(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 23/78
B01J 23/72
C07C 17/156

(45) 공고일자 2001년03월02일
(11) 등록번호 10-0282091
(24) 등록일자 2000년11월24일

(21) 출원번호	10-1993-0013742	(65) 공개번호	특1994-0001934
(22) 출원일자	1993년07월21일	(43) 공개일자	1994년02월16일

(30) 우선권주장 7/920,721 1992년07월28일 미국(US)

(73) 특허권자 옥시 비닐스, 엘.피. Duane M. stamp
미국 텍사스 댈러스 엘비제이 프리웨이 5005 (75244)
(72) 발명자 죠오지 한센 영
미합중국 77573 텍사스 리규 시티 하아우드 드라이브 124
조셉 알렌 카우퍼
미합중국 44256 오하이오 메디나 젠트리 드라이브 1115
빅터 제임스 죤스톤
미합중국 44224 오하이오 실버 레이크 켄트 로드 2920
(74) 대리인 남상선

심사관 : 성영환

(54) 에틸렌을 에틸렌 디클로라이드(EDC)로 옥시클로르화시키기 위한 촉매 및 방법

요약

본 발명은 에틸렌을 1,2-디클로로에탄으로 옥시클로리네이션시키기 위한 촉매 조성물에 관한 것이다. 촉매는 유동상으로 적용되는 경우에는 고표면적 담체상에 또는 고정상으로 적용되는 경우에 높거나 낮은 표면적의 담체상에 염화구리, 적어도 하나의 알칼리 금속, 적어도 하나의 희토류 금속 및 적어도 하나의 IIA 족 금속을 포함한다. 촉매 조성물은 담체에 금속을 담지시킴으로써 제조된다. 에틸렌은 EDC로 옥시클로리네이션시키는 공정에 있어서, 본 발명에 따른 촉매 조성물을 사용함으로써, 촉매의 응집이 일어나지 않으면서 높은 에틸렌 효율, 높은 EDC 생성순도 및 높은 HCl 전환율을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에는 1,2-디클로로에탄을 생성하기 위한 에틸렌의 옥시크롤리네이션 공정이 기재되어 있다. 공정은 에틸렌, 산소 또는 기체와 염화수소를 포함하는 산소 혼합물을 반응영역에서 고정 또는 유동 촉매 조성물과 접촉시키는 단계와, 반응영역으로 부터 1,2-디클로로에탄을 배출시켜 회수하는 단계를 포함한다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

에틸렌을 에틸렌 디클로라이드(EDC)로 옥시클로르화시키기 위한 촉매 및 방법

[도면의 간단한 설명]

제 1도는 종래의 네가지 촉매 및 본 발명에 따른 촉매의 온도에 대한 에틸렌 디클로라이드의 선택도에 대한 그래프이다.

제 2도는 종래의 네가지 촉매 및 본 발명에 따른 촉매의 온도에 대한 염화수소(HCl) 전화율에 대한 그래프이다.

제 3도는 종래의 네가지 촉매 및 본 발명에 따른 촉매 온도에 대한 트리안(부산물) 선택도에 대한 그래프이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

● : 제 1 촉매 (알루미나 지지체상의 구리)

▲ : 제 2 촉매 (마그네슘이 첨가된 구리)

◆ : 제 3 촉매 (구리, 바륨 및 칼륨)

■ : 제 4 촉매 (구리, 칼륨 및 희토류 금속 혼합물)

○ : 본 발명에 따른 촉매

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 통상적으로 에틸렌 디클로라이드(EDC)라고 하는 1,2-디클로로에탄올을 생성하기 위한 에틸렌의 유동층 또는 고정층 옥시클로르화(oxychlorination) 촉매 반응에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 개량된 구리 촉매 및 이의 에틸렌 옥시클로르화 반응에서의 용도에 관한 것이다.

옥시클로르화 반응으로서의 염소화된 탄화수소를 생성하기 위한 촉매는 다년간 널리 사용되고 있다. 옥시클로르화 반응에 의한 1,2-디클로로에탄으로의 에틸렌(C_2H_4) 전환 반응은 전세계적으로 상업용 설비내에서 행해지고 있다. 바람직한 방법으로는 유동 촉매층 상에서의 에틸렌, 염화수소(HCl) 및 산소 또는 산소 함유 기체(예컨데, 공기)의 혼합물의 한 증기상 반응이 있다. 이에 요구되는 조건의 예가 하아프링(Harpring) 등의 미국 특허 제 3,488,399호에 기재되어 있다.

옥시클로르화 반응에 사용되는 일반적인 촉매에는 약 4내지 17중량%의 구리 화합물이 포함된다. 일반적으로, 구리 화합물은 실리카, 규조토, 점토, 백토 또는 알루미나와 같은 고정된 유동성 지지체 입자상에 침착된 활성 촉매 성분으로서의 염화구리이다. 비고정층 촉매 반응에 사용할 경우, 지지체는 반응영역으로부터 촉매가 지나치게 손실되지 않고 쉽게 유동가능해야 하며, 상기 방법에 있어 유용한 적합한 입자 밀도, 내마모성 및 입도 분포를 가져야한다. 본 발명에 가장 근접하여 설정된 옥시클로르화 방법에는 감마 알루미나, 알파 알루미나, 소위 마으크로겔 알루미나 또는 이외 형태의 "활성" 알루미나와 같은 알루미나 지지체가 사용될 수 있다. 표준 고정층 및 유동층 알루미나 기재 옥시클로르화 촉매는 주요 면에서 개량될 수 있다.

옥시클로르화 촉매는 에틸렌을 기재로 하는 EDC의 수율을 최대로 얻게 하는 것이 바람직하다(즉, 에틸렌이 보다 완전히 EDC로 전환되고, 반응하여 보다 덜 탄소 산화물 및 고급 염소화 물질을 생성하도록). 대규모의 EDC 제조 에서, 에틸렌의 EDC로의 전환율이 소량 증가하는 것은 매우 큰 가치가 있다. 예컨데, 연간 10억 파운드의 EDC 옥시클로르화 플랜트에 있어서, 1%의 에틸렌 효율 증가는 매년 약 오십만 내지 약 백만 달러를 절감할 수 있게 한다. 더욱이, 증가된 에틸렌 효율은 생성되는 부산물의 양을 감소시키면서 탄화수소 및 염화 탄화수소의 환경으로의 방출 가능성을 감소시킨다.

또한, 환경 및 경제적인 원인을 고려할 때, 옥시클로르화 촉매가 반응에 사용되는 염화수소(HCl)의 전환율을 높이는데 적용하는 것이 훨씬 더 바람직하다. EDC로의 에틸렌 전환율을 높이기 위한 시도에 있어서, 에틸렌에 대한 HCl 양이 많은 경우, 반응기내에서의 높은 HCl "돌파구(break through)" 하루를 유도하여 부식 문제를 일으킬 수 있을 것이다. 따라서, 현재의 옥시클로르화 방법은 높은 HCl 전환과 함께가능한한 2:1의 이론치에 접근하지만, 이 비를 초과하지 않는 HCl 대 에틸렌의 몰비로 조작되도록 시도될 것이다. 에틸렌이 촉매상을 한번에 통과하는 상업적 실시에 있어서, 그 비는 일반적으로 약 1.93 내지 약 1.97이 된다. 반응하지 않은 에틸렌이 분리되어 재순환되는 방법에 있어서, 약 1.88 내지 약 1.92의 낮은 비가 적용될 수 있다. 상기 2가지 적용에서도 높은 HCl 전환과 높은 에틸렌 효율이 결합되는 것이 가장 바람직하다.

최근, 알루미나 유동층에서의 전형적인 염화구리 촉매는, HCl/에틸렌의 공급 몰비가 약 1.9보다 큰 경우의 옥시클로르화 반응 동안 촉매의 "점착성"이 일어날 수 있는 것으로 나타난다. 기본적으로 촉매 입자의 응집 현상인 촉매의 점착성은 유동층 옥시클로르화 방법에서 최적의 에틸렌 및 HCl 공급 원료의 효율을 달성하는데 중요한 장벽이 될 수 있다. 옥시클로르화 반응 촉매로부터 가장 높은 에틸렌 효율을 얻기 위해서는 HCl/에틸렌 공급 몰비를 화학량론치가 2.0에 근접하면서 이를 초과하지 않도록 조작할 필요가 있다. 그러나, 상업적 방법에서 HCl/에틸렌 공급비가 약 1.9를 초과하여 증가하므로써, 표준 유동층 옥시클로르화반응 촉매는 점차 점착성이 증가하게 된다. 증가된 촉매 점착성은 유동층의 열전달 특성을 저하시키고, 촉매층내에 열점을 발생시키며, 원료 물질의 전환율 및 수율을 감소시키고, 극한 경우, 실질적으로 반응상의 붕괴 및 슬럼프를 일어나게 하여 증기 채널이 층을 통과하게 된다. 상업적인 조작에 있어서, 원료 물질의 전복, 온도의 변화 등은 HCl/에틸렌 비가 바람직한 비를 초과하도록 할 수 있으며, 이에 따라 성능이 우수한 옥시클로르화촉매로는 넓은 범위의 HCl/에틸렌의 공급비(1.85 내지 2.2)에서 작용할 수 있는 촉매능이 요구된다. 이외 우수한 성능의 촉매로서 요구되는 특성으로는 우수한 유동성과 높은 전환율, 수율 및 효율이 있다. 촉매 점착성은 문제점과 이의 부분적 제어를 위한 수단 및 장치가 카우퍼(Cowfer) 등의 미국 특허 제 4,226,798호에 기재되어 있다. 표준 옥시클로르화 반응 촉매에서 점착성을 억제시키는 방법은 카우퍼 등의 미국 특허 제 4,339,620호에 기재되어 있다. 이러한 장치 및 방법은 도움이 될 수는 있으나, 반응 동안에 점착성을 일으키지 않는 옥시클로르화 촉매를 사용하는 것이 보다 실용적이고 효과적이다.

참고 문헌에는 염화구리와 함께 알카리 금속, 알카리토 금속 또는 희토류 금속을 사용하는 것이 기재되어 있다. 이러한 촉매는 조성에 있어서, 본 발명의 촉매와 유사하나, 여전히 조성 및 성능에 있어서 개선의 여지가 있다. 이러한 참고 문헌중에는 촉매 성능을 개선하기 위해 사용되는 금속의 양과 유형을 제시하거나 설명하고 있는 것은 없다. 에틸렌을 EDC로 옥시클로르화 시키기 위한 촉매 개량에 많은 노력들이 행해져 왔다. 생성되는 생성물의 용적이 크기 때문에, 효율에서의 작은 증가는 비용 절감에 큰 이점을 준다. HCl 전환 및 에틸렌 효율의 증가는 또한 환경에도 유리한 영향을 미친다.

옥시클로르화 반응을 위한 개선된 촉매를 개발하는데 많은 노력이 행해져 왔다. 본 발명에 따른 촉매 및 방법에 가장 근저하는 참고 문헌으로 에덴(Eden) 등의 미국 특허 제 4,740,642호 및 미국 특허 제 3,205,280호를 주목해 볼 가치가 있다. 미국 특허 제 4,740,642호는 구리, 알카리 금속염 및 희토류 금속염을 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다. 미국 특허 제 3,205,280호에는 염화칼륨과 같은 알카리 금속 및/또는 알카리토 금속, 구리와 같은 전이금속, 및/또는 디디뮴과 같은 희토류 금속을 그위에 가지는 Al_2O_3 지지체의 촉매 조성물(실질적으로 표면적을 낮추는 900℃에서 소성됨)이 기재되어 있다. 상기의 두 참고 문헌에서는 구체화되고 한정된 알카리 또는 알카리 토금속 대 전이금속 또는 희토류 그목비를 필요로 한다.

본 발명에 따른 촉매는 몇가지 기준에 근거하여 설정되었다: 에틸렌 효율, 에틸렌 전환율, HCl 전환율, EDC 선택도, 이산화탄소 및 일산화탄소 선택도, 트리안(1,1,2-트리클로로에탄) 선택도 및 유동층 촉매에

대한 유동성, 에틸렌 및 HCl 전환율은 반응기에서 소모되는 반응물의 양(몰%)이다. 에틸렌 효율은 에틸렌 전환율과 EDC 선택도에 의해 구해지며, 예컨데, 99% 에틸렌 전환율과 95% EDC 선택도는 94% 에틸렌 효율이 되게 한다. 에틸렌 효율에 있어서의 0.5% 정도의 적은 증가는 생성물의 용적이 크기 때문에 매우 큰 비용절감의 효과를 얻을 수 있다. 또한, 예컨데 트리안(1,1,2-트리클로로에탄)과 같은 염소화된 부산물과 같은 폐기물의 감소가 큰 이점으로 나타날 수 있다. 최근 이러한 물질들은 제조업자가 톤당 500달러 정도의 많은 비용을 들여 환경에 안전한 방식으로 처리할 수 있다. 따라서, 이러한 부산물의 감소는 환경오염 가능성을 감소시킬 뿐 아니라 경비도 절감할 수 있다.

본 발명에 따른 촉매 조성물은 염화구리, 1종 이상의 알카리 금속, 1종 이상의 희토류 금속 및 1종 이상의 제 IIA족 금속을 포함한다. 촉매 조성물은 지지체상에 금속을 침착시키므로써 제조된다. 에틸렌을 EDC로 옥시클로르화시키는 반응에 본 발명에 따른 촉매 조성물을 이용하므로써, 촉매의 점착성이 일어나지 않으면서 높은 에틸렌 효율(%), 높은 EDC 생성물 순도 및 높은 HCl 전환율(%)을 얻을 수 있다. 더욱이, 이러한 촉매 성능의 모든 이점들은 어느 한 이점이 다른 이점들을 제한하지 않으면서 동시에 얻어진다.

제 1도, 제 2도 및 제 3도는 네가지 종래의 촉매와 본 발명에 따른 촉매에 대해 각각, 온도에 따른 에틸렌 디클로라이드(EDC) 선택도, 온도에 따른 HCl 전환율 및 온도에 따른 트리안(부산물) 선택도를 나타내는 그래프이다. 모든 촉매는 디클로라이드에 대하여 약 5%의 침착된 구리 금속을 포함한다. 제 1 촉매(●)는 알루미나 지지체상의 구리이다. 제 2 촉매(▲)는 마그네슘이 첨가된 구리이다. 제 3 촉매(◆)는 구리, 바륨 및 칼륨이다. 이는 에덴(Eden)의 미국 특허 제 4,446,249호에 기재된 촉매 조성물이다. 제 4 촉매(■)는 구리, 칼륨, 및 희토류 금속 혼합물이다. 이는 에덴 등의 미국 특허 제 4,740,642호에 기재된 촉매 조성물이다. 마지막 촉매(○)가 본 발명에 따른 촉매이다.

본 발명에 따른 촉매 조성물에는 수비게 입수할 수 있는 지지물질이 사용된다. 유동층 촉매 반응의 경우, 금속은 표면적이 큰 지지체상에 침착될 수 있다. 유동층 촉매 반응에 있어서 표면적이 큰 지지체를 필요로 하는 주요한 이유는, 금속이 넓은 표면적에 분산될 수 있도록 촉매의 점착성을 감소 시킬 필요가 있기 때문이다. 고정층 촉매 반응에서, 지지체는 표면적이 넓거나 좁을 수 있다. 지지물질의 예로는 실리카, 마그네시아, 규조토, 점토, 백토, 알루미나 또는 이들의 배합물과 같은 물질들이 포함되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 촉매 방법은 표면적이 큰 지지체를 사용하는 한 유동층 촉매 반응이며, 편의상 이하에서 본 발명을 이와 관련하여 기재할 것이며, 이는 단지 예시적인 것이며, 이에 국한되는 것은 아닌 것으로 이해해야 한다.

표면적이 넓은 유동성 지지체의 예로는 실리카, 마그네시아, 규조토, 점토, 백토, 알루미나 또는 이의 배합물과 같은 물질들이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직한 지지체는 표면적이 넓은 알루미나(흔히, ɣ-알루미나로 칭함)이다. 본 발명은 이하에서 알루미나 지지체와 관련하여 기재할 것이다. 이는 예시적인 것이며, 이에 제한되는 것은 아니다. 유동성 알루미나 지지체는 표면적이 약 30 내지 250㎡/g이고, 압밀 용적 밀도가 입방 센티미터 당 0.8 내지 1.1이고, 공극 용적이 g당 0.2내지 0.5㏄이며, 입도 분포는 약 70 내지 95중량%의 입자가 직경이 80마이크론 미만이고, 약 30 내지 50중량%의 입자가 직경이 45마이크론 미만이고, 약 15 내지 30중량%의 입자가 직경이 30마이크론 미만이고, 5중량% 이하의 입자가 직경이 200마이크론보다 크며, 10중량% 이하의 입자가 직경이 20마이크론 보다 작다. 이러한 알루미나 지지물질은 용이하게 유동가능하며, 비교적 안정하고, 기계적으로 강하며, 내마모성이 있다.

몇몇 알루미나 지지물질은 산화 알루미늄(Al_2O_3) 이외에 산화나트륨, 산화마그네슘 등의 금속 산화물과 그 밖의 금속을 소량 함유할 수 있다. 이러한 알루미늄 지지체는 본 발명에 용이하게 사용될 수 있다.

본 발명에 사용되는 알칼리 금속으로는 나트륨, 칼륨, 리튬, 루비듐, 세슘, 또는 이러한 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 혼합물이 있다. 알칼리 금속은 수용성 염의 형태로 사용되며, 바람직하게는 알칼리 금속 염화물의 형태로 사용된다. 그러나, 옥시클로르화 방법중 염화염으로 전환되는 브롬화염과 같은 다른 활로겐화염이 있다. 알칼리 금속은 촉매 조성물 총 중량을 기준으로 하여 약 0.2 내지 약 2.0중량%(금속으로서의 중량%)으로 사용된다. 바람직한 알칼리 금속은 칼륨, 리튬 및 세슘이다. 가장 바람직한 알칼리 금속은 칼륨이며, 바람직한 알칼리 금속염은 염화칼륨이다. 요구되는 알칼리 금속의 최소량은 0.2중량%이다. 바람직한 알칼리 금속의 최소량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.25중량%이다. 가장 바람직한 알칼리 금속의 최대량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 2.0중량%이다. 가장 바람직한 알칼리 금속의 최대량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 1.5중량%이다.

본 발명에 사용되는 희토류 금속은 주기율표상의 원자번호 57 내지 71의 원소와 유사 희토류 원소인 이트륨 및 스칸듐일 수 있다. 희토류 금속의 예에는 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 또는 디디뮴과 같은 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 천연 혼합물을 포함된다. 희토류 금속은 희토류 금속 염화물 형태로 사용된다. 그러나, 옥시클로르화 방법 동안 염화물로 전환되는 그 밖의 희토류 금속염이 사용될 수 있으며, 예를 들어 탄산염, 질산염 또는 브롬화염과 같은 다른 할로겐화물이 있다.

희토류 금속은 촉매 조성의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 9중량%로 사용된다. 희토류 금속의 바람직한 최소량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.1중량%이다. 희토류 금속의 가장 바람직한 최소량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.5중량%이다. 희토규 금속의 최대량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 9중량%이다. 희토류 금속의 바람직한 최대량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 6중량%이다. 희토류 금속의 가장 바람직한 최대량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 3중량%이다. 일반적으로, 사용되는 희토류 금속은 염화염 형태의 세륨 또는 디디뮴이다.

놀랍게도 혼합물이 주로 란탄과 세륨이며, 란탄의 중량%가 새륨의 중량보다 더 큰 희토류 금속 혼합물을 사용하므로써 촉매의 활성도가 증가되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 증가된 촉매 활성은 낮은 작동 온도에서도 에틸렌 전환율이 유지되기 때문에 개선된 EDC 선택도를 제공한다. 바람직한 란탄 대 세륨의 백분율 비는 2.0이상이다. 보다 높은 온도에서 작동하는 것이 요구되는 경우, 사용되는 희토륨 금속의 혼합물을 사용하는 촉매 조성물은 란탄 함량 보다 세슘의 함량이 더 커야 한다.

IIA족 금속에는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨이 있다. 바람직하게는 IIA족 금속은 마그네슘 및 바

륨이다. IIA족 금속의 바람직한 최소량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 0.05중량%이다. IIA족 금속의 가장 바람직한 최소량은 약 0.25중량%이다. IIA족 금속의 바람직한 최대량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 4.0중량%이다. IIA족 금속의 보다 바람직한 최대량은 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 약 3.0중량%이다. IIA족 금속의 가장 바람직한 최대량은 약 2.0중량%이다.

금속염은 지지체상에서 임의의 적합한 용매중에 염 용액을 첨가시키므로써 첨가될 수 있다. 용액을 형성할 수 있는 금속염은 어느 것이라도 적합하나, 바람직한 금속염은 염화염이다. 바람직한 용매는 물이다.

알루미나 지지체상에 금속을 첨가하는 방법중 하나는 구리 화합물의 수용성 염과 함께 금속의 수용성 염 수용액으로 지지체를 점착시키고 습윤 상태의 지지체를 건조시켜 달성된다. 알칼리 금속, 희토류 금속 및 IIA족 금속은 유동성 촉매를 생성하기 위해 구리 화합물이 침착되기 전에 지지체상에서 소성될 수있으나, 이것이 반드시 필요한 것은 아니다.

구리, 알카리 금속, 희토류 금속 및 IIA족 금속 충전물에 대한 특정한 범위만이 상기의우수한 촉매 성능 특성을 모두 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 활성 금속의 특정 충전물 이외의 충전물은 모든 면에서 우수한 성능을 갖는 것은 아니다.

구리 화합물은 수용성 염의 형태로도 사용되며, 바람직하게는 염화구리의 형태로 사용된다. 그러나, 옥시클로르화 방법중 염화물로 전환될 수 있는 질산염, 탄산염 또는 브롬화염과 같은 그 밖의 할로겐화물과 같은 그밖의 구리염이 사용될 수도 있다. 구리염은 상기 기재된 바와 같이 동일한 기술을 사용하여 알루미나 지지체상에 침착된다. 침착된 구리 금속의 양은 목적하는 활성도 및 유동층 촉매 적용을 위한 지지체의 특정 유동 특성을 기준으로 한다. 사용된느 구리 금속의 양은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 사용되는 구리 금속의 양은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 예컨데 약 2 내지 8중량%, 염화구리(II)염으로서 약 4중량% 내지 17중량%이다. 바람직한 구리염은 염화구리이다. 구리 금속의 바람직한 최소량은 촉매 총 중량을 기준으로 하여 약 2.0중량%이다. 구리 금속의 가장 바람직한 최소량은 촉매 총 중량을 기준으로 하여 약 3.0중량%이다. 구리 금속의 바람직한 최대량은 촉매 총 중량을 기준으로 하여 약 8.0중량%이다. 구리 금속의 가장 바람직한 최대량은 촉매 총 중량을 기준으로 하여 약 6.0중량%이다. 구리가 염화구리(II) 염인 경우, 구리염의 최소량은 촉매 총 중량을 기준으로 하여 약 4.0중량%이다. 구리염의 가장 바람직한 최소량은 전체 촉매 중량의 약 6.0중량%이다. 염화구리(II)와 같은 구리염의 바람직한 최대량은 촉매 총 중량을 기준으로 하여 약 17중량%이다. 구리염의 가장 바람직한 최대량은 촉매 총 중량을 기준으로하여 약 13중량%이다. 알칼리 금속, 희토류 금속, IIA족 금속 및 구리 화합물을 함유하는 최종 촉매 조성물은 용이하게 유동할 수 있다.

표면적 및 공극 용적과 같은 특정 특성이 금속염의 침착으로 인해 개질된다. 따라서, 본 발명의 촉매 조성물은 최종 표면적이 약 20 내지 220㎡/g이며, 이는 금속 침착 전에 알루미나 지지체의 표면적 보다 약 10% 내지 30% 낮은 것이다. 유동층 촉매에 대한 표면적의 바람직한 범위는 약 70 내지 약 170㎡/g이다. 유동층 촉매에 대한 표면적의 가장 바람직한 범위는 약 80 내지 약 130㎡/g이다.

이외의 금속들이 본 발명에 따른 촉매 조성물중서 비교적 소량으로 존재할 수 있다. 예컨데, 알칼리토 금속 및/또는 전이금속은 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 1중량% 이하로 존재할 수 있다. 이러한 이외의 금속의 예로는 철, 아연, 납 등이 있다.

본 발명에 따른 촉매 조서물은 상기 기재된 바와 같이 목적하는 금속염의 수용액으로 알루미나 지지체를 습윤 시키므로써 용이하게 제조된다. 이후, 습윤 상태의 알루미나를 약 80 내지 150℃에서 서서히 건조시켜 수분을 제거한다. 금속염의 양은, 최종 촉매가 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 약 2 내지 약 8중량%의 구리, 약 0.2 내지 2.0중량%의 혼입된 알칼리 금속, 약 0.1 내지 9중량%의 희토류 금속 및 약 0.05 내지 4.0중량%의 IIA족 금속을 함유하도록 선택된다. 수용액중에 사용되는 금속염은 상기 기재된 바와 같이 칼륨, 나트륨, 리튬, 루비듐 또는 세슘 또는 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 디디뮴(프라세오디뮴과 네오디뮴을 모두 포함하는 희토류 금속의 혼합물)의 탄산염 및 마그네슘, 바룸, 칼슘 또는 스트론튬 및 구리의 형태가 염화물 또는 탄산염과 같은 수용성 염 형태일 수있다. 고정층 촉매 반응에 대해, 촉매 점착성이 중요한 인자가 되지 않으므로써, 금속의 % 및 총 중량이 증가될 수 있음에 유의해야 한다.

본 발명은 또한 에틸렌의 옥시클로르화 반응으로 에틸렌 디클로라이드(EDC)를 형성하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 반응 영역에서 에틸렌, 산소 또는 산소 함유 기체 및 염화수소(HCl)를 촉매 조성물과 접촉시키는 단계 및 반응 영역의 유출물을 회수하는 단계를 포함한다. 사용되는 촉매는 구리, 알칼리 금속, 희토류 금속 및 IIA족 금속을 포함한다. 금속은 유동층에 대해서는 표면적이 넓은 지지체에, 또는 고정층에 대해서는 표면적이 넓거나 좁은 지지체에 침착된다.

이러한 방법은 반응하지 않은 에틸렌을 배출시키거나 다른 방법으로 제거하는 일회 전용 공정으로 또는 반응하지 않은 에틸렌을 반응기로 다시 재순환시키는 순환 공정으로 수행될 수 있다. 순환 공정에 있어서, 에틸렌에 대한 HCl의 비는 약 1.88 내지 약 1.92의 몰비로 낮아지는 경향이 있다.

본 발명에 따른 촉매 조성물은 에틸렌의 EDC로의 옥시클로르화에 매우 효율적인 촉매이다. 반응공정 온도는 약 190 내지 약 260℃, 보다 바람직하게는 약 220 내지 약 250℃에서 변화한다. 반응 압력은 대기압 내지 약 200psig 정도로 변화한다. 유동층 및 고정층에서의 접촉 시간은 약 10 내지 50초, 바람직하게는 약 20 내지 35초에서 변환한다(접촉 시간은 본원에서는 반응기 제어온도와 최고 압력에서의 공급 가스의 용적 유량계에 대한 축매에 의해 취해지는 반응기 용적의 비율로 정의된다). 반응기로 공급되는 HCl 몰을 기준으로 하여 에틸렌, HCl 및 산소 반응물의 비는 HCl 2.0 몰당, 에틸렌은 약 1.0 내지 약 1.1몰이며, 산소는 약 0.5 내지 0.9몰이다. 전술한 바와 같이, 현재 옥시클로르화 방법은 에틸렌 1몰에 대하여 HCl 약 1.89 내지 약 2.0몰의 화학량론적 비내에서 조작되도록 시도되고 있다.

본 발명은 신규 조성물이 성업적 제조 조건하에서 약 215℃ 내지 약 260℃의 온도에서, 약 30초의 유동층 접촉시간으로 에틸렌을 EDC로 옥시클로르화 시키는 반응에 사용되는 경우, 에틸렌 전환율은 99% 이상이 되며, 에틸렌 효율은 약 96%를 넘게 된다. 이러한 효율은 공지의 촉매 조성물을 사용하여 얻어지는 약 93 내지 95%의 일반적인 상업용 에틸렌 효율과 비교된다. 본 발명의 촉매를 사용하는 HCl의 전환율은 또한

99%를 초과하여 매우 높고, 종래의 공지의 촉매 조성물을 사용하여 얻어지는 전환율을 초과한다. 또한, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 상업적인 옥시클로르화 반응조건하에서 사용되는 경우, "점착성"을 가지지 않는다. 따라서, 본 발명은 개량된 촉매 조성물 이외에, 에틸렌에서 EDC로의 개량된 유동층 에틸렌 옥시클로르화 방법을 제공한다. 에틸렌, 염화수소 및 산소(일회 전용 공정으로 공기로 공급되거나, 배출 가스 순환 반응기에서 산소가스로 공급됨)를 EDC로 전환하기 위한 유동 또는 고정층 옥시클로르화 방법에 본 발명에 따른 촉매 조성물의 사용은 종래의 촉매들에 비해 높은 에틸렌 효율, 높은 EDC 생성물 순도 및 우수한 유동성을 유지하면서 높은 HCl 전환율의 총체적 이점을 모두 포함하는 실질적인 촉매능의 향상을 야기할 수 있다. 또한, 이러한 모든 촉매 성능의 이점들은 상호간에 제한하지 않고 동시적으로 얻을 수 있다.

하기에 기재된 특정 실시예는 본 발명에 따른 촉매 조성물의 특이점을 예시하는 것이며, 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 실시예들은 특히 염화구리, 희토류 금속, 알칼리 금속 및 IIA족 금속의 조합물을 사용하는 특성을 지적하고 있다. 모든 실시예에 있어서, 유동층 옥시클로르화 반응은 실험실 규모의 유동층 반응기를 사용하여 행하여 진다. 반응기 용적, 반응기에 충전되는 촉매의 양, 유체 밀도, 반응물 유량, 온도 및 압력은 모두 반응물과 촉매간의 접촉 시간에 영향을 미친다. 반응기의 높이 대 직경 비 또한 반응 전환율, 선택도 및 효율에 영향을 미친다. 따라서, 촉매 수행 결과로 측정되는 차이점이 반응기의 기하학적 구조 또는 반응기 조건에서의 차이점 보다는 촉매 특성에 있어서의 본래의 차이점 때문이라는 것을 확인하기 위하여, 모든 촉매 성능의 평가는 동일한 접촉 시간, 동일한 공급 조건 설정 및 동일한 반응기 제어 방법을 사용하는, 실질적으로 동일한 실험실 규모의 반응기에서 행하여 진다. 반응기는 반응기 영역을 통해 가스 상태의 에틸렌, 산소(공기) 및 HCl 전환율, EDC 수율 및 에틸렌 효율 및 EDC 생성 순도를 측정하도록 유출 가스의 조성을 측정 및 확인하는 수단이 장치된다.

실시예

이하에서 본 발명을 실시예에 의해 설명하겠으나, 이러한 실시예들로 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아니다. 일반적이고 상세한 상기의 기재와 관련하여, 실시예들은 본 발명을 보다 수비게 이해하라 수 있게 하며, 본 발명의 몇가지 바람직한 실시예들을 제공한다. 실시예, Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ 및 Ⅳ는 선행기술에 기재된 공지의 촉매들에 관한 것으로 비교를 위한 것이다. 실시예 Ⅴ-Ⅸ는 본 발명에 따른 촉매 조성물이다.

일련의 실험들은 본 발명의 촉매 조성물의 독특한 특성을 나타내기 위해서 수행되었다. 실험에서, 기체 반응물, 에틸렌, 산소(공기) 및 염화수소는 에틸렌 1.0몰, 산소 0.8몰 및 염화수소 약 1.9 내지 2.0몰의 몰비로 반응기에 공급된다. 이하에서 제시되는 데이타는 에틸렌 1몰당 염화수소 1.96 내지 1.98몰의 몰 공급비로 얻어진 것이며, 비교의 목적으로 에틸렌 1몰당 염화수소 1.97몰의 일정한 공급비로 공급된다. 촉매들은 모두 동일한 조건에서 비교하며, 그 결과, 이하의 실시예에서 관찰되는 화학적 반응성의 차이점은 촉매 성능에 있어서의 본질적 차이에 영향을 받은 것으로 실험적 설계에 있어서의 차이점으로 인한 것은 아니다.

반응은 약 215℃ 내지 약 240℃의 온도 범위에서 반응물을 촉매층에 통과시키므로써 수행되어 EDC를 형성한다. 각 촉매에 대해 적용되는 온도는 촉매에 의해 가장 우수한 성능이 얻어질 수 있는 범위로 선택된다. 실험에서 사용된 촉매는 각각 주촉매 금속으로서 약 5중량%의 구리 금속(염화구리로 첨가)을 함유한다. 사용되는 유동성 알루미나 지지체는 표면적이 g당 약 150 내지 165평방미터(m^2/g)인 감마 알루미나이다. 사용된 금속은 알루미나 지지체를 해당 염화물(염화구리, 알칼리 금속 염화물, 희토류 금속 염화물 및 IIA족 금속 염화물)의 수용액과 완전히 혼합하고, 습윤 상태의 혼합물을 건조시키며, 가열에 의해 유동성이 있게 하므로써 유동성 알루미나 지지체 상에 침착시킨다. 유동성 촉매 조성물은 약 10내지 30%의 반응 인자에 의해 출발물질인 알루미나 지지체보다 낮은 표면적을 갖는다.

실시예 Ⅰ

본 실시예에 있어서, 적용되는 촉매 조성물은 표면적이 넓은 알루미나 지지체 상의 5% 구리이다. 희토류, 알칼리 금속 또는 IIA족 금속은 사용되지 않는다 반응은 215℃, 220℃ 및 225℃의 온도에서 수행되었으며, 그 결과는 표 1에 기재되어 있다.

표 1

온도(℃)	에틸렌 전환율(%)	HCl 전환율(%)	EDC 선택도(%)	$CO + CO_2$ 선택도(%)	트리안 선택도(%)
215	99.31	98.0	95.13	4.29	0.25
220	99.69	97.94	94.55	4.77	0.32
225	100.0	97.26	93.49	5.84	0.44

실시예 Ⅱ

본 실시예에 있어서, 적용되는 촉매 조성물은 고표면적의 알루미나 지지체상의 4.9%의 구리와 1.6%의 마그네슘이다. 반응은 220℃, 225℃ 및 230℃에서 수행되었으며, 그 결과는 표 Ⅱ에 기재되어 있다.

표 II

온도(℃)	에틸렌 전환율(%)	HCl 전환율(%)	EDC 선택도(%)	$CO + CO_2$ 선택도(%)	트리안 선택도(%)
220	99.34	98.40	95.29	3.90	0.30
225	99.60	98.17	94.52	4.60	0.40
230	99.91	97.68	93.47	5.29	0.42

실시예 III

본 실시예에 있어서, 적용되는 촉매 조성물은 에덴의 미국 특허 제 4,446,249호에 기재된 것이다. 이 조성물은 5%의 구리, 0.6%의 바륨 및 0.5%의 칼륨을 포함한다. 반응은 215℃, 220℃, 225℃ 및 230℃에서 수행 되었으며, 그 결과는 표 III에 기재되어 있다.

표 III

온도(℃)	에틸렌 전환율(%)	HCl 전환율(%)	EDC 선택도(%)	$CO + CO_2$ 선택도(%)	트리안 선택도(%)
215	98.92	99.14	96.42	3.02	0.24
220	99.55	98.88	95.42	3.92	0.29
225	99.96	98.85	94.67	4.57	0.48
230	100.0	98.26	94.63	5.20	0.64

실시예 IV

본 실시예에 있어서, 사용되는 촉매 조성물은 에덴 등의 미국 특허 제 4,740,642호에 기재된 것이다. 사용된 촉매는 0.8%의 알칼리 금속(칼륨)과 2.1%의 희토류 금속(세륨)과 함께 5.0중량%의 구리를 포함한다. 촉매는 220℃, 225℃, 230℃ 및 235℃의 온도에서 상기 실시예에서 설명된 바와 동일하게 제조하여 시험한다. 모든 촉매는 우수한 유동성을 나타낸다. 그 결과는 표 IV 기재되어 있다.

표 IV

온도(℃)	에틸렌 전환율(%)	HCl 전환율(%)	EDC 선택도(%)	$CO + CO_2$ 선택도(%)	트리안 선택도(%)
220	99.20	99.30	96.2	3.15	0.33
225	99.54	99.18	95.41	3.75	0.44
230	99.82	99.20	94.85	4.12	0.58
235	99.99	98.95	93.95	4.68	0.80

실시예 V

본 실시예에 있어서, 사용되는 촉매 조성물은 고표면적 알루미나 지지체에 4%의 구리, 1.0% 칼륨, 2.3% 세륨 및 1.2%의 마그네슘을 포함한다. 반응은 220℃, 225℃, 230℃, 235℃ 및 240℃의 온도에서 수행된다. 그 결과는 표 V에 기재되어 있다.

표 V

온도(℃)	에틸렌 전환율(%)	HCl 전환율(%)	EDC 선택도(%)	$CO + CO_2$ 선택도(%)	트리안 선택도(%)
220	97.0	98.50	98.04	1.32	0.23
225	98.23	99.33	97.28	1.83	0.30
230	98.80	99.30	96.6	2.56	0.39
235	99.38	99.35	95.9	3.11	0.52
240	99.99	99.13	94.98	3.86	0.71

실시예 VI

촉매 조성물은 미국 특허 제 4,740,642호(제조과정이 실시예 IV와 유사)에 기재된 바에 따라 제조되며, 4.5%의 구리, 0.7%의 칼륨 및 2.0%의 희토류 금속 혼합물을 포함한다. 이 촉매를 염화마그네슘 용액으로 처리하여 마그네슘이 1.2%가 되게 한다. 이들 반응의 결과가 표 VI에 기재되어 있다.

표 VI

온도(℃)	에틸렌 전환율(%)	HCl 전환율(%)	EDC 선택도(%)	$CO + CO_2$ 선택도(%)	트리안 선택도(%)
230	98.47	99.17	96.77	2.67	0.46
235	98.83	98.72	95.73	3.55	0.59
240	99.24	98.83	95.00	4.00	0.79

실시예 VII

본 실시예는 란탄의 백분율(%)이 높은 희토류 금속 혼합물이 사용되는 것을 제외하고는 실시예 V와 유사하다. 금속의 충전량은 다음과 같다:

구리 3.9%, 칼륨 1.0%, 희토류 금속 혼합물 2.25% 및 마그네슘 1.3%

희토류 금속 혼합물은 란탄 52%, 세륨 20%, 네오디뮴 21% 및 프라 세오디뮴 7%이다. 반응은 225℃, 230℃ 및 235℃에서 수행된다. 이 결과가 표 VII에 기재되어 있다.

표 VII

온도(℃)	에틸렌 전환율(%)	HCl 전환율(%)	EDC 선택도(%)	$CO + CO_2$ 선택도(%)	트리안 선택도(%)
225	98.96	99.35	96.74	2.85	0.33
230	99.32	99.3	95.93	3.41	0.53
235	99.68	99.25	95.11	3.97	0.74

실시예 VIII

본 실시예는 마그네슘이 바륨으로 대체되는 것을 제외하고는 실시예 V와 유사하다. 금속의 충전량은 다음과 같다: 구리 4%, 칼륨 0.5%, 세륨 1.5% 및 바륨 0.7%. 반응은 몇가지 온도에서 수행되며, 촉매는 에틸렌 및 HCl이 EDC로 전환됨에 있어 우수한 결과를 나타내었다.

실시예 IX

본 실시예는 마그네슘이 칼슘으로 대체된 것을 제외하고는 실시예 V와 유사하다. 금속의 충전량은 다음과 같다: 구리 4.7%, 칼륨 1.2%, 세륨 2.9% 및 칼슘 1.2%. 반응은 여러 온도에서 수행되며, 촉매는 에틸렌 및 HCl이 EDC로 전환함에 있어 우수한 결과를 나타내었다.

상기의 바람직한 실시예들은 본 발명의 요지와 범주를 설명하기 위하여 주어진 것이다. 이러한 실시예들은 기술분야의 숙련자에게 다른 실시예가 가능함을 자명하게 한다. 이러한 다른 실시예들은 본 발명의 범

주내에 있는 것이다. 따라서, 본 발명은 단지 첨부되는 특허청구의 범위에 의해서만 한정된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 2 내지 8중량%의 구리, 0.2 내지 2중량%의 알칼리 금속, 0.1 내지 9중량%의 희토류 금속 및 0.05 내지 4중량%의 IIA족 금속을 포함하는 활성 금속 조성물을 가지는 지지체를 포함하며, 모든 금속이 지지체 상에 침착되어 있는 촉매 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 활성 금속 조성물이 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 3 내지 6중량%의 구리, 0.25 내지 1.3중량%의 알칼리 금속, 0.5 내지 6중량%의 희토류 금속 및 0.25 내지 3중량%의 IIA족 금속을 포함하며, 모든 금속이 지지체 상에 침착되어 있는 촉매 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 지지체가 표면적이 넓은 지지체인 촉매 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 지지체가 알루미나 지지체인 촉매 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, IIA족 금속이 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.25 내지 3중량%의 양으로 존재하는 촉매 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, IIA족 금속이 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%의 양으로 존재하는 촉매 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, IIA족 금속이 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 촉매 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, IIA족 금속이 마그네슘 또는 바륨인 촉매 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서, IIA족 금속이 마그네슘인 촉매 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨, 리튬, 나트륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 촉매 조성물.

청구항 11

제 10항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨인 촉매 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 이트륨 및 스칸듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 촉매 조성물.

청구항 13

제 12항에 있어서, 희토류 금속이 세륨, 란탄, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이며, 세륨의 백분율이 란탄의 백분율보다 큰 촉매 조성물.

청구항 14

제 13항에 있어서, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이며, 란탄의 백분율이 세륨의 백분율보다 큰 촉매 조성물.

청구항 15

제 14항에 있어서, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이며, 란탄의 백분율 대 세륨의 백분율의 비가 2:1 이상인 촉매 조성물.

청구항 16

제 1항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨이고, 희토류 금속이 세륨이며, IIA족 금속이 마그네슘인 촉매 조성물.

청구항 17

제 1항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨이며, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이고, 란탄의 백분율 대 세륨의 백분율의 비가 2:1 이상이며, IIA족 금속이 마그네슘인 촉매 조성물.

청구항 18

제 1항에 있어서, 지지체 상에 IIA족 금속이 침착되기 이전에 구리, 알칼리 금속 및 희토류 금속이 침착되는 촉매 조성물.

청구항 19

에틸렌, 산소 또는 산소 함유 기체 및 염화수소의 혼합물을 반응 영역에서 촉매 조성물과 접촉시키고, 반응 영역의 유출물부터의 1,2-디클로로에탄을 회수하므로써 1,2-디클로로에탄을 제조하기 위한 에틸렌의 옥시클로르화 방법에 있어서, 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 8중량%의 구리, 0.2 내지 2중량%의 알칼리 금속, 0.1 내지 9중량%의 희토류 금속 및 0.05 내지 4중량%의 IIA족 금속을 포함하는 촉매 조성물의 사용을 포함하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 활성 금속 조성물이 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 3 내지 6중량%의 구리, 0.25 내지 1.3중량%의 알칼리 금속, 0.5 내지 6중량%의 희토류 금속 및 0.25 내지 3중량%의 IIA족 금속을 포함하며, 모든 금속이 지지체상에 침착되는 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 금속이 유동성 고표면적 지지체상에 침착되는 방법.

청구항 22

제 19항에 있어서, 금속이 지지체상에 침착되고, 촉매반응이 고정층에서 수행되는 방법.

청구항 23

제 21항에 있어서, 지지체가 알루미나 지지체인 방법.

청구항 24

제 19항에 있어서, IIA족 금속이 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.25 내지 3중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 25

제 24항에 있어서, IIA족 금속이 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 26

제 19항에 있어서, IIA족 금속이 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 방법.

청구항 27

제 26항에 있어서, IIA족 금속이 마그네슘 또는 바륨인 방법.

청구항 28

제 27항에 있어서, IIA족 금속이 마그네슘인 방법.

청구항 29

제 19항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨, 리튬, 나트륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 방법.

청구항 30

제 29항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨인 방법.

청구항 31

제 18항에 있어서, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 이트륨 및 스칸듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 방법.

청구항 32

제 31항에 있어서, 희토류 금속이 세륨, 란탄, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이며, 세륨의 백분율이 다른 희토류 금속의 백분율보다 큰 방법.

청구항 33

제 32항에 있어서, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이며, 란탄의 백분율이

세륨의 백분율보다 큰 방법.

청구항 34

제 33항에 있어서, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이며, 란탄의 백분율 대 세륨의 백분율의 비가 2:1 이상인 방법.

청구항 35

제 19항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨이고, 희토류 금속이 세륨이며, IIA족 금속이 마그네슘인 방법.

청구항 36

제 19항에 있어서, 알칼리 금속이 칼륨이고, 희토류 금속이 란탄, 세륨, 네오디뮴 및 프라세오디뮴의 혼합물이고, 란탄 대 세륨의 함량비가 2:1 이상이며, IIA족 금속이 마그네슘인 방법.

청구항 37

제 19항에 있어서, 지지체상에 IIA족 금속이 침착되기 전에 구리, 알칼리 금속 및 희토류 금속이 침착되는 방법.

청구항 38

제 19항에 있어서, 사용되는 에틸렌, HCl 및 산소의 비가 HCl 2.0몰당 에틸렌 1.0 내지 1.1몰 및 산소 0.5 내지 0.9몰로 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

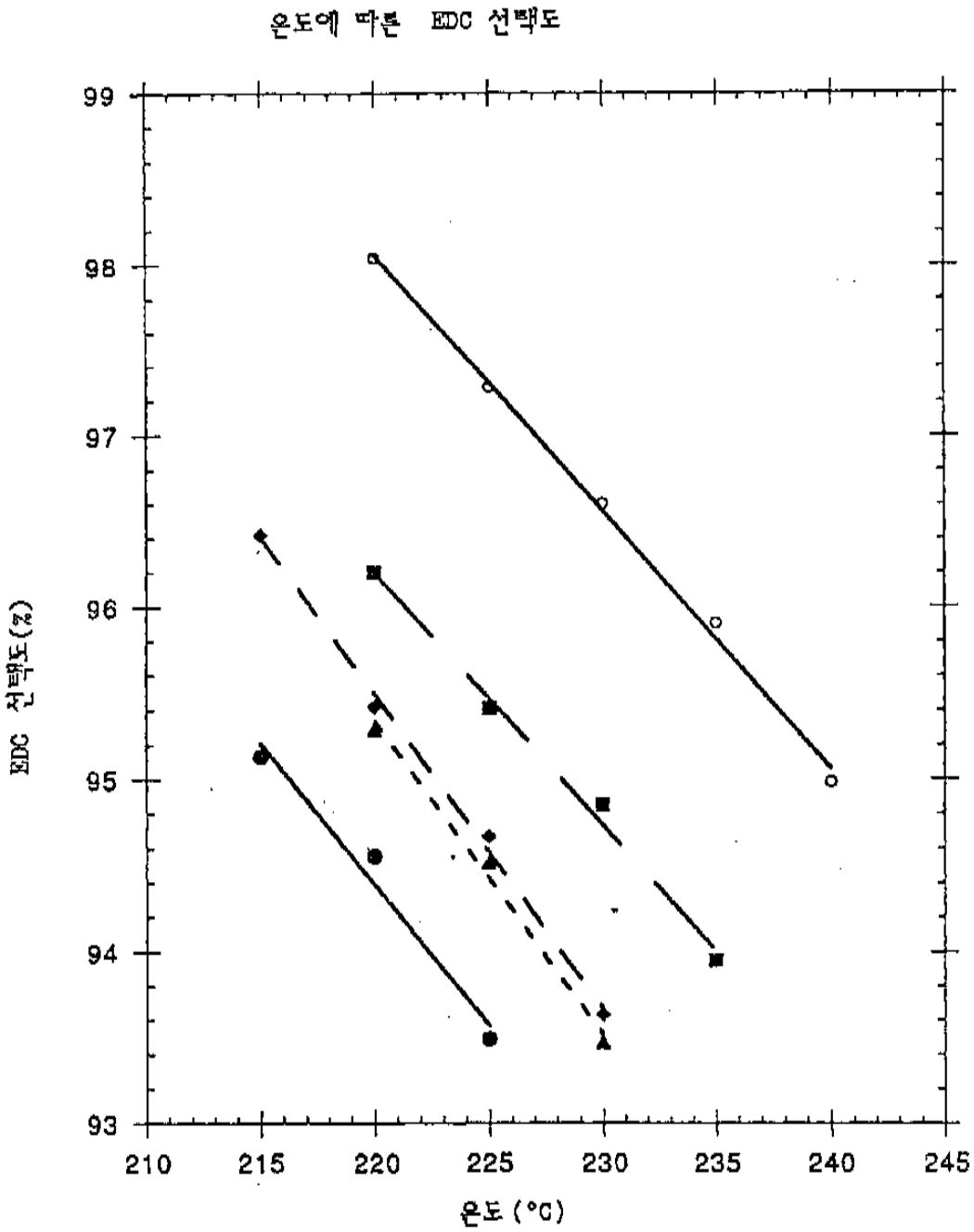
제 19항에 있어서, 반응물이 일회 전용 공정으로 촉매상을 통과하는 방법.

청구항 40

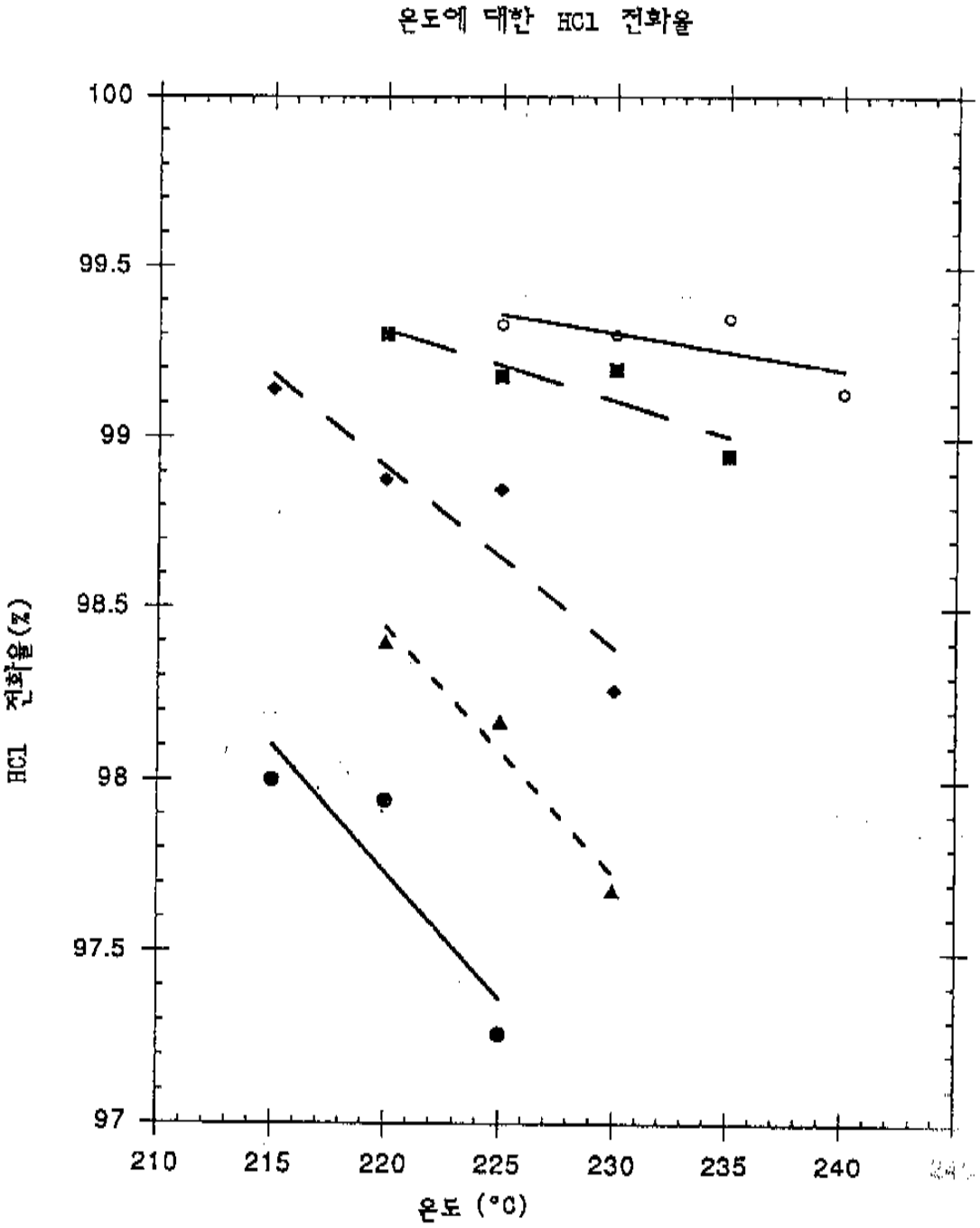
제 19항에 있어서, 반응하지 않은 에틸렌이 반응기를 통해 재순환되는 방법.

도면

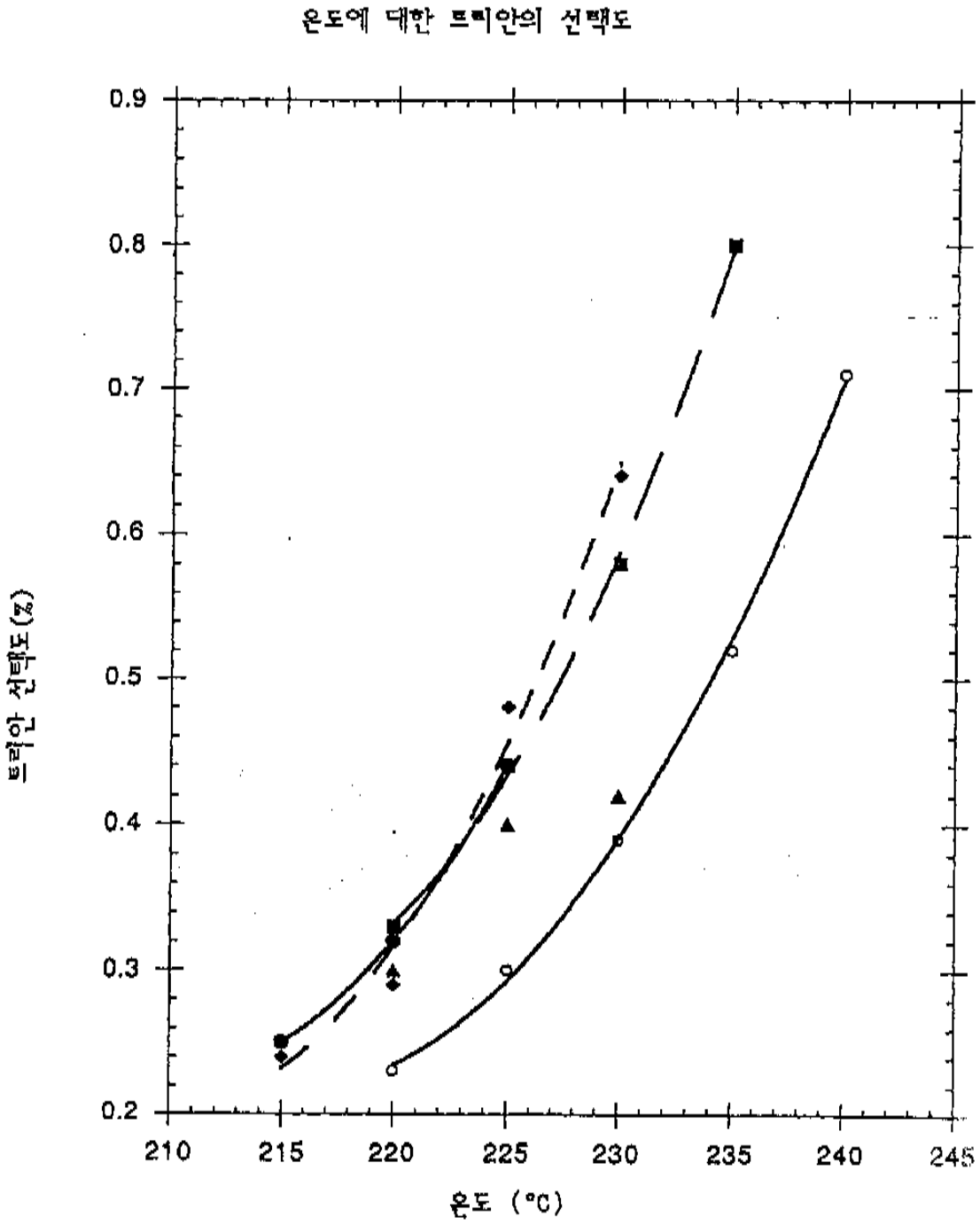
도면1


온도에 따른 EDC 선택도
EDC 선택도(%)
99
98
97
96
95
94
93
210
215
220
225
230
235
240
245
온도 (°C)

도면2


온도에 대한 HCl 전화율
100
99.5
99
98.5
98
97.5
97
HCl 전화율(%)
210
215
220
225
230
235
240
온도 (°C)

도면3


온도에 대한 트리안의 선택도
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
트리안 선택도(%)
210
215
220
225
230
235
240
245
온도 (°C)