특별한 조건에 적용된다. 일반적으로 대기압에서부터 약 3500 kPa의 압력이 이용된다. 그러나 이보다 높은 압력을 이용할 수도 있다. 반응물로서 사용되는 분자 산소는 통상적인 공급원으로부터 얻을 수 있다. 적당한 산소 총진물은 기본적으로 또는 비교적으로 순수한 산소, 대부분의 산소와 질소 및 아르곤 같은 비교적 소량의 하나이상의 희석제로 구성된 진한 산소 스트림, 또는 공기와 같은 기타 산소-함유 스트림으로 이루어질 수 있다. 따라서, 산화 에틸렌 반응에 본 발명의 은 촉매를 사용하면 효과적이라고 알려진 것들 중에서 특별한 조건을 이용해야 한다는 제한이 없다는 것이 분명하다. 단지 예를 들자면 다음의 표는 본 공정에 대해서도 적당하며 현재 상업적으로 종종 이용되고 있는 산화에틸렌 반응기 장치에 자주 이용되는 조건의 범위를 나타낸다.

<56>

[표 1]

| | |
|---------------------|-----------------------------------|
| *GHSV | 1500 ~ 10,000 |
| <u>유입 압력</u> | 1000 ~ 3800 kPa |
| <u>유입 공급물</u> | |
| 에틸렌 | 1 ~ 40% |
| O ₂ | 3 ~ 12 |
| 에탄 | 0 ~ 3% |
| 염화탄화수소 완화제 | 0.3~50 ppmv 전체 |
| 아르곤 및/또는 메탄 및/또는 질소 | |
| 회석제 | 나머지 |
| 냉각제 온도 | 180 ~ 315°C |
| 촉매 온도 | 180 ~ 325°C |
| O ₂ 전환율 | 10 ~ 60% |
| EO 생산량(작업 속도) | 32~400 kg EO/m ³ 촉매/시간 |

<58> * 표준 온도 및 압력 조건에서 1 시간당 충진된 촉매 1 단위 부피를 통과하는 기체의 부피 단위

<59> 본 발명의 은 촉매를 사용하는 바람직한 경우로, 180°C ~ 330°C, 바람직하게는 200°C ~ 325°C의 온도에서 본 발명의 촉매의 존재하에 에틸렌을 산소-함유 가스와 접촉시키면 산화에틸렌이 만들어진다.

<60> 에틸렌을 산화에틸렌으로 전환시키는데 본 발명의 촉매를 바람직하게 사용하기도 하지만 이는 또 한 미국 특허 제 4,897,498 호에 대략적으로 정의된 바와 같은 아릴성 수소가 없는 다른 올레핀을 에폭시화하는데 사용할 수도 있다. 이러한 올레핀의 예로는 부타디엔, 3차 부틸 에틸렌, 비닐 퓨란, 메틸 비닐 케톤, N-비닐 피롤리돈 등이 있다. 본 공정을 실시하는데 현재 바람직하게 사용되는 올레핀은 부타디엔인데 그 이유는 값이 비교적 싸고, 쉽게 이용할 수 있으며 에폭사이드 반응 생산에 가능성의 범위가 넓기 때문이다. 1992년 1월 14일에 특허된 미국 특허 제 5,081,096 호에는 전단계 촉매(pro-catalyst)를 화합물로 험침시키고 난 후에 350°C를 넘지 않는 온도에서 수소-함유 가스로 처리하여 부타디엔을 에폭시화하는데 적당한 은을 기본으로 하고 일카리 금속으로 충진된 담지된 촉매가 기재되어 있다. 본 발명의 촉매를 이용하여 동일한 과정을 실시할 수 있다.

<61> 다음의 예시적 구체예로 본 발명을 예시할 수 있다.

<62> 예시적 구체예

<63> 담체의 제조방법

<64> 담체 A

<65> 세라믹 성분을 약 1 분동안 연소물질 (호두 껍질 가루) 및 봉산과 혼합한다. 이런 다음 물과 시드 성분을 부가하는데 물의 양은 혼합물이 압출될 수 있게 만드는 정도이다. 일반적으로 이 양은 존재하는 고체 중량의 약 30% 정도이다. 이 혼합물을 2 ~ 4 분간 혼합한 뒤 압출 보조제로서 세라믹 성분 중량의 5%되는 페트롤리움 젤리(Vaseline, 상표명)를 부가한다. 이런 다음 혼합물을 2 ~ 4 분간 더 혼합한 뒤 속이 빈 원통형으로 압출시키고 결합되지 않은 물이 2% 미만이 되도록 건조시킨다. 그런 뒤 최대 온도가 약 1500°C인 터널식 가마에 넣고 약 4 시간 동안 연소시킨다. 담체의 성분에 관한 것이 표 II에, 물리적 성질에 관한 것이 표 III에 수록되어 있다.

<66> 담체 B

<67> 담체 조제물에 티타니아를 부가하는 것을 제외하고는 담체 A를 제조하는 방법과 유사한 방법으로 담체 B를 제조하였다. 담체의 성분에 관한 것이 표 II에, 물리적 성질에 관한 것이 표 III에 수록되어 있다.

<68> 담체 C

<69> 담체에 졸-겔 과정에 의해 생성된 알파 알루미나 성분이 없고 시드 성분인, 즉 알파 알루미나 #5를 부가하지 않는 것을 제외하고는 담체 A와 유사한 방법으로 담체 C를 제조하였다. 담체의 성분에 관한 것이 표 II에, 물리적 성질에 관한 것이 표 III에 수록되어 있다.

<70> 담체 D

<71> 담체에 졸-겔 과정에 의해 생성된 알파 알루미나 성분이 없고 시드 성분인, 즉 알파 알루미나 #5를 부가하지 않는 것을 제외하고는 담체 A와 유사한 방법으로 담체 D를 제조하였다. 담체의 성분에 관한 것이 표 II에, 물리적 성질에 관한 것이 표 III에 수록되어 있다.

<72> [표 II]

<73>

담체 조성율

| | 담체 A | 담체 B | 담체 C | 담체 D |
|----------------------------------|------|------|------|------|
| | % wt | % wt | % wt | % wt |
| 알파 알루미나 #1 ^{1,2} | 46.6 | 46.6 | 없음 | 98.8 |
| 알파 알루미나 #2 ^{1,3} | 28.0 | 28.0 | 없음 | 없음 |
| 알파 알루미나 #3 ^{1,4} | 없음 | 없음 | 74 | - |
| 알파 알루미나 #4 ^{1,5} | 없음 | 없음 | 25 | - |
| 알파 알루미나 #5 (seed) ^{1,6} | 0.9 | 0.9 | 없음 | 없음 |
| TiO ₂ ¹ | 없음 | 0.2 | 없음 | 없음 |
| ZrO ₂ ¹ | 없음 | 없음 | 없음 | 1 |
| 깁사이트 ^{1,7} | 18.7 | 18.7 | 없음 | 없음 |
| 보헤마이트 ^{1,8} | 4.5 | 4.5 | 없음 | 없음 |
| 세라믹 결합제 ^{1,9,11,12} | 1.3 | 1.3 | 1.0 | 0.2 |
| 유기 연소제 ¹⁰ | 11.0 | 11.0 | 30 | 28 |
| Vaseline ¹⁰ | 5.0 | 5.0 | 5 | 5 |
| 붕산 ¹⁰ | 0.15 | 0.15 | 0.1 | 0.1 |
| 물 (입출가능하게 만드는 양) ¹³ | -30 | -30 | -30 | -30 |

<75> 1 : "세라믹 성분"을 나타내며, 주어진 퍼센트는 세라믹 성분 100%를 기준으로 한다.

<76> 2 : "알파 알루미나 # 1"은 입자 크기의 중앙값이 3 - 3.4 μm이고 BET 표면적이 0.9 - 1.4 m²/g, 결정 크기가 1.6 - 2.2 μm, 소다 함량이 0.02 - 0.06% 인 알파 알루미나이다.<77> 3 : "알파 알루미나 # 2"는 입자 크기의 중앙값이 4.0 - 8.0 μm이고, BET 표면적이 3.0 - 5.0 m²/g, 결정 크기가 0.4 - 0.8 μm, 소다 함량이 0.1 - 0.3% 인 알파 알루미나이다.<78> 4 : "알파 알루미나 # 3"은 입자 크기의 중앙값이 3.6 - 4.2 μm이고 BET 표면적이 0.8 - 1.0 m²/g, 결정 크기가 3 - 4 μm, 소다 함량이 0.05% 인 알파 알루미나이다.<79> 5 : "알파 알루미나 # 4"는 입자 크기의 중앙값이 2.5 - 3.5 μm이고 BET 표면적이 3- 4 m²/g, 결정 크기가 3 - 4 μm, 소다 함량이 0.1% 인 알파 알루미나이다.

<80> 6 : "알파 알루미나 # 5"는 알루미나의 길사이트 및 보헤마이트 전구체에 대해 시드로서 사용된 알파 알루미나이다. 이것의 평균 크기는 0.1μm 미만이었다.

<81> 7 : 길사이트의 평균 입자 크기는 4.0 - 20 μm이다.

<82> 8 : 보헤마이트는 쟈로서 분산가능한 것이었다.

<83> 9 : 담체 A 및 B 에 대한 세라믹 본드는 산화물로서 표시하였을 때 비율이 대략 다음과 같은 성분들을 함유한다; 실리카 60 중량% 알루미나 29 중량%, 산화칼슘 3 중량%, 마그네시아 2 중량%, 알카리 금속 산화물 4 중량%, 각각 1 중량% 미만의 산화 제 2 철과 티타니아.

<84> 10 : 퍼센트는 세라믹 성분들의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

<85> 11 : 담체 C 에 대한 세라믹 본드는 산화물로서 표시하였을 때 대략 하기 비율을 갖는 성분들을 함유한다; 실리카 67 중량%, 알루미나 30 중량%, 각각이 약 1 중량% 산화 제 2 철과 티타니아, 미량의 알카리 금속과 알카리 토금속 산화물.

<86> 12 : 담체 D에 사용된 세라믹 본드는 칼슘 실리케이트였다.

<87> 13 : 퍼센트는 고체의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

<88>

[표 III]

담체의 성질

| | 담체 A | 담체 B | 담체 C | 담체 D |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 물 흡수도, % ¹ | 44.5 | 38.3 | 46.4 | 41.5 |
| 충진 밀도, kg/litre | 0.737 | 0.815 | 0.720 | 0.774 |
| 파쇄강도, kg ³ | 6.350 | 6.758 | 7.711 | 9.979 |
| 표면적, m ² /g ⁴ | 0.97 | 1.01 | 0.51 | 0.50 |
| 산 침출, ppm | | | | |
| Na | 217 | 350 | 42 | 50.5 |
| K | 80 | 76 | 30 | 41 |
| Ca | 189 | 149 | n.a. | 850 |
| Al | 520 | 579 | n.a. | 534 |
| TiO ₂ , % | 없음 | 0.2 | 없음 | 없음 |
| 연소 온도, °C | 1480 | 1450 | 1420 | 1390 |

<90> 1 : "물 흡수도"는 담체를 물에 담근 뒤 중량을 재었을 때 증가된 중량을 측정한 것이다.

<91> 2 : "충진 밀도"는 내경이 88 mm이고 직경이 45.7 cm인 실린더 또는 이에 상당하는 것을 이용하는 변형시킨 ASTM D-4699-87 법으로 측정하였을 때의 침강된 충진 밀도이다.

<92> 3 : "파쇄 강도"는 Compton Tensile Tester, Model 50-OP 으로 측정한다.

<93> 4 : "표면적"이란 흡착된 물질로서 질소 또는 크립톤으로 이용하여 측정된 BET 표면적이다.

<94> 촉매의 제조방법

<95> 다음의 예시적 구체예는 본 발명의 촉매 (촉매 A,B,C,D 및 F) 및 비교대조용촉매 (비교용 촉매 E 및 G)을 만들기 위한 제조기술 및 이 촉매들의 성질을 측정하는 기술에 관해 설명한다.

<96> 파트 A : 촉매를 제조하는데 사용하기 위한 실버 옥살레이트/에틸렌 디아민 기준 용액(Stock Solution)의 제조;

<97> 1) 시약 등급의 수산화나트륨 415 g을 2340 ml의 탈이온수에 용해시킨다. 온도를 50°C로 유지시킨다.

<98> 2) 고순도의 질산은 1699 g을 2100 ml의 탈이온수에 용해시키고 온도를 50°C로 조정한다.

<99> 3) 온도를 50°C로 유지시키면서 수산화나트륨 용액을 교반하고 있는 질산은 용액에 부가한다. 완전히 부가하고 난 뒤 15분간 교반하고 온도를 40°C로 낮춘다

<100> 4) 깨끗한 필터 막대를 넣어 나트륨과 질산 이온을 제거하기 위해 단계 3에서 만들어진 침전물로부터 가능한한 많은 양의 물을 빼낸다. 빼낸 물의 전도도를 측정하고 필터 막대에 의해 제거된 양만큼의 새로운 탈이온수를 다시 넣는다. 40°C에서 15분간 교반한다. 빼낸 물의 전도도가 90 µmho/cm가 될 때까지 이 과정을 반복한다. 그런 뒤 다시 1500ml의 탈이온수로 부가한다.

<101> 5) 고순도의 옥살산 이수화물을 약 100g 씩 630g을 부가한다. 온도를 40°C로 유지시키고 완전히 섞이도록 혼합한다. 나머지 옥살산 이수화물을 천천히 부가하고 pH가 7.8 아래로 떨어지지 않도록 pH를 관찰한다.

<102> 6) 크게 농축된 은-함유 슬러지를 만들기 위해 깨끗한 필터 막대를 이용하여 혼합물로부터 가능한 한 많은 양의 물을 빼낸다. 실버 옥살레이트 슬러리를 30°C까지 식힌다.

<103> 7) 92 중량%의 에틸렌 디아민 (8%는 탈이온수) 699 g을 넣는다. 부가하는 동안 온도가 30°C가 넘지 않도록 한다.

<104> 상기한 방법으로 촉매 A, B, C, D 및 F, 다음의 비교용 촉매 E 및 G를 제조 하는데 사용하는 "기준 용액"으로 제공되는, 대략 27 - 33 중량%의 은을 함유하는 용액을 만든다.

<105> 파트 B : 함침용 용액의 제조 방법.

<106> 촉매 A의 경우:

<107> 비중이 1.543인 161.3 g의 은 기준 용액을 4.2 g의 물과 13.5 g의 모노 에탄올 아민으로 희석시켰다. NH₄F 0.035 g을 2 ml의 물에 용해시킨 뒤 이것을 은 용액에 넣었다. CsOH(물 내 50% 용액) 0.1367 g

을 상기한 희석된 은 용액 60 g에 넣어 이렇게 만들어진 혼합물을 담체 함침용 용액으로 사용하였다.

<108> 촉매 B의 경우 :

<109> 비중이 1.53인 175.4 g의 은 기준 용액 3.6 g의 물로 희석시켰다. NH₄F 0.0367 g를 2 cc의 물에 용해시킨 뒤 이것을 은 용액에 넣었다. CsOH(물 내 50% 용액) 0.1536 g를 상기한 희석된 은 용액 60 g에 넣어 이렇게 만들어진 혼합물을 담체 함침용 용액으로 사용하였다.

<110> 촉매 C의 경우 :

<111> 비중이 1.55인 165.3 g의 은 기준 용액 13.9 g의 모노 에탄올아민으로 희석시켰다. NH₄F 0.0426 g를 2.5 g의 물에 용해시킨 뒤 이것을 은 용액에 넣었다. CsOH(물 내 50% 용액) 0.1406 g를 상기한 희석된 은 용액 60 g에 넣어 이렇게 만들어진 혼합물을 담체 함침용 용액으로 사용하였다.

<112> 촉매 D의 경우 :

<113> 비중이 1.555인 161.2 g의 은 기준 용액을 13.9 g의 물로 희석시켰다. (NH₄)ReO₄ 0.0868 g를 2 cc의 물에 용해시킨 뒤 이것을 은 용액에 넣었다. CsOH(물 안의 50% 용액) 0.1743 g를 상기한 희석된 은 용액 60 g에 넣어 이렇게 만들어진 혼합물을 담체 함침용 용액으로 사용하였다.

<114> 비교용 촉매 E의 경우 :

<115> 29.7%의 은이 들어있는 129.7g의 은 기준 용액을 14 g의 물과 6.3g의 모노에탄올아민으로 희석시켰다. NH₄F 0.0285 g를 2 ml의 물에 용해시킨 뒤 이것은 용액에 넣었다. CsOH(물 내 50% 용액) 0.0582 g를 상기한 희석된 은 용액 50g에 넣어 이렇게 만들어진 혼합물을 담체 함침용 용액으로 사용하였다.

<116> 촉매 F 경우 :

<117> 비중이 1.546인 168.1 g의 은 기준 용액을 10.9 g의 물로 희석시켰다. (NH₄)ReO₄ 0.1442 g, Li₂SO₄H₂O 0.0704g, Li₂N₀₃ 0.303 g을 약 2.0 ml 에틸렌디아민 /물(50/50 중량)에 용해시킨 뒤 이것을 은 용액에 넣었다. CsOH(물 내 50% 용액) 0.1985 g를 상기한 희석된 은 용액 50 g에 넣어 이렇게 만들어진 혼합물을 담체 함침용 용액으로 사용하였다.

<118> 비교용 촉매 G의 경우 :

<119> 비중이 1.558인 101 g의 은 기준 용액을 12.9 g의 물로 희석시켰다. (NH₄)ReO₄ 0.0766 g, Li₂SO₄H₂O 0.0374g, LiNO₃ 0.1616 g을 약 2.0 g의 에틸렌디아민 /물(50/50 중량)에 용해시킨 뒤 이것을 은 용액에 넣었다. CsOH(물 안의 50% 용액) 0.111 g를 상기한 희석된 은 용액 50 g에 넣어 이렇게 만들어진 혼합물을 담체 함침용 용액으로 사용하였다.

<120> 파트 C : 촉매의 함침 및 경화

<121> 촉매 A :

<122> 실온에서 약 30 g의 담체 A(상기한 표 II 및 III에서 기술된 바와 같음)를 3분간 25 mm 감압하에 놓아둔다. 그런 뒤 도포된 함침용 용액(상기한 "촉매 A의 경우" 파트 B에서 기술된 바와 같음) 약 50 - 60 g을 주입하여 담체를 담근 뒤 25 mm 감압상태로 3분간 더 놓아둔다. 맨 나중에 감압을 풀고 2 분간 500 rpm으로 원심 분리시켜 담체에서 나머지 함침용 용액을 제거한다. 만일 모노에탄올아민없이 함침용액을 제조한다면 함침된 담체를 단면적이 약 19.4 - 32.3 cm²로 1시간 동안 850 l 의 속도로 흐르는 240 - 270°C의 공기 스트림내에서 3-6 분간 흔들어줌으로써 경화시킨다. 만일 함침 용액내에 모노-에탄올아민이 많이 존재한다면 함침된 담체를 250°C-270°C의 850 l /hr. 공기 스트림내에서 4 - 8 분간 흔들어줌으로써 경화시킨다. 이렇게 경화된 촉매를 시험한다.

<123> 촉매 A의 물리적 성질을 다음의 표 IV에 수록하였다.

<124> 촉매 B :

<125> 촉매 담체 A 대신 촉매 담체 B를 사용하고 상기한 "촉매 B의 경우" 파트 B에서 기재되었던 함침용 용액을 이용한 것을 제외하고는 촉매 A에서와 동일한 방법을 이용하여 촉매 B를 제조하였다 촉매 B의 물리적 성질을 다음의 표 IV에 수록하였다.

<126> 촉매 C :

<127> 이중 함침기법으로 촉매 C를 제조하였다. 이 방법에서 120 g의 촉매 담체 B를 비중이 1.555인 은 기준용액 240 g으로 함침시켰다. 함침된 담체를 건조하여/구어서 은 염을 금속성 은으로 분해시켰다. 첫 번째 함침시키고 난 후에 물 공극 부피를 측정하고 이를 이용하여 도편트 농도를 계산하였다. "촉매 C의 경우"의 파트 B에서 기재된 함침용 용액을 이용하여 두 번째 함침을 시켰다. 상술한 바와 동일한 방법으로 촉매를 경화시켰다. 촉매 C의 물리적 성질을 다음의 표 IV에 수록하였다.

<128> 촉매 D :

<129> 실온에서 약 30 g의 담체 A(상기한 표 II 및 III에서 기술된 바와 같음)를 3분간 25 mm 감압하에 놓아둔다. 그런 뒤 도핑된 함침용 용액(상기한 "촉매 D의 경우" 파트 B에서 기술된 바와 같음) 약 50 - 60 g을 주입하여 담체를 담근 뒤 25 mm 감압상태로 3분간 더 놓아둔다. 맨 나중에 감압을 풀고 2 분간 500 mm으로 원심분리시켜 담체에서 나머지 함침용 용액을 제거한다. 만일 모노에탄올아민없이 함침용액을 제조한다면 함침된 담체를 단면적이 약 19.4 - 32.3 cm²로 1시간 동안 850 l 의 속도로 흐르는 240 - 270°C의 공기 스트림내에서 3-6분간 흔들어줌으로써 경화시킨다. 만일 함침 용액내에 모노-에탄올아민이 많이 존재한다면 함침된 담체를 250°C-270°C의 850 l /hr. 공기 스트림내에서 4 - 8 분간 흔들어주므로

서 경화시킨다. 이렇게 경화된 촉매를 시험한다. 촉매 D의 물리적 성질을 다음의 표 IV에 수록하였다.

<130> **비교용 촉매 E :**

<131> 촉매 담체 A 대신 촉매 담체 C를 사용하고 상기한 "비교용 촉매 E의 경우" 파트 B에서 기재되었던 함침용 용액을 이용한 것을 제외하고는 촉매 A에서와 동일한 방법을 이용하여 비교용 촉매 E를 제조하였다. 비교용 촉매 E의 물리적 성질을 다음의 표 IV에 수록하였다.

<132> **촉매 F :**

<133> 촉매 담체 A 대신 촉매 담체 B를 사용하고 상기한 "촉매 F의 경우" 파트 B에서 기재되었던 함침용 액을 이용한 것을 제외하고는 촉매 D에서와 동일한 방법을 이용하여 촉매 F를 제조하였다. 촉매 F의 물리적 성질을 다음의 표 IV에 수록하였다.

<134> **비교용 촉매 G :**

<135> 촉매 담체 A 대신 촉매 담체 D를 사용하고 상기한 "비교용 촉매 G의 경우" 파트 B에서 기재되었던 함침용 액을 이용한 것을 제외하고는 촉매 D에서와 동일한 방법을 이용하여 비교용 촉매 G를 제조하였다. 비교용 촉매 G의 물리적 성질을 다음의 표 IV에 수록하였다.

<136> 표 IV

촉매 조성

| | Ag, 중량% | Cs, ppm | Re, ppm |
|----------|---------|---------|---------|
| 촉매 A | 14.5 | 596 | 없음 |
| 촉매 B | 14.5 | 601 | 없음 |
| 촉매 C | 26.6 | 500 | 없음 |
| 촉매 D | 14.5 | 752 | 186 |
| 비교용 촉매 E | 14.5 | 285 | 없음 |
| 촉매 F | 13.5 | 699 | 279 |
| 비교용 촉매 G | 13.2 | 493 | 279 |

<138> 촉매의 실제 은 함량은 여러 가지 수많은 공개된 표준 방법으로 측정할 수 있다. 촉매위에 있는 세슘의 실제 양은 촉매를 제조하는데 있어 세슘의 방사성 동위 원소로 라벨되었던 수산화세슘 기준용액을 이용하면 측정할 수 있다. 그런 뒤 촉매의 방사능을 측정하여 세슘의 양을 계산한다. 이와는 다른 방법으로, 끓는 탈 이온수로 촉매를 침출시켜 촉매의 세슘함량을 측정할 수도 있다. 이러한 추출 방법을 이용하면, 완전한 촉매 10 g을 20 mL의 물에 넣고 5분간 끓여 촉매에서부터 세슘뿐만 아니라 다른 알카리 금속들을 추출해내기를 2회 이상하고 이렇게 하여 추출된 추출물들을 합한 뒤 원자 흡수 분광기(Variian Techtron Model 1200 또는 이의 상용물을 사용하여)를 이용하여 기준 알카리 금속의 표준 용액과 비교함으로써 존재하는 알카리 금속의 양을 계산해낸다.

<139> 파트 D : 표준 마이크로리액터 촉매 시험.

<140> 조건/방법

<141> A. 촉매 A, B, C 및 비교용 촉매 E의 경우 :

<142> 0.841 - 0.595 mm(20-30 매쉬)로 분쇄된 촉매 1-3 g을 직경이 6.4 mm인 U-형 스테인레스 스틸 튜브에 넣는다. 이 U-튜브를 용융된 금속 육조(가열용 매질)에 담근 뒤 양 끝을 가스 플로우 시스템에 연결한다. 사용된 촉매의 중량과 가스의 유입속도를 조절하여 가스의 시간당 공간 속도가 68000이 되도록 만든다. 유출 가스의 압력은 1500 kPa이다.

<143> 전체 시험을 실행하는 동안 (개시 포함) 촉매층을 통해 통과한(1회 통과) 가스 혼합물을 에틸렌 25%, 산소 7.0%, 이산화탄소 5%, 염화에틸 1.25-5 ppmv 및 나머지 양의 질소/아르곤으로 구성된다.

<144> 초기 과정에는 180°C에서부터 230°C까지의 다음과 같은 형식의 온도 램핑 과정이 포함된다: 180°C에서 1시간, 190°C에서 1시간, 200°C에서 1시간, 210°C에서 1시간, 220°C에서 1시간, 220°C에서 2시간, 225°C에서 2시간, 230°C에서 2시간 유지시킨 뒤 반응기 유출구에서의 산화에틸렌의 양이 1.5%가 되도록 온도를 조정한다. 이러한 조건하에서 촉매의 선택도($S_{1.5}$) 및 촉매의 활성($T_{1.5}$)을 측정하였다.

<145> 다른 시간에 시험하였던 촉매들의 성능을 의미있게 비교해보기 위하여 촉매 A, B, C 및 비교용 촉매 E를 $S_{1.5}$ 가 81.7%이고 $T_{1.5}$ 가 235°C인 표준이 되는 기준 촉매와 동시에 시험하였다.

<146> 상기한 방법을 이용하여 앞서 제조한 촉매 A, B, C 및 비교용 촉매 E를 시험하고 그 결과를 다음의 표 V에 수록하였다.

<147> B. 촉매 D의 경우 :

<148> 초기 출발과정이 다음과 같은 것을 제외하고는 상기한 촉매 A, B, C 및 비교용 촉매 D의 경우와 동일한 방법으로 촉매 D를 시험하였다. 초기 반응기(가열용 매질)의 온도는 225°C이다. 초기 온도에서 질소 흐름하에서 3시간이 지난후에 온도를 1시간 동안 235°C로 올리고 그 다음에 1시간동안 245°C로 조정한다. 그런 뒤 반응기 유출구에서의 산화에틸렌의 생성율이 1.5%가 되도록 온도를 조정한다.

<149> 결과를 다음의 표 V에 수록하였다.

<150> [표 V]

촉매 성능

| | $S_{1.5}, \%$ | $T_{1.5}, ^\circ\text{C}$ |
|----------|---------------|---------------------------|
| 촉매 A | 82.0 | 226 |
| 촉매 B | 82.9 | 217 |
| 촉매 C | 82.0 | 220 |
| 촉매 D | 84.0 | 233 |
| 비교용 촉매 E | 81.2 | 230 |

<152> 표 V에서 볼 수 있듯이, 촉매 A, B, C 및 D의 초기 선택도는 비교용 촉매 E의 경우보다 향상되었다. 촉매 A, B 및 C의 활성 또한 비교용 촉매 E의 경우보다 향상되었음을 알 수 있다.

<153> C. 촉매 F 및 비교용 촉매 G의 경우 :

<154> 분쇄된 촉매(14-20 매쉬) 3-5 g을 직경이 1/4 인치인 U-형 스테인레스 스틸튜브에 넣는다. 이 U-튜브를 용융된 금속 육조 (가열용 매질)에 담근 뒤 양 끝을 가스 순환 시스템에 연결한다. 사용된 촉매의 중량과 가스의 유입속도를 조절하여 가스의 시간당 공간 속도가 3300이 되도록 만든다, 유출 가스의 압력은 210 psig 이다.

<155> 전체 시험을 실행하는 동안(개시 포함) 촉매층을 통해 통과한(1회 통과) 가스 혼합물은 에틸렌 30%, 산소 8.5%, 이산화탄소 5%, 염화에틸 1.5-5 ppmvv 및 나머지 양의 질소/아르곤으로 구성된다.

<156> 촉매를 반응물 가스와 접촉시키기 전에 갓 만들어진 모든 촉매들은 225°C에서 3시간 동안 질소 가스로 예비처리하고 노화된, 하지만 시험되지는 않았던 촉매의 경우는 24시간 이상 예비처리한다.

<157> 초기 반응기(가열용 매질)의 온도는 225°C이다. 초기 온도에서 1시간이 지난 후에 온도를 235°C로 올리고 그 다음에 245°C로 조정한다. 그런 뒤 산소의 전환율을 40%로 일정하게 유지시키도록 온도(T_{40})를 조정한다. 결과를 다음의 표 V에 수록하였다. 각 레벨마다 4-24 시간 동안 완화제의 수준을 달리하여 최적의 완화제의 수준을 결정하고 촉매를 전체적으로 약 24 시간동안 스트림 위에 있게 하고 난 후에 T_{40} 과 S_{40} 을 얻어 이를 다음의 표 V에 수록하였다. 공급용 가스의 조성, 가스의 유속 및 공급 및 생성물 가스의 조성을 측정하는데 사용된 분석기기의 켈리 브레이션에 약간씩의 차이가 있기 때문에 주어진 촉매의 측정된 선택도 및 활성은 실험을 할 때마다 약간씩 다를 수 있다.

<158> 매번 달리시험된 촉매의 성능을 의미있게 비교하기 위해서 다음의 예시적 구체예에 기재된 촉매들을 S_{40} 이 81.0%이고 T_{40} 이 230°C인 기준 촉매와 동시에 시험하였다.

<159> 앞서 제조한 촉매 F와 비교용 촉매 G를 상기한 방법을 이용하여 시험하고 그 결과를 다음의 표 VI에 수록하였다.

<160> [표 IV]

| | $S_{40}, \%$ | $T_{40}, ^\circ\text{C}$ |
|----------|--------------|--------------------------|
| 촉매 F | 87.2 | 249 |
| 비교용 촉매 G | 86.5 | 262 |

<162> 표 IV로부터 알 수 있듯이 촉매 F의 초기 선택도 및 초기 활성은 비교용 촉매 G의 것보다 향상되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아릴성 수소가 없는 올레핀을 산소로 증기상 에폭시화시키는데 적합한 촉매로서, 담체내에 있는 알파 알루미나 총 중량의 95-40 중량%를 제공하고 결정 크기의 중앙값이 0.4-4 μm 인 입자 형태의 제 1 알파 알루미나 성분과 담체 내에서의 알파 알루미나의 나머지 양을 구성하며 줄-겔 과정에 의해 그 자리에서 생성된 제 2 알파 알루미나 성분으로 구성되며, 파쇄 강도가 최소한 2.3 kg이고 침강된 총진 밀도가 최소한 0.48 kg/liter인 촉매 담체 위에 촉매 총중량을 기준으로 1-40 중량% 범위의 은과 촉매 총중량을 기준으로 10-3000 ppm 범위의 알칼리 금속이 담지되어 있는 것으로 구성된 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기한 담체에서 제 1 알파 알루미나 성분이 제 1 구성성분과 제 2 구성성분으로 이루어지는데, 상기 제 1 구성성분은 입자크기의 중앙값이 2.5-4 μm 이고 평균 결정크기가 1.5-2.5 μm 인 입자 형태로 제 1 성분의 10-90 중량%를 구성하고, 상기 제 2 구성성분은 입자 크기의 중앙값이 4-10 μm 이고 평균 결정 크기가 0.4-0.8 μm 인 입자 형태로 제 1 성분의 90-10 중량%를 구성하는 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 담체에서, 제 2 알파 알루미나 성분이 시딩된 졸-겔 과정에 의해 만들어지는 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 담체에서, 졸-겔 알루미나가 촉매 담체내 알파 알루미나로 측정된 총 알루미나 중량의 0.2-5 중량%의 양의, 입자 크기가 1 μm 보다 작은 알파 알루미나 시드에 의해 시딩된 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 담체가 담체내 알파 알루미나로서 표시된 알루미나의 중량을 기준으로 0.05-1 중량%의 티타니아로 더 구성되는 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 담체의 공극 부피가 0.3-0.6 ml/g 인 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 담체가 알파 알루미나로서 표시된 알루미나 성분의 1-3 중량%되는 양의 세라믹 결합 물질로 더 구성되는 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 알칼리 금속 촉진제가 칼륨, 루비듐, 세슘, 리튬, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서, 촉매가 레늄 촉진제로 더 구성되는 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서, 촉매가 황, 몰리브데늄, 텅스텐, 크로뮴 및 이들의 혼합물에서 선택된 레늄 보조-촉진제로 더 구성된 촉매.

청구항 11

a) i) 입자 크기의 중앙값이 3-8 μm 이고 결정 크기의 중앙값이 0.4-4 μm 인 알파 알루미나 성분;

ii) 촉매 담체내에서의 알파 알루미나(겔 및/또는 졸)의 총 중량의 5-60 중량%가 되도록 하기에 충분한 양의 알파 알루미나의 수화된 전구체;

iii) 알파 알루미나의 중량을 기준으로 5-40 중량% 되는 연소물질; 및

iv) 상기 혼합물을 압출시키기에 충분한 양의 물;

로 구성되는 혼합물을 만들고;

b) 상기 혼합물을 원하는 모양으로 압출시킨 뒤;

c) 전구체 물질로부터 만들어진 알파 알루미나 매트릭스안에 평균 입자 크기가 3-8 μm 이고 결정 크기의 중앙값이 0.4-4 μm 인 알파 알루미나 입자들이 분산되어 있는 촉매 담체를 만들도록 알파 알루미나 전구체를 연소시켜 알파 알루미나로 전환시키는 단계로 구성되는, 제1항의 촉매 담체를 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 담체에서의 알파 알루미나의 전구체가 보해마이트로 구성되는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 담체에서의 알파 알루미나의 전구체가 알루미나 트리 하이드레이트로 더 구성되는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 촉매 담체내에서, 알파 알루미나 전구체가 알파 알루미나로 측정된 총 알루미나 중량을 기준으로 0.2-5% 되는 양의, 크기가 1 μm 보다 작은 알파 알루미나 입자에 의해 시딩되는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 조제물내 알파 알루미나로 표시된 알루미나의 중량을 기준으로 0.05-1 중량%의 티타니아를 압출될 혼합물에 부가하는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 혼합물내에서 알파 알루미나로서 표시된 알루미나 성분의 1-3 중량%되는 양의 세라믹 결합 물질을 압출가능한 혼합물에 부가하는 방법.

요약

본 발명은 담체내에 있는 알파 알루미나 총 중량의 95 ~40 wt% 를 제공하고 결정 크기의 중앙값이 0.4 ~ 4 μm 인 입자 형태의 제 1 알파 알루미나 성분과 담체내에서의 알파 알루미나의 나머지 양을 구성하며 콜 - 겔 과정에 의해 자제적으로 생성된 제 2 알파 알루미나 성분으로 구성되며, 파쇄강도가 최소한 2.3 Kg 이고 침강된 총진 밀도가 최소한 0.48 Kg/Liter 인 알파 알루미나를 기본으로하는 신규한 촉매 담체위에 은과 촉진량만큼의 알카리 금속이 담지되어있는, 산화 에틸렌 촉매로에 관한것이다. 임의에 따라 티타니아를 촉매 담채에 부가할수도 있다.