

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07D 301/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월09일 10-0611443 2006년08월03일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7004479	(65) 공개번호	10-2001-0080066
(22) 출원일자	2001년04월09일	(43) 공개일자	2001년08월22일
번역문 제출일자	2001년04월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/023347	(87) 국제공개번호	WO 2000/21944
국제출원일자	1999년10월07일	국제공개일자	2000년04월20일

(81) 지정국      국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 도미니카, 탄자니아, 남아프리카, 인도네시아, 인도, 가나, 감비아, 크로아티아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 그라나다,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 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,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	60/103,717	1998년10월09일	미국(US)
	09/407,436	1999년09월29일	미국(US)

(73) 특허권자      에이비비 루머스 글러벌 인코포레이티드  
미국 뉴저지 07003 블룸필드 브로드 스트리트 1515

(72) 발명자      바너,허버트,이.  
미국07405뉴저지키넨힐탑로드115-22

    에르칸,세멜  
    미국07003뉴저지블룸필드에섹스애브뉴347

    후양,치용-유안  
    미국07028뉴저지글렌릿지포레스트애브뉴273

머렐,로렌스,엘.  
미국07008뉴저지사우스플레인필드맥도너우스트리트1229

오버비크,루돌프,에이.  
미국07928뉴저지채텀렉싱턴코트32

틸랜드슈,팔  
미국07030뉴저지호보켄먼로스트리트311

트루백,로버트,이.  
미국07450뉴저지릿지우드바텔플레이스614

반더퓨일,넬리케  
미국07030뉴저지호보켄먼로스트리트305

예,쥬엔,와이.  
미국08820뉴저지에디슨스트랫포드씨클15

(74) 대리인

남상선

심사관 : 임혜준

---

## (54) 선택적 산화 방법 및 이를 위한 촉매

---

### 요약

메쉬형 구조물상에 지지된 선택적 산화 촉매의 존재하에서 유기 분자 및 산소를 반응시켜 유기 분자를 선택적으로 산화시키는 방법이 제공된다.

### 명세서

#### 기술분야

본 출원은 1998년 10월 9일자 출원된 미국 가출원 번호 제 60/103,717호에 대해 우선권을 주장한다.

본 발명은 선택적 산화에 의해 제조되는 화합물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 메쉬형 구조물상에 지지되어 있는 촉매의 존재하에서의 선택적 산화에 관한 것이다.

#### 배경기술

석유화학 산업에서는, 선택적 산화에 의해 제조되어 생산된 생성물들이 있다. 선택적 산화라 함은 공급 성분을, 예컨대 공기와 같이 분자 산소를 함유하는 스트림과 반응시키고, 이산화탄소 및 물로 완전히 산화되기 전에 반응을 중지시키는 것을 의미한다.

예를 들면, 프탈산 무수물은 선택적 산화 방법에 의해 제조된다. 프탈산 무수물을 제조하는 대부분의 공장들은 활성 촉매로 코팅된 불활성(라시히) 링 또는 비드로 충전된 다중관 반응기를 사용한다. 반응은 매우 발열성이고, 불량한 온도 제어 또는 열 제거에 기인하여 종종 생성물인 프탈산 무수물의 과도한 산화가 일어난다. o-크실렌의 전환은 실질적으로 완전하지만, 프탈산 무수물에 대한 선택도는 100% 훨씬 미만이다. 최선의 상용 방법은 약 80%의 수율을 내는 것으로 알려져 있다.

또한, 에틸렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드의 생성을 촉매하는 촉매 상에서 에틸렌의 에폭시화를 수반하는 선택적 산화 방법에 의해 상업적으로 제조된다. 일반적으로, 이러한 제조에 사용되는 촉매는 적당한 지지체에 지지되어 있는, 은 함유 촉매이다.

에틸렌 옥사이드의 생성은 발열 반응이고, 일반적으로 반응열을 제거하기 위해서는, 기체 에틸렌, 및 산소 함유 기체가 다수의 관내의 지지된 촉매층 상에서 기체상에서 반응하는 관형 반응기에서 에틸렌 옥사이드를 생성시키고, 관을 둘러싼 순환 냉각제의 사용에 의해 발열 반응열을 제거한다.

에틸렌 옥사이드의 수율은 에틸렌의 에틸렌 옥사이드로의 전환율 및 이러한 전환의 선택도 양자 모두에 의존한다. 일반적으로, 보다 고온은 전환율을 증가시키고 선택도를 감소시킴으로써, 전환율이 선택도에 대해 균형을 이루어 적당한 수율을 달성한다. 일반적으로, 이러한 에틸렌 옥사이드 생성에 대해 상업적으로 사용되는 은 함유 촉매와 함께 다양한 촉진제를 사용하여 에틸렌 옥사이드의 수율을 개선하려는 시도가 있어 왔다.

아크릴산의 수율은 프로필렌 또는 프로판의 아크롤레인으로의 산화 및 아크롤레인의 아크릴산으로의 추가 산화에 있어서의 전환율 및 선택도에 의존한다. 일반적으로, 보다 고온은 전환율을 증가시키고 선택도를 감소시킴으로써, 전환율이 선택도에 대해 균형을 이루어 적당한 수율을 달성한다. 통상적으로 사용되는 혼합 산화물 촉매의 변형에 의해 선택도를 증가시키려는 시도가 있어 왔다.

결과적으로, 분자 산소의 사용에 의한 유기 화합물의 선택적인 산화 방법에서 개선이 요구된다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 한 측면에 따르면, 유기 화합물을 적당한 산화 촉매의 존재하에서 분자 산소와 반응시키는 선택적 산화 방법으로서, 상기 촉매가 미립자성 지지체상에 지지되어 있고, 상기 지지된 촉매는 메쉬형 재료인 비미립자성 지지체 구조물상에 지지되어 있는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다. 용어 "메쉬상에 지지된"은 지지된 촉매를 메쉬상에 코팅하는 것 뿐만 아니라, 메쉬의 틈에 지지된 촉매를 포획하는 것을 포함한다.

메쉬상에 지지되어 있는 지지된 촉매는 고정층으로서 사용된다. 반응은 기체상에서 수행하는 것이 바람직하다.

보다 상세하게는, 메쉬형 재료는 섬유 또는 와이어, 예컨대 와이어 또는 섬유 메쉬, 금속 펠트 또는 거즈, 금속 섬유 필터 등을 포함한다. 메쉬형 재료는 단층으로 이루어질 수 있거나, 한 층 이상의 와이어를 포함할 수 있으며(예컨대, 짜여진 와이어 구조물 또는 엮인 와이어 구조물), 바람직하게는 3차원 망상 재료를 형성하도록 다층의 와이어 또는 섬유로 이루어진다. 한 바람직한 구현예에서, 지지체 구조물은 층내에 무작위로 배향된 다수의 섬유층으로 이루어진다. 금속 메쉬를 제조하는데 하나 이상의 금속을 사용할 수 있다. 대안적으로, 메쉬 섬유는 금속 이외의 재료 단독 또는 금속과 조합된 재료, 예를 들면 탄소, 금속 카바이드, 금속 산화물, 또는 세라믹으로부터 형성되거나 이를 포함할 수 있다.

한 바람직한 구현예에서는, 메쉬형 구조물이 다수의 섬유층을 포함하여 3차원적 망상 재료를 형성하고, 이러한 지지체의 두께는 5미크론 이상이며, 일반적으로 10mm를 초과하지 않는다. 한 바람직한 구현예에 따르면, 망상구조물의 두께는 50미크론 이상이고, 보다 바람직하게는 100미크론 이상이며, 일반적으로 2mm를 초과하지 않는다.

일반적으로, 다수의 섬유층을 형성하는 섬유의 두께 또는 직경은 약 500미크론 미만, 바람직하게는 약 150미크론 미만이고, 보다 바람직하게는 약 30미크론 미만이다. 한 바람직한 구현예에서는, 섬유의 두께 또는 직경은 약 8 내지 약 25미크론이다.

3차원 메쉬형 구조물은 미국 특허 제 5,304,330호, 제 5,080,962호, 제 5,102,745호 또는 제 5,096,663호에 기재된 바에 따라 제조될 수 있다. 그러나, 이러한 메쉬형 구조물은 상기 특허에 기재된 것 이외의 방법에 의해 형성될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명에 사용되는 메쉬형 구조물(메쉬상에 지지된 촉매가 없는)은 45% 이상, 바람직하게는 55% 이상 및 보다 바람직하게는 65% 이상 및 더욱 보다 바람직하게는 약 85% 이상(예컨대, 90% 이상)인 공극 부피를 가진다. 일반적으로, 공극 부피는 약 98%를 초과하지 않는다. 본원에서 사용되는 용어 "공극 부피"는 비어 있는 구조물의 부피를 구조물의 총 부피(구멍 및 메쉬 재료)로 나누고 100을 곱한 것으로 정해진다. 일반적으로, 평균 공극 구멍은 10미크론 이상이고 바람직하게는 20미크론 이상이다.

촉매가 지지되어 있는 촉매 지지체는 미립자 형태인 지지체이고, 지지된 촉매는 메쉬형 구조물상에 지지되어 있다. 본원에서 사용된 용어 미립자는 구형 입자, 긴 입자, 섬유 등을 포함하고 포괄한다. 일반적으로, 선택적인 산화 촉매가 지지되어 있는 미립자의 평균 입자 크기는 200미크론을 초과하지 않으며, 전형적으로 50미크론 이하로, 평균 입자 크기가 대부분의 경우에 20을 초과하지 않는다. 일반적으로, 이러한 미립자의 평균 입자 크기는 0.002미크론 이상이고 보다 일반적으로는 0.5미크론 이상이다. 미립자성 지지체상에 지지된 촉매가 메쉬상에 코팅된 경우에는, 촉매 지지체의 평균 입자 크기는 일반적으로 10미크론을 초과하지 않으며, 메쉬내에 포획된 경우에는 일반적으로 150미크론을 초과하지 않는다.

본 발명의 한 바람직한 측면에 따르면, 선택적인 산화를 고정층에서 수행하고, 미립자성 지지체는 상기 기술된 평균 입자 크기를 가지며, 상기 크기는 종래의 고정층 방법에서 사용된 것 보다 현저히 더 작다.

본 발명의 한 구현예에서, 미립자성 지지체상에 지지된 산화 촉매용 지지체로서 기능하는 메쉬형 구조물은 구조화된 모양의 패키징의 형태이다. 이러한 패키징은 선택적 산화 반응기에서 촉매상으로 흐르는 기체상의 난류를 제공하도록 배열될 수 있다. 메쉬형 촉매 지지체 구조물은 증가된 난류를 제공하기 위하여 적당한 주름을 가질 수 있다. 대안적으로, 메쉬형 구조물은 난류를 제공하기 위해 탭 또는 와류 발생기를 포함할 수 있다. 난류 발생기의 존재는 방사 방향(및 세로 방향)으로 혼합을 허용하고 당해 분야에서 공지된 방법과 비교하여 벽에서 개선된 열전달을 허용한다. 이것은 벽과 접촉하는 구조물에 난류 발생기를 부가함으로써 수행할 수 있다. 벽에서의 개선된 열전달 특성은 전체적으로 보다 저온을 초래하여 결과적으로 보다 높은 선택도를 가져온다. 구조적 패키징은 반응기의 관내에 위치하는 하나 이상의 시트로 된 로울과 같은 모듈의 형태일 수도 있어, 모듈내의 채널이 관의 세로 방향을 따라 이어진다. 로울은 평평한 시트, 주름지거나 물결모양인 시트 또는 이들을 조합한 시트를 포함하며, 상기 시트는 혼합을 촉진하기 위해 핀 또는 호울을 포함한다. 또한, 시트는 관의 크기에 꼭맞는 평평한 시트에 의해 서로 분리되어 있고, 용접, 와이어, 실린더형 평평한 시트 또는 이들의 조합물에 의해 결합된 주름진 스트립의 형태일 수도 있다.

지지된 촉매를 지지하는 메쉬형 지지체는 구조화된 시트 이외의 형태로 사용될 수 있는 것으로 이해해야 한다. 예를 들면, 메쉬형 지지체는 링, 입자, 리본 등으로 형성되어 충전된 층으로서 반응기내에서 사용될 수 있다. 한 바람직한 구현예에서, 입자 치수는 종래 기술에서 공지된 충전층 입자의 크기보다 작다.

메쉬형 구조물상에 지지되어 있는 지지된 선택적 산화 촉매는 메쉬형 구조물을 형성하는 와이어 또는 섬유상에 코팅으로서 메쉬형 구조물상에 존재할 수 있고/거나 메쉬형 구조물의 틈에 존재하여 보유될 수 있다.

한 구현예에서는, 미립자성 지지체상에 지지된 촉매가 메쉬형 촉매 구조물상에 코팅으로서 존재하는데, 메쉬형 촉매 구조물을 미립자성 지지체로 먼저 코팅한 후, 메쉬형 구조물상에 코팅으로서 존재하는 미립자성 지지체에 선택적 산화 촉매를 첨가할 수 있다. 대안적으로, 미립자성 지지체상에 지지된 촉매를 메쉬상에 코팅할 수 있다. 촉매 함유 또는 비함유 미립자성 지지체를 다양한 기법, 예컨대 침지 또는 분무에 의해 메쉬형 구조물상에 코팅할 수 있다.

액체중에 분산된 입자를 포함하는 액체 코팅 조성물(바람직하게는, 코팅 배쓰의 형태)과 메쉬형 구조물을 접촉시켜 코팅 조성물이 메쉬형 구조물에 유입 또는 모세관 수송되어 메쉬형 구조물의 내부 및 외부 양 부분 상에 다공성 코팅을 형성하도록, 지지된 촉매 입자를 메쉬형 구조물상에 도포할 수 있다.

대안적으로, 활성 촉매를 함유하는 미립자성 지지체로 메쉬형 구조물을 코팅하거나 메쉬형 구조물을 촉매 전구체의 입자로 코팅할 수 있다.

한 바람직한 구현예에서, 액체 코팅 조성물은 175센티스톡스 이하의 운동 점도 및 300dynes/cm 이하의 표면장력을 가진다.

한 구현예에서는, 지지된 촉매 또는 촉매 지지체를 침지-코팅에 의해 메쉬상에 코팅한다. 한 바람직한 구현예에서는, 코팅 전에 3차원 메쉬형 구조물을, 예컨대 300℃ 내지 700℃까지의 온도에서 공기중 가열하여 산화시킨다. 일부 경우에, 메쉬형 재료가 유기 물질로 오염된 경우, 산화전에 메쉬형 재료를, 예컨대 아세톤과 같은 유기 용매로 세척함으로써 청정화한다.

코팅 배쓰(coating bath)는 입자가 분산되어 있는 유기 용매 및 물의 혼합 용매 시스템이 바람직하다. 용매 시스템의 극성은, 촉매의 높은 용해도를 방지하고 코팅하기에 양호한 품질의 슬러리를 수득하기 위해 물의 극성 보다 낮은 것이 바람직하다. 용매 시스템은 물, 아미드, 에스테르 및 알코올의 혼합물일 수 있다. 코팅 배쓰의 운동 점도는 175센티스톡스 미만이 바람직하고 그의 표면장력은 300dynes/cm 미만이 바람직하다.

본 발명의 한 바람직한 구현예에서는, 코팅되는 메쉬형 구조물이 금속 와이어 또는 섬유를 포함하며, 코팅되는 금속 와이어 또는 섬유는 그 표면장력이 문헌["Advances in Chemistry, 43, Contact Angle, Wettability and Adhesion, American Chemical Society, 1964"]에 기재된 방법으로 측정하여 50dynes/cm 보다 높도록 선택 또는 처리된다.

금속 섬유를 포함하는 메쉬형 구조물을 코팅함에 있어서, 액체 코팅 조성물은, T.C. Patton(티.시. 패튼)의 문헌["Paint Flow and Pigment Dispersion", 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-Interscience, 1979, p223]에 기재된 모세관법에 의해 측정할 때, 바람직하게는 약 50 내지 300dynes/cm, 보다 바람직하게는 약 50 내지 150dynes/cm의 표면장력을 가진다. 동시에, 액체 코팅 조성물은, 피.시. 하이멘즈(P.C. Hiemenze)의 문헌["Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker Inc., 1986, p182]에 기재된 모세관 점도측정계에 의해 측정할 때, 175센티스톡스 이하의 운동 점도를 가진다.

이러한 구현예에서는, 코팅되는 금속의 표면장력은 액체 코팅 조성물의 점도 및 표면장력으로 조정되어, 액체 코팅 조성물이 메쉬형 구조물상에 미립자성 코팅을 생성하도록 구조물의 내부로 들어간다. 코팅되는 금속은 50dynes/cm를 초과하는 표면장력을 가지는 것이 바람직하며, 자발적인 습윤 및 메쉬의 내부로의 액체의 침투가 달성되도록, 액체 코팅 조성물의 표면장력 보다 높은 것이 바람직하다.

코팅되는 구조물의 금속이 목적하는 표면장력을 가지지 않은 경우, 목적하는 표면장력을 생성하도록 구조물을 열처리할 수 있다.

구조물에 미립자성 코팅재의 부착을 일으키기 위한 임의의 결합제 또는 접착제가 없는 액체 코팅 조성물을 제조할 수 있다.

표면 및 코팅을 형성하는 입자간의 인력을 증가시키기 위해, 예컨대 표면의 열처리 또는 화학적 변형과 같이, 화학적 또는 물리적으로 코팅되는 구조물의 표면을 변형시킬 수도 있다.

코팅 배쓰의 고형물 함량은 일반적으로 약 2% 내지 약 50%, 바람직하게는 약 5% 내지 약 30%이다.

배쓰는 계면활성제, 분산제 등과 같은 첨가제를 함유할 수도 있다. 일반적으로, 코팅 배쓰중의 첨가제 대 입자의 중량비는 0.0001 내지 0.4이고 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.1이다.

메쉬형 재료는, 메쉬형 재료를 코팅 배쓰에 1회 이상 침지시키고 침지 사이에 건조 또는 하소시킴으로써 코팅하는 것이 바람직하다. 배쓰의 온도는 바람직하게는 실온이지만, 배쓰중의 액체의 비점 보다 충분히 낮아야 한다.

코팅 후에, 다수의 입자로 이루어진 다공성 코팅을 포함하는 메쉬형 재료를, 바람직하게는 재료를 수직 위치로 하고 건조시킨다. 바람직하게는, 20℃ 내지 150℃의 온도에서, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 150℃의 온도에서 흐르는 기체(예컨대, 공기)와 접촉시켜 건조를 수행한다. 건조 후에, 코팅된 메쉬형 재료를, 예컨대 250℃ 내지 800℃, 바람직하게는 300℃ 내지 500℃, 가장 바람직하게는 약 400℃의 온도에서 하소시키는 것이 바람직하다. 한 바람직한 구현예에서, 촉매 코팅에 불리한 영향, 예컨대 크래킹, 공극의 폐색 등을 일으키지 않는 건조 속도를 이루기 위하여, 온도 및 공기 흐름을 조정한다. 많은 경우에, 보다 느린 건조 속도가 바람직하다.

형성된 코팅의 두께는 변화할 수 있다. 일반적으로, 두께가 1미크론 이상이며, 일반적으로 100미크론 이하이다. 전형적으로, 코팅 두께는 50미크론을 초과하지 않으며 30미크론을 초과하지 않는 것이 보다 전형적이다.

코팅되는 메쉬 재료의 내부는 코팅재를 포함하는 입자를 3차원적 망상구조물로 침투 또는 이동시키기에 충분한 다공성을 가진다. 따라서, 3차원적 재료의 공극 크기 및 코팅재를 포함하는 입자의 입자 크기가, 사실상 재료의 망상구조물 내부에 침착되는 코팅의 양 및 균일성 및/또는 망상구조물의 코팅 두께를 결정한다. 공극 크기가 클수록, 본 발명에 따라 균일하게 코팅될 수 있는 코팅의 두께는 커진다.

입자가 촉매 전구체의 형태인 경우에는, 입자의 침착 후 촉매 전구체를 활성 촉매로 전환시키기 위하여 생성물을 처리한다. 재료의 3차원적 망상구조물에 침착된 입자가 촉매 지지체인 경우, 활성 촉매 또는 촉매 전구체를, 예컨대 분무, 침지, 또는 함침에 의해 이러한 지지체에 도포할 수 있다.

코팅 베쓰를 사용함에 있어서, 일부 경우에 코팅 베쓰는 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 코팅 베쓰의 물리적인 성질, 특히 점도 및 표면장력을 변화시켜, 침지 동안 메쉬의 침투가 일어나 메쉬의 내부 및 외부상에 균일한 분포를 가진 코팅을 얻을 수 있다. 졸은 코팅 베쓰의 물리적 성질을 변화시킬 뿐만 아니라, 결합제로서도 작용한다. 침착 후에, 물품을 건조 및 하소시킨다.

대표적인 안정화제로서, 폴리아크릴산, 아크릴아민과 같은 중합체, 유기 4차 암모늄 화합물, 또는 입자를 기준으로 선택되는 기타 특수 혼합물을 언급할 수 있다. 대안적으로, 유기 용매를 동일한 목적으로 사용할 수 있다. 이러한 용매의 예는 알코올 또는 액체 파라핀이다. 예컨대,  $\text{HNO}_3$ 의 첨가에 의한 슬러리의 pH 조절은 코팅 슬러리의 점도 및 표면장력을 변화시키는 또다른 방법이다. 촉매 함유 또는 비함유 미립자성 지지체는 1998년 9월 17일자 출원된 미국 특허 출원 제 09/156,023호에 기재된 전기영동 코팅법에 의해 메쉬형 촉매 지지체 위에 코팅될 수 있다. 상기 방법에서, 와이어 메쉬형 구조물을 전극의 하나로 사용하고, 촉매 함유 또는 비함유, 필요한 입자 크기를 가진 미립자성 지지체(바람직하게는, 와이어 메쉬에 보다 큰 입자의 부착을 촉진하기 위해 졸의 형태인 지지체를 포함한다)를 코팅 베쓰에 현탁시킨다. 전극을 가로질러 전류를 인가하는데, 전극중 하나는 다수의 섬유층으로부터 형성된 메쉬형 구조물이고, 메쉬형 구조물은 촉매 함유 또는 비함유 미립자성 지지체로 전기영동적으로 코팅된다. 지지체가 촉매를 포함하지 않는 경우에는, 촉매 및 바람직하게는 하나 이상의 촉진제를 함유하는 적당한 용액에 구조물(지지체를 코팅재로서 함유한다)을 침지함으로써 프탈산 무수물 촉매를 촉매 구조물에 첨가한다.

상기에서 언급한 바와 같이, 지지된 선택적 산화 촉매는 메쉬의 틈에 미립자성 지지체를 포획 또는 보유시킴으로써 메쉬 재료상에 지지시킬 수 있다. 예를 들면, 다수층의 무작위로 배향된 섬유를 포함하는 메쉬형 구조물을 제조함에 있어서, 메쉬형 구조물의 제조에 사용되는 혼합물에 미립자성 구조물을 포함시켜, 미립자성 지지체가 메쉬의 틈에 보유된 메쉬형 구조물을 제조할 수 있다. 예를 들면, 이러한 메쉬형 구조물을 상기 특허에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있으며, 적당한 미립자성 지지체가 섬유 및 결합제, 예컨대 셀룰로오스를 함유하는 메쉬에 첨가된다. 제조된 메쉬형 구조물은 메쉬 구조물에 보유된 지지체 입자를 포함한다. 그 후, 메쉬 구조물에 보유된 미립자성 지지체를 당해 분야에서 공지된 방법에 의해 선택적 산화 촉매로 함침시킨다.

이들 및 다른 구현예들은 본원의 교시내용으로부터 당업자에게 명백할 것이다.

한 바람직한 구현예에서, 사실상 재료의 전체 두께가 촉매로 코팅되지만, 이러한 입자로 전체 두께 미만으로 코팅하는 것은 본 발명의 사상 및 범주에 포함된다. 3차원적 구조물내에서 다양한 코팅 두께를 가지는 것도 본 발명의 사상 및 범주에 포함될 수 있다.

본 발명의 촉매 구조물은 당해 분야에서 일반적으로 공지된 산화 방법을 사용하는 선택적 산화 방법에 사용될 수 있지만, 수율이 개선된다. 개선된 수율은 증가된 선택도가 달성될 수 있다는 점에서 전환율을 증가시킴으로써 및/또는 이전에 사용된 전환율에서 증가된 선택도로부터 달성될 수 있다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, 산화 촉매(미립자성 지지체상에 지지된 촉매)가 5% 이상, 바람직하게는 10% 이상의 양으로 메쉬형 구조물상에 지지되며, 지지된 촉매의 양은 일반적으로 메쉬 및 지지된 촉매를 기준으로 80중량%를 초과하지 않으며, 보다 일반적으로는 50중량%를 초과하지 않는다. 지지된 촉매의 첨가전에 메쉬형 구조물의 공극 부피가 약 90%인 한 구현예에서, 지지된 촉매의 중량 백분율은 약 5% 내지 약 40%이고, 공극 부피가 약 95%인 경우에는, 지지된 촉매의 중량 백분율은 약 5% 내지 약 80%이다. 한 바람직한 구현예에서, 지지된 촉매를 포함하는 메쉬형 구조물은 60% 이상 및 바람직하게는 70% 이상의 반응 구역중 공극 부피를 제공하는 양으로 사용된다. 일반적으로, 이러한 바람직한 구현예에서, 공극 부피는 약 95%를 초과하지 않는다.

본 발명의 한 구현예에서는, 선택적 산화를 관형 반응기에서 수행하며, 촉매 구조물을 유기 화합물과 산소의 반응이 일어나는 관내로 삽입시킨다. 본 발명의 상기 구현예에서, 촉매용 지지체로서 기능하는 메쉬형 구조물은 촉매위로 흐르는 기체상의 난류를 제공하고 반응기 관 벽에서 얹은 관상의 층의 파괴를 제공하도록 형태화된다. 메쉬형 촉매 지지체 구조물은 적당한 주름을 가져서, 관내에 난류를 제공하고 종래 기술로 공지된 충전된 층과 비교하여 반응기 벽에서 증가된 수의 접촉점을 제공할 수 있다.

본 발명은 분자 산소의 사용에 의해 유기 화합물의 선택적인 촉매적 산화를 위한 널리 다양한 방법에 적용가능하다. 대부분의 경우에, 유기 화합물은 탄화수소, 예컨대 방향족 탄화수소 또는 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소이다. 대표적인 예로서, 나프탈렌 및/또는 o-크실렌을 프탈산 무수물로; 벤젠, 부탄 및/또는 부텐을 말레산 무수물로; 지방족 탄화수소를 상

응하는 에폭시 화합물로, 예컨대 알켄을 알킬렌 옥사이드로; 1차 알코올을 알데히드로(예컨대, 메틸 알코올을 산화시켜 포름알데히드를 형성); 알켄 또는 알칸을 알데히드로(예컨대, 프로펜 및/또는 프로판올을 아크롤레인으로); 알데히드를 카르복실산으로(예컨대, 아크롤레인을 아크릴산으로) 선택적으로 산화시키는 방법들을 언급할 수 있다.

예를 들면, 프로필렌의 부분 산화는 통상적으로 2-단계 시스템에서 수행된다. 열 교환기로 예열된 반응 공급 기체, 프로필렌 혼합물, 증기 및 공기를 제 1 반응기에 공급하고, 상기 반응기에서 350 내지 400℃에서 다가 금속의 산화물을 포함하는 촉매(몰리브덴을 주성분으로 함)의 존재하에서 프로필렌에서 아크롤레인 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ )으로 산화가 일어난다(유럽 특허 출원 0911311A1).

그 후, 반응된 기체를 제 2 반응기에 직접 도입하며, 여기서 주 반응은 아크롤레인의 아크릴산으로의 산화이다(250℃ 내지 300℃에서). 두 반응기에 대한 반응 압력은 수초의 접촉 시간으로 대략 대기압 정도이다(예컨대, 미국 특허 제 4,111,983호, 미국 특허 제 4,333,858호, 미국 특허 제 4,410,858호, 미국 특허 제 4,415,752호). 반응열은 전형적으로 반응기의 셀 측면을 통해 열 전달 매체, 예컨대 증기로서 회수되는 물의 순환으로 제거된다. 본 발명에 따르면, 상기 방법은 상기 설명한 형태의 메쉬상에 지지된 선택적 산화 촉매를 사용하여 수행된다.

선택적 산화 방법의 다른 대표적 예로서, o-크실렌은 예열되어 공기의 증기로 기화된다. 공기는 약 60 내지 약 100g/m<sup>3</sup>의 o-크실렌을 함유한다. 이 농도의 o-크실렌은 폭발 한계를 벗어나 있다. 그 후, 공기/o-크실렌 혼합물을 상기 설명한 형태의 구조화된 촉매로 충전된 다중관 반응기를 통과시킨다. 작동 압력은 대략 대기압이다. 전형적인 50,000미터톤 설비는 본 발명의 촉매로 충전되는 약 17,000개의 관을 가진다. 반응기는 2개의 인접한 직렬 반응 구역으로 이루어진다. 각 구역은 각 구역에서 본 발명의 촉매 구조물을 가진 별개의 염 배스로 냉각되지만, 그 위에 지지된 촉매는 각 구역에서 상이할 수 있다. 냉각을 위해 질산 칼륨 및 아질산 나트륨의 공용 혼합물을 사용한다. 제 1 구역의 염 온도는 제 2 구역의 온도 보다 대략 10℃ 더 높을 수 있다. 바나듐 및 티탄 산화물이 촉매의 주성분들이다. 촉매의 활성을 낮추기 위해 소량의 세슘(또는 루비듐) 산화물을 제 1 구역의 촉매의 주성분에 첨가한다. 유사하게, 소량의 인 산화물을 제 2 구역의 촉매 주성분에 첨가하여 활성을 증가시킨다. 기체는 약 350℃ 내지 360℃의 온도에서 반응기를 이탈한다. o-크실렌의 전환은 사실상 완전히 일어나며, 주된 부산물이 이산화탄소 및 물이다. 말레산 무수물, 프탈리드, 및 미량의 기타 성분들도 형성된다.

반응기로부터 나오는 기체 혼합물을 미리 냉각한 후, 프탈산 무수물이 고형물로서 응축되는 스위치 응축기 시스템에 공급한다. 그 후 스위치 응축기를 자동 스위칭 사이클로 열 전달 오일에 의해 가열시킨다. 가열 동안, 침착된 프탈산 무수물을 용융시키고 저장 탱크에 수집한다. 최종적으로, 조생성물을 2개의 증류 칼럼에서 정제한다.

열 제거 및 정확한 온도 제어가 본 방법에 있어서 중요하다. 이러한 요소는 과도한 고온을 피하기 위해서 뿐만 아니라, 보다 우수한 수율을 달성하기 위해서 중요하다. 종래의 촉매 구조물을 사용함에 있어서, 관의 직경은 1인치에 불과함에도 불구하고, 종종 큰 온도 구배가 방사 방향으로 존재한다. 촉매 온도는 약 340℃ 내지 350℃이어야 하지만, 열 전달 한계 및 온도 구배 때문에, 특정한 열점에서는 440℃까지의 온도가 드물지 않다. 이러한 고온에서는, 프탈산 무수물이 이산화탄소로 산화되기 때문에, 프탈산 무수물에 대한 선택도가 거의 0이다. 다음은 프탈산 무수물 촉매의 대표적인 예이다:

오산화 바나듐 및 이산화 티탄을 포함하는(참조: DE-A1,442,590), 박층(0.02 내지 2.0mm 두께)의 촉매 활성 물질로 코팅된 구형 불활성 지지체. 촉매 활성 물질이 인(미국 특허 제 3,684,741호) 또는 루비듐 및/또는 세슘(미국 특허 제 4,007,136호, 미국 특허 제 4,096,094호, 미국 특허 제 5,910,608호)으로 도우핑된 지지된 촉매도 사용되어 왔다.

본 발명에 따르면, 이러한 선택적 산화는 상기 설명한 바와 같이, 메쉬상에 지지되어 있는 지지된 촉매로 달성된다.

다른 구현예에서, 선택적 산화는 알켄을 알킬렌 옥사이드로 선택적으로 에폭시화하는 방법이다. 이러한 반응의 예는 에틸렌 옥사이드를 형성하기 위한 에틸렌의 기체상 에폭시화이다. 에틸렌 옥사이드의 수율은 에틸렌의 에틸렌 옥사이드로의 전환율, 및 이러한 전환의 선택도 양자 모두에 의존한다. 일반적으로, 고온은 전환율을 증가시키고 선택도를 감소시킴으로써, 전환율이 선택도에 대해 균형을 이루어 최적의 수율이 얻어진다. 이 구현예에서는, 미립자성 지지체상에 지지된 선택적 산화 촉매의 존재하에서 에틸렌을 선택적으로 산화시킨다. 지지된 촉매는 메쉬형 구조물상에 지지된다.

한 구현예에서, 알켄을 알킬렌 옥사이드로 전환시키기 위한 촉매를 지지하는데 사용되는 미립자성 지지체는 0.1 내지 5m<sup>2</sup>/g의 표면적을 가진다. 다른 구현예에서, 표면적은 당해 분야에서 종래에 사용된 촉매 지지체의 표면적 보다 크다. 당해 분야에서 공지된 바와 같이, 이러한 종래의 지지체는 바람직하게는 0.1 내지 5m<sup>2</sup>/g의 표면적을 가진다. 이러한 종래의 지지체는 바람직하게는 알파 알루미나로부터 형성된다. 이 구현예에서, 미립자성 촉매 지지체는 5m<sup>2</sup>/g를 초과하는 표면적을 가지며, 바람직하게는 25m<sup>2</sup>/g를 초과하는 표면적을 가진 다공성 지지체이다. 대부분의 경우, 표면적은 300m<sup>2</sup>/g를 초과하



지 않는다. 표면적은 부루나우어(Brunauer), 에메트(Emmett), 및 텔러(Teller)(BET) 법으로 측정한다. 지지체는 내열성인 다공성 지지체이고, 이러한 지지체의 대표적인 예로서 알루미늄, 실리콘 카바이드, 실리카, 지르코니아, 티타니아 또는 실리카/알루미늄 지지체를 언급할 수 있다. 바람직한 지지체는 알파-알루미늄 또는 감마, 델타, 또는 세타 알루미늄과 같은 전이 알루미늄이다.

대표적인 예로서, 알켄 및 산소를, 바람직하게는 관형 반응기인 고정층 반응기에서 메쉬형 지지체 구조물상에 지지되어 있는 지지된 알킬렌 옥사이드 촉매의 존재하에서 기체상에서 반응시킨다.

본 발명에 따른 방법에서 알켄의 분압은 0.1 내지 30바의 범위이고 바람직하게는 1 내지 30바일 수 있다. 산소 대 알켄의 몰비는 0.05 내지 100의 범위일 수 있다. 산소의 분압은 0.01, 바람직하게는 0.1 내지 20바이며 바람직하게는 1 내지 10바의 범위일 수 있다. 산소를, 예컨대 공기의 형태로 또는 바람직하게는 상용 산소로서 공급할 수 있다. 헬륨, 질소, 아르곤, 이산화탄소 및/또는 메탄과 같은 희석제가 총 부피로 10 내지 80%의 비율, 바람직하게는 40 내지 70%의 비율로 존재할 수 있다. 희석제는 상기한 바와 같은 메탄과 함께, 예컨대 100 내지 20,000부피ppm의 에탄, 바람직하게는 소량의, 예컨대 10 내지 10,000부피ppm의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알칸을 포함하는 것이 적당하다. 폭발 한계 이외의 기체 조성을 사용하여 작업할 필요가 있다.

온도는 180 내지 320℃ 범위, 바람직하게는 200 내지 300℃ 및 보다 바람직하게는 220 내지 290℃의 범위내인 것이 적당하다. 접촉 시간은 에틸렌의 0.5 내지 70%, 예컨대 2 내지 20% 및 바람직하게는 5 내지 20%를 전환시키기에 충분한 시간이어야 하며, 비전환된 에틸렌은 생성물의 분리 후에, 임의적으로 비전환된 산소의 존재하에서 적당하게는 CO<sub>2</sub>의 부분 제거 후에 적당하게 재생된다. 공급된 산소는 적당하게는 15 내지 50% 및 바람직하게는 25 내지 40%가 소비된다. 바람직하게는, CO<sub>2</sub> 함량이 1% 내지 10%의 범위이어야 하며 보다 바람직하게는 1.5 내지 8부피%이어야 한다.

반응은 일반적으로 반응 발열을 제거하기 위해 적당한 냉각제를 가진 적당한 셀내의 평행한 긴 다수의 관으로 이루어진 관형 반응기에서 수행된다. 관은 일반적으로 0.5 내지 2.5인치의 내경을 가지며, 관의 길이는 대략 15 내지 30피트이다.

한 바람직한 구현예에서, 알킬렌 옥사이드는 메쉬형 구조물상에 지지되어 있는 지지된 촉매를 함유한 다수의 관에서 생성되며, 관을 통한 압력 강하는 2바 미만, 바람직하게는 1.75바 미만이다.

본 발명을 이제 하기 실시예와 관련하여 설명하고자 한다. 그러나, 본 발명의 범주는 이에 의해 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.

## 실시예

### 실시예 1

증류수 279.0g 및 폼아미드 46.5g을 혼합하여 혼합 용매를 제조하였다. 아나타제 144.5g, 바나딜 옥살레이트 26.5g, 삼산화 안티몬 3.9g, 및 루비듐 카보네이트 0.19g의 혼합물을 용매와 함께 혼합하여 예비 슬러리 용액을 수득하였다. 이 슬러리를 에이거(Eiger) 볼 밀에서 분쇄하여, 입자 크기를 약 0.8미크론으로 하였다. 최종 분쇄 슬러리중의 고형물 함량은 29.1중량%인 것으로 측정되었다. 0.8 mm 두께를 가진 316 스테인레스 스틸로 제조된 평평한 시트(아세톤으로 세척하고 300℃에서 미리 열처리)상에 이 슬러리를 코팅한 결과 촉매 26.9중량%가 로딩되었다. 과량의 슬러리를 제거하기 위해 에어건(air gun) 처리한 후에 이 로딩을 측정하고 이후에 실온 건조와 함께 120℃에서 오븐 건조를 수행하였다. 질소 분위기 하에서 450℃에서 하소한 후에 최종 로딩은 25.3중량%인 것으로 측정되었다.

### 실시예 2

아세톤으로 미리 세척 및 300℃에서 열처리한 10개의 주름을 가진 시트를 하기 방법에 의해 실시예 1에서 사용한 슬러리로 코팅하였다: 침지 코팅 후에, 에어-나이프(air-knife) 블로잉(5바에서), 실온 건조, 및 120℃에서 오븐 건조. 생성된 제품은 평균 25.1중량%의 촉매 로딩을 나타내었다.

### 실시예 3

아세톤으로 세척하고, 300℃에서 가열한(1시간 동안) 15mm 직경, 254mm 높이의 주름진 형태의 패키징을 실시예 1에서 설명한 동일한 슬러리를 사용하여 코팅하였다. 실시예 2의 방법에 따라, 23.3중량%의 촉매 로딩을 수득하였다.



#### 실시예 4

증류수 271g 및 포름아미드 54g을 혼합하여 혼합 용매를 제조하였다. 아나타제 147.8g, 바나딜 옥살레이트 27.0g, 인산 암모늄 0.20g의 혼합물을 용매와 함께 혼합하여 예비 슬러리 용액을 제조하였다. 이 슬러리를 에이거(Eiger) 볼 밀에서 분쇄하여, 평균 입자 크기를 0.58 $\mu$ m으로 하였다. 이 슬러리중의 고형물 함량은 29.0중량%인 것으로 측정되었다. 아세톤으로 미리 세척하고 300 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 공기중 열처리한, 0.8mm 두께를 가진 316 스테인레스 스틸로 제조된 마이크로 섬유 메쉬 구조물을 이 슬러리로 코팅한 것은 실시예 1에서 설명한 바와 같이 건조한 후에 23.4중량%의 고형물 로딩을 가진 것으로 측정되었다. 이 경우에, 에어-나이프 처리를 사용하여 지지체로부터 과량의 슬러리를 제거하였다. 120 $^{\circ}$ C에서 건조한 후에 또는 공기 또는 질소중에서 450 $^{\circ}$ C에서 가열한 후에, 평평한 시트상의 입자 분포는 매우 고르며, 우수한 부착성을 나타냈다.

#### 실시예 5

15mm 직경에 25.4mm 높이의 치수를 가진 실시예 1에서 설명한 2개의 전처리된 모노리쓰(monolith)를 슬러리로 코팅하고, 실시예 1에서 기술된 건조 과정을 수행한 결과 촉매 로딩은 각각 19.1중량% 및 19.2중량%이었다. 동일한 크기의 추가 30개의 모노리쓰를 상기 동일한 방법에 따라 후속하여 제조하였고 실질적으로 동일한 결과를 얻었다.

실시예 1 내지 5는 o-크실렌의 프탈산 무수물로의 선택적 산화에 사용되는 촉매 구조물의 제조를 설명한다.

#### 실시예 6

5×5cm의 지지체는 0.8mm 두께, 직경 12 $\mu$ m인 스테인레스 스틸 섬유 및 90%의 공극 부피를 가진 금속 메쉬이다. 10중량%의 나야콜(Nayacol<sup>TM</sup>) 알루미늄아 졸을 함유하는 수용액에 메쉬를 침지시켰다. 금속 메쉬는 다수의 금속 섬유층을 포함한다. 메쉬를 전력 공급원의 음극에 연결하고, 전력 공급원의 양극에 연결된 2개의 수직 금속 전극 사이에 평행하게 위치시켰다. 5V의 전위를 60초간 인가하고, 그 동안 졸을 메쉬 위에 코팅하였다. 코팅된 생성물을 150 $^{\circ}$ C에서 20분간 건조하고, 이어서 알루미늄아 졸이  $\gamma$ -알루미나로 전환되는 온도인 500 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 하소시켰다. 침착된 알루미늄아의 양은 알루미늄아 및 메쉬를 합친 것의 21중량%이다. 코팅된 와이어 메쉬를, 옥살산 은이 에틸렌 디아민과 착물화되어 있고 세습 히드록사이드가 첨가된 3중량% Ag 함유 수용액 1.10g으로 실온에서 함침시켰다. 함침시킨 샘플을 280 $^{\circ}$ C에서 20분간 가열시켰다. 지지체상의 알루미늄아는 Ag 약 10중량% 및 세습 약 150ppm을 함유한다.

#### 실시예 7

와이어 메쉬는 상기 실시예에서 설명한 동일한 와이어 치수 및 조성을 가진다. 메쉬를 전력 공급원에 연결하고 물에서의 표면적이 7.8m<sup>2</sup>/g인 연마시킨 시판용 알루미늄아 촉매 10중량% 슬러리, 0.18중량%의 알루미늄아 졸 및 상용 4차 염화 암모늄 0.06중량%를 함유한 배스에 넣었다. 10V의 전위를 2분간 인가하였다. 샘플을 500 $^{\circ}$ C에서 60분간 하소시켰다. 메쉬상에 침착된 촉매 지지체의 양은 메쉬 지지체 및 촉매를 합친 것의 24.4중량%이다. 코팅된 와이어 메쉬를 옥살산 은이 에틸렌 디아민과 착물화되어 있고 세습 히드록사이드가 첨가된 7중량% Ag 함유 수용액 1.0g으로 실온에서 함침시켰다. 함침시킨 샘플을 280 $^{\circ}$ C에서 20분간 가열시켰다. 지지체상의 알루미늄아는 Ag 약 20중량% 및 세습 약 150ppm을 함유한다.

실시예 6 내지 7은 에틸렌의 에틸렌 옥사이드로의 선택적 산화에 사용되는 촉매 구조물의 제조를 설명한다.

그러나, 본 발명의 범위는 상기 설명한 특정 구현예에 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 상세히 설명된 것 이외로 실시될 수 있고 이는 첨부된 청구항의 범위에 해당한다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

유기 분자를 선택적으로 산화시키는 방법으로서,

메쉬형 구조물상에 지지된 산화 촉매와 접촉하는 반응지역 내에서 유기 분자를 선택적으로 산화시키는 단계를 포함하며, 상기 메쉬형 구조물은 무작위로 배향된 다수의 섬유층을 포함하고, 상기 섬유는 150 미크론 이하의 직경을 가지고, 상기 메쉬형 구조물은 85% 이상의 공극 부피를 가지고, 상기 지지된 촉매는 미립자성 지지체상에서 선택적 산화 촉매를 포함하고, 그리고 상기 미립자성 지지체가 50 미크론 이하의 평균 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 2.

제 1항에 있어서, 메쉬형 물질이 하나 이상의 금속 또는 금속 산화물을 포함함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 3.

제 2항에 있어서, 미립자성 지지체가 20 미크론 이하의 평균 입자 크기를 가짐을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 4.

제 1항에 있어서, 메쉬형 물질은 구조적 패킹 모양의 형태를 가짐을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 5.

제 1항에 있어서, 미립자성 지지체상에 지지된 촉매가 메쉬형 물질상에 코팅되어 있음을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 6.

제 1항에 있어서, 선택적 산화가 알켄의 알킬렌 옥사이드로의 산화임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 7.

제 1항에 있어서, 선택적 산화가 o-크실렌의 프탈산 무수물로의 산화임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 8.

제 1항에 있어서, 선택적 산화가 프로필렌의 아크롤레인으로의 산화임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 9.

제 1항에 있어서, 선택적 산화가 프로판의 아크롤레인으로의 산화임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 10.

제 1항에 있어서, 선택적 산화가 아크롤레인의 아크릴산으로의 산화임을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11.

제 6항에 있어서, 미립자성 지지체가 25 m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적을 가짐을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12.

제 1항에 있어서, 상기 반응지역에서, 상기 메쉬형 구조물은 60% 이상 및 95% 이하의 공극 부피를 가지는 지지된 촉매를 포함함을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 13.

제 1항에 있어서, 선택적 산화는 관형 반응기에서 수행되고, 그리고 상기 관형 반응기 내의 관이 상기 메쉬형 구조물상의 상기 지지된 촉매를 포함함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14.

무작위로 배향된 다수의 섬유층을 포함하는 메쉬형 구조물상에서 지지되는 미립자성 지지체상에서 지지되는 선택적 산화 촉매를 포함하며, 상기 섬유는 150 마이크론 이하의 직경을 가지고, 상기 미립자성 지지체가 50 마이크론 이하의 평균 입자 크기를 가지고, 그리고 지지된 촉매가 없는 상기 메쉬형 물질은 85% 이상의 공극 부피를 갖는 조성물.

#### 청구항 15.

제 14항에 있어서, 선택적 산화 촉매는 은을 포함하고, 상기 촉매는 에틸렌의 에틸렌 옥사이드로의 산화를 촉진함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16.

삭제

#### 청구항 17.

삭제

#### 청구항 18.

삭제

#### 청구항 19.

삭제

#### 청구항 20.

삭제

#### 청구항 21.

삭제