



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월09일
 (11) 등록번호 10-0961445
 (24) 등록일자 2010년05월27일

(51) Int. Cl.
C01B 39/50 (2006.01) *B01J 29/89* (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7013088(분할)
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년08월08일
 심사청구일자 2009년06월23일
 (85) 번역문제출일자 2009년06월23일
 (65) 공개번호 10-2009-0074828
 (43) 공개일자 2009년07월07일
 (62) 원출원 특허 10-2002-7002136
 원출원일자(국제출원일자) 2000년08월08일
 심사청구일자 2005년05월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2000/007704
 (87) 국제공개번호 WO 2001/14251
 국제공개일자 2001년03월01일
 (30) 우선권주장
 199 39 416.4 1999년08월20일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 국제저널(Mircoporous Materials. Vol.12,
 pp.141-148, 1997)*
 EP0893158 A
 US5558851 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 루트비히샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
 (72) 발명자
필러 올리히
 독일 노이슈타트 67435 암 스테켄 14아
힐 프리드리히
 독일 메켄하임 67149 아우프 데어 휘헤 63베
리에베르 노르베르트
 독일 만하임 68259 리에브프라우엔슈트라쎄 1쎄
 (74) 대리인
 김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 이성렬

(54) 제올라이트 함유 결정질 고체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 전구체 화합물로부터 고체를 결정화시키고 결정화 단계의 반응 배출물을 건조 단계에 직접 공급하는 것을 특징으로 하는, 1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체의 제조 방법을 제공한다.

(81) 지칭국

AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA,
CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE,
HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
NO, NZ, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US,
UZ, VN, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, AE, AG,
CR, DM, DZ, MA, TZ, ZA, GD, GH, GM, HR, ID,
IN, SL, YU, ZW, AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG, SL,
GH, GM, ZW, MZ, TZ), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, FI,
CY), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML,
MR, NE, SN, TD, TG, GW, GQ),

특허청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체로서,

1종 이상의 전구체 화합물로부터 고체를 결정화시키고, 결정화 단계의 반응 배출물을 성분 제거 없이 그리고 추가 중간 단계 없이 분무 건조되는 건조 단계에 직접 공급하며, 상기 건조 단계는 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기 중에서 수행하고, 상기 제올라이트 물질은 Ti 제올라이트이고, 상기 건조 단계는 10 부피% 미만의 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기 중에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법에 의해 제조가능한 결정질 고체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ti 제올라이트가 ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON 및 ITQ-4 구조형 또는 이들 구조 중 2 이상을 포함하는 혼합 구조의 Ti 제올라이트인 것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제올라이트 물질이 MFI 구조형의 Ti 제올라이트인 것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 건조 단계는 5 부피% 미만의 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기 중에서 수행하는 것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 불활성 가스는 질소인 것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 건조 단계는 100 내지 350°C 범위로 온도를 유지하면서 수행하는 것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 건조 단계는 100 내지 250°C 범위로 온도를 유지하면서 수행하는 것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 8

제1항에 있어서,

(i) 1종 이상의 주형 화합물의 존재 하에 1종 이상의 전구체 화합물로부터 고체를 연속적으로 결정화시키고,

(ii) 결정화 단계의 반응 배출물을 연속적으로 분무 건조시키되, 결정화 단계의 반응 배출물의 어떤 성분도 건조 단계 전에 분리 제거하지 않으며,

(iii) 건조 단계는 10 부피% 미만의 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기에서 수행하고, 상기 분위기는 담체 가스 흐름으로서 순환시키며,

(iv) 상기 담체 가스 흐름과 건조시키고자 하는 반응 배출물을 접촉시킨 후 담체 가스 흐름으로부터 응축가능한

주형 화합물을 응축 제거하여 상기 단계 (i)로 재순환시키고,

(v) 단계 (ii)로부터 유래한 분무 건조된 결정질 고체를 연속 세정 공정으로 처리하여 결정질 고체에 포함되어 있는 주형 화합물을 분리 제거하여 단계 (i)로 재순환시키며,

(vi) 단계 (v)로부터 얻은 결정질 고체를 하소 처리하고, 남은 양의 주형 화합물의 연소 결과 방출된 에너지를 단계 (i)로 공급하는

것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제올라이트 물질이 MFI 구조형의 Ti 제올라이트인 것을 특징으로 하는 결정질 고체.

청구항 10

1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체의 제조 방법으로서, 1종 이상의 전구체 화합물로부터 고체를 결정화시키고, 결정화 단계의 반응 배출물을 성분 제거 없이 그리고 추가 중간 단계 없이 분무 건조되는 건조 단계에 직접 공급하며, 상기 건조 단계는 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기 중에서 수행하고, 상기 제올라이트 물질은 Ti 제올라이트이고, 상기 건조 단계는 10 부피% 미만의 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기 중에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 결정화는 1종 이상의 주형 화합물의 존재 하에 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 담체 가스 흐름 형태의 상기 분위기와 건조시키고자 하는 반응 배출물을 접촉시킨 후, 흐름 중에 존재하는 응축가능한 주형 화합물을 응축 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 건조된 결정질 고체에 포함되어 있는 주형 화합물을 1회 이상의 세정 공정에 의해 상기 고체로부터 분리시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조 단계는 5 부피% 미만의 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기 중에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 불활성 가스는 질소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조 단계는 100 내지 350℃ 범위로 온도를 유지하면서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 건조 단계는 100 내지 250℃ 범위로 온도를 유지하면서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Ti 제올라이트가 ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV,

LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON 및 ITQ-4 구조형 또는 이들 구조 중 2 이상을 포함하는 혼합 구조의 Ti 제올라이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트 물질이 MFI 구조형의 Ti 제올라이트인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 결정화 단계의 반응 배출물을 어떤 성분도 제거하지 않고 연속 건조 단계에 직접 공급하여 1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체를 제조하는 개량된 방법, 그 방법으로 제조된 고체 자체, 및 특히 올레핀으로부터 에폭시드를 제조하는 데 있어서, 구체적으로 과산화수소, 특히 H₂O₂를 사용하여 프로펜으로부터 산화프로필렌을 제조하는 데 있어서 상기 고체의 촉매로서, 촉매용 담지 재료로서, 흡수제로서, 안료로서 또는 플라스틱용 충전제로서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 제올라이트는 기공 크기가 0.9 nm 이하인 소공 범위에 드는 규칙적 채널 및 케이지 구조를 가진 결정질 알루미늄 실리케이트로 알려져 있다. 그러한 제올라이트의 망상구조는 공통의 산소 가교를 통해 연결되어 있는 SiO₄- 및 AlO₄-사면체로 구성된다. 공지 구조의 개요는 예를 들면 마이어 등의 문헌(M.W. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", 4th Edition, Elsevier, London 1996, pages 9 to 229)에서 찾아볼 수 있다.

[0003] 제올라이트에는 Si(IV) 실리케이트 격자에 Al(III)를 도입함으로써 형성된 마이너스 전자가를 보상하기 위한 교환가능한 양이온이 존재하는데, 구체적으로 그 양이온은 제조 방법에 따라 나트륨 양이온, 칼륨 양이온, 리튬 양이온 또는 세슘 양이온일 수 있다. 그러한 양이온들이 예를 들면 이온 교환에 의해 양성자와 교환되면, 그에 상응하는 제올라이트 구조의 산성 고체, 즉 H-형태가 얻어진다.

[0004] 알루미늄을 함유하지 않고 실리케이트 격자 내의 Si(IV) 중 일부가 Ti(IV) 형태의 티탄으로 치환된 제올라이트도 공지되어 있다. 그러한 티탄 제올라이트, 특히 MFI 형태의 결정 구조를 가진 티탄 제올라이트와, 그것의 제조 방법에 대한 가능성은 예를 들면 EP-A 0 311 983 또는 EP-A 405 978에 기술되어 있다. 그러한 물질들은 실리콘 및 티탄 외에 추가의 원소, 예를 들면 알루미늄, 지르코늄, 주석, 철, 코발트, 니켈, 갈륨, 붕소 또는 소량의 불소를 함유할 수도 있다. 신규의 방법에 사용된 제올라이트 촉매에 있어서, 제올라이트의 티탄 중 일부 또는 전부는 바나듐, 지르코늄, 크롬 또는 니오븀 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼합물로 치환될 수 있다. 티탄 및/또는 바나듐, 지르코늄, 크롬 또는 니오븀 대 실리콘과 티탄 및/또는 바나듐 및/또는 지르코늄 및/또는 크롬 및/또는 니오븀의 총합의 몰비는 보통 0.01:1 내지 0.1:1이다.

[0005] 티탄 제올라이트는 X-선 회절 다이어그램의 측정시 특정 패턴과, 추가로 약 960 cm⁻¹의 적외선 범위의 골격 진동 대역으로부터 확인할 수 있기 때문에, 알카리 금속 티타네이트 또는 결정질 또는 비결정질 TiO₂ 상과 구별될 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0006] MFI 구조를 가진 티탄 제올라이트는 산화 반응용 촉매로서 적합한 것으로 알려져 있다. 즉, 예를 들면 EP-A 0 100 118 및 EP-A 0 100 119에는 티탄 제올라이트를 이용하여 수상에서 프로펜을 과산화수소로 에폭시화시켜 산화프로필렌을 생성시킬 수 있는 방법이 개시되어 있다. 암모니아 및 과산화수소와의 반응에 의해 시클로헥사논으로부터 시클로헥사논 옥시드를 제조하는 방법은 EP-A 0 208 311에 개시되어 있다. 그러한 촉매에 이용된 추가의 반응, 예를 들면 H₂O₂에 의한 방향족 물질의 히드록실화 반응 및 포화 C₂ 내지 C₁₈-탄화수소의 산화 반응은 각각 GB-A 2 116 974 및 EP-A 0 376 453에 개시되어 있다.

[0007] 일반적으로, 전술한 티탄 제올라이트는 SiO₂ 공급원, 산화티탄 및 질소 함유 유기 염기, 예를 들면 수산화테트라프로필암모늄의 수성 혼합물을 고온의 내압 용기 내에서 알칼리 용액의 존재 또는 부재 하에 수 시간 또는 수일 동안 반응시킴으로써 제조되는데, 결정질 물질이 얻어진다. 그 결정질 물질은 대개 여과하여 세정, 건조시킨 다음, 고온에서 하소 처리하여 질소 함유 유기상을 제거한다. 그렇게 얻은 분말에서는, 제올라이트 골격 내에 적어도 소량의 티탄이 다양한 비율 하에 4배위, 5배위 또는 6배위로 존재한다(Behrens et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun.(1991) 678-680). 촉매 거동을 개량하기 위해서, 예를 들면 EP-A 0 276 362에 기술되어 있는 바와 같이, 과산화수소의 황산 용액에 의한 세정 처리를 반복 수행한 후, 티탄 제올라이트 분말을 건조시키고 다시 하소 처리할 수 있다. 그렇게 얻은 티탄 제올라이트 분말은 최종적으로 취급 가능한 형태의 촉매로서 얻을 수 있도록 성형 단계에서 적당한 바인더를 첨가하여 처리하여야 한다. 그러한 목적에 맞는 한 가지 방법은 EP-A 0 200 260에 기술되어 있다.

[0008] 적당한 출발 물질로부터 열수(hydrothermal) 반응에 의해 티탄 제올라이트를 결정화하는 전술한 단계는 일반적으로 50 내지 250℃에서 충분한 장시간 동안 수행하며, 온도 함수로서 자가 압력(autogenous pressure)을 설정한다.

[0009] 결정화 단계 후, 유기 주형을 여전히 함유하는 강알칼리성 모액으로부터 보통 실질적으로 1 μm 미만의 입경을 가진 목적하는 결정질 고체를 분리하는 문제가 있다. 이 목적을 위해, EP-A 0 893 158은 실시예에서 통상의 원심 분리 후 고체를 세정하거나 응집제를 첨가한 후 원심 분리를 하여 분리하는 방법을 개시하고 있다. 상기 공보에 의하면, 후속 건조 단계는 분무 건조법 또는 유동층 분무 과립화에 의한 건조법에 의해 수행한다. 결정화 단계에서 얻은 현탁액으로부터 제올라이트를 분리하는 단계와 응집제를 첨가하는 단계는 모두 시간 소비와 비용 발생을 유발하는 추가의 공정이다.

발명의 내용

[0010] 본 발명의 목적은 전술한 단점들, 특히 결정화 단계와 건조 단계 사이에 추가의 중간 공정 없이 수행되는, 1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명자들은 상기 목적이 1종 이상의 전구체 화합물로부터 고체를 결정화하고, 결정화 단계의 반응 배출물을 건조 단계에 직접 공급하는, 1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체의 제조 방법에 의해 달성됨을 발견하였다. 여기서, "직접"이란 용어는 결정화 단계와 건조 단계 사이에 어떤 성분도 제거하지 않는다는 의미이며, 결정화 단계의 생성물은 추가의 중간 단계 없이 건조 단계에 공급되는 것이 바람직하다.

[0012] 신규의 건조 단계는 분무 건조법 또는 유동층 분무 과립화에 의한 건조법에 의해 수행하는 것이 바람직하며, 각 건조법은 연속식으로 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 건조 단계는 100 내지 350℃, 바람직하게는 100 내지 250℃ 범위의 온도를 유지하면서, 그리고 공정에 필요한 안전 조건을 유지하면서, 자유 유동 분말이 얻어질 때까지 건조시킨다. 건조 단계는 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기 중에서 수행하는 것이 바람직하다. 그러한 분위기는 담체 가스 흐름 형태로 순환시키는 것이 바람직하다. 통상의 불활성 가스, 예를 들면 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 헬륨 및 아르곤 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼합물을 불활성 가스로서 사용할 수 있다. 분위기의 산소 함량은 바람직하게는 10 부피% 미만, 더욱 바람직하게는 5 부피% 미만이다. 또한, 폭발 위험성이 없는 것이 확실한 CO_x 함량의 배기 가스(stack gas) 혼합물도 불활성 가스로서 사용할 수 있는데, 그러한 배기 가스 혼합물은 배기 가스 제조용 천연 가스를 연소시켜서 얻을 수 있고 공정의 에너지 집약적 단계를 위한 에너지를 동시에 발생시킬 수 있다.

[0013] 본 발명에 의한 건조 단계에서, 분위기는 폭발 한계를 벗어나 공정이 안전하게 수행되도록 특히 산소 함량이 조절되어야 한다.

[0014] 앞에서 설명한 결정화 단계가 주형 화합물(template compound)의 존재 하에 수행되면, 무수물 상태의 결정질 고체에 여전히 부착되어 있을 수 있는 주형 화합물은 바람직하게는 세정용 수용액을 사용하여 하류 단계에서 제거할 수 있으며 결정화 단계에 재순환시킬 수 있다. 그러나, 주형 화합물의 대부분은 반응 배출물의 건조 단계 중에 제거되므로 상당량의 주형 화합물은 응축 제거되는 담체 가스 흐름에 존재한다.

[0015] 즉, 본 발명은 하기 (i) 내지 (vi)을 특징으로 하는, 1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체의 통합적 제조 방법에 관한 것이다:

[0016] (i) 1종 이상의 주형 화합물의 존재 하에 1종 이상의 전구체 화합물로부터 고체를 연속적으로 결정화시키고,

- [0017] (ii) 결정화 단계의 반응 배출물을 연속적으로 분무 건조시키되, 결정화 단계의 반응 배출물의 어떤 성분도 건조 단계 전에 분리 제거하지 않으며,
- [0018] (iii) 건조 단계는 산소, 바람직하게는 10 부피% 미만의 산소 및 1종 이상의 불활성 가스를 포함하는 분위기에서 수행하고, 그 분위기는 담체 가스 흐름으로서 순환시키며,
- [0019] (iv) 상기 흐름과 건조시키고자 하는 반응 배출물을 접촉시킨 후 담체 가스 흐름으로부터 응축 가능한 주형 화합물을 응축 제거하여 상기 단계 (i)로 재순환시키고,
- [0020] (v) 단계 (ii)로부터의 분무 건조 결정질 고체를 연속 세정 공정으로 처리하여 결정질 고체에 포함되어 있는 주형 화합물을 분리 제거하여 단계 (i)로 재순환시키며,
- [0021] (vi) 단계 (v)로부터 얻은 결정질 고체를 하소 처리하고, 남은 양의 주형 화합물의 연소 결과 방출된 에너지를 단계 (i)로 공급한다.
- [0022] 또한, 건조 단계 전에, 분무 건조 물질을 결합시키는 작용을 하는, 즉 상기 물질에 대해 기계적 안정성을 부여하는 첨가제, 또는 분무 건조된 물질을 촉매적 활성 성분으로 도핑하는 첨가제를 반응 배출물에 첨가할 수 있으며, 생성된 고체를 DE-A 44 25 672에 따라 산화 촉매로서 사용하기 위해 금속을 적용하는 방법은 여기서 참고해야 한다.
- [0023] 신규의 방법에 의해 건조 또는 제조되고 1종 이상의 제올라이트 물질을 포함하는 결정질 고체와 관련해서는 아무런 제한도 없다. 하기 제올라이트들은 개별적으로 제시될 수 있다.
- [0024] Ti, Ge, Te, Ta, V, Cr, Nb 및 Zr 제올라이트, 특히 Ti 제올라이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0025] 여기에는 구체적으로 ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON 및 ITQ-4 구조형 또는 그러한 구조 중 2 이상을 포함하는 혼합 구조의 Ti, Ge, Te, Ta, V, Cr, Nb 또는 Zr 제올라이트, 또는 이러한 제올라이트 중 2 이상으로 된 혼합물이 포함되며, MFI 구조, BEA 구조, MEL 구조, ITQ-4 또는 MFI/MEL 혼합 구조의 제올라이트가 특히 바람직한 것으로 간주된다. 이러한 형태의 제올라이트는 예를 들면 마이어(W.M. Meier) 등의 전술한 공보에 개시되어 있다.
- [0026] 특히 바람직한 촉매는 구체적으로 Ti-함유 제올라이트 촉매로서, 이것은 일반적으로 "TS-1", "TS-2", "TS-3", "TS-48" 및 "ZSM-12"로 언급되는데, 각 경우에 Ti, TTM-1, Ti-RUT, TiMCM-35, "UTD-1", "CIT-5", "CIT-1" 및 "SSZ-24" 형태의 티탄 함유 제올라이트 및 베타-제올라이트와 동형의 골격 구조를 가진 Ti 제올라이트를 포함한다.
- [0027] 예를 들면, US 3 329 481에 개시되어 있는 티탄 제올라이트가 사용된다. 그러한 티탄 제올라이트의 경우에, 실리케이트 격자 내에 본래 존재하는 Si(IV) 중의 일부가 Ti(IV) 형태의 티탄으로 치환되어 있다.
- [0028] 추가의 티탄 제올라이트, 특히 MFI 형태의 결정 구조를 가지는 것과 그것의 제조 방법은 전술한 US 4 410 501, EP-A 0 311 983, US 4 666 692, DE-A 3 047 798 또는 BE 1 001 038에 기술되어 있는데, 그 관련 개시 내용은 전부 본 명세서에 참고로 인용한다. 본 발명에서 용이하게 사용될 수 있고 MFI 구조와 다른 구조를 가진 추가의 티탄 함유 제올라이트는 예를 들면 EP-A 0 405 978에 기술되어 있다. 그러한 제올라이트는 실리콘과 티탄 이외에, 알루미늄(전술한 DE-A 31 41 283에 설명됨), 갈륨(EP-A 0 266 825에 설명됨), 붕소(US 4 666 692) 또는 소량의 불소(EP-A 0 292 363)를 함유할 수도 있다. 전술한 제올라이트와 관련한 상기 공보들의 개시 내용도 그 전부를 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0029] 본 발명의 방법에 사용할 수 있는 추가의 제올라이트 촉매는 전술한 US-A 5 430 000 및 WO 94/29408에 기술되어 있으며, 그 개시 내용을 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0030] 추가의 티탄 함유 제올라이트의 예는 페리에라이트 또는 베타-제올라이트 또는 모데나이트의 구조를 가진 것들이다.
- [0031] 또한, DE-A 196 23 611.8에 개시되어 있는 제올라이트 구조를 가진 촉매도 본 발명의 신규 방법에 사용할 수 있

는데, 촉매에 관한 그 공보의 개시 내용은 전부 본 명세서에 참고로 인용한다.

- [0032] 그 촉매는 제올라이트 구조를 가진 티탄 실리케이트 또는 바나듐 실리케이트를 주성분으로 하는 산화 촉매인데, 상기 문헌은 그러한 구조가 제올라이트 구조로서 바람직하다고 설명하고 있다. 그 촉매는 상기 공보에서 상세히 설명하고 있는 바와 같이 강도를 부여하는 성형 공정에 의해 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0033] 또한, 제올라이트 구조를 갖고 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 레늄, 금 및 은으로 이루어지는 군에서 선택된 0.01 내지 30 중량%의 1종 이상의 귀금속을 함유하는 티탄 실리케이트 또는 바나듐 실리케이트를 주성분으로 하며 강도를 부여하는 성형 공정에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 산화 촉매를 사용할 수 있다. 그러한 촉매는 DE-A 196 23 609.6에 기술되어 있으며, 촉매에 관한 그것의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0034] 강도를 부여하는 성형 공정, 바인더 및 보조제와 산화 촉매의 구조에 관해서는 DE-A 196 23 611.8을 참조할 수 있다.
- [0035] DE-A 196 23 609.6에 기술된 산화 촉매는 각각의 경우에 티탄 제올라이트 또는 바나듐 제올라이트의 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량%, 구체적으로 0.05 내지 15 중량%, 특히 0.1 내지 8 중량%의 상기 귀금속을 함유한다. 여기서, 팔라듐이 특히 바람직하다. 귀금속은 적당한 귀금속 성분의 형태로, 예를 들면 수용성 염의 형태로 강도를 부여하는 성형 단계 전, 도중 또는 그 후에 촉매에 적용시킬 수 있다.
- [0036] 또한, 1종 이상의 다공성 옥사이드 물질을 함유하고 하기의 (I) 및 (II) 단계를 포함하는 방법으로 얻을 수 있는 성형물인 촉매도 본 발명에 사용할 수 있다:
- [0037] (I) 1종 이상의 알콜과 물을 함유하는 혼합물을 다공성 옥사이드 물질 또는 이러한 물질 중 2종 이상으로 된 혼합물에 첨가하는 단계, 및
- [0038] (II) 단계 (I)에 따라 첨가된 혼합물을 혼련, 성형, 건조 및 하소 처리하는 단계.
- [0039] 상기 촉매에 대한 상세한 내용은 DE-A 197 23 751.7에서 찾아볼 수 있으며, 그 개시 내용 전부를 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0040] 본 발명에 의하면, 하기 단계 (I)을 포함하는 방법으로 제조될 수 있는 실리카 함유 고체도 사용할 수 있다:
- [0041] (I) 1종 이상의 실리카 전구체를 액상 매질 중에서 1종 이상의 구조 형성제(structure former)와 접촉시키는 단계로서, 상기 구조 형성제가 폴리에틸렌이민 또는 이것의 2종 이상으로 된 혼합물인 것인 단계를 특징인 1종 이상의 구조 형성제와 접촉시키는 단계.
- [0042] 그러한 고체에 대한 상세한 내용은 DE-A 197 32 865.2에서 찾아볼 수 있으며, 관련 개시 내용은 전부 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0043] 용이하게 사용할 수 있는 또다른 촉매는 불활성 담체와 그 위에 적용된 1종 이상의 실리케이트, 바람직하게는 결정질 실리케이트를 포함하고, 1종 이상의 실리케이트와 1종 이상의 금속 산 에스테르 또는 그것의 가수분해 생성물 또는 금속 산 에스테르와 그것의 가수분해 생성물의 혼합물을 함유하는 혼합물을 불활성 담체에 적용시켜서 얻을 수 있는, DE-A 197 54 924.1에 개시된 바와 같은 성형물이며, 상기 공보의 관련 내용은 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0044] 본 발명에 의하면, 1종 이상의 실리케이트와 1종 이상의 금속 산화물을 포함하고, 하기 단계 (i)을 포함하는 방법으로 제조할 수 있는, DE-A 198 15 879.3에 개시된 바와 같은 성형물을 사용할 수 있다:
- [0045] (i) 1종 이상의 실리케이트와 저함량의 알카리 금속 및 알카리 토금속 이온을 함유하는 1종 이상의 금속 산화물 졸을 혼합하는 단계.
- [0046] 상기 공보의 관련 개시 내용은 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0047] 본 발명에 의하면, 하기 단계 (i) 및 (ii)를 포함하는 방법으로 제조할 수 있는 RUT 구조를 가진 티탄 실리케이트도 사용할 수 있다:
- [0048] (i) 1종 이상의 SiO₂ 공급원과 1종 이상의 티탄 공급원의 혼합물을 제조하는 단계;
- [0049] (ii) 단계 (i)에서 얻은 혼합물을 1종 이상의 주형 화합물을 첨가하면서 내압 용기 내에서 결정화하여 현탁액을 얻는 단계로서, 주형 화합물로서 실리케이트 구조[445462] 및 [44566581]의 케이지를 안정화시키기 위해 적합한 아

민 또는 암모늄 염을 사용하는 것을 특징으로 하는 단계.

- [0050] 상기 촉매에 대한 상세한 내용은 DE-A 198 39 792.5에서 찾아볼 수 있다.
- [0051] 본 발명에 의하면, 또한 중공(mesopore) 또는 소공(micropore)을 가진, DE-A 198 47 630.2에 개시된 실리카를 사용할 수도 있는데, 그 실리카는 하기 특징 (i) 내지 (iii) 중 하나 이상을 갖는 것이 바람직하다:
- [0052] (i) 중공과 소공의 비표면적의 합이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것;
- [0053] (ii) 중공과 소공의 공극 부피의 합이 0.2 ml/g 이상인 것;
- [0054] (iii) 중공의 직경 분포 최대치가 3 nm 이상인 것.
- [0055] 상기 촉매에 대한 상세한 사항은 상기 공보에서 찾아볼 수 있는데, 그 관련 내용은 전부 본 명세서에 참고로 인용한다.
- [0056] 앞에서 설명한 바와 같이, 신규의 방법으로 제조된 제올라이트 함유 결정질 고체는 통상의 방법으로 촉매로서, 촉매용 담지 재료로서, 흡수체로서, 안료로서 또는 플라스틱용 충전체로서 사용할 수 있는데, 구체적으로 과산화수소를 사용하여 알켄으로부터 산화알킬렌을 제조하는 데, 특히 프로펜을 H_2O_2 와 반응시켜서 산화프로필렌을 제조하는 데 사용하는 것을 예로 들 수 있다.
- [0057] 다음은 실시예를 참고하여 본 발명을 예시한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0058] 테트라에톡시실란 11.98 kg, 테트라에틸 오르토티타네이트 240 g 및 탈염수 10.54 kg 중의 수산화테트라프로필 암모늄 7.06 kg(수중 40 중량%)의 혼합물을 교반 가능한 강철제 내압 용기 내에서 혼합하고 실온에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 형성된 알콜을 증류 제거하고 잔류물에 물 18.1 kg을 보충한 다음, 교반 하에 175°C 에서 24 시간 동안 결정화를 수행하였다.
- [0059] 추가의 분리 단계 또는 정제 단계를 수행하지 않고 파이프라인을 통해 결정화 생성물을 분무 건조기(Niro 제품)로 옮기고 노즐을 통해 3 l/h 의 유속으로 분무하였다. 주입구 온도는 230°C 이고, 배출구 온도는 110 내지 120°C 이었다. 담체 가스로는 산소 함량이 2 부피%인 질소를 사용하였다. 건조 가스의 양은 $70 \text{ m}^3(\text{S.T.P.})/\text{h}$ 이었고, 건조 가스는 배출 가스를 이용하여 110°C 로 예열시켰다.
- [0060] 결정화 및 분무 건조의 통합 단계에서의 티탄 제올라이트 중의 SiO_2 의 수율은 사용된 SiO_2 를 기준으로 94%이었다.