(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
B01J 37/34 (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01)
B01J 23/48 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0009605
(43) 공개일자 2007년01월18일

(21) 출원번호 10-2006-7020313
(22) 출원일자 2006년09월29일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년09월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/007528
국제출원일자 2005년03월04일
(87) 국제공개번호 WO 2005/102525
국제공개일자 2005년11월03일

(30) 우선권주장 60/558,649 2004년04월01일 미국(US)

(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자 실러, 수잔, 제이.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 워터릴리 스트리트 117
헨리, 조세프, 디.
미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 스프루스 스트리트 111

(74) 대리인 주성민
김영

전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 마이크로파 가열에 의해 제조된 촉매를 사용한 탄화수소의수소-산화

(57) 요약

수소 존재하에서 산소에 의해 탄화수소, 바람직하게는 C_{3-8} 올레핀, 예를 들어 프로필렌의 상응하는 부분 산화된 탄화수소, 바람직하게는 C_{3-8} 올레핀 산화물, 바람직하게는 프로필렌 산화물로의 수소-산화를 위한 방법 및 수소-산화 촉매를 개시한다. 촉매는 마이크로파 가열에 의해서 제조된 것을 특징으로 하는 티타노실리케이트, 바람직하게는 TS-1 상에 담지되어 있는 금, 은, 1종 이상의 백금족 금속, 1종 이상의 란탄족 희토류 금속, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

부분 산화된 탄화수소를 제조하기에 충분한 접촉 조건 하에, 마이크로파 가열에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 티타노실리케이트 상에 담지되어 있고 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 촉매 금속을 포함하는 수소-산화 촉매 및 수소의 존재 하에서 탄화수소와 산소를 접촉시키는 것을 포함하는 수소-산화 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 탄화수소가 C_{1-20} 알칸 또는 C_{2-20} 올레핀인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 촉매 금속이 금, 또는 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속과 배합된 금인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 촉매 금속(들) 및 티타노실리케이트의 전체 중량을 기준으로 촉매 금속이 약 0.001 중량% 초과 내지 약 20 중량% 미만의 양으로 존재하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 촉매가 주기율표의 1족, 2족, 란탄족 희토류 금속, 및 악티니드계 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 증진제 금속, 및 임의로는 할라이드, 카보네이트, 포스페이트, 카르복실산 음이온, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고 전체 촉매 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 초과 내지 약 20 중량% 미만의 총량으로 존재하는 1종 이상의 증진제 음이온을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 촉매가 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 에르븀, 루테튬, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 증진제 금속을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 티타노실리케이트가 Si/Ti 원자 비가 약 5/1 내지 약 20,000/1의 범위인 결정질, 준결정질, 및 무정형 티타노실리케이트로부터 선택된 것인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 티타노실리케이트가 TS-1, TS-2, Ti-beta, Ti-ZSM-5, Ti-ZSM-12, Ti-ZSM-48, Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, 및 SMA 군의 티타노실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 촉매가 (a) 티타노실리케이트를 제조하기에 충분한 조건 하에서 티타늄 공급원, 규소 공급원, 구조 지시제 (또는 템플레이트), 및 물을 포함하는 합성 용액을 마이크로파 조사로 가열하고, (b) 티타노실리케이트를 합성 용액으로부터 회수하고, 산소 또는 공기 하에서 티타노실리케이트를 소성하여 구조 지시제(또는 템플레이트)를 제거하고, (c) 티타노실리케이트 상에 1종 이상의 촉매 금속을 담지하고, 임의로는 (d) 촉매를 제조하기에 충분한 조건 하에서, 산소 하에, 또는 환원제 하에, 또는 불활성 기체 하에 생성된 촉매 금속(들)-티타노실리케이트 복합물을 가열함으로써 제조된 것인 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 타타늄 공급원이 티타늄 테트라(알콕시드), 티타늄 테트라(할라이드), 티타늄 옥시할라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 11.

제9항에 있어서, 타타늄 공급원이 티타늄 테트라(에톡시드), 티타늄 테트라(이소-프로폭시드), 티타늄 (n-부톡시드), 티타늄 테트라플루오라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 옥시클로라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 12.

제9항에 있어서, 규소 공급원이 테트라알킬오르소실리케이트 및 퓸드 또는 침전 실리카로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 13.

제9항에 있어서, 템플레이트 또는 구조 지시제가 트리알킬아민, 테트라알킬암모늄 히드록시드, 테트라알킬암모늄 할라이드, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 14.

제9항에 있어서, 티타노실리케이트가 몰 기준으로 SiO_2/TiO_2 비가 약 5 내지 약 20,000이고, SiO_2 대 구조 지시제의 비가 약 1.7 내지 약 8.3이고, SiO_2/H_2O 비가 약 0.005 내지 약 0.49인 합성 용액으로부터 제조되는 방법.

청구항 15.

제9항에 있어서, 마이크로파 가열이 에너지 투입이 합성 용액 리터 당 약 100 W 내지 약 6,000 W인 마이크로파 발생기에 의해서 제공되고, 약 0.5 ℃/분 초과 내지 약 40 ℃/분 미만의 가열 속도로 수행되는 방법.

청구항 16.

제9항에 있어서, 마이크로파 가열이 약 0 분 초과 내지 약 120 분 미만의 제1 온도 유지 시간 동안 약 80 ℃ 초과 내지 약 150 ℃ 미만의 제1 온도에서, 및 약 3 분 초과 내지 약 16 시간 미만의 최종 온도 유지 시간 동안 약 140 ℃ 초과 내지 약 250 ℃ 미만의 최종 온도에서 두 단계로 수행되는 방법.

청구항 17.

제9항에 있어서, 마이크로파 가열이 약 3 분 초과 내지 약 16 시간 미만의 최종 온도 유지 시간 동안 약 140 ℃ 초과 내지 약 250 ℃ 미만의 최종 온도에서 한 단계로 수행되는 방법.

청구항 18.

제1항에 있어서, 마이크로파 가열에 의해 제조된 티타노실리케이트 생성물이 직경 (또는 비구형 입자의 경우 임계 횡단면 치수)이 약 0.01 마이크론 초과 내지 약 5 마이크론 미만인 평균 결정 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 19.

제1항에 있어서, 수소-산화가 약 20 ℃ 초과 내지 약 300 ℃ 미만의 온도 및 약 15 psig 초과 내지 약 600 psig 미만의 압력에서, 임의로는 헬륨, 질소, 프로판, 메탄, 아르곤, 이산화탄소, 증기, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 희석제의 존재하에서 수행되는 방법.

청구항 20.

제1항에 있어서, 탄화수소가 올레핀이고, 올레핀 전환율은 약 0.5 몰%보다 높고, 올레핀 산화물 선택도는 약 70 몰%보다 높고, 임의로는 수소가 약 10/1 미만의 물 대 올레핀 산화물 몰비로 측정된 효율에서 사용되는 방법.

청구항 21.

제1항에 있어서, 프로필렌이 프로필렌 산화물로 수소-산화되고, 티타노실리케이트가

(a) 마이크로파 발생기가 합성 용액 리터 당 약 100 W 초과 내지 약 6,000 W 미만의 에너지 투입을 제공하는 조건하에서, 테트라에틸오르소실리케이트, 티타늄 테트라(n-부톡시드), 테트라프로필암모늄 히드록시드, 및 물을 포함하는 합성 용액을, 약 3 분 초과 내지 약 16 시간 미만의 최종 온도 유지 시간 동안 약 140 ℃ 초과 내지 약 250 ℃ 미만의 최종 온도에서 한 단계로 약 0.5 ℃/분 초과 내지 약 40 ℃/분 미만의 가열 속도로 수행하는 마이크로파 조사로 가열하여 티타노실리케이트 TS-1을 제조하고,

(b) 티타노실리케이트 TS-1을 합성 용액으로부터 여과, 원심분리, 또는 응집에 이은 여과 또는 원심분리로 회수하고,

(c) 회수된 티타노실리케이트를 소성하여 테트라프로필암모늄 히드록시드를 제거하는 것을 포함하는 방법에 의해서 제조되는 것인 방법.

청구항 22.

마이크로파 가열에 의해서 제조된 것을 특징으로 하는 티타노실리케이트 상에 담지되어 있고 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택한 1종 이상의 촉매 금속을 포함하는 수소-산화 촉매 조성물.

청구항 23.

제22항에 있어서, 촉매 금속이 금, 또는 은, 1종 이상의 백금족 금속, 1종 이상의 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물과 배합된 금이고, 임의로는 촉매 금속이 촉매 금속(들) 및 티타노실리케이트의 전체 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 초과 내지 약 20 중량% 미만의 양으로 존재하는 촉매 조성물.

청구항 24.

제22항에 있어서, 촉매가 주기율표의 1족, 2족, 란탄족 희토류 금속, 및 악티니드계 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 증진제 금속을 더 포함하고, 임의로는 촉매가 할라이드, 카보네이트, 포스페이트, 카르복실산 음이온, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 증진제 음이온을 더 포함하고, 또한 1종 이상의 증진제 금속이 전체 촉매 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 초과 내지 약 20 중량% 미만의 총량으로 촉매에 존재하는 촉매 조성물.

청구항 25.

제24항에 있어서, 1종 이상의 증진제 금속이 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 에르븀, 루테튬, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매 조성물.

청구항 26.

제22항에 있어서, 티타노실리케이트가 Si/Ti 원자 비가 약 5/1 내지 약 20,000/1의 범위인 결정질, 준결정질, 및 무정형 티타노실리케이트로부터 선택된 것인 촉매 조성물.

청구항 27.

제22항에 있어서, 티타노실리케이트가 TS-1, TS-2, Ti-beta, Ti-ZSM-5, Ti-ZSM-12, Ti-ZSM-48, 및 Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, 및 SMA 군의 티타노실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매 조성물.

청구항 28.

제22항에 있어서, 촉매가 실리카, 알루미나, 알루미노실리케이트, 마그네시아, 티타니아, 탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 지지체 상에 지지되어 있는 것인 촉매 조성물.

청구항 29.

제22항에 있어서, 티타노실리케이트가 (a) 티타늄 공급원, 규소 공급원, 템플레이트 또는 구조 지시제, 및 물을 포함하는 합성 용액을 마이크로파 가열하고, (b) 합성 용액으로부터 티타노실리케이트를 회수하고, 회수한 티타노실리케이트를 구조 지시제 (또는 템플레이트)를 제거하기에 충분한 조건 하에서 소성함으로써 제조된 것인 촉매 조성물.

청구항 30.

제29항에 있어서, 티타늄 공급원이 티타늄 테트라(알콕시드), 티타늄 테트라할라이드, 티타늄 옥시할라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 규소 공급원은 테트라알킬오르소실리케이트 및 퓸드 또는 침전 실리카로 이루어진 군으로부터 선택되고, 템플레이트 또는 구조 지시제는 트리(알킬)아민, 테트라(알킬)암모늄 히드록시드, 및 테트라(알킬)암모늄 할라이드로부터 선택된 것인 촉매 조성물.

청구항 31.

제29항에 있어서, 티타노실리케이트가 몰 기준으로 SiO_2/TiO_2 비가 약 5 내지 약 20,000이고, SiO_2 대 구조 지시제의 비가 약 1.7 내지 약 8.3이고, SiO_2/H_2O 비가 약 0.005 내지 약 0.49이고 규소 공급원, 티타늄 공급원, 구조 지시제 (또는 템플레이트), 및 물을 포함하는 합성 용액을 마이크로파 가열함으로써 제조된 것인 촉매 조성물.

청구항 32.

제22항에 있어서, 마이크로파 가열이 에너지 투입이 합성 용액 리터 당 약 100 W 내지 약 6,000 W인 마이크로파 발생기에 의해서 제공되고, 약 0.5 ℃/분 초과 내지 약 40 ℃/분 미만의 가열 속도로 수행되는 것인 촉매 조성물.

청구항 33.

제22항에 있어서, 마이크로파 가열이 약 0 분 초과 내지 약 120 분 미만의 제1 온도 유지 시간 동안 약 80 ℃ 초과 내지 약 150 ℃ 미만의 제1 온도로 높인 후 약 3 분 초과 내지 약 16 시간 미만의 최종 온도 유지 시간 동안 약 140 ℃ 초과 내지 약 250 ℃ 미만의 최종 온도로 높이는 두 단계로 수행되는 것인 촉매 조성물.

청구항 34.

제22항에 있어서, 마이크로파 가열이 약 3 분 초과 내지 약 16 시간 미만의 최종 온도 유지 시간 동안 약 140 ℃ 초과 내지 약 250 ℃ 미만의 최종 온도로 높이는 한 단계로 수행되는 것인 촉매 조성물.

청구항 35.

제22항에 있어서, 마이크로파 가열에 의해 제조된 티타노실리케이트 생성물이 직경 (또는 비구형 입자의 경우 임계 횡단면 치수)이 약 0.01 마이크론 초과 내지 약 5 마이크론 미만인 평균 결정 크기를 갖는 것인 촉매 조성물.

청구항 36.

제22항에 있어서, 티타노실리케이트가

(a) 마이크로파 발생기가 합성 용액 리터 당 약 100 W 초과 내지 약 6,000 W 미만의 에너지 투입을 제공하는 조건 하에서, 테트라에틸오르소실리케이트, 티타늄 테트라(n-부톡시드), 테트라프로필암모늄 히드록시드, 및 물을 포함하는 합성 용액을, 약 3 분 초과 내지 약 16 시간 미만의 최종 온도 유지 시간동안 약 140 ℃ 초과 내지 약 250 ℃ 미만의 최종 온도에서 한 단계로 약 0.5 ℃/분 초과 내지 약 40 ℃/분 미만의 가열 속도로 수행하는 마이크로파 조사로 가열하여 티타노실리케이트 TS-1을 제조하고,

(b) 티타노실리케이트 TS-1을 합성 용액으로부터 여과, 원심분리, 또는 응집에 이은 여과 또는 원심분리로 회수하고,

(c) 이와같이 회수된 티타노실리케이트를 소성하여 구조 지시제(또는 템플레이트)를 제거하는 것을 포함하는 방법에 의해서 제조되는 것인 촉매 조성물.

청구항 37.

(a) 티타노실리케이트를 제조하기에 충분한 조건 하에서, 티타늄 공급원, 규소 공급원, 구조 지시제 (또는 템플레이트), 및 물을 포함하는 합성 용액을 마이크로파 조사로 가열하고,

(b) 티타노실리케이트를 합성 용액으로부터 회수하고, 구조 지시제 (또는 템플레이트)를 제거하기에 충분한 조건 하에서 티타노실리케이트를 소성하고,

(c) 티타노실리케이트 상에, 금, 은, 1종 이상의 백금족 금속, 1종 이상의 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택한 1종 이상의 촉매 금속을 담지하여 금속-티타노실리케이트 복합물을 형성하고,

(d) 임의로는, 수소-산화 촉매를 제조하기에 충분한 조건 하에서, 산소 함유 기체 하에, 또는 환원 분위기 하에, 또는 불활성 기체 하에 금속-티타노실리케이트 복합물을 가열하는 것을 포함하는 수소-산화 촉매의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 부분 산화된 탄화수소, 예를 들어 올레핀 산화물을 형성하는, 수소 존재하에서의 산소에 의한 탄화수소, 예를 들어 올레핀의 수소-산화를 위한 방법 및 촉매에 관한 것이다.

배경기술

부분 산화된 탄화수소, 예를 들어 올레핀 산화물, 알코올, 케톤, 및 카르복실산은 많은 유용성을 갖는다. 올레핀 산화물, 예를 들어 폴리프로필렌 산화물은 알코올을 알콕시화하여, 폴리우레탄 및 합성 탄성체의 제조에 유용한 폴리에테르 폴리올, 예를 들어 폴리프로필렌 폴리에테르 폴리올을 형성하는데 사용된다. 또한, 올레핀 산화물은 용매 및 계면활성제로서 유용한 알킬렌 글리콜 (예를 들어, 프로필렌 글리콜) 및 알칸올아민 (예를 들어, 이소프로판올아민)의 제조에 중요한 중간체이다. 알코올 및 케톤은 용매로서 및 유기 합성에서 유용하다. 카르복실산은 에스테르 제조 및 플라스틱 생성에 유용하다.

본원에서 사용되는 용어 "수소-산화 방법"은 재료량의 수소 및 수소-산화 촉매의 존재하에서 산소로 직접 탄화수소를 산화하는 것에 관한 것이다. 이들 방법의 생성물은 본 발명의 목적을 위해 탄소, 수소, 및 산소를 포함하는 "부분 산화된 탄화수소"를 포함한다. 예를 들면, 올레핀은 수소 및 수소-산화 촉매의 존재하에서 산소로 수소-산화되어 올레핀 산화물을 형성할 수 있다. 알칸은 수소-산화되어 알코올, 케톤, 및 카르복실산을 형성할 수 있다.

수소-산화 방법은 이들 방법의 부분 산화된 생성물이 높은 선택도로 형성되기 때문에 최근에 상당한 관심을 받고 있다. 예를 들면, 올레핀 산화물은 90 몰%를 초과하는 선택도로 얻을 수 있다. 일반적으로, 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 바람직하지 않은 고도의 산화 생성물은 유의하게 보다 낮은 선택도로 형성된다. 수소-산화 방법은, 올레핀이 재료량의 수소의 부재하에서, 전형적으로 예를 들면, 공기 중에서 산소로 직접 산화되어 올레핀 산화물을 형성하는 직접 산화 방법에 비해 명백한 이점을 제공한다. 직접 산화시 올레핀 산화물은 단지 약 60 내지 70 몰%의 선택도로 형성된다. 수소-산화 방법을 개시하고 있는 대표적인 종래 기술은 유럽 특허 제 EP-A1-0,709,360호, 국제 특허 공개 제 WO-A1-96/02323호, 동 제 WO 98/00413호, 동 제 WO 98/00414호, 동 제 WO 98/00415호, 동 제 WO 99/00188호, 동 제 WO 00/35893호, 동 제 WO 00/59632호, 독일 특허 제 DE-A1-19600709호, 및 국제 특허 공개 제 WO 97/25143호의 특허 공보에서 찾을 수 있다.

수소-산화 방법은 통상적으로는 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 티타노실리케이트(바람직하게는, MFI 또는 MEL 결정 구조) 상에 담지된 하나 이상의 촉매 금속을 포함하는 촉매를 사용한다. 일반적으로, 촉매 금속은 국제 특허 공개 제 WO 00/59633호에 기술되어 있는 것처럼 함침법에 의해, 또는 미국 특허 제 4,839,327호 및 동 제 4,937,219호에 기술되어 있는 것처럼 담지-침전 (deposition-precipitation) 법에 의해서 티타노실리케이트 상에 담지된다. 통상적으로는, 티타노실리케이트는 미국 특허 제 4,778,666호 및 국제 특허 공개 제 WO 01/64581호에 기술되어 있는 것처럼 통상적인 수열법 (hydro-thermal method)을 사용하여 합성한다. 수열 합성은 약 1일부터 약 7일 이상 범위의 결정화 시간을 요구한다. 따라서, 티타노실리케이트의 합성은 수소-산화 촉매의 효율적인 제조 및 필연적인 상업적 활동을 방해한다.

상기 관점에서, 효율적으로, 즉, 많은 시간이 걸리는 티타노실리케이트의 수열 결정화의 필요없이 수소-산화 촉매를 제조하는 것이 바람직할 것이다. 마이크로파로 제조한 수소-산화 촉매는 수열법으로 제조한 현재의 수소-산화 촉매와 비교하여, 수소-산화 방법에서 필적하거나 또는 보다 우수한 성능, 예를 들어 보다 우수한 활성, 선택도, 수소 효율, 및/또는 수명을 보일 수 있다면 더욱 바람직할 것이다.

종래 기술은 참고자료 (문헌 [W. S. Ahn et al., *Studies in Surface Science Catalysis*, 55(2001), 104-111; A. Belhekar et al., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 73(2000), 2605-2608; K. K. Kang et al., *Catalysis Letters*, 59(1999), 45-49; P. J. Kooyman et al., *Journal of Molecular Catalysis A*, Chemical 111(1996), 167-174; and M. R. Prasad et al., *Catalysis Communications*, 3(2002), 399-404])에 예시되어 있는 것처럼, 마이크로파 가열에 의해 티타노실리케이트의 효율적인 제조를 교시하고 있다. 몇몇 상기 참고자료는 산화제로서 과산화수소를 사용한 알칸 또는 방향족 화합물의 액상 산화에서의 마이크로파-합성된 티타노실리케이트의 용도를 교시하고 있다. 상기 언급한 참고자료들 중 어느 것도 마이크로파 가열에 의해 제조한 티타노실리케이트가 수소의 존재하에서 산소를 사용한 산화를 위한 수소-산화 촉매의 제조에 적합하게 사용될 수 있다는 것에 대해 개시하고 있거나 제안하고 있지 않다.

<발명의 개요>

일 양태에서, 본 발명은 부분 산화된 탄화수소를 생성하기에 충분한 공정 조건 하에 수소 및 수소-산화 촉매의 존재하에서 산소와 탄화수소를 접촉시키는 것을 포함하는 신규한 수소-산화 방법을 제공한다. 신규한 양태에서, 본 발명의 방법에 사용되는 유일한 촉매는 마이크로파 가열에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 티타노실리케이트 상에 담지되어 있으며 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 촉매 금속을 포함한다.

본 발명의 신규한 방법은 수소의 존재 하에서 탄화수소 및 산소로부터 직접 부분 산화된 탄화수소, 예를 들어 올레핀 산화물, 알코올, 케톤, 및 카르복실산을 생성하는 데 유용하다. 본 발명의 목적을 위해, 부분 산화된 탄화수소는 탄소, 수소, 및 산소를 포함한다. 본 발명의 신규한 방법은 마이크로파 가열에 의해서 제조된 티타노실리케이트를 하나의 성분으로서 포함하는 촉매를 사용한다. 유리하게는, 마이크로파 가열은 티타노실리케이트의 형성을 수 시간 내에 진척시킨다. 대조적으로, 통상적인 수열법에 의해 우수한 수율로 티타노실리케이트를 제조하기 위해서는 약 1일 내지 약 7일 이상이 필요하다. 예기치 않게도, 마이크로파 가열에 의해 제조된 티타노실리케이트를 사용하는 본 발명의 수소-산화 촉매는 통상적인 수열법에 의해 제조된 티타노실리케이트를 갖는 수소-산화 촉매와 비교하였을 때, 수소-산화 방법에서 향상된 성능을 보인다.

또다른 양태에서, 본 발명은 마이크로파 가열에 의해서 제조된 것을 특징으로 하는 티타노실리케이트 상에 담지되어 있으며 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 촉매 금속을 포함하는 유일한 촉매 조성물이다.

이롭게도, 본 발명의 신규한 수소-산화 촉매는 단지 몇 시간인 상업적으로 수용가능한 시간 내에 제조될 수 있다. 이러한 점에서, 본 발명의 촉매는 티타노실리케이트 성분의 제조를 위해 여러 일이 필요한 종래 기술의 수소-산화 촉매보다 이점이 있다. 게다가, 그의 티타노실리케이트 성분이 마이크로파 가열에 의해서 제조되는 본 발명의 촉매는 그의 티타노실리케이트 성분이 통상의 수열법에 의해 제조되는 종래 기술의 수소-산화 촉매와 비교하여 개선된 활성과 높은 선택도의 모양으로 개선된 성능을 달성한다.

또다른 양태에서, 본 발명은,

(a) 티타노실리케이트를 제조하기에 충분한 조건 하에서, 티타늄 공급원, 규소 공급원, 구조 지시제 (또는 템플레이트 (template)), 및 물을 포함하는 합성 용액을 마이크로파 조사로 가열하는 단계, (b) 합성 용액으로부터 티타노실리케이트를 회수하고, 티타노실리케이트를 소성하여 구조 지시제 (또는 템플레이트)를 제거하는 단계, (c) 금, 은, 1종 이상의 백금족 금속, 1종 이상의 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택한 촉매 금속을 소성된 티타노실리케이트 상에 담지하여 금속-티타노실리케이트 복합물을 형성하는 단계, 및 임의로는 (d) 수소-산화 촉매를 제조하기에 충분한 조건 하에서 금속-티타노실리케이트 복합물을 산소-함유 기체 하에서 또는 환원 분위기 하에서 또는 불활성 기체 하에서 가열하는 단계를 포함하는, 수소-산화 촉매를 제조하는 신규한 방법을 제공한다.

상기한 수소-산화 촉매의 제조 방법은 종래 기술 방법과 비교하였을 때 제조 시간을 줄여주는 이점이 있다. 게다가, 생성된 촉매는 부분 산화된 탄화수소를 제조하기 위한 수소-산화 방법에서 개선된 성능을 보인다.

발명의 상세한 설명

일 양태에서, 본원에 기술된 발명은 부분 산화된 탄화수소를 제조하기 위한 신규한 수소-산화 방법을 제공한다. 방법은 수소 및 수소-산화 촉매의 존재 하에서 산소와 탄화수소를 접촉시키는 것을 포함하며, 상기 촉매는 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택되고 티타노실리케이트 상에 담지된 1종 이상의 촉매 금속을 포함하고, 상기 접촉은 부분 산화된 탄화수소를 제조하기에 충분한 공정 조건 하에서 수행된다. 본 발명의 신규한 양태에서, 티타노실리케이트는 마이크로파 가열에 의해서 제조되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 산화될 탄화수소는 올레핀, 보다 바람직하게는 C_{3-12} 올레핀이다. 보다 더 바람직한 실시양태에서, 올레핀은 C_{3-8} 올레핀이고, 상응하는 C_{3-8} 올레핀 산화물로 전환된다. 가장 바람직한 실시양태에서, 올레핀은 프로필렌이고, 프로필렌 산화물로 전환된다.

본 발명의 수소-산화 방법에서 사용하는 신규한 촉매는 마이크로파 가열에 의해서 제조된 것을 특징으로 하는 티타노실리케이트 상에 담지되어 있고 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 촉매 금속은 임의로는 은, 1종 이상의 백금족 금속, 1종 이상의 란탄족 희토류 금속, 또는 이들의 혼합물과 배합된, 금이다. 바람직하게는, X-선 회절 분석 (XRD)으로 결정하였을 때, 티타노실리케이트는 결정질이다. 보다 바람직하게는, 티타노실리케이트는 결정 틀 구조 (crystalline framework structure) 내에 공극 또는 채널 또는 공동 (cavity)의 망상 조직 (network)에 의해서 특징지어지는 다공성 결정질 티타노실리케이트이다. 가장 바람직한 티타노실리케이트의 형태는 MFI 결정 구조, 예를 들어 티타늄 실리카라이트-1 (TS-1)을 포함한다.

또다른 양태에서, 본 발명은 (a) 티타노실리케이트를 제조하기에 충분한 조건 하에서 티타늄 공급원, 실리카 공급원, 바람직하게는 아민 또는 4차 암모늄 화합물의 형태인 구조 지시제 (또는 템플레이트), 및 물을 포함하는 합성 용액을 마이크로파 조사로 가열하는 단계, (b) 티타노실리케이트를 합성 용액으로부터 회수하고, 이렇게 형성된 티타노실리케이트를 소성하여 구조 지시제 (또는 템플레이트)를 제거하는 단계, (c) 티타노실리케이트 상에 금, 은, 1종 이상의 백금족 금속, 1종 이상의 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 촉매 금속를 담지하여 금속-티타노실리케이트 복합물을 형성하는 단계, 및 임의로는 (d) 수소-산화 촉매를 제조하기에 충분한 조건 하에서, 금속-티타노실리케이트 복합물을 산소-함유 기체 하에서 또는 환원 분위기 하에서 또는 불활성 기체 하에서 가열하는 단계를 포함하는, 수소-산화 촉매를 제조하는 신규한 방법을 제공한다.

촉매 제조의 바람직한 실시양태에서, 합성 용액은 구조 지시제로서 테트라에틸오르소실리케이트 (TEOS), 티타늄 테트라(n-부톡시드), 테트라프로필암모늄 히드록시드 (TPAOH), 및 물로 구성된다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 합성 용액은 몰 기준으로 약 5 내지 약 20,000 범위의 SiO_2/TiO_2 비, 약 1.7 내지 약 8.3 범위의 SiO_2 대 구조 지시제의 비, 및 약 0.005 내지 약 0.49 범위의 SiO_2/H_2O 비를 포함한다. 보다 바람직한 실시양태에서, 합성 용액은 몰 기준으로 약 35 내지 약 1,000 범위의 SiO_2/TiO_2 비, 약 2.08 내지 약 6.25 범위의 실리카 대 구조 지시제의 비, 및 약 0.070 내지 약 0.028 범위의 SiO_2/H_2O 비를 포함한다. 앞선 언급한 합성 용액은 바람직한 실시양태에서 마이크로파에 의해 하기 조건 하에서 가열된다. 에너지가 합성 용액 리터 당 약 100 W 초과 내지 약 6,000 W 미만으로 투입되고, 약 0.5 ℃/분 초과 내지 약 40 ℃/분 미만의 속도로 예정된 최종 온도까지 가열되고, 이어서 약 3분 초과 내지 약 16 시간 미만 범위의 시간 동안 약 140 ℃ 초과 내지 약 250 ℃ 미만의 최종 온도에서 가열된다. 상기 언급한 조건 하에서, 가장 바람직한 실시양태에서, 생성된 티타노실리케이트는 MFI 구조 TS-1을 포함한다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 티타노실리케이트 상에 담지된 촉매 금속은 금을 포함한다.

탄화수소는 이러한 수소-산화 방법에서 참여할 수 있는 임의의 탄화수소, 바람직하게는 알칸 또는 올레핀일 수 있다. 전형적인 알칸은 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 약 12 개의 탄소 원자를 포함한다. 전형적인 올레핀은 2 내지 약 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 약 12 개의 탄소 원자를 포함한다. 올레핀 중에서, 모노올레핀이 바람직하지만, 2개 이상의 이중 결합을 함유한 올레핀, 예를 들어 디엔이 또한 사용될 수 있다. 탄화수소는 단지 탄소 및 수소 원자를 함유할 수 있거나, 또는 임의로는, 임의의 탄소 원자에서 불활성 치환체로 치환될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "불활성"은 치환체가 본 발명의 방법에서 실질적으로 비반응성인 것을 요구한다. 적합한 불활성 치환체는 할로, 에테르, 에스테르, 알코올, 및 방향족 잔기를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 할로 치환체는 클로로이다. 바람직하게는, 에테르, 에스테르, 및 알코올 잔기는 1 내지 약 12 개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직하게는, 방향족 잔기는 약 6 내지 약 12 개의 탄소 원자를 포함한다. 본 발명의 방법에 적합한 올레핀의 비제한적인 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸프로펜, 1-펜텐, 2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 및 유사하게 메틸펜텐,

에틸부텐, 헵텐, 메틸헥센, 에틸펜텐, 프로필부텐, 옥텐 (바람직하게는 1-옥텐을 포함함)의 다양한 이성질체, 및 기타 이들의 고급 동족체뿐만 아니라, 부타디엔, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 알릴 클로라이드, 알릴 알코올, 알릴 에테르, 알릴 에틸 에테르, 알릴 부티레이트, 알릴 아세테이트, 알릴 벤젠, 알릴 페닐 에테르, 알릴 프로필 에테르, 및 알릴 아니솔을 포함한다. 바람직하게는, 올레핀은 미치환 또는 치환된 C_{3-12} 올레핀이고, 보다 바람직하게는 미치환 또는 치환된 C_{3-8} 올레핀, 가장 바람직하게는 프로필렌이다.

수소-산화 방법에 사용되는 탄화수소의 양은 광범위하게 다양할 수 있다. 통상적으로, 탄화수소의 양은 이후에 나타낸 것처럼, 탄화수소, 산소, 수소, 및 사용될 수 있는 모든 임의로의 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 1 몰% 초과, 바람직하게는 약 10 몰% 초과, 가장 바람직하게는 약 20 몰% 초과이다. 통상적으로, 탄화수소의 양은 탄화수소, 산소, 수소, 및 임의로의 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 99 몰% 미만, 바람직하게는 약 85 몰% 미만, 가장 바람직하게는 약 70 몰% 미만이다.

본 발명의 방법에 산소가 필요하다. 어떠한 산소 공급원도 허용가능하고, 공기 및 본질적으로 순수한 산소 분자가 바람직하다. 또한 사용되는 산소의 양은 광범위하게 다양할 수 있다. 바람직하게는, 산소의 양은 탄화수소, 수소, 산소, 및 임의로의 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 0.01 몰% 초과, 바람직하게는 약 1 몰% 초과, 가장 바람직하게는 약 5 몰% 초과이다. 바람직하게는, 산소의 양은 탄화수소, 수소, 산소, 및 임의로의 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 30 몰% 미만, 바람직하게는 약 20 몰% 미만, 가장 바람직하게는 약 15 몰% 미만이다.

또한, 본 발명의 방법에 수소가 필요하며, 모든 수소 공급원이 적합하게 사용될 수 있다. 사용되는 수소의 양은 수소-산화에 영향을 줄 수 있는 임의의 재료량일 수 있다. 통상적으로, 사용되는 수소의 양은 탄화수소, 산소, 수소, 및 임의로의 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 0.01 몰% 초과, 바람직하게는 약 0.1 몰% 초과, 가장 바람직하게는 약 1 몰% 초과이다. 적합한 수소의 양은 통상적으로 탄화수소, 산소, 수소, 및 임의로의 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 50 몰% 미만, 바람직하게는 약 30 몰% 미만, 가장 바람직하게는 약 15 몰% 미만이다.

상기 반응물에 추가로, 희석제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 공정이 발열반응이기 때문에, 희석제는 생성된 열을 제거하고 방산시키는 수단을 유리하게 제공한다. 추가로, 희석제는 반응물이 불연성인 농도 영역을 확장시킨다. 희석제는 본 발명의 방법을 억제하지 않는 임의의 기체 또는 액체일 수 있다. 방법이 기상에서 수행될 경우, 적합한 기체 희석제는 헬륨, 질소, 아르곤, 메탄, 프로판, 이산화탄소, 증기, 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한하지는 않는다. 방법이 액상에서 수행될 경우, 희석제는 산화적으로 안정하고 열적으로 안정적인 임의의 액체일 수 있다. 적합한 액체 희석제의 예는 지방족 알코올, 바람직하게는 C_{1-10} 지방족 알코올 (예를 들어, 메탄올 및 t-부탄올), 염소화 지방족 알코올, 바람직하게는 C_{1-10} 염소화 알칸올 (예를 들어, 클로로프로판올), 염소화 방향족, 바람직하게는 염소화 벤젠 (예를 들어, 클로로벤젠 및 디클로로벤젠)뿐만 아니라, 액체 폴리에테르, 폴리에스테르, 및 폴리알코올을 포함한다. 사용될 경우, 희석제의 양은 통상적으로 탄화수소, 산소, 수소, 및 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 0 몰% 초과, 바람직하게는 약 0.1 몰% 초과, 보다 바람직하게는 약 15 몰% 초과이다. 희석제의 양은 통상적으로 탄화수소, 산소, 수소, 및 희석제의 전체 몰을 기준으로 약 95 몰% 미만, 바람직하게는 약 85 몰% 미만, 보다 바람직하게는 약 50 몰% 미만이다.

본 발명의 방법에서 유리하게 사용되는 유일한 촉매는 티타노실리케이트 상에 담지되고, 금, 은, 백금족 금속, 란탄족 희토류 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 촉매 금속을 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 백금족 금속은 루테늄, 로듐, 팔라듐, 백금, 오스뮴, 및 이리듐을 포함하고, 란탄족 금속은 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이터븀, 및 루테튬을 포함한다. 바람직하게는, 백금족 금속은 팔라듐이다. 바람직하게는, 란탄족 희토류 금속은 에르븀 및 루테튬으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 촉매 금속은 금, 또는 은, 1종 이상의 백금족 금속, 1종 이상의 란탄족 희토류 금속, 또는 이들의 혼합물과 금의 조합물을 포함한다.

일반적으로, 티타노실리케이트는 규소 원자의 일부가 티타늄 원자로 대체되어 공칭상 TiO_4^{4-} 테트라히드라가 제공되는 SiO_4^{4-} 테트라히드라로부터 형성된 결정, 준결정, 또는 무정형 틀 (framework)를 포함한다. 바람직하게는, 티타노실리케이트는 결정질이고, 이는 틀이 X-선 회절 분석 (XRD)으로 동정될 수 있는 주기 규칙을 갖는다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 티타노실리케이트는 또한 다공성이고, 이는 티타노실리케이트 틀 내에 공극 또는 채널의 규칙적 또는 불규칙적인 시스템이 존재한다는 것을 의미한다. 바람직하게는, 공극은 미세공극 또는 중간공극 또는 이들의 조합이다. 본 발명의 목적을 위해, 미세공극은 약 4 Å 내지 약 20 Å 범위의 공극 직경 (또는 비원형 수직 횡단면의 경우처럼 임계 치수)으로 특징지어진다. 중간공극은 약 20 Å 초과 내지 약 200 Å 미만 범위의 공극 직경 (또는 임계 치수)으로 특징지어진다. 미세공극 및 중간공극을 합한 부피는 바람직하게는 전체 약 70 %를 초과하게, 바람직하게는 약 80%를 초과하게 전체 공극 부피를

구성한다. 공극 부피의 나머지 부분은 공극 직경이 약 200 Å를 초과하는 거대공극이 구성한다. 적합한 티타노실리케이트의 비제한적인 예는 티타늄 실리카라이트-1 (TS-1), 티타늄 실리카라이트-2 (TS-2), 티타노실리케이트 베타 (Ti-beta), 티타노실리케이트 ZSM-5 (Ti-ZSM-5), 티타노실리케이트 ZSM-12 (Ti-ZSM-12), 티타노실리케이트 ZSM-48 (Ti-ZSM-48), 및 중간다공성 티타노실리케이트, 예를 들어 티타노실리케이트 MCM-41 (Ti-MCM-41), 및 그밖에 Ti-MCM-48 및 SMA 군을 포함한다. 티타노실리케이트의 규소 대 티타늄 원자 비 (Si/Ti)는 활성적 및 선택적 수소-산화 촉매를 제공하는 임의의 비율일 수 있다. 일반적으로 유리한 Si/Ti 원자 비는 약 5/1 이상, 바람직하게는 약 10/1 이상, 바람직하게는 약 35/1 초과, 보다 바람직하게는 약 50/1 초과이다. 일반적으로 유리한 Si/Ti 원자 비는 약 20,000/1 이하, 바람직하게는 약 10,000/1 미만, 보다 바람직하게는 약 1,000/1 미만, 가장 바람직하게는 약 300/1 미만이다. 상기 규정된 Si/Ti 원자 비는 존재할 수 있는 틀 티타늄 및 임의의 추가-틀 티타늄 전체를 포함하는 벌크 비율을 지칭한다.

상기 언급한 티타노실리케이트의 제조는 티타노실리케이트를 제조하기에 충분한 조건 하에서 티타늄 공급원 및 규소 공급원을 함유하는 합성 용액을 마이크로파 조사로 가열하는 것을 포함한다. 통상적으로, 합성 용액은 티타늄 공급원, 규소 공급원, 물, 및 템플레이트 또는 구조 지시제 (예를 들어, 아민 또는 테트라알킬암모늄 히드록시드)를 포함한다. 적합한 합성 용액은 티타노실리케이트에 대한 통상적인 수열 문헌에서 찾을 수 있고, 미국 특허 제 4,410,501호 및 미국 특허 제 6,255,499 B1호 (본원에 참고문헌으로 인용됨)에 기술되어 있는 TS-1의 제조를 참고할 수 있다. 티타늄의 적합한 공급원의 비제한적인 예는 티타늄 테트라(알콕시드), 보다 바람직하게는 티타늄 테트라(에톡시드), 티타늄 테트라(이소프로폭시드), 티타늄 테트라(n-부톡시드), 및 티타늄 테트라할라이드, 바람직하게는 티타늄 테트라플루오라이드 또는 티타늄 테트라클로라이드, 및 티타늄 옥시할라이드, 예를 들어 티타늄 옥시클로라이드로부터 바람직하게 선택된 임의의 가수분해성 티타늄 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 티타늄 공급원는 티타늄 테트라(n-부톡시드)이다. 적합한 규소 공급원의 비제한적인 예는 테트라알킬오르소실리케이트, 예를 들어 테트라에틸오르소실리케이트, 또는 퓸드 실리카 (fumed silica) 또는 침전 실리카 (precipitated silica)를 포함하나, 나트륨 이온을 함유하지 않은 실리카가 바람직하다. 바람직하게는, 규소 공급원는 테트라에틸오르소실리케이트이다. 적합한 템플레이트 또는 구조 지시제의 비제한적인 예는 트리알킬아민 및 4차 암모늄 화합물을 포함한다. 트리알킬아민은 바람직하게는 트리(C_{1-15} 알킬)아민, 예를 들어 트리에틸아민, 트리프로필아민, 및 트리(n-부틸)아민이다. 4차 암모늄 화합물은 테트라알킬암모늄 히드록시드 또는 테트라알킬암모늄 할라이드, 예를 들어 테트라(에틸)암모늄 히드록시드, 테트라(프로필)암모늄 히드록시드, 테트라(n-부틸)암모늄 히드록시드, 및 상응하는 할라이드일 수 있다. 바람직하게는, 구조 지시제(또는 템플레이트)는 테트라프로필암모늄 히드록시드 (TPAOH)이다.

티타늄 공급원, 규소 공급원, 템플레이트 또는 구조 지시제, 및 물의 상대적 양은 합성되는 특정 티타노실리케이트에 따라 다양할 수 있다. 지침은 통상의 문헌에서 찾을 수 있다. 바람직한 합성 용액은 몰 기준으로 나타낸 하기 일반 조성을 포함한다. SiO_2/TiO_2 비가 약 5 내지 약 20,000 범위이고, SiO_2 대 구조 지시제 비가 약 1.7 내지 약 8.3 범위이고, SiO_2/H_2O 비가 약 0.005 내지 약 0.49의 범위이다. 보다 바람직한 실시양태에서, 합성 용액은 몰 기준으로 약 35 내지 약 1000 범위의 SiO_2/TiO_2 비, 약 2.08 내지 약 6.25 범위의 SiO_2 대 구조 지시제 비, 및 약 0.070 내지 약 0.028 범위의 SiO_2/H_2O 비를 포함한다. 통상적으로, 가장 바람직한 합성 용액은 Si/Ti 원자 비가 약 50/1 초과 내지 약 300/1 미만인 티타노실리케이트를 생성한다.

마이크로파 조사 발생기, 전력 투입, 및 결정화 조건은 이러한 발생기 및 결정화 조건이 통상적으로 약 16 시간 미만인, 허용가능한 시간에 티타노실리케이트 생성물을 생성하는 한, 다양할 수 있다. 목적하는 온도 프로파일을 유지하도록 가변적 에너지 투입을 프로그램할 수 있는 프로그램을 제공하는 에토스 900 플러스 마이크로웨이브 다이제스쳔 시스템 (Ethos 900 Plus Microwave Digestion System)과 같은 임의의 상업적으로 시판 중인 마이크로파 발생기를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 합성 용액 1L 당 약 100 W 내지 약 6,000 W 범위, 보다 바람직하게는 합성 용액 1L 당 약 100 W 내지 약 1,500 W 범위, 가장 바람직하게는 합성 용액 1L 당 약 200 W 내지 약 600 W 범위의 전력 투입이 적합한 제조 조건을 제공한다. 일반적으로, 가열 속도는 약 0.5 ℃/분 초과, 바람직하게는 약 5 ℃/분 초과, 보다 바람직하게는 약 8 ℃/분 초과이다. 일반적으로, 가열 속도는 약 40 ℃/분 미만, 바람직하게는 약 25 ℃/분 미만, 보다 바람직하게는 약 15 ℃/분 미만이다. 통상적으로, 합성 용액의 온도는 최종 유지 시간 동안 실온에서 최종 온도까지 올라가고, 임의적으로 제1 유지 시간 동안 제1 온도에서 한번 중간 멈춤을 갖는다. 최종 유지 시간 후에, 온도는 생성물 회수를 위해서 서서히 실온으로 복귀한다. 이러한 체계를 기준으로 하여, 제1 온도를 사용할 경우, 제1 온도는 통상적으로 약 80 ℃ 초과, 바람직하게는 약 95 ℃ 초과, 보다 바람직하게는 약 100 ℃ 초과이다. 통상적으로, 제1 온도는 약 150 ℃ 미만, 바람직하게는 약 125 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 약 110 ℃ 미만이다. 사용될 경우, 제1 온도 유지 시간은 통상적으로 약 0분 초과, 바람직하게는 약 10 분 초과이다. 제1 온도 유지 시간은 통상적으로 약 120분 미만, 바람직하게는 약 60분 미만이다. 바람직하게는, 온도는 제1 가열 온도에서 중간 멈춤없이 최종 온도까지 단순하게 상승시킨다. 일반적으로, 최종 온도는 약 140 ℃ 초과, 바람직하게는 약 150 ℃ 초과, 보다 바람직하게는 약 160 ℃ 초과이다. 일반적으로, 최종 온도는 약 250 ℃ 미만, 바람직하게는 약 210 ℃

미만, 보다 바람직하게는 약 200 ℃ 미만, 가장 바람직하게는 약 190 ℃ 미만이다. 최종 온도 유지 시간은 통상적으로 약 3분 초과, 바람직하게는 약 30분 초과, 보다 바람직하게는 약 60분 초과, 가장 바람직하게는 약 120분 초과이다. 최종 온도 유지 시간은 통상적으로 약 960분 (16 시간) 미만, 바람직하게는 약 480분 (8 시간) 미만이다.

티타노실리케이트 생성물의 회수는 여과, 원심분리, 또는 응집에 이은 여과 또는 원심분리를 포함하나, 이에 제한하지는 않는, 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해서 수행될 수 있다. 여과를 사용할 경우, 통상적으로는 약 0.05 마이크론을 초과하나 약 0.5 마이크론 미만인 여과기를 유리하게 사용하여 생성물을 수집한다. 별법으로, 합성 혼합물을 초고속 원심분리하여 고체를 얻을 수 있고, 이어서 세정하고 건조(예를 들어, 동결 건조)하여 티타노실리케이트 생성물을 얻을 수 있다. 제3 회수법에서, 합성 혼합물을 원심분리시킬 수 있고, 이어서 원심분리로부터 얻은 액체를 약 50 ℃ 내지 약 110 ℃ 사이의 온도로 가열하여 알코올 또는 아민과 같은 휘발성 화합물 액체를 제거할 수 있다. 그 후, 합성 용액의 pH를 임의의 적합한 무기 또는 유기 산 또는 염기로 약 5 초과, 바람직하게는 약 7 초과, 그러나 약 10 미만, 바람직하게는 약 9 미만, 보다 바람직하게는 약 8.5 미만으로 조정하여 침전물을 얻고, 이후에 여과 또는 원심분리를 수행하여 티타노실리케이트를 수집한다. 제4 회수법에서, 합성 용액을 무기 산으로 처리하여 pH를 약 7 내지 약 9 사이로 조정할 수 있고, 그 후 산-처리된 혼합물을 여과 또는 원심분리하여 티타노실리케이트 생성물을 수집할 수 있다. 제5 회수법은 합성 혼합물을 원심분리하여 결정질 고체를 수집하고, 그 후 산, 예를 들어 0.01 M 내지 5.0 M 질산 또는 염산으로 세척하는 것을 포함한다. 세척은 반복할 수 있으며, 일반적으로 약 23 ℃ 내지 약 90 ℃ 사이의 온도에서 수행한다.

앞서 언급한 회수법 중 임의의 방법에 의해 수집된 고체 생성물은 통상적으로 약 주변 온도 (약 20 ℃로 간주) 내지 약 110 ℃ 사이의 온도에서 건조한다. 그 후, 건조된 생성물을 소성하여 티타노실리케이트 생성물로부터 구조 지시제(또는 템플레이트)를 제거한다. 소성은 산소를 통상적으로 약 0 내지 약 30 부피%, 바람직하게는 약 10 내지 약 25 부피% 함유하는 질소 분위기에서 수행한다. 소성 온도는 유리하게는 약 450 ℃ 초과, 바람직하게는 약 500 ℃ 초과, 보다 바람직하게는 약 525 ℃ 초과이다. 소성 온도는 유리하게는 약 900 ℃ 미만, 바람직하게는 약 750 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 약 600 ℃ 미만이다. 실온에서 소성 온도까지의 가열 속도는 통상적으로 약 0.1 ℃/분 초과, 바람직하게는 약 0.5 ℃/분 초과, 보다 바람직하게는 약 1.5 ℃/분 초과이다. 실온에서 소성 온도까지의 가열 속도는 통상적으로 약 20 ℃/분 미만, 바람직하게는 약 15 ℃/분 미만, 보다 바람직하게는 약 10 ℃/분 미만이다. 소성 온도에서, 유지 시간은 통상적으로 약 2 시간 초과, 바람직하게는 약 5 시간 초과, 보다 바람직하게는 약 8 시간 초과이나, 유지 시간은 통상적으로 약 15 시간 미만, 바람직하게는 약 12 시간 미만이다.

상기한 합성으로부터 분리된 티타노실리케이트 생성물은 X-선 회절 분석으로 결정하였을 때 통상적으로 결정질, 또는 적어도 준결정질이고, 바람직하게는 MFI TS-1 결정 구조를 가진다. 결정 크기는 결정화 조건에 따라 좌우된다. 상기에 언급한 이들 결정화 조건에 대해선, 평균 결정 크기는 통상적으로 직경 (또는 비구형 입자에 대해선 임계 횡단면 치수)이 약 0.01 마이크론보다 크고, 바람직하게는 약 0.1 마이크론보다 크다. 평균 결정 크기는 통상적으로 약 5 마이크론 미만, 바람직하게는 약 2 마이크론 미만이다.

도 1을 참조하여, 마이크로파 조사 결정화를 사용하여 티타노실리케이트를 제조하는 것에 대한 합성 반응 공정을 구상한다. 예시한 실시양태에서, 반응 용기 (도 1, 장치 1)는 물, 티타늄 공급원, 규소 공급원, 및 구조 지시제 또는 템플레이트를 포함하는 합성 반응 혼합물로 채워진다. 합성 반응 혼합물은 펌프 장치 (도 1, 장치 2) 및 연결된 배관을 통해 반응 용기 (도 1, 장치 1)와 마이크로파 발생 장치 (도 1, 장치 5) 사이를 순환한다. 티타노실리케이트 결정을 제조하는데 충분하게 적당한 기간의 시간 후, 합성 혼합물 일부를 냉각 목적으로 열 교환기 (도 1, 장치 3)을 거쳐 이송하고, 냉각된 혼합물은 고체 회수 장치 (도 1, 장치 4)로 이송하여 합성 혼합물의 액상으로부터 티타노실리케이트 결정을 분리하고 회수한다. 고체 회수 장치는 여과, 원심분리, 또는 다른 분리 장치 중 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

도 2를 참조하여, 마이크로파 조사 결정화를 사용하여 연속적으로 티타노실리케이트를 제조하는 것에 대한 합성 반응 공정을 예시한다. 예시된 실시양태에서 반응 용기 (도 2, 장치 1)은 물, 티타늄 공급원, 규소 공급원, 및 구조 지시제 또는 템플레이트를 포함하는 합성 반응 혼합물로 연속적으로 채워진다. 반응 혼합물은 순환 펌프 (도 1, 장치 2)에 의해 반응 용기로부터 마이크로파 발생 장치 (도 2, 장치 5)로 순환된다. 마이크로파 발생 장치를 떠난 후에, 합성 혼합물은 열 교환기 (도 2, 장치 3)를 통해 펌핑되어 혼합물이 냉각된다. 이어서, 냉각된 혼합물은 고체 회수 장치 (도 2, 장치 4)로 이송되어 합성 혼합물의 액상으로부터 티타노실리케이트 결정을 분리하고 회수한다. 분리된 액상은 사용된 액체 탱크 (도 2, 장치 6)로 이송되고, 임의로는 액상은 배관 (도 2, 선 7)을 통해 합성 반응기 (도 2, 장치 1)로 다시 재순환된다.

유리하게도, 마이크로파 가열에 의해서 얻은 티타노실리케이트는 수열법으로 제조한 티타노실리케이트를 사용한 통상적인 수소-산화 촉매와 비교하였을 때 수소-산화 방법에서 적어도 필적하는 결과를 생성하는 수소-산화 촉매를 제공한다. 유익하게도, 마이크로파 가열에 의해서 제조된 티타노실리케이트는 통상적으로 제조된 수소-산화 촉매와 비교하였을 때 개선된 성능을 보이는 수소-산화 촉매를 제공한다.

생성된 촉매가 수소-산화 방법에서 활성이 있는 한, 티타노실리케이트 상의 촉매 금속의 적재량은 다양할 수 있다. 일반적으로, 촉매 금속의 총 적재량은 촉매 금속(들) 및 티타노실리케이트의 전체 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 초과이다. 바람직하게는, 전체 적재량은 약 0.003 중량% 초과, 보다 바람직하게는 약 0.005 중량% 초과, 가장 바람직하게는 약 0.01 중량% 초과이다. 일반적으로, 전체 적재량은 약 20 중량% 미만이다. 바람직하게는, 전체 금속 적재량은 촉매 금속(들) 및 티타노실리케이트의 전체 중량을 기준으로 약 10.0 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 5.0 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 1.0 중량% 미만이다.

촉매 금속 성분(들)은 활성적이고 선택적인 촉매를 제공하는 당업계에 공지된 임의의 방법으로 티타노실리케이트 상에 담지될 수 있다. 공지된 담지 법의 비제한적인 예는 함침법, 이온교환법, 담지-침전법, 분무건조법, 증기 담지법, 및 고체-고체 반응법을 포함한다. 담지-침전법은 문헌 [S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, and Y. Nakahara, "Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide," in *Preparation of Catalysts V*, G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon, eds., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, p. 695ff] (상기 문헌은 본원에 참고문헌으로 인용됨)에 개시되어 있다. 바람직한 함침법은 국제 특허 공개 제 WO 00/59633호 (상기 문헌은 본원에 참고문헌으로 인용됨)에 개시되어 있다. 또한, 다른 담지법들도 당업계에 공지되어 있다.

임의로는, 본 발명의 촉매는 유익하게 1종 이상의 증진제 금속을 포함할 수 있다. 수소-산화 방법을 위한 증진제 금속은 예를 들어 국제 특허 공개 제 WO 98/00414호 (상기 문헌은 본원에 참고문헌으로 인용됨)에 기술되어 있는 것처럼, 당업계에 공지되어 있다. 바람직하게는, 증진제 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및 세슘을 비롯한 주기율표 1족 금속, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨을 비롯한 2족 금속, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 및 루테튬을 비롯한 란탄족 희토류 금속, 및 악티니드계, 특히 토륨 및 우라늄으로부터 선택된다. 바람직하게는, 증진제 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 에르븀, 루테튬, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 란탄족은 금 및 은이 없을 경우 (예를 들어, La/Na) 촉매 금속으로서 기능하는 것으로 고려될 수 있거나, 또는 금 또는 은이 존재할 경우 (예를 들어, Au/La) 증진제 금속의 능력보다 더 기능하는 것으로 고려될 수 있다.

1종 이상의 증진제 금속이 사용될 경우, 증진제 금속(들)의 전체 양은 일반적으로 촉매의 전체 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 초과, 바람직하게는 약 0.010 중량% 초과, 보다 바람직하게는 약 0.1 중량% 초과이다. 증진제 금속(들)의 전체 양은 일반적으로 촉매의 전체 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만, 바람직하게는 약 15 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 10 중량% 미만이다. 종래 문헌에 티타노실리케이트 상의 증진제 금속의 담지에 대해서 충분하게 기술되어 있다. 국제 특허 공개 제 WO 98/00414호 (상기 문헌은 본원에 참고문헌으로 인용됨)를 참조하기 바란다.

증진제 금속에 추가로, 본 발명의 촉매는 또한 예를 들어, 할라이드, 카보네이트, 포스페이트, 및 카르복실산 음이온, 예를 들어 아세테이트, 말레에이트, 및 락테이트를 비롯한 증진작용 음이온을 함유할 수 있다. 이러한 증진작용 음이온은 국제 특허 공개 제 WO 00/59632호 (상기 문헌은 본원에 참고문헌으로 인용됨)에 기술된 것처럼, 당업계에 공지되어 있다.

일반적으로, 티타노실리케이트 상에 담지된 1종 이상의 촉매 금속, 및 임의로는 1종 이상의 증진제 금속 및/또는 증진작용 음이온을 포함하는 복합물은 약 20 ℃ 내지 약 120 ℃ 사이의 온도에서 진공 하에 또는 공기 하에 건조된다. 임의로는, 최종 가열은 본 발명의 촉매를 제조하기에 충분한 온도에서 공기 또는 산소 하에서, 또는 수소와 같은 환원 분위기 하에서, 또는 질소와 같은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 최종 소성이 수행될 경우, 복합물은 임의로는 산소를 함유한, 질소 하에서 소성된다. 바람직하게는, 복합물은 약 0 내지 약 30 부피%의 산소, 바람직하게는 약 10 부피% 내지 약 25 부피%의 산소를 함유하는 질소 분위기에서 소성된다. 소성 온도는 약 450 ℃ 초과, 바람직하게는 약 500 ℃ 초과, 보다 바람직하게는 약 525 ℃ 초과인 경우 유익하다. 소성 온도는 약 900 ℃ 미만, 바람직하게는 약 750 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 약 600 ℃ 미만인 경우 유익하다. 실온에서 소성 온도까지의 가열 속도는 통상적으로 약 0.1 ℃/분 초과, 바람직하게는 약 0.5 ℃/분 초과, 보다 바람직하게는 약 1.5 ℃/분 초과이다. 실온에서 소성 온도까지의 가열 속도는 통상적으로 약 20 ℃/분 미만, 바람직하게는 약 15 ℃/분 미만, 보다 바람직하게는 약 10 ℃/분 미만이다. 소성 온도에서, 유지 시간은 통상적으로 약 2 시간 초과, 바람직하게는 약 5 시간 초과, 보다 바람직하게는 약 8 시간 초과이나, 유지 시간은 통상적으로 약 20 시간 미만, 바람직하게는 약 15 시간 미만, 보다 바람직하게는 약 12 시간 미만이다.

임의로는, 본 발명의 촉매는 제2 지지체, 예를 들어 실리카, 알루미나, 알루미노실리케이트, 마그네시아, 티타니아, 탄소, 또는 이들의 혼합물과 함께 압출되거나, 이들에 결합되거나, 또는 이들 상에 지지될 수 있다. 제2 지지체는 촉매의 물성, 예를 들어 강도 또는 내마모성을 개선하는 기능을 하거나, 또는 촉매 입자를 서로 결합해주는 기능을 할 수 있다. 일반적으로, 제2 지지체의 양은 촉매 및 제2 지지체의 합한 중량을 기준으로 약 0 내지 약 95 중량%의 범위이다.

본 발명의 수소-산화 방법에 대한 공정 조건은 당업계에 공지되어 있다. 회분식, 고정 층, 수송 층 (transport bed), 유동 층, 이동 층 (moving bed), 살수 층 (trickle bed), 및 다관형 (shell and tube) 반응기는 모두 적합한 반응기 디자인이고, 뿐만 아니라 연속 및 간헐적 흐름 및 스윙(swing) 반응기도 마찬가지이다. 바람직하게는, 방법은 기체 상에서 수행되고, 반응기는 생성된 열의 제거를 위한 열전달 특징부를 포함하도록 설계된다. 이러한 목적을 위해 설계된 바람직한 반응기는 평행으로 연결되고 교호식으로 사용되는 복수의 촉매 층으로부터 구축된 스윙 반응기뿐만 아니라 고정 층, 다관형, 유동 층 및 이동 층 반응기를 포함한다.

수소-산화 방법은 통상적으로 주변 온도 (20 ℃로 간주)보다 높은 온도, 바람직하게는 약 70 ℃보다 높은 온도, 보다 바람직하게는 약 100 ℃보다 높은 온도, 가장 바람직하게는 약 120 ℃보다 높은 온도에서 수행된다. 일반적으로, 방법은 바람직하게는 약 300 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 약 230 ℃ 미만, 가장 바람직하게는 약 175 ℃ 미만의 온도에서 수행된다. 통상적으로, 압력은 약 대기압보다 높고, 바람직하게는 약 15 psig (205 kPa)보다 높고, 보다 바람직하게는 약 200 psig (1379 kPa)보다 높다. 통상적으로, 압력은 약 600 psig (4137 kPa)보다 낮고, 바람직하게는 약 400 psig (2758 kPa)보다 낮고, 보다 바람직하게는 약 325 psig (2241 kPa)보다 낮다.

흐름 반응기에서, 반응물의 체류 시간 및 반응물 대 촉매의 몰 비율은 공간 속도에 의해 결정될 것이다. 기상 공정에 대해서, 탄화수소 반응물의 기체 시간 공간 속도 (GHSV)는 광범위한 범위에 걸쳐 다양할 수 있지만, 통상적으로 약 10 ml 탄화수소/ml 촉매/시간 (hr^{-1})보다 크고, 바람직하게는 약 250 hr^{-1}보다 크며, 보다 바람직하게는 약 1,400 hr^{-1}보다 크다. 통상적으로, 탄화수소 반응물의 GHSV는 약 50,000 hr^{-1} 미만, 바람직하게는 약 35,000 hr^{-1} 미만, 보다 바람직하게는 약 20,000 hr^{-1} 미만이다. 유사하게, 액상 공정에 대해서 탄화수소 반응물의 중량 시간 공간 속도 (WHSV)는 통상적으로 약 0.01 g 탄화수소/g 촉매/시간 (hr^{-1})보다 크고, 바람직하게는 약 0.05 hr^{-1}보다 크고, 보다 바람직하게는 약 0.1 hr^{-1}보다 크다. 통상적으로, 탄화수소 반응물의 WHSV는 약 100 hr^{-1} 미만, 바람직하게는 약 50 hr^{-1} 미만, 보다 바람직하게는 약 20 hr^{-1} 미만이다. 산소, 수소, 및 임의로의 희석제의 기체 및 중량 시간 공간 속도는 목적하는 상대적 몰 비를 고려하여 탄화수소의 공간 속도로부터 결정할 수 있다.

본 발명의 방법에서 탄화수소의 전환률은 특정 탄화수소, 온도, 압력, 몰비, 및 촉매의 형태를 비롯하여 사용된 특정 공정 조건에 따라 변할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "전환률"은 반응하여 생성물을 형성한 탄화수소의 몰 백분율로서 규정된다. 통상적으로, 약 0.5 몰% 초과의 탄화수소 전환률이 달성된다. 바람직하게는, 탄화수소 전환률은 약 1 몰% 초과, 보다 바람직하게는 약 1.40 몰% 초과이다.

유사하게, 부분 산화된 탄화수소의 선택도는 사용된 특정 공정 조건에 따라 변할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "선택도"는 특정한 부분 산화된 탄화수소, 바람직하게는 올레핀 산화물을 형성하는 반응된 탄화수소의 몰 백분율으로서 규정된다. 본 발명의 방법은 부분 산화된 탄화수소, 바람직하게는 올레핀 산화물을 예기치 않게 높은 선택도로 생성한다. 통상적으로, 부분 산화된 탄화수소의 선택도는 약 70 몰% 초과, 바람직하게는 약 80 몰% 초과, 보다 바람직하게는 약 90 몰% 초과, 가장 바람직하게는 약 95 몰% 초과이다.

본 발명의 방법에서, 탄화수소의 부분적 산화의 부산물로서 물이 형성된다. 추가 수소가 연소되어 직접 물을 형성할 수 있다. 따라서, 가능한한 물의 형성을 최소화하는 것이 바람직하다. 본 발명의 올레핀으로부터 올레핀 산화물로의 산화에서, 물/올레핀 산화물의 몰비는 통상적으로 약 1/1를 초과하지만, 약 10/1 미만, 바람직하게는 약 4/1 미만, 보다 바람직하게는 약 2.5/1 미만이다.

본 발명은 전적으로 본 발명의 용도의 예로서 의도한 하기 실시예를 고려함으로써 보다 명확해질 것이다. 본 발명의 다른 실시양태는 본원에 개시되어 있는 본 발명의 설명 또는 실시를 고려할 경우 당업자들에게 명백할 것이다. 특별한 명기가 없는 한, 모든 백분율은 중량% 기준으로 주어진다.

실시예

실시예 1

(a) 테트라에틸오르소실리케이트 (TEOS, 540 ml), 티타늄 테트라(n-부톡시드) (11.6 ml), 테트라프로필암모늄 히드록시드 (수 중의 40 %, 442 ml), 및 물 (506.4 ml)을 함유하는 합성 용액 (1500 ml 부피)을 제조하였다. 반응물을 오버헤드 교반기 및 냉각 순환기가 장착된 2 L 자켓 유리 반응기 내에 충전하였다. TEOS를 첨가한 후, 티타늄 테트라(n-부톡시드)를

5분 동안 양을 증가시키면서 첨가하였다. 혼합물은 5분 동안 교반하였다. 5분 후 용액의 온도를 0 ℃ 내지 -6 ℃ 사이, 통상적으로는 -4 ℃로 낮추었다. 테트라프로필암모늄 히드록시드 및 물을 한 시간에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 순환기를 끄고, 실온에서 밤새 (~16 시간) 교반하여 합성 용액을 유화시켰다. 유화된 용액은 투명하고 미립자가 없었다.

합성 용액 대략 70 ml를 마이크로파 테플론 반응 용기에 위치시켰다. 테플론 반응기는 제조업자의 권장사항에 따라 밀봉하였고, 마이크로파 오븐 내에 넣었다. 이러한 방식으로 총 9개 반응기를 넣었다. 열전대 (thermocouple)를 온도 조절을 위해 반응 용기 중 하나에 삽입하였다. 추가로 동일한 반응기에 압력 모니터링을 위한 압력 변환기 (transducer)를 부착하였다. 마이크로파는 15분 동안 실온에서 160 ℃로 반응기를 가열하도록 프로그램되었다. 모니터 상의 온도 및 압력 도표를 관찰함으로써 반응 추이를 모니터링하였다. 온도는 160 ℃에서 2 시간 동안 유지하였다. 완료 시, 반응기를 실온으로 냉각시켰고 오븐으로부터 꺼냈다.

(b) 9개 반응기의 두번째 세트는 합성 용액으로 채웠고, 동일한 실험방법 (protocol)을 사용하여 결정화시켰다. 그러나, 이들 반응기는 160 ℃에서 4 시간 동안 유지하였고, 이어서 냉각시켰고 오븐으로부터 꺼냈다.

마이크로파로 생성된 결정을 냉장 조건 (~5 ℃)에서 고속 원심분리로 회수하였다. 모 액체는 제거하였고, 결정은 탈이온수로 총 4 번 세척하였다. 세척된 결정은 80 ℃에서 건조하였고, 공기 분위기에서 550 ℃에서 10 시간 동안 소성하였다. 소성된 결정 (30 메쉬보다 미세함)의 시료는 나트륨 아세테이트 대 금의 22:1 몰비를 함유하는 나트륨 아세테이트 및 수소 테트라클로로아우레이트(III) 삼수화물의 메탄올 용액을 사용하여 초기습식법 (incipient wetness technique)으로 함침시켰고, 그로 인해 금 1600 ppm을 담지하였다.

프로필렌 산화물을 형성하기 위한 수소 존재하에서의 산소로의 프로필렌의 수소-산화에서의 평가를 위해, 생성된 촉매 (2 g)을 스테인레스 강철 관형 반응기 (1/2 인치 직경 × 12 인치) (1.27 cm 직경 × 30.48 cm)에 채웠다. 성능 평가 실험방법은 유속 1800 SCCM (정규 입방 센티미터/분)으로 프로필렌 40 부피%, 산소 10 부피%, 및 수소 5 부피%의 기체 조성물을 활용하였다. 반응기 압력을 300 psig (2,068 kPa)로 유지하였다. 반응기 온도는 140 ℃에서 150 ℃로 천천히 상승시켰다. 초기 성능 자료 (150 ℃에서 30±10 분 작업)를 하기 표 1에 나타냈다.

[표 1]

실시예	전환율 (%)	PO 선택도 (%)	H_2O/PO
1(a) 마이크로파 160℃/2 시간	1.67	99.3	2.16
1(b) 마이크로파 160℃/4 시간	1.80	99.2	2.21
CE-1 통상적인 160 ℃/4 일	1.51	99.6	1.93

표 1로부터, 마이크로파 가열에 의해 제조한 티타노실리케이트 상에 금을 포함하는 촉매는 프로필렌에서 프로필렌 산화물로의 수소-산화에서 우수한 활성과 매우 뛰어난 선택도를 보인다는 것을 알 수 있다.

비교 실험 1 (CE-1)

티타노실리케이트 합성 용액을 스테인리스 강철 실린더에 위치시키고 통상적인 오븐에서 4일 동안 160 ℃로 가열하였다는 점을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 티타노실리케이트 결정을 실시예 1에 기술된 것과 동일한 방식으로 회수하였다. 티타노실리케이트 촉매 상의 금은 티타노실리케이트가 마이크로파 가열에 의한 것보다는 다소 통상적인 가열에 의해서 제조되었다는 점을 제외하고는 실시예 1에 기술된 방식으로 제조되었고 평가되었다. 표 1에 결과를 나타내었다.

비교 실험 1을 실시예 1과 비교하였을 때, 마이크로파 가열을 사용하여 제조된 촉매의 활성이 통상적인 가열에 의해 제조된 촉매의 활성보다 약 10 내지 20 % 만큼 높다는 것을 알 수 있었다. 게다가, 마이크로파에 의해 제조된 촉매의 프로필렌 산화물 선택도는 통상적인 촉매의 선택도에 필적하였으며, 두 선택도 모두 높았다. 통상적인 촉매는 다소 덜 물 부산물을 생성하였지만, 마이크로파에 의해 제조된 촉매로 얻은 물의 양은 허용할만하였다.

실시예 2

제2 합성 용액 (750 ml)은 하기의 반응물 조성으로 실시예 1에 기술된 동일한 방식으로 제조되었다. 반응물 조성은 테트라에틸오르소실리케이트 (TEOS, 238 ml), 티타늄 테트라(n-부톡시드) (2.5 ml), 테트라프로필암모늄 히드록시드 (수 중의 40 %, 87 ml), 및 물 (422.5 ml)이었다. 실온에서 16 시간 후 유화된 용액은 역시 투명하였고 미립자가 없었다.

실시예 1에 이전에 기술한 것처럼 9개 반응기 세트를 마이크로파 결정화를 위해 적재하였다. 마이크로파는 15분 동안 실온에서 175 ℃로 반응기를 가열하도록 프로그램되었다. 반응 추이는 모니터 상의 온도 및 압력 도표를 관찰함으로써 모니터링하였다. 온도는 2시간 동안 유지하였다. 완료 시, 반응기를 실온으로 냉각시키고 오븐으로부터 꺼냈다.

마이크로파 가열에 의해 제조된 티타노실리케이트 결정은 실시예 1에 기술된 방식으로 회수되고 세척되었다. 마이크로파에 의해 제조된 티타노실리케이트 상에 금을 포함하는 촉매는 또한 실시예 1에 기술된 방식으로 제조되고 프로필렌에서 프로필렌 산화물로의 수소-산화에서 평가되었다. 초기 성능 자료 (150 ℃에서 30±10 분 작업)를 하기 표 2에 나타냈다.

[표 2]

실시예	전환율 (%)	PO 선택도 (%)	H_2O_2/PO
2 - 마이크로파 175 ℃/2 시간	1.69	99.3	1.91
CE-2 - 통상적인 160 ℃/4 일	1.46	99.3	2.11

표 2로부터, 마이크로파 가열에 의해 제조한 티타노실리케이트 상에 금을 포함하는 촉매는 프로필렌에서 프로필렌 산화물로의 수소-산화에서 우수한 활성과 매우 뛰어난 선택도를 보인다는 것을 알 수 있다.

비교 실험 2 (CE-2)

티타노실리케이트 합성 용액의 대형 회분을 실시예 2와 동일한 제형물을 사용하여 제조하였다. 이러한 물질은 통상적인 30 갤론 스테인리스 강철 반응기에서 4일 동안 160 ℃로 가열하여 결정화되었다. 티타노실리케이트 결정을 회수하였고 소성하였다. 표 2에 결과를 나타내었다.

비교 실험 2를 실시예 2와 비교하였을 때, 마이크로파 가열을 사용하여 제조된 촉매의 활성이 통상적인 가열에 의해 제조된 촉매의 활성보다 약 16% 만큼 높다는 것을 알 수 있었다. 게다가, 마이크로파에 의해 제조된 촉매의 프로필렌 산화물 선택도는 통상적인 촉매의 선택도에 필적하였으며, 두 선택도 모두 높았다. 마이크로파에 의해 제조된 촉매는 다소 덜 물 부산물을 생성하였다.

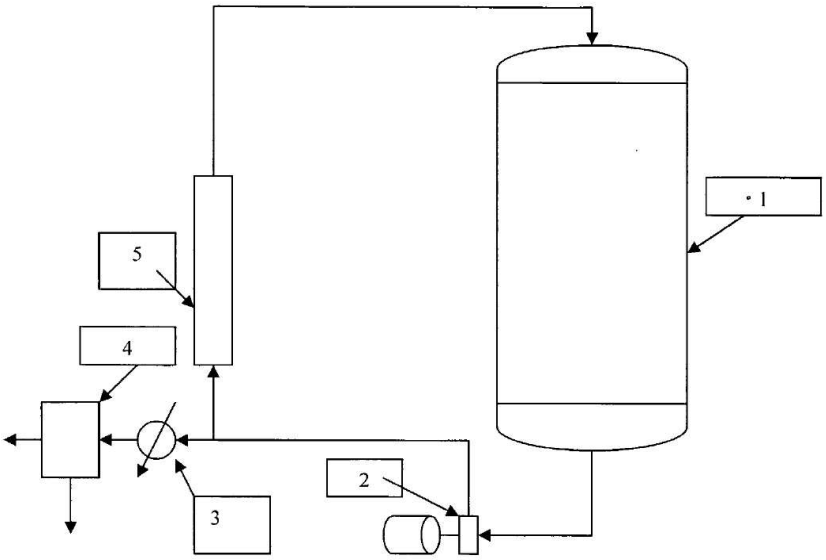
도면의 간단한 설명

도 1은 마이크로파 조사에 의한 결정화와 함께 티타노실리케이트를 제조하는 합성 반응 공정을 도시한다.

도 2는 마이크로파 조사에 의한 결정화와 함께 티타노실리케이트를 제조하는 연속 합성 반응 공정을 도시한다.

도면

도면1



도면2

