

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C07D 301/10

(45) 공고일자 2005년12월21일
(11) 등록번호 10-0512672
(24) 등록일자 2005년08월30일

(21) 출원번호	10-1998-0711002	(65) 공개번호	10-2000-0022554
(22) 출원일자	1998년12월30일	(43) 공개일자	2000년04월25일
번역문 제출일자	1998년12월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/011415	(87) 국제공개번호	WO 1998/00414
국제출원일자	1997년06월30일	국제공개일자	1998년01월08일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘,

AP ARIPO특허 : 가나, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 영국,

(30) 우선권주장	60/021,013	1996년07월01일	미국(US)
	08/679,605	1996년07월11일	미국(US)
	60/026,590	1996년09월20일	미국(US)
	60/026,591	1996년09월20일	미국(US)

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시간주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자

보우먼 로버트 지.
미국 미시간주 48640 미들랜드 커크랜드 드라이브1307

메이 조지프 제이.
미국 미시간주 48640 미들랜드 프라이스 로드 215

클락 하워드 더블유.
미국 미시간주 48642 미들랜드 포레스트뷰 드라이브 4318

하트웰 조오지 이.
미국 미시간주 48642 미들랜드 조지타운 드라이브2908

우맥 조지프 엘.
미국 캘리포니아주 94618 오크랜드 클라이어몬트 애비뉴 5501 어파트먼트
트디

베어 사이먼 알.

미국 일리노이주 60137 글렌 일라인 선셋 애비뉴 257

(74) 대리인

이병호
김영관
홍동오

심사관 : 임혜준

(54) 촉매조성물,이의재생방법및이를사용한산화올레핀의제조방법**요약**

본 발명은 탄소수 3 이상의 올레핀(예: 프로필렌)을 산소에 의해서 산화올레핀(예:프로필렌 옥사이드)으로 직접 산화시키기 위한 방법 및 촉매에 관한 것이다. 당해 방법은 올레핀을 반응 조건하에서 수소 및 촉매의 존재 하에 산소와 접촉시킴을 포함한다. 촉매는 금, 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체를 포함한다. 바람직하게는, 촉진제 금속은 주기율표의 1 그룹, 2그룹, 란타네 희토류 금속 및 악티늄계 금속, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 적합한 지지체는 이산화티탄, 티타노실리카이트, 촉진제 금속 티탄산염, 실리카에 분산된 티탄 및 촉진제 금속 규산염을 포함한다.

색인어

산화올레핀, 촉진제 금속, 금, 티탄 함유 지지체, 촉매.

명세서**기술분야**

본 발명은 올레핀(예: 프로필렌)을 산소에 의해 산화올레핀(예: 프로필렌 옥사이드)으로 직접 산화시키는 방법 및 이를 위한 촉매에 관한 것이다.

배경기술

산화올레핀(예: 프로필렌 옥사이드)은 알콜을 알콕시화하여 폴리우레탄과 합성 엘라스토머를 제조하는데 매우 유용한 폴리테르 폴리올(예: 폴리프로필렌 폴리테르 폴리올)을 형성하는데 사용한다. 산화올레핀은 또한 용매와 계면활성제로 유용한 알킬렌 글리콜(예: 프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜)의 제조시, 그리고, 알칸올아민(예: 이소프로판올아민)의 제조시 중요한 중간체이다.

프로필렌 옥사이드는 프로필렌을 염소 수용액과 반응시켜 프로필렌 클로로하이드린의 혼합물을 제조하는 널리 공지된 클로로하이드린 공정을 거쳐 상업적으로 제조한다. 클로로하이드린은 과량의 알칼리로 디하이드로클로린화시켜 프로필렌 옥사이드를 제조한다. 이 공정은 낮은 농도의 염 스트림을 생성한다(참조: K. Weissmehl and H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, 2nd ed., VCH Publishers, Inc., New York, NY, 1993, p. 264-265).

산화올레핀을 수득하는 또 다른 널리 공지된 경로는 유기 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카복실산으로부터 산소원자를 올레핀으로 이동시키는 것이다. 당해 산화 경로의 제1 단계에서, 과산화물 발생제(예: 이소부탄 또는 아세트알데히드)를 산소로 자동 산화시켜 퍼옥시 화합물(예: t-부틸 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼아세트산)을 형성한다. 이 화합물은 일반적으로는 티탄, 바나듐, 몰리브덴 및 기타 중금속 화합물 또는 착체를 포함하는 전이 금속 촉매의 존재 하에서 올레핀을 에폭시화하는데 사용한다. 생성된 산화올레핀과 함께, 이 공정은 불리하게는 등물량의 공생성물(coproduct), 예를 들면, 알콜(예: t-부탄올) 또는 산(예: 아세트산)을 생성하는데, 이는 상업적으로 주목을 받을 것이 분명하다(참조: Industrial Organic Chemistry, ibid., p. 265-269).

산소 분자에 의해 에틸렌을 에틸렌 옥사이드로 직접 산화시키는 공정은 은 촉매로 상품화해왔으나, 이와 유사한 프로필렌의 직접 산화는 산화올레핀에 대한 선택율이 낮은 것으로 공지되어 있다. 불리하게도 다량의 아크롤레인 및 산소 함유

C1-3 부산물이 생성된다(참조: Industrial Organic Chemistry, ibid., p. 264). 미국 특허 제4,007,135호 및 제4,845,253호로 대표되는 일부 특허는 프로필렌을 산소를 사용하여 프로필렌 옥사이드로 산화시키는데 대한 금속 촉진된 은 촉매의 용도를 개시하고 있다. 기술된 금속 촉진제중에는 금, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬 및 희토류 란타네 원소가 있다. 이들 촉진된 은 촉매는 또한 산화올레핀에 대한 낮은 선택률을 나타낸다.

또 다른 방법으로, 유럽 특허출원 제0,709,360호에는 수소 및 촉매의 존재하에 산소를 사용하여 불포화 탄화수소(예: 프로필렌)를 산화시켜 에폭사이드(예: 프로필렌 옥사이드)를 형성하는 방법이 기술되어 있다. 이산화티탄, 바람직하게는 결정성 이산화티탄의 예추석(anatase)에 부착되고, 추가로 캐리어(예: 실리카 또는 알루미늄)에 고정된 금이 촉매 조성물로서 개시되어 있다. 촉매는 고온에서 작용하는 경우 산화올레핀 선택률이 더 낮고, 수소 소모율이 덜 효율적이다. 더욱이, 촉매의 작용 시간이 짧다.

PCT 공개특허명세서 제WO-A1-96/02323호에는 프로필렌을 포함한 올레핀을 수소 및 촉매의 존재 하에서 산소로 산화시켜 산화올레핀을 형성하는 공정이 기술되어 있다. 촉매는 백금 그룹 금속 하나 이상 및 임의로 금, 철, 코발트, 니켈, 레늄 및 은으로부터 선택된 추가의 금속을 함유하는 티탄 또는 바나듐 실리칼라이트이다. 당해 공정에서 산화올레핀의 생산성은 낮다.

상기의 점으로 보아, 산소를 C3 이상의 올레핀과 반응시킴으로써 프로필렌 옥사이드 및 고급 산화올레핀을 제조하는 효과적인 직접 경로에 대한 요구는 화학 공업 분야에서 계속 존재한다. 올레핀을 경제적으로 유리하게 전환시키면서 동시에 산화올레핀에 대한 높은 선택률을 달성하는 방법에 대한 발견은 선행 기술을 능가하는 현저한 성과를 의미할 것이다. 상업적인 실행 가능성에 있어서 촉매의 수명이 긴 방법 또한 요구된다.

미국 특허 제4,839,327호 및 제4,937,219호에는 입자 크기가 약 500Å 이하인, 알칼리 토금속 옥사이드, 이산화티탄 또는 이산화티탄과 알칼리 토금속 옥사이드와의 복합 산화물에 고정된 금 입자를 포함하는 조성물에 관한 추가의 기술이 기재되어 있다. 당해 조성물의 제조는 금 화합물을 알칼리 토금속 옥사이드, 이산화티탄 또는 복합 산화물에 부착시킨 후 하소시켜 입자 크기가 약 500Å 이하인 금속성 금을 형성하는 공정을 포함한다. 당해 개시 사항에는 산화올레핀을 제조하는 방법에 대해서는 기재되어 있지 않다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 미합중국 정부의 지원하에 표준 기술 국립 연구소(National Institute of Standards and Technology)의 제 70NANB5H1143호에 의하여 이루어졌다. 미합중국은 본 발명에서 일정 권리를 갖는다.

본원은 1996년 7월 1일에 출원한 미국 가특허출원 제60/021013호, 1996년 9월 20일에 출원한 미국 가특허출원 제60/026590호 및 1996년 9월 20일에 출원한 미국 가특허출원 제60/026591호의 이익을 청구하는 바이다. 본원은 1996년 7월 11일에 출원한 미국 특허출원 제08/679,605호의 부분 연속 출원이며, 이는 또한 1996년 7월 1일에 출원한 미국 가특허출원 제60/021013호의 이익을 청구하는 바이다.

본 발명은 산화올레핀을 올레핀과 산소로부터 직접 제조하는 신규한 방법에 관한 것이다. 본 방법은 탄소수 3 이상의 올레핀을 상응하는 산화올레핀을 생성하기에 충분한 반응 조건하에 수소 및 촉매의 존재 하에서 산소와 접촉시킴을 포함한다. 본 발명의 방법에 사용되는 특수한(unique) 촉매는 금, 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체(support)를 포함한다.

본 발명의 신규한 방법은 산화올레핀을 산소 및 탄소수 3 이상의 올레핀으로부터 직접 제조하기에 유용하다. 예기치 않게도, 본 발명의 방법으로 산화올레핀을 현저하게 높은 선택률로 제조할 수 있다. 많은 선행 기술 공정에서 다량으로 발견되는 부분적인 연소 생성물 및 완전 연소 생성물(예: 아크롤레인 및 이산화탄소)이 본 발명의 방법에서는 보다 적은 양으로 생성된다. 중요하게는, 본 발명의 방법은 산화올레핀에 대한 높은 선택률을 유지하면서 고온, 특히 약 120°C 초과의 온도에서 작용될 수 있다. 고온에서의 작동은 유익하게는 생성된 열로부터 증기 크레딧(credit)을 제공한다. 따라서, 본 발명의 방법은 증기로부터 유도된 열이 추가의 공정, 예를 들면, 산화올레핀을 물로부터 분리하는 공정을 구동하는데 사용되는 전체 플랜트 설계 속에 통합될 수 있다. 물은 당해 공정에서 공생성물로서 제조되기 때문에, 추가의 이점으로서, 본 발명의 방법에서의 수소 효율성은 물 대 산화올레핀의 몰 비에 의해 측정된 바와 같이 우수하다. 가장 유리하게는, 바람직한 양태의 공정은 우수한 올레핀 전환률을 나타낸다.

또 다른 양태에서, 본 발명은 금, 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체를 포함하는 특수한 촉매 조성물이다. 촉진제 금속은 제1족, 제2족, 희토류 란타네 금속, 악티늄계 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 다음 조건이 적용된다. 본 발명의 조성물은 제2족 촉진제 금속 티타네이트상의 금을 포함하지 않는다.

본 발명의 신규한 조성물은 탄소수 3 이상의 올레핀을 상응하는 에폭사이드로 직접 산화시키는 상기 언급한 공정에 효과적으로 사용할 수 있다. 당해 촉매는 산화올레핀에 대해 활성이고 매우 선택성이라는 점 외에도, 수명이 길다는 것이 증명되었다. 추가의 장점으로, 촉매는 부분적으로 또는 완전히 사용되는 경우, 재생하기 쉽다. 따라서, 이러한 특수한 조성물은 프로필렌 및 고급 올레핀을 이들의 상응하는 산화올레핀으로 직접 산화시키는 공정을 촉매화하는데 대한 매우 바람직한 특성이 있다.

본 발명의 신규한 방법은 탄소수 3 이상의 올레핀을 상응하는 산화올레핀을 제조하기에 충분한 공정 조건하에 수소 및 에폭시화 촉매의 존재 하에서 산소와 접촉시킴을 포함한다. 한가지 바람직한 양태에서는, 하기에 상세히 기술된 바와 같이, 희석제를 사용한다. 올레핀, 산소, 수소 및 임의의 희석제의 상대적인 몰량은 목적하는 산화올레핀을 제조하기에 충분한 어떠한 양이라도 될 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 사용되는 올레핀은 C3-12 올레핀이고, 이는 상응하는 C3-12 산화올레핀으로 전환된다. 더욱 바람직한 양태에서, 올레핀은 C3-8 올레핀이고, 이는 상응하는 C3-8 산화올레핀으로 전환된다. 가장 바람직한 양태에서, 올레핀은 프로필렌이고, 산화올레핀은 프로필렌 옥사이드이다.

본 발명의 방법에 사용되는 신규한 촉매는 금, 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체를 포함한다. 본 방법의 바람직한 양태에서, 촉진제 금속은 문헌(참조: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, CRC Press, 1994-1995)에 기재된 바와 같이, 원소 주기율표의 제1족, 제2족, 희토류 란타네 원소 및 악티늄계 금속으로부터 선택된다. 위에서 언급된 금속의 혼합물 또한 사용할 수 있다.

탄소수 3 이상의 어떠한 올레핀도 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 모노올레핀이 바람직하지만, 2개 이상의 올레핀을 함유하는 화합물(예: 디엔)도 사용할 수 있다. 당해 올레핀은 탄소원자와 수소원자만을 함유하는 단순한 탄화수소일 수 있거나, 또는, 올레핀은 어떠한 탄소원자도 불활성 치환체에 의해 치환될 수 있다. 본원에서 사용된, 용어 “불활성”은 본 발명의 방법에서 치환체가 사실상 비반응성임을 요한다. 적합한 불활성 치환체는 할라이드, 에테르, 에스테르, 알콜 및 방향족 잔기, 바람직하게는 클로로, C1-12 에테르, 에스테르 및 알콜 잔기 및 C6-12 방향족 잔기를 포함하나, 이들에 한정되지는 않는다. 본 발명의 방법에 적합한 올레핀의 비제한적 예는 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 유사하게는, 메틸펜텐, 에틸부텐, 헵텐, 메틸헥센, 에틸헵텐, 프로필부텐, 바람직하게는 1-옥텐 및 이의 기타 고급 동족체를 포함하는 옥텐의 다양한 이성체뿐만 아니라 부타디엔, 사이클로펜타디엔, 디사이클로펜타디엔, 스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 알릴 클로라이드, 알릴 알콜, 알릴 에테르, 알릴 에틸 에테르, 알릴 부티레이트, 알릴 아세테이트, 알릴 벤젠, 알릴 페닐 에테르, 알릴 프로필 에테르 및 알릴 아니솔을 포함한다. 올레핀은 바람직하게는 치환되지 않거나 치환된 C3-12 올레핀, 더욱 바람직하게는 치환되지 않거나 치환된 C3-8 올레핀이다. 가장 바람직하게는, 올레핀은 프로필렌이다. 위에서 언급한 다수의 올레핀은 시판중이며, 기타는 당해 기술분야의 숙련가에게 공지된 화학 공정에 의하여 제조할 수 있다.

본 방법에 사용되는 올레핀의 양은 상응하는 산화올레핀이 생성되는 한 매우 넓은 범위에 걸쳐 변화할 수 있다. 일반적으로, 올레핀의 양은, 예를 들면, 반응기의 설계, 특정 올레핀 및 경제성과 안전성의 고려를 포함하여, 특정 방법 특성에 좌우된다. 당해 기술분야의 숙련가는 특정 방법 특성에 대한 올레핀 농도의 적합한 범위를 결정하는 방법을 인지하고 있을 것이다. 전형적으로, 몰 기준으로 하여, 과량의 올레핀을 산소에 비례하여 사용하며, 이는 이러한 조건이 산화올레핀의 생산성을 강화시키기 때문이다. 본원의 견지에서, 올레핀의 양은 전형적으로는 올레핀, 산소, 수소 및 임의의 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 약 1몰% 초과, 바람직하게는 약 10몰% 초과, 더욱 바람직하게는 약 20몰% 초과이다. 전형적으로는, 올레핀의 양은 올레핀, 산소, 수소 및 임의의 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 약 99몰% 미만, 바람직하게는 약 85몰% 미만, 더욱 바람직하게는 약 70몰% 미만이다.

산소 또한 본 발명의 방법에 필요하다. 공기 및 본질적으로 순수한 산소 분자를 포함하여, 산소의 어떠한 공급원도 허용된다. 오존 및 산화질소(예: 아산화질소)를 포함하여, 산소의 기타 공급원이 적합할 수 있다. 산소 분자가 바람직하다. 사용되는 산소의 양은 목적하는 산화올레핀을 생성하기에 충분한 양이라면 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 통상적으로, 올레핀의 몰당 산소의 몰 수는 1 미만이다. 이러한 조건하에서 산화올레핀의 선택률은 강화되면서 연소 생성물(예: 이산화탄소)에 대한 선택률은 최소화된다. 산소의 양은 올레핀, 수소, 산소 및 임의의 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 0.01몰% 초과, 더욱 바람직하게는 약 1몰% 초과, 가장 바람직하게는 약 5몰% 초과이다. 산소의 양은 올레핀, 수소, 산소 및 임의의 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 바람직하게는 약 30몰% 미만, 더욱 바람직하게는 약 25몰% 미만, 가장 바람직하게는 약 20몰% 미만이다. 약 20몰% 초과에서, 산소의 농도는 올레핀-수소-산소 혼합물에 대한 가연성 범위 내일 수 있다.

수소 또한 본 발명의 방법에 필요하다. 수소의 부재 하에서, 촉매의 활성은 현저히 감소된다. 예를 들면, 알칸과 알콜의 탈수소화로부터 수득된 수소 분자를 포함하여 수소의 어떠한 공급원도 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 또 다른 양태에서,

수소는 올레핀 산화 공정에서, 예를 들면, 알칸(예: 프로판 또는 이소부탄) 또는 알콜(예: 이소부탄올)을 탈수소화시킴으로써 동일 반응계 내에서 발생시킬 수 있다. 또는, 수소는 필요한 수소를 공정에 공급할 수 있는 촉매-하이드라이드 착체 또는 촉매-수소 착체를 발생시키는데 사용할 수 있다.

수소의 양은 산화올레핀을 생성하기에 충분한 어떠한 양도 사용할 수 있다. 수소의 적합한 양은 올레핀, 수소, 산소 및 임의의 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 전형적으로는 약 0.01몰% 초과, 바람직하게는 약 0.1몰% 초과, 더욱 바람직하게는 약 3몰% 초과이다. 수소의 적합한 양은 올레핀, 수소, 산소 및 임의의 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 전형적으로 약 50몰% 미만, 바람직하게는 약 30몰% 미만, 더욱 바람직하게는 약 20몰% 미만이다.

상기 제제 외에, 이의 사용이 임의적이긴 하지만, 반응 혼합물에 희석제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 방법은 발열성이기 때문에, 희석제는 유리하게는 생성된 열을 제거하고 소산시키는 수단을 제공한다. 또한, 희석제는 반응물이 비가연성인 확대된 농도 체제를 제공한다. 당해 희석제는 본 발명의 방법을 억제하지 않는 어떠한 기체 또는 액체도 될 수 있다. 선택된 특정 희석제는 공정이 수행되는 방식에 좌우될 것이다. 예를 들면, 공정이 기체 상에서 수행되는 경우, 적합한 기체상 희석제는 헬륨, 질소, 아르곤, 메탄, 이산화탄소, 증기 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들에 한정되지는 않는다. 이들 기체 대부분은 본 발명의 방법에 대하여 본질적으로 불활성이다. 이산화탄소 및 증기는 필수적으로 불활성일 수 없지만, 유리한 촉진 효과를 갖는다. 공정을 액체 상에서 수행하는 경우, 희석제는 산화 안정성이고 열적으로 안정성인 어떠한 액체도 될 수 있다. 적합한 액체 희석제는 염소화 방향족 물질, 바람직하게는 염소화 벤젠(예: 클로로벤젠 및 디클로로벤젠), 염소화 지방족 알콜, 바람직하게는 C1-10 염소화 알칸올(예: 클로로프로판올), 및 액체 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리알콜을 포함한다.

사용되는 경우, 희석제의 양은 올레핀, 산소, 수소 및 임의의 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 약 0몰% 초과, 바람직하게는 약 0.1몰% 초과, 더욱 바람직하게는 약 15몰% 초과이다. 희석제의 양은 올레핀, 산소, 수소 및 희석제의 전체 물을 기준으로 하여, 전형적으로는 약 90몰% 미만, 바람직하게는 약 80몰% 미만, 더욱 바람직하게는 약 70몰% 미만이다.

위에서 기술된 올레핀, 산소, 수소 및 희석제의 농도는 적합하게는 본원에 기술된 반응기 설계 및 공정 파라미터를 기준으로 한다. 당해 기술분야의 숙련가들은 본원에 기술된 다른 사항보다도 농도가 공정의 기타 다양한 공학 실현에 적합하게 사용될 수 있다는 것을 인지할 것이다.

본 발명의 방법에 유리하게 사용되는 특수한 촉매는 금, 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체를 포함한다. 금은 이산 금 입자 및/또는 혼합된 금-촉진제 금속 입자로 존재할 수 있다. 금은 X-선 흡수 분광분석법 또는 X-선 광전자 분광분석법에 의해 측정하여, 0가 상태 또는 0 초과 +3 이하의 양의 원자가 상태로 존재할 수 있다. 전형적으로, 금 입자 또는 혼합된 금 촉진제 금속 입자의 평균 크기(또는 직경)는 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 측정하여, 약 10Å 이상이다. 더 작은 크기의 금 및/또는 금 촉진제 금속 본체(entity)는 지지체의 표면에 걸쳐 분산되어 나타날 수 있다. 평균 금 입자 크기는 바람직하게는 약 10Å 초과, 더욱 바람직하게는 약 12Å 초과, 가장 바람직하게는 약 25Å 초과이다. 평균 금 입자 크기는 바람직하게는 약 500Å 미만, 더욱 바람직하게는 약 200Å 미만, 가장 바람직하게는 약 100Å 미만이다.

티탄 함유 지지체는 다양한 형태를 취할 수 있다. 티탄은 X-선 광전자 및 X-선 흡수 분광분석법에 의해 측정하여, 주로 양의 산화 상태로 존재한다. 더욱 바람직하게는, 티탄은 약 +2 이상, 더욱 바람직하게는 약 +3 내지 약 +4의 산화 상태로 존재한다. 본 발명의 촉매에 적합하게 사용될 수 있는 티탄 함유 지지체의 예는 아래에 기술된 것들을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 목적하는 촉진제 금속(들)을 함유하지 않은 위에서 주지된 티탄 함유 지지체는 촉진제 금속(들)을 지지체 속으로 또는 지지체위로 혼입시키도록 처리해야 한다. 촉진제 금속을 이미 함유하는 지지체는 지지체에 첨가되는 별도의 촉진제 금속(들)을 필요로 하거나 필요로 하지 않을 수도 있다.

a. 이산화티탄

무정형이고 결정성인 이산화티탄은 티탄 함유 지지체로서 적합하게 사용할 수 있다. 결정성 상은 예추석, 금홍석(rutile) 및 판티탄석(brookite)을 포함한다. 실리카에 지지된 이산화티탄을 포함하는 복합물이 이러한 범주에 포함된다.

b. 촉진제 금속 티타네이트

촉진제 금속 티타네이트를 포함하는 화학량론적 화합물 및 비화학량론적 화합물은 또한 촉매 지지체로서 적합하게 사용할 수 있다. 촉진제 금속 티타네이트는 결정성이거나 무정형일 수 있다. 이들의 비제한적 예는 제1족, 제2족 및 란타네 및 악

티늄계 금속의 티타네이트를 포함한다. 바람직하게는, 촉진제 금속 티타네이트는 티탄산마그네슘, 티탄산칼슘, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산나트륨, 티탄산칼륨, 및 에르븀, 루테튬, 토륨 및 우라늄의 티타네이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

c. 티타노실리케이트

결정성이고 무정형인 티타노실리케이트, 바람직하게는 다공성인 티타노실리케이트 또한 지지체로서 적합하게 사용할 수 있다. 티타노실리케이트는 규소원자의 일부가 티탄에 의해 치환된 SiO_4 -4로부터 형성된 골조 구조(framework structure)를 갖는다. 다공성 티타노실리케이트의 골조 구조내에는 기공 및/또는 채널의 규칙적 또는 불규칙적 시스템이 존재한다. 케이지라고 하는 빈 공동(empty cavity) 또한 존재할 수 있다. 기공은 분리되어 있거나 상호 연결되어 있을 수 있고, 이들은 1차원, 2차원 또는 3차원일 수 있다. 기공은 더욱 바람직하게는 미세기공(micropore), 중간기공(mesopore) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본원에서 사용된, 미세기공은 기공 직경(또는 비원형 수직 교차의 경우 임계 치수)의 범위가 약 4 내지 약 20Å인 반면, 중간기공의 기공 직경 또는 임계 치수의 범위는 약 20 내지 약 200Å이다. 미세기공과 중간기공의 혼합된 용적은 바람직하게는 전체 기공 용적의 약 70% 이상, 바람직하게는 약 80% 이상을 차지한다. 기공 용적의 잔여량은 기공 직경이 약 200Å 초과인 거대기공(macropore)을 포함한다. 거대기공은 입자 또는 미소결정(crystallite) 사이의 빈 공간을 포함한다.

다공성 티타노실리케이트의 기공 직경(또는 임계 치수), 기공 크기 분포 및 표면적은 흡착 등온선 및 기공 용적의 측정으로부터 취득할 수 있다. 전형적으로, 측정은 흡착물로서 77K의 질소 또는 88K의 아르곤을 사용하고 어떠한 적합한 흡착 분석기[예: 마이크로메리틱스(Micromeritics) ASAP 2000 기기]를 사용하여 분말 형태의 티타노실리케이트에서 수행한다. 미세기공 용적의 측정은 직경의 범위가 약 4 내지 약 20Å인 기공의 흡착 용적으로부터 유도한다. 또한, 중간기공 용적의 측정은 직경의 범위가 약 20 내지 약 200Å인 기공의 흡착 용적으로부터 유도한다. 흡착 등온선의 형상으로부터, 다공성의 유형, 예를 들면, 미세다공성 또는 거대다공성을 특징적으로 확인할 수 있다. 또한, 증가된 다공성은 증가된 표면적과 상호 관련된다. 기공 직경(또는 임계 치수)은 본원에서 참조로 인용된 문헌(참조: Charles N. Satterfield in *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1980, pp.106-114)에 기재된 식을 사용하여 데이터로부터 계산할 수 있다.

또한, 결정성 다공성 티타노실리케이트는 X-선 회절법(XRD)에 의해 흥미 있는 물질의 XRD 패턴을 이전에 발표된 표준물과 비교하거나, 단결정의 XRD 패턴을 분석하여 골조 구조 및 기공이 존재하는 경우, 기공 기하 및 기공 크기를 결정함으로써 확인할 수 있다.

본 발명의 방법에 적합하게 사용되는 다공성 티타노실리케이트의 비제한적 예는 다공성 무정형 티타노실리케이트, 다공성 적층된 티타노실리케이트, 결정성 미세다공성 티타노실리케이트, 예를 들면, 티탄 실리칼라이트-1(TS-1), 티탄 실리칼라이트-2(TS-2), 티타노실리케이트 베타(Ti-베타), 티타노실리케이트 ZSM-12(Ti-ZSM-12) 및 티타노실리케이트 ZSM-48(Ti-ZSM-48), 및 중간다공성 티타노실리케이트(예: Ti-MCM-41)를 포함한다.

TS-1의 기공 구조는 2개의 상호 연결된 대략적 원주형인 직경 약 5Å의 10-환 기공을 포함한다. 10-환 기공은 총 10개의 사면체(SiO_4 - 및 TiO_4 -)로부터 형성된다. 티탄 실리칼라이트 및 이의 특징적인 XRD 패턴은 본원에서 참조로 인용된 미국 특허 제4,410,501호에 기술되어 있다. TS-1은 상업적으로 구입할 수 있지만, 미국 특허 제4,410,501호에 기재된 방법을 따라 합성할 수도 있다. 기타 제법은 (본원에서 참조로 인용된) 문헌(참조: A. Tuel, *Zeolites*, 1996, 16, 108-117; by S. Gontier and A. Tuel, *Zeolites*, 1996, 16, 184-195; by A. Tuel and Y. Ben Taarit in *Zeolites*, 1993, 13, 357-364; by A. Tuel, Y. Ben Taarit and C. Naccache in *Zeolites*, 1993, 13, 454-461; by A. Tuel and Y. Ben Taarit in *Zeolites*, 1994, 14, 272-281; and by A. Tuel and Y. Ben Taarit in *Microporous Materials*, 1993, 1, 179-189)에 기술되어 있다.

TS-2의 기공 구조는 1개의 3차원 10-환 미세다공성 시스템을 포함한다. TS-2는 (본원에서 참조로 인용된) 문헌(참조: J. Sudhakar Reddy and R. Kumar, *Zeolites*, 1992, 12, 95-100; by J. Sudhakar Reddy and R. Kumar, *Journal of Catalysis*, 1991, 130, 440-446; and by A. Tuel and Y. Ben Taarit, *Applied Catal. A, General*, 1993, 102, 69-77)에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

Ti-베타의 기공 구조는 2개의 서로 연결된 12-환의 대략적 원주형인 직경 약 7Å의 기공을 포함한다. 티타노실리케이트 베타의 구조 및 제법은 본원에서 참조로 인용된 문헌(참조: PCT 공개특허명세서 제WO 94/02245호(1994); M. A. Camblor, A. Corma, and J. H. Perez-Pariente, *Zeolites*, 1993, 13, 82-87; and M. S. Rigutto, R. de Ruiter, J. P. M. Niederer, and H. van Bekkum *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 1994, 84, 2245-2251)에 기재되어 있다.

Ti-ZSM-12의 기공 구조는 본원에서 참조로 인용된 문헌(참조: S. Gontier and A. Tuel, *ibid.*)에 기재된 바와 같이, 치수가 $5.6 \times 7.7 \text{ \AA}$ 인 1개의 1차원 12-환 채널 시스템을 포함한다.

Ti-ZSM-48의 기공 구조는 문헌(참조: R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Chapman & Hall, New York, 1992, p. 551-553)에 기재된 바와 같이, 치수가 $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ 인 1차원 10-환 채널 시스템을 포함한다. Ti-ZSM-48의 제법 및 특성에 대한 기타 문헌은 다음을 포함한다(참조: C. B. Dartt, C. B. Khouw, H. X. Li, and M. E. Davis, *Microporous Materials*, 1994, 2, 425-437; and A. Tuel and Y. Ben Taarit, *Zeolites*, 1996, 15, 164-170). 상기 언급된 참조 문헌은 본원에서 참조로 인용된다.

Ti-MCM-41은 알루미늄실리케이트 MCM-41에 대한 육면체 상 동형이다. MCM-41의 채널은 직경 범위가 약 28 내지 100 \AA 인 1차원이다. Ti-MCM-41은 본원에서 참조로 인용된 다음 문헌에 기재되어 있는 바와 같이 제조한다(참조: S. Gontier and A. Tuel, *Zeolites*, 1996, 15, 601-610; and M. D. Alba, Z. Luan, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 2178-2182)

타타노실리케이트의 티탄에 대한 규소의 원자 비(Si/Ti)는 본 발명의 방법에서 활성이고 선택적인 에폭시화 촉매를 제공하는 어떠한 비라도 될 수 있다. 일반적으로 유리한 Si/Ti 원자 비는 약 5/1 이상, 바람직하게는 약 10/1 이상이다. 일반적으로 유리한 Si/Ti 원자 비는 약 200/1 이하, 바람직하게는 약 100/1 이하이다. 본원에서 정의된 Si/Ti 원자 비는 골조 티탄 및 별도의 골조 티탄의 총량을 포함하는 벌크 비를 나타낸다는 것을 주목한다. 높은 Si/Ti 비에서, 예를 들면, 약 100/1 이상에서는, 별도의 골조 티탄이 거의 없고 벌크 비는 본질적으로 골조 비에 상응할 수 있다.

본 발명의 한가지 바람직한 양태에서, 타타노실리케이트는, 예를 들면, 별도의 골조 티타니아로서 또는 첨가된 지지체 또는 캐리어로서 존재하는, 결정성 이산화티탄이 사실상 없다. 라만 분광분석법(Raman spectroscopy)은 결정성 이산화티탄의 존재를 검출하는데 사용할 수 있다. 이산화티탄의 예추석 상은 특징적인 강하고 예리한 라만 피크를 약 147 cm^{-1} 에서 나타낸다. 이산화티탄의 금홍석 상은 피크를 약 448 cm^{-1} 및 약 612 cm^{-1} 에서 나타낸다. 통상 천연 광석으로서만 입수할 수 있는 핀티탄석 상은 특징적인 피크를 약 155 cm^{-1} 에서 나타낸다. 금홍석 및 핀티탄석 피크는 예추석의 147 cm^{-1} 피크보다 강도가 낮다. 본원에서 주지되는 바람직한 양태에서, 이산화티탄의 예추석, 금홍석 및 핀티탄석 상에 대한 라만 피크는 본질적으로 부재한다. 촉매가 위에서 언급한 파수에서 어떠한 검출할 수 있는 피크도 본질적으로 나타내지 않는 경우, 촉매의 약 0.02중량% 미만이 결정성 이산화티탄의 형태로 존재한다는 것이 추정된다. 라만 스펙트럼은, 예를 들면, 514.5nm, 532nm 및/또는 785nm에서 여기선(excitation line)을 갖고, 샘플에서 측정된 레이저 전력이 약 90 내지 100mW인 아르곤 이온 레이저가 장착된 어떠한 적합한 레이저 라만 분광계에서도 수득할 수 있다.

d. 실리카에 분산된 티탄

본 발명의 촉매에 대한 또 다른 적합한 지지체는 실리카에 분산된 티탄을 포함한다. 당해 지지체는 상업적으로 구입하거나, 또는, 아래에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다. 당해 지지체의 바람직한 형태는 본원에서 참조로 인용하는, 본원과 함께 동시에 출원한, 계류중인 미국 특허출원 제_____호(대리인 문서 번호 제C-42,637E호)(발명자: Howard W. Clark, Joseph J. Maj, Robert G. Bowman, Simon R. Bare, and George E. Hartwell)에 기재되어 있다.

위에서 언급한 바람직한 지지체에서, 티탄 이온은 사실상 비조직화(disorganized)된 상의 실리카의 표면에 걸쳐 분산되어 있다. 용어 “사실상”은 티탄의 약 80중량% 초과가 비조직화된 상에 존재한다는 것을 의미한다. 바람직하게는 약 85중량% 초과, 더욱 바람직하게는 약 90중량% 초과, 가장 바람직하게는 약 95중량% 초과, 티탄이 비조직화된 상에 존재한다. 이러한 결과는 전형적으로는 지지체 속의 약 20중량% 미만, 바람직하게는 약 15중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 5중량% 미만의 티탄이 조직화된 결정성 형태, 특히 결정성 이산화티탄에 존재한다는 것을 암시한다. 따라서, 전형적인 형태로 지지체에는 사실상 결정성 이산화티탄이 없고, 가장 바람직한 형태로 본질적으로 결정성 이산화티탄이 없다. 또 다른 바람직한 양태에서, 금 입자는 존재할 수 있는 이산화티탄의 결정성 상보다는 비조직화된 티탄 상과 우선적으로 결합한다. HR-TEM 및 에너지 분산성 X-선 분석(EDX)은 금 입자와 티탄의 결합을 나타내는데 사용할 수 있다.

비조직화된 상의 티탄 이온은 다른 티탄 이온으로부터 분리될 수 있거나, 또는, 티탄 이온은 2차원 단층 망상 조직의 작은 영역에서 다른 티탄 이온과의 옥사이드 결합을 통하여 연결될 수 있다. 이의 사실상의 형태(topology)가 무엇이든, 비조직화된 상은 조직화된 주기적 결정성을 나타내지 않는다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 티탄 이온은 팔면체 배위와는 반대로, 바람직하게는 사실상 4층 또는 5층 배위 또는 이의 비틀린 변형 부위를 점유한다. 그러나, 이의 가장 넓은 개념에서는, 티탄의 비조직화된 상은 어떠한 특정 형태 또는 배위로 제한되지는 않는다.

비조직화된 티탄 상은 아래에 기술된 바와 같이, 고분해능 투과 전자 현미경(HR-TEM) 및/또는 라만 분광분석법에 의해 벌크 결정성 이산화티탄과 구별할 수 있다. 또한, 비조직화된 상은 명확한 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타내지 않는다. 그러나, X-선 회절(XRD)은 결정성 이산화티탄을 검출하는데 덜 민감하다. 따라서, 이산화티탄의 벌크 결정성 상의 XRD 패턴 특성이 없다는 것이 이들 상이 지지체에 존재하지 않는다는 결정적인 증거가 되지 않는다. 자외선-가시광선 확산 반사 분광분석법(UV-VIS DRS)은 비조직화된 티탄 상과 결정성 이산화티탄을 구별할 수 있는 제3 분석 기술을 제공한다. 전형적으로, HR-TEM, 라만 또는 UV-VIS DRS중 어느 것도 비조직화된 상을 확인하는데 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이들 방법중 둘 이상이 비조직화된 상을 확인하는데 사용될 수 있다. 또한, 티탄 K-엣지(edge) X-선 흡수 근 엣지 구조(XANES) 분광분석법이 HR-TEM, 라만 및/또는 UV-VIS DRS와 보완적인 방식으로 사용되어 비조직화된 상을 확인할 수 있다. 티탄 L2-엣지 및 L3-엣지 XANES 및 산소 K-엣지 XANES 분광분석법이 위에서 언급한 기술 및 비조직화된 상과 결정성 이산화티탄과의 차이와 일치하는 추가의 데이터를 제공한다는 것이 추가로 주지된다.

어떠한 고분해능 투과 전자 현미경도 본 발명의 촉매 또는 지지체를 나타내는데 사용될 수 있다. 용어 “고분해능”은 원자 격자의 수준에서의 분해능을 암시한다. 따라서, 당해 기기의 점에서 점까지의 분해능은 적어도 2Å 이상일 수 있다. 이러한 유형의 바람직한 촉매 또는 지지체는 본질적으로 어떠한 인식할 수 있는 규칙적인 패턴, 즉 비조직화된 상과 일치하는 상도 나타내지 않는다. 대조적으로, 결정성 이산화티탄을 함유하는 촉매 또는 지지체는 예추석에 대한 약 3.5Å 및 금홍석에 대한 약 3.25Å에 의해 분리되는 격자 평면의 상을 나타낸다.

라만 분광분석법은 또한 상기 (c) 부분에서 주지된 바와 같이, 결정성 이산화티탄의 존재에 민감하다. 본원에 기재된 지지체에는, 이산화티탄의 예추석, 금홍석 및 판티탄석 상에 대한 라만 피크는 본질적으로 존재하지 않는다.

이러한 유형의 지지체의 UV-VIS DRS 스펙트럼은 이러한 목적을 위하여 설계된 어떠한 기기에서도, 예를 들면, 200 내지 800nm를 주사하는 DRS 분광계 모델 UV-3101PC에서 취득할 수 있다. 스펙트럼은 약 300nm 부분에서의 산소에서 티탄으로의 전하 이동 또는 약 525nm 부분에서의 금 입자의 미(Mie) 산란 및 금 입자에 의한 산란으로 인한 기타 밴드 또는 사용된 촉매 샘플에서 발견된 유기 종에 의한 흡수로 인한 밴드의 회선을 포함한다. 비선형 최소 제곱 크기에 의해 스펙트럼을 이의 분리된 성분으로 탈회선시킬 수 있다. 전하 이동 부분은 특히 유용하고, 이의 분석은 이전에 문헌[참조: S. Klein et al., in the Journal of Catalysis, 163, 489-491 (1996)]에 기술되어 있다. 비조직화된 티탄을 함유하는 새로운 촉매 또는 지지체는 약 310nm 또는 더 짧은 파장에서 전하 이동 밴드를 나타낸다. 대조적으로, 결정성 이산화티탄을 함유하는 촉매 또는 지지체는 약 315nm 또는 더 긴 파장에서 전하 이동 밴드를 나타낸다. 예를 들면, 이산화티탄의 순수한 예추석 및 금홍석 상은 각각 359 및 395nm에서 피크를 나타낸다.

티탄 K-엣지 XANES는 또한 비조직화된 티탄 상과 이산화티탄의 예추석 및 금홍석 상을 구별하는데 유용하다. XANES 스펙트럼의 측정은 아래에 기재되어 있다. 예추석 및 금홍석 티탄 모두 Ti K-엣지 XANES에서 3개의 피크를 나타낸다. 기기를 투과 모드에서 작동시켜 0 에너지가 4,966.0eV로 설정된 내부 금속성 티탄 표준으로 검정하는 경우, 예추석 및 금홍석 각각은 약 +2.9eV, +5.9eV 및 +8.3eV에서 3개의 피크를 나타낸다. 예추석 및 금홍석에서 티탄 배위는 비틀린 팔면체이다. 대조적으로, 본 발명의 비조직화된 티탄 상은 약 +4.6±1.2eV, 바람직하게는 +4.6±0.3eV에서 사실상 단일 피크를 나타낸다. 비조직화된 상에서의 티탄 배위는 4 또는 5층 배위에 근접하다고 나타난다.

활성 촉매 조성물을 고려하는 한 어떠한 실리카도 지지체에 사용될 수 있다. 실리카는 무정형 또는 결정성일 수 있다. 바람직한 실리카는 표면이 하이드록실화되어 있다. 적합한 실리카의 비제한적 예는 열분해법 실리카, 실리카 겔, 침강된 실리카, 침강된 실리카 겔, 실리카라이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 실리카의 표면적은 약 15m²/g 초과, 더욱 바람직하게는 약 20m²/g 초과, 가장 바람직하게는 약 25m²/g 초과이다. 더욱 바람직하게는 실리카의 표면적은 약 800 m²/g 미만, 더욱 바람직하게는 약 600m²/g 미만이다.

실리카에 가중된 티탄은 본 발명의 방법에서 활성 촉매를 발생시키는 어떠한 것도 될 수 있다. 전형적으로는, 가중된 티탄은 실리카의 중량을 기준으로 하여, 약 0.02중량% 초과, 바람직하게는 약 0.1중량% 초과이다. 전형적으로는, 가중된 티탄은 실리카의 중량을 기준으로 하여, 약 20중량% 미만, 바람직하게는 약 10중량% 미만이다.

티탄 이온을 실리카에 부착시키는 방법은 위에서 기술한 비조직화된 티탄 상을 취득하는데 있어서 중요하다. 본원에 사용된 제법에 따른 기재사항은 본원에서 참조로 인용된 문헌[참조: S. Srinivasan et al. in the Journal of Catalysis 131, 260-275 (1991), and by R. Castillo et al., Journal of Catalysis, 161, 524-529 (1996)]에 제공되어 있다. 일반적으로, 실리카 지지체는 실리카상의 표면 하이드록실과 반응성인 티탄 화합물로 함침시킨다. 전형적으로, 반응성 티탄 화합물을 함유한 용액은 온화한 조건하에서, 예를 들면, 약 0 내지 약 50°C의 온도에서 약 30분 내지 약 24시간 동안 대략 주위 압력 하에 실리카와 접촉시킨다. 적합하게 반응성인 티탄 화합물의 비제한적 예는 티탄 알콕사이드(예: 티탄 이소프로폭사이드,

티탄 프로폭사이드, 티탄 에톡사이드 및 티탄 부톡사이드), 황산티탄, 옥시황산티탄, 티탄 할라이드(예: 염화티탄), 티탄 카복실레이트, 바람직하게는 티탄 옥살레이트, 및 오가노티탄 할라이드(예: 디사이클로펜타디엔 티탄 디클로라이드) 및 기타 오가노티타노센 디클로라이드를 포함한다. 바람직하게는, 티탄 알콕사이드가 사용된다. 용매는 반응성 티탄 화합물을 용해하는 어떠한 용매도 될 수 있고, 예를 들면, 지방족 알콜, 지방족 및 방향족 탄화수소, 및 적합한 경우, 물이다. 그 후, 지지체를 반응성 티탄 화합물을 함유하는 용액과 접촉시킨 후, 지지체는 진공 하에서, 또는 공기 또는 불활성 기체(예: 질소, 아르곤 또는 헬륨)의 스트림에서 약 0 내지 약 150°C, 바람직하게는 약 50 내지 약 150°C의 온도에서 건조시킨다. 지지체를 하소공정 또는 추가의 처리 공정을 하지 않고 사용할 수 있다. 또는, 건조시킨 후, 지지체를 공기 또는 불활성 기체(예: 질소 또는 헬륨)에서 약 100 내지 약 800°C, 바람직하게는 약 100 내지 약 650°C의 온도로 하소시킬 수 있다.

티탄의 또 다른 부착방법은 기체 상으로부터 출발한다. 휘발성 티탄 화합물(예: 염화티탄, 티탄 프로폭사이드 또는 티탄 이소프로폭사이드)을 불활성 기체(예: 질소, 아르곤 또는 헬륨)의 유동으로 실리카 지지체를 통하여 운반할 수 있다. 티탄 화합물은 가열시켜 휘발시키거나 불활성 기체 스트림으로 증발시킬 수 있다. 실리카 지지체는 당해 공정 동안에 가열할 수 있다. 지지체는 하소 공정 또는 추가의 처리 공정을 하지 않고 사용할 수 있다. 또는, 지지체는 공기 또는 불활성 기체(예: 질소 또는 헬륨) 속에서 약 100 내지 약 800°C, 바람직하게는 약 100 내지 약 650°C로 하소시킬 수 있다.

e. 촉진제 금속 실리케이트에 분산된 티탄

또한 본 발명의 촉매에 적합한 또 다른 지지체는 촉진제 금속 실리케이트에 분산된 티탄을 포함한다. 촉진제 금속 실리케이트를 포함하는 화학량론적 및 비화학량론적 화합물을 사용할 수 있다. 무정형 또는 결정성 촉진제 금속 실리케이트가 적절하게 사용된다. 바람직한 촉진제 금속 실리케이트는 제1족, 제2족, 란타넘, 희토류 및 악티늄계 금속 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 촉진제 금속 실리케이트의 비제한적 예는 규산마그네슘, 규산칼슘, 규산바륨, 규산에르븀 및 규산루테튬이다. 티탄은 상기 (d) 부분에 기술된 바와 유사한 방법으로 촉진제 금속 실리케이트에 분산시킬 수 있다. 상기 (d) 부분에 기술된 방법과 같은 분석법은 분산된 티탄 상을 확인하는데 사용할 수 있다.

f. 지지체의 혼합물

위에서 기술된, 지지체(a) 내지 (e)의 배합물 또는 혼합물은 본 발명의 촉매에 사용될 수 있다.

티탄 함유 지지체(a) 내지 (f)에 가중된 금은 본 발명의 촉매를 발생시키는 어떤 것이라도 될 수 있다. 일반적으로, 가중된 금은 금과 지지체의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01중량% 초과이다. 바람직하게는 가중된 금은 약 0.03중량% 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.05중량% 초과이다. 일반적으로, 가중된 금은 약 20중량% 미만이다. 바람직하게는 가중된 금은 약 10.0중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 5.0중량% 미만이다.

금 성분은 본 발명의 방법에서 활성이고 선택적인 에폭시화 촉매를 제공하는 당해 기술분야에 공지된 어떠한 방법에 의해서도 지지체에 부착되거나 지지될 수 있다. 공지된 부착법의 비제한적 예는 침침법, 이온 교환법 및 침강에 의한 부착법을 포함한다. 바람직한 부착법은 본원에서 참조로 인용된 문헌(참조: 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)에 기재되어 있다. 당해 방법은 금 화합물을 지지체에 침강시키는데 충분한 온도 및 pH에서 지지체를 가용성 금 화합물의 수용액과 접촉시키는 것을 포함한다. 비수용액 또한 사용될 수 있다. 그 후, 위에서 언급한 참조문헌과는 상이한 본 발명의 바람직한 방법에서, 금/지지체 복합물은 세척하지 않거나, 약간, 바람직하게는 복합물 g당 세척액 약 100ml 이하로 세척한다. 이어서, 이 금이 사실상 평균 입자 크기가 약 10 내지 약 500Å인 금속성 금으로 감소하기에 충분한 온도에서 복합물을 하소시키거나 감소시킨다.

수용액으로서 어떠한 수용성 금 화합물, 예를 들면, 클로로금산, 나트륨 클로로오레이트, 칼륨 클로로오레이트, 금 시아나이드, 칼륨 금 시아나이드 및 디에틸아민 금산 트리클로라이드를 사용할 수 있다. 전형적으로, 가용성 금 화합물의 몰 수는 약 0.001M 내지 가용성 금 화합물의 포화점, 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.5M의 범위이다. 금 수용액의 pH는 어떠한 적합한 염기로도, 예를 들면, 제1족 금속 하이드록사이드 또는 카보네이트, 바람직하게는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화세슘 및 탄산세슘으로 약 5 내지 약 11, 바람직하게는 약 6 내지 약 9로 조절한다. 지지체의 목적하는 양을 용액에 첨가하거나, 역으로 가하고, 필요한 경우, pH를 다시 조절한다. 그 후, 혼합물을 약 20 내지 약 80°C의 온도에서 공기 중에서 약 1 내지 약 24시간 동안 교반시킨다. 당해 기간의 말미에, 고체를 회수하고, 임의로 물로 세척하며, 물은 임의로 바람직하게는 pH 약 5 내지 약 11의 촉진제 금속을 하나 이상 함유한다. 고체를 약 80 내지 약 120°C의 온도에서 공기 중에서 건조시킨다. 고체를 약 250 내지 약 800°C의 온도에서 약 1 내지 24시간 동안 공기 중에서 하소시키거나, 환원 대기, 예를 들면, 수소 하에서 하소시키거나, 불활성 대기, 예를 들면, 질소 하에서 가열한다.

본 발명의 방법에 사용되는 촉매는 촉진제 금속을 하나 이상 필요로 한다. 본 발명의 산화 공정에서 촉매의 생산성을 강화시키는 +1 내지 +7의 원자가를 갖는 어떠한 금속 이온도 촉진제 금속으로서 사용될 수 있다. 촉매의 생산성을 증가시키는 요인은 증가된 올레핀 전환율, 증가된 산화올레핀 선택율, 감소된 물 생성, 및 증가된 촉매 수명을 포함한다. 적합한 촉진제 금속의 비제한적 예는 문헌(참조: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Press, 1994)에 기재되어 있는 바와 같이, 원소 주기율표의 제1족 내지 제12족 금속, 및 희토류 란타네 및 악티늄계 금속을 포함한다. 바람직하게는, 촉진제 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘을 포함하는 주기율표의 제1족 금속, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨을 포함하는 주기율표의 제2족 금속, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 및 루테튬을 포함하는 란타네 희토류 금속, 및 악티늄계 금속, 특히 토륨 및 우라늄으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 촉진제 금속은 마그네슘, 칼슘, 바륨, 에르븀, 루테튬, 리튬, 칼륨, 루비듐, 세슘 또는 이들의 혼합물이다.

또 다른 바람직한 양태에서, 촉진제 금속에서 팔라듐을 제외하고, 더욱 바람직하게는 촉진제 금속에서 제VIII족 금속, 즉 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금을 제외한다. 본원에서 사용된, 용어 “제외함”은 제VIII족 금속(들)의 전체 농도가 전체 촉매 조성물의 약 0.01중량% 미만, 바람직하게는 약 0.005중량% 미만임을 의미한다.

지지체에 부착된 촉진제 금속(들)의 총량은 전형적으로는 촉매의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01중량% 초과, 바람직하게는 약 0.10중량% 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.15중량% 초과이다. 지지체에 부착된 촉진제 금속(들)의 총량은 촉매의 전체 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 약 20중량% 미만, 바람직하게는 약 15중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 미만이다. 당해 기술분야의 숙련가들은 촉진제 금속 티타네이트 또는 실리케이트가 사용되는 경우, 촉진제 금속의 중량 비율은 더욱 높아져서, 예를 들면, 약 80중량%일 수 있다는 것을 인지할 것이다.

필요한 경우, 촉진제 금속(들)은 금과 동시에, 티탄 함유 지지체에 부착시키거나, 또는 금이 부착되기 전이나 후에 개별적인 부착 단계에서 부착시킬 수 있다. 또는, 촉진제 금속은 티탄을 첨가하기 전에, 첨가한 후에 또는 티탄과 동시에 촉매의 전구체 형태에 부착시킬 수 있다. 전형적으로는, 촉진제 금속은 가용성 촉진제 금속 염을 함유하는 수용액 또는 유기 용액으로부터 부착시킨다. 용해도가 적합한 촉진제 금속의 어떠한 염도 사용할 수 있다. 예를 들면, 금속 니트레이트, 카복실레이트 및 할라이드, 바람직하게는 니트레이트가 적합하다. 유기 용매를 사용하는 경우, 예를 들면, 알콜, 에스테르, 케톤 및 지방족 및 방향족 탄화수소를 포함하는 다양한 공지된 유기 용매중 어떤 것도 사용할 수 있다. 통상적으로, 지지체는 지지체를 금 용액과 접촉시키는 경우에 사용되는 조건과 유사한 조건하에서 촉진제 금속 염의 용액과 접촉시킨다. 촉진제 금속을 부착시킨 후, 세척은 임의적이고, 지나친 경우, 촉진제 금속의 적어도 일부가 촉매 밖으로 침출될 수 있다. 그후, 공기 중에서 또는 환원 대기에서 하소시키거나 불활성 기체에서 가열하는 공정은 금 부착에 대하여 위에서 기술된 방법과 유사한 방법으로 수행한다.

임의로, 본 발명의 촉매는 제2 지지체(예: 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트, 마그네시아, 티타니아, 탄소 또는 이들의 혼합물)로 압출하거나, 제2 지지체와 결합하거나, 제2 지지체에 지지될 수 있다. 제2 지지체는 촉매의 물리적 특성, 예를 들면, 내구성, 내마모성 또는 촉매 입자가 함께 결합할 수 있는 특성을 향상시키는 작용을 할 수 있다. 일반적으로, 제2 지지체의 양은 촉매 및 제2 지지체의 합한 중량을 기준으로 하여, 약 0 내지 약 95중량% 범위이다. 본 발명의 촉매는 제2 지지체로서 티타니아와 물리적으로 혼합되거나 티타니아로 압출되거나 티타니아와 결합할 수 있지만, 위에서 주지된 바와 같이, 바람직한 양태에서는 촉매는 사실상 이산화티탄의 예추석 상이 없고, 더욱 바람직하게는 결정성 이산화티탄이 없다는 사실을 주목한다. 그러나, 티타니아가 제2 지지체로서 사용되는 경우, 이의 존재는 촉매의 분석적 확인을 방해할 수 있다는 사실을 주지한다. 이러한 예로 특히 촉매를 제2 지지체의 부재시 분석해야 한다.

본 발명의 방법은 기체 또는 액체 상 공정에 적합한 어떠한 통상적인 설계의 반응기에서 수행할 수 있다. 이러한 설계는 광범위하게는 연속 유동 및 간헐 유동 및 진동 반응기 설계뿐만 아니라 배치, 고정 상(bed), 운반 상, 유동 상, 이동 상, 쉘 및 튜브, 및 점적 상 반응기를 포함한다. 바람직하게는, 당해 공정은 기체 상에서 수행할 수 있고, 반응기는 생성된 열을 제거하는 열 이동 특성을 이용하여 설계된다. 이러한 목적으로 설계된 바람직한 반응기는 평행으로 연결되고 교차 양식으로 사용되는 다수의 촉매 상으로부터 제작된 진동 반응기뿐만 아니라 유동 상 및 이동 상 반응기를 포함한다.

본원에 사용되는 직접 산화에 대한 공정 조건은 비가연성 및 가연성 체제에 걸쳐 현저하게 변화할 수 있다. 그러나, 올레핀, 수소 및 산소의 비가연성과 가연성 혼합물을 구별하는 조건을 인지하는 것이 유리하다. 따라서, 상 다이어그램을 제작하거나, 어떠한 발표된 공정 온도 및 압력이, 사용되는 경우 희석제를 포함한 반응 조성물의 가연성과 비가연성 범위를 나타내는데 대해 참고할 수 있다. 위에서 상술된 더욱 바람직한 반응 혼합물은, 공정이 아래에 상술된 더욱 바람직한 온도 및 압력에서 작용하는 경우 가연성 체제 외에 존재한다고 여겨진다. 그럼에도 불구하고, 가연성 체제 내의 작용은 당해 기술분야의 숙련가에 의해 설계된 바와 같이 가능하다.

통상적으로, 공정은 대략 주위 온도, 즉 20℃로 선택되는 온도를 초과하는 온도, 바람직하게는 약 70℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 120℃ 초과, 온도에서 수행한다. 통상적으로, 당해 공정은 약 250℃ 미만, 바람직하게는 약 225℃ 미만, 더욱 바람직하게는 약 200℃ 미만의 온도에서 수행한다. 바람직하게는, 압력 범위는 대략 대기압 내지 약 400psig(2758kPa), 더욱 바람직하게는 약 150 내지 약 250psig(1034 내지 1724kPa)이다.

유동 반응기에서 반응물의 체류 시간 및 촉매에 대한 반응물의 몰 비는 공간 속도에 의해 측정한다. 기체 상 공정에 대하여 올레핀의 시간당 기체 공간 속도(GHSV)는 매우 넓은 범위에 걸쳐 변화할 수 있지만, 전형적으로는, 시간당 촉매 ml당 올레핀 약 10ml(hr-1) 초과, 바람직하게는 약 100hr-1 초과, 더욱 바람직하게는 약 1,000hr-1 초과이다. 전형적으로는, 올레핀의 GHSV는 약 50,000hr-1 미만, 바람직하게는 약 35,000hr-1 미만, 더욱 바람직하게는 약 20,000hr-1 미만이다. 또한, 액체 상 공정에 대하여 올레핀 성분의 시간당 중량 공간 속도(WHSV)는 넓은 범위에서 변할 수 있지만, 전형적으로는 시간당 촉매 g당 올레핀 약 0.01g(hr-1) 초과, 바람직하게는 약 0.05hr-1 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.1hr-1 초과이다. 전형적으로, 올레핀의 WHSV는 약 100hr-1 미만, 바람직하게는 약 50hr-1 미만, 더욱 바람직하게는 약 20hr-1 미만이다. 산소, 수소 및 희석제 성분의 시간당 기체 및 중량 공간 속도는 목적하는 상대적인 몰 비를 고려하여 올레핀의 공간 속도로부터 측정할 수 있다.

탄소수 3 이상의 올레핀을 수소 및 위에서 기술한 촉매의 존재 하에서 산소와 접촉시키는 경우, 상응하는 산화올레핀(에폭사이드)은 우수한 생산성으로 제조한다. 생성되는 가장 바람직한 산화올레핀은 프로필렌 옥사이드이다.

본 발명의 방법에서 올레핀의 전환율은 특정 올레핀, 온도, 압력, 몰 비 및 촉매의 형태를 포함하여 사용되는 특정 공정 조건에 따라 변할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 “전환율”은 반응하여 생성물을 형성하는 올레핀의 몰%로서 정의한다. 일반적으로, 전환율은 온도 및 압력이 증가함에 따라서 증가하고, 공간 속도가 증가함에 따라 감소한다. 전형적으로, 올레핀 전환율은 약 0.1몰% 초과, 바람직하게는 0.2몰% 초과, 더욱 바람직하게는 약 1.5몰% 초과이다.

또한, 산화올레핀에 대한 선택율은 사용되는 특정 공정 조건에 따라 변할 수 있다. 본원에서 사용된, 용어 “선택율”은 특정 생성물, 바람직하게는 산화올레핀을 형성하는 반응된 올레핀의 몰%로서 정의한다. 일반적으로, 산화올레핀에 대한 선택율은 온도가 증가함에 따라 감소하고, 공간 속도가 증가함에 따라 증가한다. 본 발명의 방법은 예기치 않게도 높은 선택율로 산화올레핀을 생성한다. 본 방법에서 산화올레핀에 대한 전형적인 선택율은 약 80몰% 초과, 바람직하게는 약 90몰% 초과, 더욱 바람직하게는 약 94몰% 초과이다. 165℃에서도 프로필렌 옥사이드에 대한 선택율은 약 85 내지 95몰%로 의외로 높다.

유리하게는, 본 발명의 방법에서의 수소 효율성은 만족스럽다. 일부 추가의 수소는 직접 연소되어 물을 형성한다. 따라서, 가능한 한 낮은 물/산화올레핀 몰 비를 달성하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에서, 물/산화올레핀 몰 비는 전형적으로 약 2/1 초과 약 15/1 미만, 바람직하게는 약 10/1 미만, 더욱 바람직하게는 약 7/1 미만이다.

본 발명의 촉매는 수명이 길다는 증거를 나타낸다. 본원에서 사용된 용어 “수명”은 산화공정의 출발로부터 재생후의 촉매가 무용하게 되도록, 특히 상업적으로 무용하게 되도록 충분한 활성을 손실한 점까지 측정된 시간을 나타낸다. 이의 긴 수명의 증거로서, 촉매는 탈활성화가 거의 발생하지 않고 긴 시간 동안 활성으로 잔존한다. 전형적으로는, 촉매 탈활성화 없이 약 125시간 초과, 작용 시간이 고정 상 반응기에서 달성된다. 재생 사이의 바람직한 작용 시간은 반응기 설계에 좌우되고, 운반 상 반응기에 대한 수분 내지 고정 상 반응기에 대한 수개월의 범위이다. 이의 긴 수명의 추가의 증거로서, 본 발명의 촉매는 촉매 활성 또는 선택율을 사실상 손실하지 않고 다중 순환을 통하여 재생시킬 수 있다.

이의 활성이 허용되지 않는 낮은 수준으로 감소하는 경우, 본 발명의 촉매는 쉽게 재생시킬 수 있다. 촉매가 본원에 기술된 산화 방법에 반응하는 경우, 당해 기술분야의 숙련자에게 공지된 어떠한 촉매 재생법도 본 발명의 촉매에 적용할 수 있다. 한가지 재생법은 탈활성화된 촉매를 수소 및/또는 산소 및 임의로 불활성 기체를 함유하는 재생 기체 속에서 약 150 내지 약 500℃의 온도로 가열함을 포함한다. 바람직한 재생 온도는 약 200 내지 약 400℃이다. 재생 기체중의 수소 및/또는 산소의 양은 촉매를 효과적으로 재생시키는 양 일수 있다. 바람직하게는, 수소 및/또는 산소는 재생 기체의 약 2 내지 약 100 몰%를 차지한다. 적합한 불활성 기체는 비반응성이고, 예를 들면, 질소, 헬륨 및 아르곤을 포함한다. 촉매가 재생되는 동안의 시간 범위는 약 2분만큼 짧은 시간 내지 수시간, 예를 들면, 더 낮은 재생 온도에서의 약 20시간만큼 긴 시간일 수 있다. 또 다른 양태에서, 물은 바람직하게는 약 0.01 내지 약 100몰% 범위의 양으로 재생 기체에 유리하게 첨가할 수 있다.

본 발명은 다음 실시예를 고려하여 추가로 명백하게 될 것이며, 당해 실시예는 본 발명의 용도를 순수하게 예시하려는 것이다. 본 발명의 다른 양태는 본원에 기재된 바와 같은 이러한 명세서 및 발명의 실행을 고려하여 당해 기술분야의 숙련자에게 명백해질 것이다. 달리 명시되지 않는다면, 모든 비율(%)은 몰%를 기준으로 제공된다.

실시예

Si/Ti가 100인 티탄 실리칼라이트 TS-1의 제조

테트라에틸오르토실리케이트(Fisher TEOS, 832.5g)를 계량하여 4ℓ들이 스테인레스 강 비이커에 넣고, 질소 기체로 30분 동안 살포시켰다. 티탄 n-부톡사이드[DuPont, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$]를 주사기로부터 실리케이트 속으로 주입하였다. TEOS에 첨가된 티탄 n-부톡사이드의 중량은 차이를 고려하여, 14.07g이었다. 투명한 황색 용액이 형성되었다. 용액을 가열하고 질소 하에서 3시간 동안 교반시켰다. 온도를 50℃에서 130℃로 변화시켰다. 이어서, 용액을 빙욕에서 냉각시켰다.

테트라프로필암모늄 하이드록사이드(TPAOH, 710.75g)의 40중량% 용액을 계량하여 폴리에틸렌 병에 넣고, 이의 마개를 막고 빙욕에 위치시켰다. TPAOH를 오버헤드 교반기에 의해 격렬하게 교반하면서 냉각된 TEOS 용액에 적가하였다. TPAOH의 반이 첨가된 후, TEOS 용액은 불투명해지고 농축되었다. 5분내에 용액은 완전히 동결되었다. 이 시점에서 나머지 TPAOH를 첨가하고, 겔은 스패툴러로 분쇄시킨 다음, 다시 교반하였다. 탈이온수(354g)를 첨가하고, 용액을 실온으로 가온시켰다. 5시간 후 고체는 대부분 용해되고, 추가량의 탈이온수(708g)를 첨가하였다. 밤새 계속해서 교반하여 어떠한 고체도 함유하지 않는 투명한 황색 합성 겔을 수득하였다.

합성 겔을 1겔론(3.785ℓ)의 스테인레스 강 오토클레이브 속에 붓고 밀봉하였다. 오토클레이브를 120℃로 가열한 다음 점차적으로 160℃로 가열하여, 이 온도를 6일 동안 유지하였다. 반응기 내용물을 동시에 교반하였다. 반응 말미에, 오토클레이브를 냉각시키고 유백색 현탁액을 회수하였다. 고체를 회수하고, 세척한 다음, 원심분리하고, 탈이온수에 재현탁시켰다. 고체를 여과하고, 실온에서 건조시킨 다음, 550℃로 서서히 가열하고, 이때 8시간 동안 하소시켰다. 고체는 XRD에 의해 측정하여, NFI 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 라만 스펙트럼으로 어떠한 결정성 티타니아도 밝혀지지 않았다. Si/Ti 원자 비는 X-선 형광(XRF)에 의해 측정하여, 100으로 밝혀졌다. 티탄 실리칼라이트 수득량: 106g.

실시예 1: 에폭시화 촉매의 제조

위에서 기술된 바와 같이 제조된, Si/Ti 원자 비가 100인 티탄 실리칼라이트 TS-1(10.042g)을 클로로금산 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (물 50ml 중의 0.4829g)의 수용액에 첨가하였다. 탄산나트륨을 첨가함으로써 pH를 7 내지 8로 조절하였다. pH가 7 내지 8이 될 때까지 탄산나트륨을 첨가하면서 질산마그네슘 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.97g)를 첨가하였다. 사용된 탄산나트륨의 총량은 0.62g이다. 혼합물을 밤새 교반하였다. 고체 생성물을 여과하고, 필터케이크를 물 150ml로 3회 세척하였다. 습윤 필터케이크를 100℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 고체를 8시간에 걸쳐 400℃로 가열한 다음 400℃에서 5시간 동안 공기 중에서 하소시켜 TS-1 상의 금을 포함하는 에폭시화 촉매를 수득하였다. 중성자 활성 분석(NAA)에 의해 측정된 촉매 조성은 Au, 1.07%, Si 41.0%, Ti 0.77%, Mg 0.21% 및 Na 0.31%(중량%) 이었다. 평균 금 입자 크기는 TEM에 의해 측정하여, 35Å이었다.

실시예 2: 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 산화

실시예 1의 에폭시화 촉매를 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 직접 산화공정에서 시험하였다. 촉매(5cc)를 헬륨, 산소, 수소 및 프로필렌 유동으로 10cc 고정 상 연속 유동 반응기에 가중시켰다. 총 유량은 150cc/min(또는 GHSV 1,800hr⁻¹)이었다. 공급스트림 조성은 수소 5.0%, 산소 10.5%, 프로필렌 53.6%, 잔여량의 헬륨이었다. 프로필렌, 산소 및 헬륨을 순수한 스트림으로서 사용하고, 수소를 헬륨과 20H₂/80He(v/v) 혼합물로 혼합하였다. 압력은 대기압이고, 반응기 온도는 50 내지 165℃ 범위였다. 생성물을 온-라인 기체 크로마토그래프(ChrompackTM PoraplotTM S column, 25m)를 사용하여 분석하고, 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

TS-1(Si/Ti=100) 상의 금을 사용한 프로필렌(PP)에서 프로필렌 옥사이드(PO)로의 직접 산화^a

시간(h)	T(℃)	PP 전환률 (몰%)	P0 선택률 (몰%)	H ₂ O/P0
0.5	50	0.008	57.1	-
1	50	0.019	84.8	-
3	50	0.064	96.8	-
7	50	0.123	98.3	5.59

11	50	0.164	99.3	2.85
14	50	0.160	99.0	2.88
19.5	60	0.211	98.8	3.40
22	70	0.287	98.3	4.06
24	80	0.366	97.6	4.67
40	80	0.200	97.5	5.26
60	90	0.180	96.1	7.74
73	110	0.264	91.8	12.20
119b	110	0.128	95.0	8.32
140	120	0.108	93.5	8.85
176c	150	0.289	88.2	20.50
208	165	0.423	84.6	18.00
258	165	0.444	86.0	13.17
275	165	0.446	85.5	15.27

a. 공급스트림(몰%): H₂ 5.0%, O₂ 10.5%, 프로필렌 53.6%, 잔여량의 헬륨, 유량 150cc/min, 대기압.

b. 유량이 119시간에서 300cc/min으로 증가.

c. 유량이 176시간에서 400cc/min으로 증가.

Si/Ti 몰 비가 100인 TS-1 상의 금 및 마그네슘을 포함하는 조성물은 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 직접 산화를 촉매화할 수 있는 것을 알 수 있다. 활성은 온도가 증가함에 따라 증가하여 프로필렌 전환율은 110℃에서 0.20%이다. 프로필렌 옥사이드에 대한 선택율은 최대 99% 초과에 이른다.

Si/Ti가 27인 티탄 실리칼라이트 TS-1의 제조

테트라에틸오르토실리케이트(Fisher TEOS, 1250g)를 계량하여 3ℓ들이 엘렌마이어 플라스크 속에 넣고 질소 기체로 30 분 동안 살포시켰다. 티탄 n-부톡사이드[Dupont, Ti(O-n-Bu)₄, 51.2g]를 격렬하게 교반시키면서 주사기로부터 TEOS 속에 주입하였다. 플라스크를 50℃ 수욕에 위치시키고, 1시간 동안 교반하고, 질소 패드와 함께 약 60시간 동안 방치시켰다.

테트라프로필암모늄 하이드록사이드(Sachem TPAOH, 1069.7g)의 40중량% 용액을 2ℓ들이 비이커 속의 탈이온수(540g)에 첨가하고, 빙욕에서 냉각시켰다. TEOS 또한 빙욕에서 냉각시켰다. 두 용액 모두 10℃ 미만으로 냉각시키는 경우, TEOS 용액을 오버헤드 교반기가 장착된 4ℓ들이 스테인레스 강 비이커로 이동시켰다. TPAOH 용액을 적가 깔때기를 사용하여 적가하였다. 적가는 5시간에 걸쳐 완료되어 투명한 황색 합성 겔을 형성하였다.

합성 겔을 1갤론 스테인레스 강 오토클레이브 속에 붓고 밀봉하였다. 오토클레이브를 100℃로 2시간 동안 가열한 다음, 140℃로 2시간 동안 가열하고, 160℃로 6일 동안 가열하였다. 반응기 내용물을 동시에 교반시켰다. 반응 말미에 오토클레이브를 냉각시키고 유백색 현탁액을 회수하였다. 고체를 회수하고, 세척하고, 원심분리하고, 탈이온수에 재현탁시켰다. 세척수의 pH가 9 미만일 때까지 세척을 3회 반복하였다. 고체를 65℃에서 밤새 건조시켜 백색 케이크를 형성하고, 이를 20 메쉬 씨브(mesh sieve)를 통과하도록 부수었다. 고체를 8시간에 걸쳐 500℃로 가열하고 2시간 동안 공기 중에서 하소시켰다. 고체를 XRD에 의해 MFI 구조를 갖는지 확인하였다. 라만 스펙트럼은 예추석 상중에 티타니아를 나타내었다(티탄의 전체 중량의 약 50%). Si/Ti 원자 비는 XRF에 의해 27로 측정되었다. 수득량: 175.5g

실시에 3(a) 및 3(b): 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 산화공정에서의 촉매의 제조 및 평가

2개의 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 클로로금산을 물(50g)에 용해시켰다. 위에서 제조한, Si/Ti가 27인 TS-1을 교반 하면서 용액에 첨가하였다. 샘플 3(a)에 탄산나트륨을 첨가하였다. 샘플 3(b)에 탄산나트륨 및 질산에르븀을 첨가하였다. 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 탄산나트륨을 각각의 혼합물에 첨가하여 pH를 7.0 내지 7.6으로 조절하였다. 용액을 1.0시간 동안 교반하고, 필요한 경우 탄산나트륨으로 pH를 재조절하였다. 혼합물을 밤새 교반하였다. 고체를 각 샘플로부터 여과하고, 물로 3회 세척한다(1회 세척당 150cc). 고체를 110℃에서 1시간 동안 공기 중에서 건조시키고, 가볍게 부수어 큰 입자를 분쇄한 다음 공기 중에 120℃에서 3시간 동안 하소시켰다. 고체를 400℃로 8시간에 걸쳐 가열하고 400℃에서 5시간 동안 유지시켰다. 고체를 350℃로 1시간 동안 냉각시킨 다음 실온으로 냉각시켜 TS-1에 지지된 금을 포함하는 촉매를 수득하였다. 사용되는 제제의 양은 각각의 촉매에 대하여 기록되어 있다.

실시에 3(a): 클로로금산 0.217g, TS-1 10.040g, 탄산나트륨 0.218g

실시에 3(b): 클로로금산 0.134g, TS-1 5.054g, 질산에르븀 1.048g,

탄산나트륨 0.596g

금 입자의 평균 크기는 촉매 3(a)에 대하여 30Å이고, 촉매 3(b)에 대하여 35Å이었다. 가중된 금은 양 촉매에 대하여 약 0.7중량%이었다. 가중된 에르븀은 XRF에 의해 측정하여 6.5중량%이었다. TEM은 혼합된 금-에르븀 입자 및 실리카의 표면에 걸쳐 도포된 금 및 에르븀 입자를 나타내었다.

촉매는 실시예 2에 기술된 바와 유사한 방법으로 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 산화에서 평가하여 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

Au/TS-1 촉매 상에서의 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 직접 산화^a

실시예	금속 촉진제	T(°C)	스트림에서의 시간 (hr)	프로필렌 전환률 (몰%)	P0 선택률 (몰%)
3(a)	Na	70	15	0.09	97.5
"	"	110	18	0.25	95.6
"	"	140	130	0.40	92.0
3(b)	Na, Er	70	15	0.15	98.2
"	"	110	18	0.44	96.7
"	"	140b	130	0.45	92.0

a. 공급스트림(몰%): H₂ 10%, O₂ 10%, 프로필렌 30%, 잔여량의 헬륨,
유량 150cc/min, 대기압, 촉매 3(a) 10cc, 촉매 3(b) 5cc.

b. 유량은 140°C에서 200cc/min으로 증가.

양 촉매 모두 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 직접 산화를 촉매화한다는 것을 알 수 있다. 동일한 공정 조건하에서 실시예 3(a)를 실시예 3(b)와 비교해볼 때, 에르븀 촉진제를 포함하는 촉매가 대략적으로 동일한 선택률에서 전환률이 더 높다는 것을 알 수 있다. 실시예 3(b)에서 전환률은 96.7%의 프로필렌 옥사이드에 대한 선택률에서 0.44%에 이른다.

실시예 4: 재생된 촉매의 평가

실시예 3(a) 및 3(b)의 사용된 촉매를 반응기로부터 제거하여, 400°C의 공기 오븐 속에 넣고, 총 2시간 동안 30분마다 교반시켜 재생된 촉매를 수득하고 표 3, 실시예 3(a)-1 및 3(b)-1에 나타난 바와 같이 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 산화공정에서 평가하였다. 촉매를 헬륨 속의 10% 산소 중에서 220°C에서 제2 재생시킨 다음 130°C로 냉각시켜, 표 3, 실시예 3(a)-2 및 3(b)-2에 나타난 바와 같이 산화 공정에서 평가하였다. 촉매를 헬륨 속의 10% 산소 중에서 250°C에서 제3 재생시킨 다음 130°C로 냉각시켜 표 3, 실시예 3(a)-3 및 3(b)-3에 나타난 바와 같이, 산화 공정에서 평가하였다. 에르븀 촉진된 촉매를 산소/헬륨 혼합물 중에서 밤새 385°C로 가열하고, 표 3, 실시예 3(b)-4에 나타난 바와 같이 산화 공정에서 평가하였다.

[표 3]

프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 직접 산화공정에서의 재생된 촉매의 사용^a

실시예	온도(°C)	스트림에서의 시간(h)	프로필렌 전환률 (몰%)	P0 선택률 (몰%)
3(a)-1	110	2	0.18	91
"	110	8	0.16	93

"	110	12	0.15	93
"	130	24	0.20	92
3(a)-2	130	4	0.20	94
3(a)-3	130	4	0.24	90
3(b)-1	110	2	0.58	97
"	110	8	0.30	97
"	110	12	0.22	97
"	130	24	0.27	96
3(b)-2	130	4	0.28	95
3(b)-3	130	4	0.26	89
3(b)-4	130	0.5	0.83	90
"	130	3.5	0.53	92
"	130	8	0.46	93

a. 공급스트림(몰%): H₂ 10%, O₂ 10%, 프로필렌 30%, 잔여량의 헬륨, 유량 150cc/min, 대기압.

표 3에서는, 4회 이하로 재생된 촉매가 높은 프로필렌 옥사이드 선택률에서 현저한 활성을 계속해서 나타낸다는 것을 알 수 있다.

실시예 5: 촉매 제조 및 에폭시화 공정

TS-1(Si/Ti=27)상의 금을 포함하는 3개의 촉매(A, B, C)를 표 4에 상술된 제제의 양을 사용하여 실시예 1과 유사한 방법으로 제조하였다.

[표 4]
촉매 제조에 대한 제제의 양

제제	A(g)	B(g)	C(g)
HAuCl ₄ · 3H ₂ O	0.1056	0.2089	0.4483
TS-1(Si/Ti=27)	10.00	10.00	10.01
NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2.00	2.00	2.00
Na ₂ CO ₃	0.18	0.38	0.56

촉매 A, B 및 C를 실시예 2에서와 같이 프로필렌의 직접 산화공정에서 평가하여 결과를 표 5에 나타내었다.

[표 5]
Au/TS-1 촉매를 사용한 프로필렌의 직접 산화

촉매	프로필렌 전환률(몰%)	P0 선택률(몰%)
A ^a	0.09	95.2
B ^a	0.15	92.9
C ^a	0.19	92.7
C ^b	0.87	92.0

a. 촉매(5cc), 공급스트림(몰%): H₂ 10%, O₂ 10%, 프로필렌 30%, 잔여량의 헬륨, 110℃, 대기압, 유량 250cc/min.

b. 촉매(8cc)(375℃에서 3시간 동안 공기 중에서 하소시킴), 공급 스트림(몰%): H₂ 6.5%, O₂ 6.5%, 프로필렌 35%, 잔여량의 헬륨,

90℃, 185psia(1276kPa), 유량 943cc/min.

표 5에서는, 일정한 온도, 압력 및 유량에서, 가중된 금이 증가함에 따라, 프로필렌의 전환률도 증가한다는 것을 나타낸다. 공정의 압력이 증가함에 따라, 프로필렌의 전환률이 현저하게 증가된다는 것 또한 알 수 있다. 선택물은 나타난 공정 조건 하에 90% 초과에서 거의 일정하게 잔존하였다.

실시예 6(a-j)

10개의 촉매를 다음과 같이 제조한다: 클로로금산(1.4526g)을 물(500.0cc)에 용해시켰다. 전체 용액을 각각 50cc씩 10분씩으로 나누었다. TS-1 지지체(Ti/Si=31)를 60메쉬 초과로 분쇄하였다. TS-1을, 표 6에 나타난 양으로 금 용액 50.0cc에 첨가하고, 수득한 현탁액을 실온에서 약 30분 동안 교반하였다. 표 6에 나타난 양의 촉진제 금속 염을 각각의 혼합물에 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 교반하였다.

[표 6]
촉매 제조

실시예 6	TS-1(g)	Na 이외의 촉진제(g)
a	5.04	없음
b	5.01	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5050g)
c	5.00	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.4648g)
d	5.04	$Ba(NO_3)_2$ (0.5128g)
e	5.03	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.8472g)
f	5.02	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.8859g)
g	5.05	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.9022g)
h	5.03	$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.8887g)
i	5.03	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.9023g)
j	5.03	$Lu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (0.9152g)

탄산나트륨을 pH 7.6이 될 때까지 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 필요한 경우, 탄산나트륨을 더 첨가하여 pH를 7.6으로 상승시켰다. 혼합물을 밤새 교반한 다음, 실온에서 주말 동안 방치하였다. 혼합물을 여과하였다. 여과된 물질을 물로 세척한 다음, 120℃에서 공기 중에서 건조시킨 다음, 8시간에 걸쳐 400℃로 공기 중에서 하소시키고, 400℃에서 5시간 동안 유지하였다. 각각의 촉매(5cc)를 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10% 및 잔여량의 헬륨을 150cc/min의 유량으로 프로필렌의 산화공정에서 시험하였다. 결과는 표 7a, 7b, 8a 및 8b에 나타내었다.

[표 7a]
PP 전환률/PO 선택률(몰%)a,b

T (℃)	스트림상의 Hr	실시예 6a (Na만 존재함)	실시예 6b (Mg)	실시예 6c (Ca)	실시예 6d (Ba)	실시예 6e (La)
100	5.5	0.03/88.2	0.162/97.1	0.159/96.1	0.048/95.2	0.005/0.0
110	8.5	0.106/96.0	0.211/93.1	0.182/96.2	0.08/94.5	0.032/83.1
140	101.5	0.101/94.7	0.235/88.4	0.195/89.4	0.144/92.5	0.011/78.3
145	120.0	0.113/94.8	0.229/88.4	0.232/90.2	0.182/87.7	0.009/79.0
150	126.5	0.139/94.6	0.275/87.5	0.270/91.0	0.206/85.6	0.014/82.8
155	130.5	0.162/93.8	0.304/85.5	0.327/88.7	0.252/85.9	0.018/78.9

a. PP=프로필렌, PO=프로필렌 옥사이드.
b. 공급: 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10%, 잔여량의 헬륨,
유량 150cc/min, 대기압.

[표 7b]
PP 전환률/PO 선택률(몰%)a,b

T (°C)	스트림상의 Hr	실시예 6f (Pr)	실시예 6g (Eu)	실시예 6h (Dy)	실시예 6i (Er)	실시예 6j (Lu)
100	5.5	0.013/57.7	0.004/0.0	0.019/78.6	0.078/88.8	0.224/96.6
110	21.5	0.020/92.9	0.015/88.2	0.023/92.9	0.108/97.4	0.187/97.2
120	25.5	0.013/85.7	0.016/88.2	0.028/90.0	0.135/97.2	0.246/96.7
130	43.5	0.018/91.7	0.022/87.5	0.040/93.1	0.187/96.6	0.326/95.7
140	93.5	0.026/91.1	0.029/84.4	0.052/90.8	0.233/95.6	0.440/89.9
140b	118.5	-	-	-	0.082/97.2	0.186/88.1
145	124.5	0.026/92.7	0.031/87.7	0.067/82.6	0.120/96.9	0.282/86.6
150	141.5	0.031/92.3	0.038/87.3	0.085/86.4	0.191/93.8	0.342/86.3
155	143.0	0.041/92.9	0.041/87.2	0.102/85.5	0.211/93.8	0.439/84.3

a. P=프로필렌, PO=프로필렌 옥사이드.
b. 공급: 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10%, 잔여량의 헬륨, 140°C 이하,
유량 150cc/min, 실시예 6i 및 6j에서는 140°C에서 유량을 500cc/min으로
증가, 대기압.

[표 8a]
물/프로필렌 옥사이드 몰 비a

T (°C)	스트림상의 Hr	실시예 6a (Na만 존재함)	실시예 6b (Mg)	실시예 6c (Ca)	실시예 6d (Ba)	실시예 6e (La)
100	5.5	23.05	7.17	8.38	12.39	-
110	8.5	3.93	5.70	7.90	14.92	12.22
140	101.5	7.35	7.33	9.86	9.34	29.33
145	120	7.24	7.63	9.50	11.21	32.60
150	126.5	7.40	8.23	10.87	12.44	35.13
155	130.5	6.61	9.09	10.84	12.30	36.11

a. 공급: 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10%, 잔여량의 헬륨, 유량 150cc/min,
대기압.

[표 8b]
물/프로필렌 옥사이드 몰 비a,b

T (°C)	스트림상의 Hr	실시예 6f (Pr)	실시예 6g (Eu)	실시예 6h (Dy)	실시예 6i (Er)	실시예 6j (Lu)
100	5.5	85.40	-	44.45	8.16	5.97
110	21.5	11.15	8.50	16.15	5.88	5.92
120	25.5	20.50	16.60	19.44	5.87	6.60
130	43.5	16.18	12.64	19.89	6.99	8.74

140	93.5	12.71	9.83	22.06	7.54	13.73
140b	118.5	-	-	-	8.82	33.12
145	124.5	12.47	16.00	21.32	7.64	13.5
150	141.5	16.35	17.39	19.80	7.35	16.55
155	143	9.77	18.04	21.50	7.81	13.68

a. 공급: 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10%, 잔여량의 헬륨,
b. 140℃ 이하, 유량 150cc/min, 실시예 6i 및 6j에서는 140℃에서
유량을 500cc/min으로 증가, 대기압.

표 7a, 7b, 8a 및 8b에서는, TS-1에 지지된 금 및 제2족 또는 희토류 란탄계 금속을 함유하는 촉매가 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 산화에 활성인 촉매라는 것을 나타낸다.

실시예 7(a-d)

5개의 촉매를 다음과 같이 제조한다: 클로로금산(1.4539g)을 물(500.0cc)에 용해시켰다. 금 용액 50cc 분획을 사용하여 각각의 촉매 샘플을 제조하였다. TS-1 지지체(Ti/Si=31, 60메쉬 초과)를 다음의 양으로 용액에 첨가한다: (a) 5.03g, (b) 5.03g, (c) 5.03g 및 (d) 5.05g. 수득한 현탁액을 실온에서 약 1시간 동안 교반하였다. 용액의 pH를 다음의 카보네이트 염 중 하나를 사용하여 7.6으로 조절하였다: (a) 탄산리튬, (b) 탄산칼륨, (c) 탄산루비듐 및 (d) 탄산세슘. 혼합물을 1시간 동안 교반한 다음, 필요한 경우, 탄산염을 더 첨가하여 pH를 7.6으로 상승시켰다. 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 혼합물을 여과하고, 여과된 물질을 물(150cc)로 세척하였다. 습윤 고체를 공기 중에서 120℃에서 건조시킨 다음, 공기 중에서 8시간에 걸쳐 400℃로 하소시키고, 400℃에서 5시간 동안 유지하였다. 각각의 촉매(5cc)를 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10% 및 잔여량의 헬륨을 150cc/min의 유량으로 프로필렌의 산화공정에서 시험하였다. 결과를 표 9 및 10에 나타내었다.

【표 9】
PP 전환률/PO 선택률(몰%)a,b,c

T (℃)	스트림상의 Hr	비교 실시예 1 (NH ₄)	실시예 7a (Li)	실시예 7b (K)	실시예 7c (Rb)	실시예 7d (Cs)
100	4.5	.060/73.0	.014/82.8	.048/92.1	.039/90.4	.039/90.4
110	7.5	.095/78.4	.064/95.5	.120/96.9	.070/94.6	.099/95.7
110	24	.075/67.3	.042/95.1	.075/97.1	.055/95.7	.070/98.1
120	28	.099/68.7	.041/96.7	.092/96.4	.072/95.6	.093/96.9
120	48.5	.074/72.2	.026/99.9	.090/96.5	.071/95.3	.091/97.4
130	54	.122/56.1	.034/95.8	.122/96.1	.101/95.0	.125/96.2
130	69	.119/54.0	.030/95.2	.131/96.0	.111/94.9	.128/96.2
130	71.5	.061/68.7*				
140	73	.086/65.1*	.039/95.1	.163/95.2	.135/94.2	.179/95.8
145	79	.131/61.6*	.037/94.9	.194/94.6	.163/93.4	.222/95.3
145	93.5	.105/56.0*	.035/94.7	.198/94.6	.178/93.8	.226/95.4
150	99.5	.163/58.8*	.040/93.1	.225/94.4	.203/93.1	.273/94.9
155	105		.045/92.8	.250/94.1	.230/92.3	.320/94.2
160	117.5		.050/92.3	.290/93.6	.270/89.0	.366/93.7
165	122.5		.053/93.1	.323/92.8	.297/91.3	.465/92.9
170	143.5		.061/93.0	.364/90.0	.331/88.3	.479/91.8
175	149		.074/84.9	.405/88.9	.369/86.7	.539/91.2

a. PP=프로필렌, PO=프로필렌 옥사이드.
b. 공급: 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10%, 잔여량의 헬륨,
유량 150cc/min, 대기압.
c. 별표는 많은 물 생성으로 인하여 암모늄 물질에 대해 유량이 500cc/min으로
증가함을 나타냄.

[표 10]
H₂O/PO 물 비^{a,b}

T (℃)	스트림상의 Hr	비교 실시예 1 (NH ₄)	실시예 7a (Li)	실시예 7b (K)	실시예 7c (Rb)	실시예 7d (Cs)
100	4.5	38.29	50.38	12.71	8.92	10.72
110	7.5	28.78	8.90	5.49	7.43	5.90
110	24	40.95	8.62	3.47	7.35	4.45
120	28	48.57	10.28	6.05	5.80	5.42
120	48.5	60.97	13.21	6.97	8.11	5.98
130	54	94.93	14.52	6.60	7.60	5.32
130	69	98.42	15.2	7.33	6.64	5.31
130	71.5	40.80*				
140	73	47.74*	11.54	6.67	6.64	5.23
145	79	56.81*	13.64	6.95	6.74	5.58
145	93.5	64.88*	12.33	7.40	7.52	6.09
150	99.5	64.00*	16.59	8.16	6.73	5.68
155	105		16.80	8.04	7.79	5.84
160	117.5		13.81	7.82	8.88	6.67
165	122.5		11.97	9.51	7.79	6.46
170	143.5		10.08	9.90	9.84	9.45
175	149		11.87	11.43	11.24	10.56

a. 공급: 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10%, 잔여량의 헬륨,
유량 150cc/min, 대기압.

b. 별표는 많은 물 생성으로 인하여 암모늄 물질에 대해 유량이 500cc/min으로
증가함을 나타냄.

표 9 및 10에서는, 다공성 티타노실리케이트에 지지된 금 및 임의로 제1족 촉진제 금속을 포함하는 촉매가 프로필렌을 산소를 사용하여 프로필렌 옥사이드로 산화시키는 활성 촉매라는 것을 나타낸다.

비교 실시예 1(CE 1)

TS-1 5.05g을 사용하고 탄산암모늄을 사용하여 pH를 조절한다는 것을 제외하고는, 실시예 7에서와 마찬가지로 촉매를 제조한다. 어떠한 촉진제 금속도 사용하지 않는다. 촉매를 실시예 7에서와 마찬가지로 프로필렌의 산화공정에서 시험하고, 결과는 표 9 및 10에 나타난다. 실시예 6(a-j) 및 실시예 7(a-d)을 비교 실시예 1과 비교해 보면, 촉매중의 촉진제 금속의 존재는 프로필렌 옥사이드 선택률이 증가하고, 물의 생성이 현저히 감소한다는 결론을 얻을 수 있다. 일부의 예에서는, 전환률 또한 증가한다. 비교 실시예에서의 금의 농도는 1.28중량%이었다. 비교해 보면, 실시예 6(a-j) 및 7(a-d)의 금속 촉진된 촉매중의 금의 양은 보다 적었다. 따라서, 당해 실시예에서의 촉진제 금속을 사용하면 더욱 효율적으로 금을 사용할 수 있는 것으로 보인다.

다음 실시예 8에서는, 티탄 K-엣지 XANES 스펙트럼을 다음과 같이 기록하였다. Ti K-엣지 XANES 데이터를 내셔널 싱크로트론 광원(National Synchrotron Light Source: NSLS)으로 빔선 X19A에서 수집하였다. 단색화 장치(monochromator)는 Si(111) 결정을 포함하는 NSLS 부메랑형 평평한 결정 단색화 장치이다. 실험 상자(experimental hutch) 내부의 초점 위치에서 약 1mm×1mm 빔 크기가 되도록 거울을 사용하여 수평이면서 수직이 되도록 빔에 초점을 맞추었다. 0.4mm 백색 빔 슬릿을 사용하여 분해능을 강화하였다. 싱크로트론을 빔 전류가 100 내지 300mA 범위인 2.583GeV의 전자 에너지로 작동시켰다. 빔 중의 더 높은 조화는 제2 Si(111) 단색화 장치 결정을 최대 강도 75%로 이조(detuning)시킴으로써 거부하였다. 입사 빔 강도를 빔 파이프에 필수인 이온 챔버로 모니터링하고, 헬륨 기체로 계속해서 퍼징(purging)시켰다. X-선 흡수 스펙트럼을 질소 기체로 플러싱(flushing)한 동일 반응계 내의 라이틀 셀(Lytle in situ cell)을 사용하여 형광 생성 스펙트럼으로서 기록하였다. 살러 슬릿(Soller slit)이 적소에 있지만 어떠한 형광 필터도 사용

하지 않았다. 샘플 챔버를 빔 파이프의 말미에 근접하게 위치시켜 Ti K-엣지의 비교적 적은 에너지(4.996keV)에서 공기 흡수 및 산란을 최소화시켰다. 촉매 분말을 자체 지지 1in 직경의 웨이퍼로 압축시킨 반응계 내의 라이틀 셀 배열을 사용하여 모든 촉매 샘플을 측정하였다(사용되는 전형적인 파라미터: 촉매 0.3 내지 0.4g, 5분 동안 3500Kg).

기기를 투과 모드에서 작동시켰다. 티탄 호일(foil)을 사용하여 다음과 같이 에너지를 검정하였다. 금속성 티탄 K-엣지의 제1 유도체의 제1 최대 값을 4966.0eV로 설정하였다. 샘플 에너지를, 0 에너지로서 취한 4966.0eV 검정점에 대하여 측정하였다.

라만 측정 기술과의 상관성으로서, 일부의 샘플을 XANES 분석 전에 헬륨 중의 산소의 20% 혼합물 속에서 500℃에서 가열하였다. 라이틀 셀에서의 열전쌍의 위치로 인하여, 실제의 촉매 온도는 설정 온도보다 50℃ 낮을 수 있다고 여겨진다. 셀을 처리한 후 순수한 헬륨으로 퍼징시켜 산소에 의한 X-선 흡수를 최소화하였다.

실시예 8

실리카에 분산된 티탄을 포함하는 지지체를, 티탄-실리카 복합물을 200℃ 초과로 가열하지 않는다는 것을 제외하고는, 문헌[참조: S. Srinivasan et al., in the Journal of Catalysis 131, 260-275 (1991)]의 공정에 따라 제조하였다. 카보실 실리카를 사용하였다. 지지체의 중성자 활성 분석(NAA)으로 Ti 2.84% 및 규소 44%라는 것이 나타난다. 지지체의 표면적은 300m²/g이다. 지지체는 라만 및 Ti K-엣지 XANES에 의해 검출된 바와 같이 어떠한 티타니아의 결정성 상도 나타내지 않는다. Ti K-엣지 XANES는 4,966.0eV의 내부 금속성 티탄 표준 설정에 대해서 +4.8eV에서 1개의 피크를 나타낸다. 금을 다음과 같이 지지체에 부착시킨다: 클로로금산(0.04g)을 물(100ml)에 용해시킨다. 용액의 pH를 탄산나트륨을 사용하여 80℃에서 7.5로 조절한다. 이어서, 지지체(1.0g)를 첨가하고 교반한다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 질산마그네슘(0.1g)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반한다. 고체 물질을 여과하고 물로 1회 세척한다. 고체를 400℃로 8시간에 걸쳐 가열하고 그 상태에서 3시간 동안 유지함으로써 공기 중에서 하소시킨다. 그후, 고체를 실온으로 냉각시킨다.

NAA에 의한 조성(중량%): Ti 2.86%, Si 45.0%, Au 0.25%, Mg 0.54% 및 Na 0.33%. HR-TEM은 결정성 이산화티탄을 지시하는 어떠한 조직화된 구조도 나타내지 않는다. 라만 스펙트럼은 결정성 이산화티탄의 어떠한 피크도 나타내지 않는다. 평균 금 입자 크기는 HR-TEM에 의해 측정하여, 27Å이다.

촉매(1g)를 헬륨, 산소, 수소 및 프로필렌을 공급하면서 100cc 고정 상 연속 유동 반응기 속으로 가중시킨다. 공급스트림 조성은 프로필렌 30%, 수소 7%, 산소 7% 및 잔여량의 헬륨이다. 프로필렌/수소 몰 비는 4.2이고, 프로필렌/산소 비는 4.2이고, 수소/산소 비는 1.0이다. 프로필렌, 산소 및 헬륨은 순수한 스트림으로서 사용하고, 수소는 헬륨과 20H₂/80He(v/v) 혼합물로 혼합된다. 총 유량은 2400cc/hr이다. 압력은 대기압이고, 반응기 온도는 135℃이다. 생성물을 온-라인 기체 크로마토그래피(ChromapakTM PorapakTM S, 25m) 및 온-라인 질량 분광계를 사용하여 분석한다.

촉매는 145℃에서 20시간 동안 프로필렌 옥사이드에 대한 선택률 92%에서 프로필렌 전환률이 2%이다. 최고 전환률은 프로필렌 옥사이드에 대한 선택률 92%에서 3.3%로, 검출할 수 있는 유일한 부산물은 이산화탄소 및 물이다. 촉매는 20시간 동안 0.58mmol/촉매 g-hr 초과를 생성하고, 1.0mmol/촉매 g-hr에서 피크를 나타낸다. 방출 프로필렌 옥사이드 농도는 20시간 동안 0.6% 초과이고, 1%에서 피크를 나타낸다.

실시예 9

글러브박스(glovebox) 속에서 티탄 에톡사이드[Aldrich, 1.14g, Ti(O-Et)₄(에탄올 중의 Ti 약 20(중량%))]를 헥산(20.8g)에 용해시켰다. 수득한 용액을 실리카[11.1g, Cabot Cab-O-Sil-EH5 열분해법 실리카 40/60메쉬]에 첨가하였다. 실리카는 미리 습윤시켜 110℃에서 건조시키고, 500℃에서 하소시켰다. 혼합물을 진탕시키고 10분 동안 방치하였다. 용매 및 휘발물을 실온에서 1시간 동안 진공 하에 회전식 증발기에서 제거하였다. 이어서, 잔사를 진공 하에 100℃로 가열하고, 100℃에서 약 1시간 동안 회전시키고, 실온으로 냉각시켜 본 발명의 지지체를 수득하였다.

금 용액을 물(400g)에 클로로금산(0.1040g)을 용해시키고 70℃로 가열함으로써 제조하였다. 탄산나트륨을 사용하여 pH를 7.5로 조절하였다. 지지체(5.017g)를 신속하게 첨가하고 70℃에서 격렬하게 교반하였다. 탄산나트륨을 사용하여 pH를 7.5로 재조절하였다. 혼합물을 pH를 7.5로 유지하면서 70℃에서 1시간 동안 교반한 다음, 실온으로 냉각시켰다. 고체를 여과하였다. 고체를 (Na₂CO₃로부터) pH 7.5에서 물(200cc)에 첨가하고, 5분 동안 교반하였다. 고체를 여과하고 필터 프릿상의 고체를 통하여 공기를 끌어올려 1시간 동안 실온에서 건조시켰다. 물질을 실온 내지 100℃에서 1시간 동안 공기 중에서 하소시키고, 100℃에서 1시간 동안 유지한 다음, 400℃에서 8시간 동안 가열시키고 400℃에서 4시간 동안 유지하여 본 발명의 촉매를 수득하였다.

NAA에 의한 조성(중량%): Au 0.106%, Na 0.48%, Ti 1.96%, Si 43.2%, 마그네슘은 전혀 검출되지 않음. 어떠한 결정성 이산화티타노 라만(532nm 여기) 또는 HR-TEM에 의해서 검출되지 않았다. 평균 금 입자 크기는 15Å이었다. UV-VIS DRS(새로운 촉매)는 309.9nm에서 피크를 나타내었다. Ti K-엣지 XANES는 +4.70eV에서 단일 피크를 나타내었다.

촉매(2.01g, 7.5cc)를 산소를 사용한 프로필렌의 산화공정에서 시험하여 결과를 표 11에 나타내었다. 사용된 촉매를 다음과 같이 제1 재생시켰다. 촉매를 프로필렌이 질량 분광계에서 전혀 나타나지 않을 때까지 헬륨 속의 산소(10%)의 혼합물로 플러싱하였다. 이어서, 촉매를 140 내지 350℃에서 45분 동안 150cc/min의 유량으로 산소/헬륨 혼합물 속에서 가열한 다음, 350℃에서 2시간 동안 유지하였다. 촉매를 기체 혼합물 속에서 120℃로 냉각시켰다. 재생된 촉매를 산화 공정에서 시험하여 결과를 표 11에 나타내었다. 촉매를 다음과 같이 제2 재생시켰다. 촉매를 프로필렌이 질량 분광계에서 전혀 나타나지 않을 때까지 헬륨중의 산소(10%)의 혼합물로 플러싱하였다. 촉매를 120 내지 350℃에서 1시간 동안 150cc/min의 유량으로 산소/헬륨 혼합물 속에서 가열한 다음, 370℃에서 약 15분 동안 가열하고, 370℃에서 1시간 동안 유지시켰다. 촉매를 산소/헬륨 혼합물 속에서 350℃로 냉각시키고 350℃에서 4시간 동안 유지하였다. 촉매를 산소/헬륨 혼합물 속에서 120℃로 냉각시킨 다음, 산화 공정에서 재시험하고 결과를 표 11에 나타내었다.

[표 11]
PO 선택률(%) / PP 전환률(%) / (H₂O/PO)_{a,b}

시간(hr)	T(℃)	PO 선택률(%)	PP 전환률(%)	H ₂ O/PO
0.1	100	96.0	0.156	7.02
0.9	100	96.4	0.213	3.79
1.7	120	94.4	0.293	3.67
2.5	120	94.1	0.245	4.54
3.3	120	94.3	0.233	4.30
14.5	120	94.2	0.138	6.37
16.9	140	91.5	0.254	6.96
제1 재생 후:				
0.1	120	92.1	0.257	7.66
0.9	120	94.1	0.259	4.44
1.7	120	93.8	0.194	5.08
15.3	120	94.4	0.145	6.28
제2 재생 후:				
0.1	120	89.8	0.185	10.00
0.9	120	93.5	0.254	5.58
1.7	120	94.0	0.215	5.60
2.5	120	94.0	0.215	5.44
4.1	120	94.5	0.184	5.25
13.7	120	93.3	0.112	7.39
15.3	140	88.8	0.206	8.08

a. PP 전환률(%)=프로필렌 전환률(몰%),
PO 선택률(%)=프로필렌 옥사이드에 대한 선택률(몰%),
H₂O/PO=프로필렌 옥사이드에 대한 물의 몰 비.
b. 공급: PP 30%, 산소 10%, 수소 11%, 잔여량의 헬륨, 총 유량 150cc/min, 대기압.

티탄 에톡사이드로 제조된 지지체상의 금 및 나트륨을 함유하는 실시예 9의 촉매는 프로필렌을 프로필렌 옥사이드로 직접 산화시키는 활성 촉매라는 것이 나타난다.

실시예 10

금 용액을 물(400cc)에 클로로금산(0.1055g)을 용해시키고 70℃로 가열함으로써 제조하였다. 탄산나트륨으로 pH를 7.5로 조절하였다. 실시예 9의 지지체(5.035g)를 신속하게 첨가하고 70℃에서 격렬하게 교반하였다. 탄산나트륨으로 pH를

7.5로 재조절하였다. 질산마그네슘(0.50g)을 용액에 첨가하고 탄산나트륨으로 pH를 조절하였다. 혼합물을 pH를 7.5로 유지하면서, 1시간 동안 70℃에서 교반한 다음, 실온으로 냉각시켰다. 고체를 여과하였다. 고체를 (Na₂CO₃로부터) pH 7.5에서 물(200cc)에 첨가하고, 5분 동안 교반하였다. 고체를 여과하고, 필터 프릿상의 고체를 통하여 공기를 끌어올림으로써, 1시간 동안 실온에서 건조시켰다. 물질을 실온 내지 100℃에서 1시간 동안 공기 중에서 하소시키고, 100℃에서 1시간 동안 유지한 다음, 400℃에서 8시간 동안 가열하고 400℃에서 4시간 동안 유지하여 본 발명의 촉매를 수득하였다.

NAA에 의한 조성(중량%): Au 0.207%, Mg 0.53%, Na 0.17%, Ti 1.94%, Si 42.0%. 결정성 이산화티탄은 라만(532 여기)에 의해 전혀 검출되지 않았다. UV-VIS DRS(새로운 촉매)는 306.4nm에서 피크를 나타내었다. Ti K-엣지 XANES는 +4.67eV에서 단일 피크를 나타내었다.

촉매(2.01g, 7.5cc)를 산소를 사용한 프로필렌의 산화공정에서 시험하여 결과를 표 12에 나타내었다. 촉매는 실시예 9에 기재된 바와 같이 2회 재생하고, 산화 공정에서 재시험하여 결과를 표 12에 나타내었다.

[표 12]
PO 선택률(%) / PP 전환률(%) / (H₂O/PO)_{a,b}

시간(hr)	T(℃)	PO 선택률(%)	PP 전환률(%)	H ₂ O/PO
0.3	100	97.5	0.363	5.15
1.1	100	97.8	0.306	4.76
1.9	120	91.7	0.409	6.18
2.7	120	94.1	0.345	6.71
3.5	120	91.9	0.334	6.89
14.7	120	94.2	0.172	9.65
17.1	140	84.3	0.279	12.17
제1 재생 후:				
0.3	120	91.5	0.461	6.91
1.1	120	93.9	0.354	6.88
1.9	120	92.9	0.301	7.62
15.5	120	92.9	0.153	10.18
제2 재생 후:				
0.3	120	91.9	0.549	6.74
1.1	120	91.3	0.390	7.42
1.9	120	93.2	0.315	8.00
2.7	120	92.8	0.252	8.72
4.3	120	93.4	0.244	8.46
13.9	120	93.9	0.167	11.39
15.5	140	82.8	0.276	13.80

a. PP 전환률(%)=프로필렌 전환률(몰%),
PO 선택률(%)=프로필렌 옥사이드에 대한 선택률(몰%),
H₂O/PO=프로필렌 옥사이드에 대한 물의 몰 비.
b. 공급: PP 30%, 산소 10%, 수소 11%, 잔여량의 헬륨, 총 유량 150cc/min, 대기압.

티탄 에톡사이드로부터 제조된 지지체상의 금, 나트륨 및 마그네슘을 함유하는 실시예 10의 촉매는 프로필렌 옥사이드에 대한 높은 선택성, 우수한 프로필렌 전환률 및 높은 수소 효율성을 달성하는 것으로 나타난다.

실시예 11

이소프로판올(24.0g)에 용해된 티탄 이소프로폭사이드(1.34g)를 헥산에 용해된 티탄 에톡사이드 대신 사용한다는 것을 제외하고는, 지지체를 실시예 9에 기술된 바와 같이 제조하였다. 클로로금산(0.1050g)을 지지체(5.045g)와 함께 사용한다는 것을 제외하고는, 금을 실시예 9에서와 같이 지지체에 부착시켰다.

NAA에 의한 조성(중량%): Au 0.098%, Na 0.43%, Ti 1.89%, Si 42.0%, Mg는 검출되지 않았다. 결정성 이산화티탄은 라만(532 여기) 및 HR-TEM에 의해 전혀 검출되지 않았다. 평균 금 입자 크기는 15Å 이었다. UV-VIS DRS(새로운 촉매)는 301.5nm에서 피크를 나타내었다. Ti K-엣지 XANES는 + 4.42eV에서 피크를 나타내었다.

촉매(2.0g, 7.5cc)를 산소를 사용한 프로필렌의 산화 공정에서 시험하여 결과를 표 13에 나타내었다. 사용된 촉매는 실시예 9에서와 같이 2회 재생되고 산화 공정에서 재시험하여 결과를 표 13에 나타내었다.

[표 13]
PO 선택률(%)/PP 전환률(%)/(H₂O/PO)_{a,b}

시간(hr)	T(°C)	PO 선택률(%)	PP 전환률(%)	H ₂ O/PO
0.5	100	97.3	0.292	3.68
1.3	100	96.5	0.226	3.55
2.1	120	95.3	0.327	3.98
2.9	120	95.5	0.298	3.84
3.7	120	95.2	0.281	3.95
14.9	120	94.9	0.182	4.82
17.3	140	92.6	0.309	5.49
제1 재생 후:				
0.5	120	92.2	0.366	3.85
1.3	120	94.9	0.279	4.07
2.1	120	94.8	0.245	4.27
15.7	120	94.4	0.146	6.59
제2 재생 후:				
0.5	120	90.7	0.359	4.29
1.3	120	94.2	0.267	4.69
2.1	120	94.7	0.236	5.05
2.9	120	94.9	0.213	4.86
4.5	120	94.1	0.196	5.69
14.1	120	93.9	0.143	7.36
15.7	140	91.7	0.257	6.13

a. PP 전환률(%)=프로필렌 전환률(몰%),
PO 선택률(%)=프로필렌 옥사이드에 대한 선택률(몰%),
H₂O/PO=프로필렌 옥사이드에 대한 물의 몰 비.
b. 공급: PP 30%, 산소 10%, 수소 11%, 잔여량의 헬륨, 총 유량 150cc/min, 대기압.

티탄 이소프로폭사이드로부터 제조된 지지체에 금 및 나트륨을 함유하는 실시예 11의 촉매는 프로필렌 옥사이드에 대한 탁월한 선택률, 우수한 프로필렌 전환률 및 탁월한 수소 효율성을 달성한다고 나타난다.

실시예 12

금을 실시예 10에 기술된 방법으로 실시예 11의 지지체(5.045g)에 부착하였다. 클로로금산(0.1044g)을 사용하여 금 용액을 제조하고 질산마그네슘(0.49g)을 혼합물에 첨가하였다.

NAA에 의한 조성(중량%): Au 0.210%, Mg 0.48%, Na 0.14%, Ti 1.85%, Si 41.2%. 결정성 이산화티탄은 라만(532 여기)에 의해 전혀 검출되지 않았다. DRS(새로운 촉매)는 298.1nm에서 피크를 나타내었다. Ti K-엣지 XANES는 + 4.66eV에서 피크를 나타내었다.

촉매(2.00g, 7.5cc)를 산소를 사용한 프로필렌의 산화공정에서 시험하여 결과를 표 14에 나타내었다. 사용된 촉매를 실시예 9에 기술된 방법으로 2회 재생시키고 산화 공정에서 재시험하여 결과를 표 14에 나타내었다.

[표 14]

PO 선택률(%) / PP 전환률(%) / (H₂O/PO)_{a, b}

시간(hr)	T(°C)	PO 선택률(%)	PP 전환률(%)	H ₂ O/PO
0.7	100	96.5	0.452	4.12
1.5	100	96.1	0.374	4.55
2.3	120	91.4	0.482	6.48
3.1	120	90.6	0.366	6.53
3.9	120	92.6	0.324	6.65
15.1	120	92.8	0.209	8.29
17.5	140	85.2	0.326	12.14
제1 재생 후:				
0.7	120	90.3	0.510	6.44
1.5	120	89.8	0.398	7.00
2.3	120	92.2	0.344	7.78
15.9	120	92.5	0.192	9.80
제2 재생 후:				
0.7	120	90.3	0.504	7.10
1.5	120	92.0	0.400	7.24
2.3	120	89.1	0.368	7.59
3.1	120	88.8	0.323	7.81
4.7	120	92.7	0.271	8.57
14.3	120	91.9	0.198	9.73
15.9	140	77.8	0.336	12.68

a. PP 전환률=프로필렌 전환률(몰%),
 PO 선택률(%)=프로필렌 옥사이드에 대한 선택률(몰%),
 H₂O/PO=프로필렌 옥사이드에 대한 물의 몰 비.
 b. 공급: PP 30%, 산소 10%, 수소 11%, 잔여량의 헬륨, 총 유량 150cc/min, 대기압.

티탄 이소프로폭사이드로부터 제조된 지지체에 금, 나트륨 및 마그네슘을 함유하는 실시예 12의 촉매는 프로필렌 옥사이드에 대한 탁월한 선택률, 프로필렌의 높은 전환률 및 우수한 수소 효율성을 달성한다는 것이 나타난다.

실시예 13(A-E)

5개의 촉매를 이산화티탄(예추석) 지지체 및 표 15에 기술된 양의 제제를 사용하여 다음과 같이 제조하였다. 클로로금산을 물(100g)에 용해시켰다. 이산화티탄(Degussa P25)을 첨가하고 교반하였다. 촉진제를 첨가하고 교반하였다. pH가 7.0 내지 7.6이 될 때까지 탄산나트륨을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하였다. 고체를 여과하고 물로 3회 세척하고 120°C에서 밤새 건조시켰다. 샘플을 4시간 동안 120 내지 400°C에서 공기 중에서 하소시키고 5시간 동안 400°C에서 유지하였다.

[표 15]

실시예 13에 대한 제제

실시예	Au 화합물 (g)	TiO ₂ (g)	촉진제 (Pr)	Pr 양 (g)	Na ₂ CO ₃ (g)
A	0.2185	10.01	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	1.9707	0.25
B	0.2165	10.04	Ba(NO ₃) ₂	2.0680	0.25
C	0.2190	10.01	La(NO ₃) ₃ · H ₂ O	2.0297	0.40
D	0.2180	10.03	Er(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	2.0020	0.40

E	0.2183	10.01	$\cdot \text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2.0102	0.40
---	--------	-------	------------------------------------------------------------	--------	------

촉매를 산소를 사용한 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로 산화시키는 공정에서 시험하여 결과를 표 16에 나타내었다.

[표 16]

산소를 사용한 프로필렌(PP)에서 프로필렌 옥사이드(PO)로의 산화^a

시간(hr)	실시에	Pr	T(℃)	PO 선택률(%)	PP 전환률(%)	H2O/PO
0.07	A	Ca	50	87.8	0.203	13.42
0.30	B	Ba	50	95.9	0.419	6.45
0.52	C	La	50	94.6	0.370	8.07
0.75	D	Er	50	96.6	0.134	20.11
0.75	E	Lu	50	99.3	0.113	23.68
1.48	A	Ca	50	86.8	0.278	10.75
재생 1						
0.08	D	Er	110	51.1	0.231	20.55
0.32	E	Lu	110	56.9	0.350	13.76
0.55	A	Ca	110	63.8	0.370	11.49
0.78	B	Ba	110	50.1	0.156	37.78
1.02	C	La	110	47.6	0.134	52.57
재생 2						
0.10	A	Ca	80	89.4	1.960	1.28
0.47	A	Ca	80	91.9	0.756	3.91
0.73	A	Ca	80	91.2	0.543	5.54
1.05	A	Ca	80	89.6	0.430	7.32
1.27	A	Ca	80	87.9	0.330	9.81
1.80	A	Ca	80	84.3	0.219	16.14
2.03	B	Ba	80	80.8	0.123	29.93
2.27	C	La	80	82.1	0.110	38.60
2.50	D	Er	80	75.4	0.160	12.48
2.73	E	Lu	80	76.4	0.131	13.46
재생 3						
0.10	A	Ca	80	89.6	1.923	1.37
0.37	A	Ca	80	92.8	0.800	3.53
1.10	B	Ba	80	85.6	0.233	14.15
1.33	C	La	80	85.3	0.209	18.43
1.58	D	Er	80	79.3	0.234	9.55
1.82	E	Lu	80	78.9	0.182	11.22
2.05	A	Ca	80	80.8	0.171	19.65
재생 4						
0.10	A	Ca	80	91.0	1.436	1.81
0.35	B	Ba	80	87.2	0.595	5.10
0.58	C	La	80	87.2	0.510	6.74
0.82	D	Er	80	89.4	0.320	9.39
1.05	E	Lu	80	83.7	0.238	13.45
재생 5						
0.10	A	Ca	80	90.9	1.466	1.75
0.33	B	Ba	80	89.4	0.702	4.26
0.57	C	La	80	88.2	0.579	6.06
0.80	D	Er	80	88.4	0.311	9.72
1.03	E	Lu	80	84.7	0.251	12.94
a. 공급: PP 40%, O2 10%, H2 10%, 잔여량의 헬륨, 총 유량: 150cc/min, 촉매 5cc, 대기압.						

촉매는 아래에 기술한 바와 같이 4회 재생되고 각각의 재생후 산화 공정에서 재시험하여 결과를 표 16에 나타내었다.

재생 1: 촉매를 헬륨중의 산소(20%)의 혼합물 속에서 300℃로 가열하였다. 300℃에서 헬륨 중의 수소(20%)의 혼합물을 촉매에서 출발하여 30분 동안 물을 제조하였다. 촉매를 110℃로 냉각시키고 산화 공정에서 재시험하였다.

재생 2: 촉매를 10℃/hr로 300℃까지 헬륨 중의 산소(10%)에서 가열하고, 주말 내내 300℃에서 유지한 다음, 80℃로 냉각시켰다. 공급을 80℃에서 시작하였다.

재생 3: 촉매를 50℃/hr로 300℃까지 헬륨 중의 산소(10%)에서 가열하고, 밤새 300℃에서 유지한 다음, 80℃로 냉각시켰다. 공급을 80℃에서 시작하였다.

재생 4: 촉매를 헬륨중의 산소(10%)에서 350℃로 가열하고 80℃로 냉각시켰다. 촉매를 80℃에서 산소(10%) 및 물(2%)을 함유하는 헬륨 혼합물로 플러싱하였다. 물을 정지시키고 공급을 80℃에서 시작하였다.

재생 5: 촉매를 산소(10%) 및 물(2%)을 함유하는 헬륨 중에서 350℃로 가열하고 80℃로 냉각시켰다. 물을 정지시키고 공급을 80℃에서 시작하였다.

이산화티탄 및 제2족 또는 희토류 금속 촉진제를 함유하는 지지체상의 금으로부터 제조된 촉매는 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 직접 산화에 대한 활성이고 선택적인 촉매라는 것이 나타난다. 촉매는 여러 번 재생될 수 있다.

실시예 14

3개의 촉매 샘플(A-C)을 다음과 같이 제조하였다. 금 용액을 물(1ℓ)에 클로로금산(1.501g)을 용해시킴으로써 제조하였다. 티타니아(10g, Degussa P 25)를 금 용액(150ml)에 교반하면서 첨가하였다. 표 17에 나타낸 촉진제 금속을 물(50ml)에 용해시키고 교반하면서 금/티타니아 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 탄산나트륨을 사용하여 pH 7.5로 적정하고 2시간 동안 교반하였다. 고체를 여과하고 물(100ml)로 3회 세척하였다. 샘플 A를 110℃에서 오븐 속에서 건조시켰다. 샘플 B 및 C를 공기 중에서 60℃에서 건조시켰다. 샘플을 표 17에 기술된 대기 중에서 작은 튜브 노에서 하소시켰다. 하소 프로파일은 실온 내지 400℃에서 8시간 동안이고 400℃에서 5시간 동안 유지하였다.

[표 17]

실시예 14에 대한 제제

실시예	촉진제(Pr)	Pr 양(g)	처리 ^{a,b}
비교 실시예 2	첨가하지 않음(NH ₄)	0.0	O ₂
A	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2.0	O ₂
B	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	2.0	H ₂
C	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	2.0	H ₂

a. 질소 중의 산소 20몰%에서 O₂ 하소.
b. 헬륨 중의 수소 5몰%에서 H₂ 하소.

촉매를 산소를 사용한 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 산화공정에서 시험하여 결과를 표 18에 나타내었다.

[표 18]

PO 선택률(%) / PP 전환률(%) / (H₂O / PO)^{a,b}

실시예	P0 선택률(%)	PP 전환률(%)	H2O/P0
비교 실시예 2	93.7	0.782	9.05
A	97.0	3.750	0.63
B	99.7	2.380	0.68
C	99.9	2.050	-

a. P0 선택률(%)=프로필렌 옥사이드 선택률(몰%),
PP 전환률(%)=프로필렌 전환률(몰%),
H2O/P0=프로필렌 옥사이드에 대한 물의 몰 비.
b. 공급: 프로필렌 30%, 산소 10%, 수소 10%, 잔여량의 헬륨, 촉매 10cc, 60℃,
대기압, 질량 분광계가 최고의 P0 생성을 나타내는 경우 취한 GC 샘플.

표 18에서는 이산화티탄 및 제2족 촉진제 금속의 지지체에 금을 함유하고 산소 또는 수소 하에서 하소시켜 제조된 촉매가 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 직접 산화에 대해 활성이고 선택적인 촉매라는 것을 나타낸다.

비교 실시예 2

촉진제 금속을 전혀 첨가하지 않고 탄산암모늄을 사용하여 pH를 조절한다는 것을 제외하고는, 실시예 14에서와 같이 촉매를 제조하였다. 촉매를 표 17에 기재한 바와 같이 산소 하에서 하소시켰다. 촉매를 산소를 사용한 프로필렌에서 프로필렌 옥사이드로의 산화공정에서 시험하여 결과를 표 18에 나타내었다. 실시예 14를 비교 실시예 2와 비교하는 경우, 촉진제 금속을 함유하는 이산화티탄 상의 금의 촉매는 촉진제 금속을 사용하지 않고 유사하게 제조된 촉매보다 현저히 더욱 활성이고 선택적이라는 것이 나타난다.

실시예 15

실시예 14B의 촉매의 사용된 샘플(10cc)을 230℃에서 재생시킨 다음 80℃ 및 98psia에서 프로필렌 산화 공정에서 재시험하여 결과를 표 19에 나타내었다. 촉매를 산소(10%), 물(1%) 및 잔여량의 헬륨의 혼합물 속에서 230℃로 가열함으로써 제2 재생시킨 다음 110℃로 냉각시켰다. 산소 및 물을 정지시키고, 물이 제거될 때까지 촉매를 헬륨으로 플러싱하였다. 촉매를 헬륨 속에서 80℃로 냉각시켰다. 프로필렌(28%), 산소(7%) 및 잔여량의 헬륨의 유동은 유동이 안정화될 때까지 촉매로부터 출발하였다. 이어서, 공급을 프로필렌(28%), 산소(7%), 수소(7%), 잔여량의 헬륨으로 변화시키고, 촉매를 산화 공정에서 재시험하여 결과를 표 19에 나타내었다.

[표 19]
P0 선택률(%) / PP 전환률(%) / (H2O/P0)

시간(hr)	T(℃)	P(psia)	P0 선택률(%)	PP 전환률(%)	H2O/P0
제1재생 후 ^a :					
0.15	80	98	95.9	1.452	2.58
0.30	80	98	95.7	1.036	3.48
0.58	80	98	93.5	0.601	5.97
제2재생 후 ^b :					
0.15	80	204	93.1	1.506	1.06
0.30	80	204	95.5	0.671	2.34
0.45	80	204	94.1	0.448	3.58
1.05	80	204	88.2	0.216	7.01

a. 공급: 프로필렌(PP) 26.5%, 산소 7%, 수소 7%, 잔여량의 헬륨,
총 유량 708cc/min, 676kPa.
b. 공급: 프로필렌(PP) 28%, 산소 7%, 수소 7%, 잔여량의 헬륨,
총 유량 1170cc/min, 1407kPa.

표 19에서 이산화티탄 및 마그네슘의 지지체에 금을 포함하는 재생된 촉매는 우수한 활성 및 프로필렌 옥사이드에 대한 높은 선택률을 나타낸다.

실시예 16

질소 하에 300℃로 하소시킨 실리카(PQ CS1040-E, 1/16" 압출물) 샘플(49.67g)을 글러브박스에서 이소프로판올(44g) 중의 티탄 이소프로폭사이드(4.62g)로 함침시켰다. 함침된 물질을 글러브박스의 플라스크 속에서 실온에서 1시간 동안 유지하였다. 이어서, 플라스크를 회전식 증발기에 부착시키고, 용매 및 휘발물을 실온에서 진공 속에서 제거하였다. 잔사를 진공 속에서 50℃로 가열하고 1시간 동안 유지한 다음, 80℃로 가열하여 1시간 동안 유지하고, 이어서 최종적으로 100℃로 가열하여 2시간 동안 진공 속에서 유지하였다. 물질, 실리카에 분산된 티탄을 포함하는 지지체를 실온으로 냉각시켰다.

물(1000ml) 중의 클로로금산(0.40g)의 용액을 60℃로 가열하고, 탄산나트륨으로 pH를 8.0으로 조절하고, 용액을 실온으로 냉각시켰다. 티탄 함유 지지체(25g)를 금 용액에 첨가하고 대기압 하에 회전식 증발기에서 밤새 혼합하였다. 수득한 촉매를 pH 8의 물(300ml)로 세척하고, 110℃에서 건조시켰다. 촉매를 550℃에서 3시간 동안 공기 중에서 하소시키고, 550℃에서 1시간 동안 유지한 다음, 실온으로 냉각시켰다.

촉매(25cc, 10.45g)를 하향 유동(down-flow) 반응기를 사용하여 산소를 사용한 프로필렌의 산화공정에서 시험하였다. 촉매를 가압 하에서 시험하고 20회 재생시켜도 여전히 활성이었다. 사용후, 표 20에 나타난 바와 같이, 촉매 상의 상이한 부분으로부터 샘플을 취하여[상부는 반응기에 대한 입구를 나타낸다], 3개의 촉매 샘플을 NAA에 의해 검사하였다.

[표 20]
촉매 조성(중량%)

샘플 ID	Si(%)	Ti(%)	Au(%)	Na(%)
상부	43.4±1	1.57±0.03	0.39±0.01	0.22±0.01
중간부	43.3±1	1.51±0.03	0.38±0.01	0.22±0.01
기저부	44.5±1	1.52±0.03	0.38±0.01	0.21±0.01

표 20에서 촉매가 촉매 상에서의 위치에 관계없이 20회 순환 후에도 안정한 조성을 유지한다고 나타난다.

첫번째 10회 순환 동안에, 촉매를 다양한 온도, 유량 및 압력에서 사용하고, 350 내지 400℃에서 재생시켰다. 이어서, 촉매를 다음 재생 및 시험 계획을 사용하여 120℃에서 또 다른 10회 순환에 대하여 시험하였다. 프로필렌이 질량 분광계에 전혀 나타나지 않을 때까지 촉매를 헬륨중의 O₂(7%)로 플러싱하였다. 유량은 200psi(1379kPa)의 압력에서 2000cc/min이었다. 물(0.44%)을 펌프를 사용하여 공급물에 첨가하였다. 촉매를 산소(7%)/물(0.44%)/헬륨 혼합물 속에서 약 28분내에 400℃(약 600℃/hr의 속도)로 가열하고, 400℃에서 30분 동안 유지한 다음, 약 30분내에 가능한 한 신속하게 120℃로 냉각시켰다. 물의 첨가를 중단하였다. 공급물을 8분 동안 프로필렌(30%), 산소(7%) 및 헬륨(잔여량)으로 교체하였다. 총 유량은 200psi(1379kPa)에서 2000cc/min이었다. 그 다음, 공급을 프로필렌(30%), 산소(7%), 수소(7%) 및 헬륨(잔여량)으로 교환하였다. GC 샘플을 PO 생성의 “피크”(H₂를 공급하기 시작한지 약 5분) 및 60분 후, 및 일부의 재생에 대해서는 밤새 취하였다. 전체 시험 순환을 통하여 촉매는 표 21의 순환 11 내지 20에 나타난 바와 같이, 활성 및 선택률을 유지한다.

[표 21]
다중 재생 및 시험 순환^a

재생 순환 수	PP 전환률 (%) (5분)	P0 선택률 (%) (5분)	H2O/P0 (5분)	PP 전환률 (%) (60분)	P0 선택률 (%) (60분)	H2O/P0 (60분)	PP 전환률 (%) (~600분)	P0 선택률 (%) (~600분)	H2O/P0 (~600분)
11	2.00	94.4	2.28	0.70	94.8				

12	1.99	95.3	2.18	0.73	95.0				
13	1.96	95.8	2.23	0.86	95.9		0.32	97.6	10.40
14	2.29	93.7	1.72	0.87	95.0	5.62			
15	2.51	94.4	1.83	0.82	95.6	5.28			
16	2.48	94.7	1.95	0.89	95.8	6.99	0.28	99.9	12.34
17	2.52	94.4	1.95	0.86	95.5	6.66			
18	2.33	94.5	2.01	0.88	95.5	7.18			
19	2.55	94.5	1.97	0.87	95.6				
20	2.36	94.5	1.97	0.85	95.5	7.58			

a. 온도 120℃, 유량 2000cc/min, 촉매 25cc, 압력 200psi(1379kPa),
공급: 프로필렌 30%, 산소 7%, 수소 7%, 잔여량의 헬륨.

산업상 이용 가능성

본 발명의 방법으로 산화올레핀을 현저하게 높은 선택률로 제조할 수 있다. 많은 선행 기술 공정에서 다량으로 발견되는 부분적인 연소 생성물 및 완전 연소 생성물(예: 아크롤레인 및 이산화탄소)이 본 발명의 방법에서는 보다 적은 양으로 생성된다. 중요하게는, 본 발명의 방법은 산화올레핀에 대한 높은 선택률을 유지하면서 고온, 특히 약 120℃ 초과 온도에서 작동될 수 있다. 고온에서의 작동은 유익하게는 생성된 열로부터 증기 크레딧(credit)을 제공한다. 따라서, 본 발명의 방법은 증기로부터 유도된 열이 추가의 공정, 예를 들면, 산화올레핀을 물로부터 분리하는 공정을 구동하는데 사용되는 전체 플랜트 설계 속에 통합될 수 있다. 물은 당해 공정에서 공생성물로서 제조되기 때문에, 추가의 이점으로서, 본 발명의 방법에서의 수소 효율성은 물 대 산화올레핀의 물 비에 의해 측정된 바와 같이 우수하다. 가장 유리하게는, 바람직한 양태의 공정은 우수한 올레핀 전환률을 나타낸다.

본 발명의 신규한 조성물은 탄소수 3 이상의 올레핀을 상응하는 에폭사이드로 직접 산화시키는 상기 언급한 공정에 효과적으로 사용할 수 있다. 당해 촉매는 산화올레핀에 대해 활성이고 매우 선택성이라는 점 외에도, 수명이 길다는 것이 증명되었다. 추가의 장점으로서, 촉매는 부분적으로 또는 완전히 사용되는 경우, 재생하기 쉽다. 따라서, 이러한 특수한 조성물은 프로필렌 및 고급 올레핀을 이들의 상응하는 산화올레핀으로 직접 산화시키는 공정을 촉매화하는데 대한 매우 바람직한 특성이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

삭제

청구항 46.

삭제

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

삭제

청구항 55.

삭제

청구항 56.

삭제

청구항 57.

삭제

청구항 58.

삭제

청구항 59.

삭제

청구항 60.

삭제

청구항 61.

삭제

청구항 62.

삭제

청구항 63.

삭제

청구항 64.

삭제

청구항 65.

삭제

청구항 66.

삭제

청구항 67.

삭제

청구항 68.

삭제

청구항 69.

삭제

청구항 70.

삭제

청구항 71.

삭제

청구항 72.

삭제

청구항 73.

삭제

청구항 74.

삭제

청구항 75.

삭제

청구항 76.

삭제

청구항 77.

삭제

청구항 78.

삭제

청구항 79.

삭제

청구항 80.

탄소수 3 이상의 올레핀을

금, 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체(support)를 포함하는 촉매, 수소 및 임의의 희석제의 존재하에, 산소와 접촉시킴을 포함하는 산화올레핀의 제조방법.

청구항 81.

제80항에 있어서, 올레핀이 프로필렌인 방법.

청구항 82.

제80항에 있어서, 공정이 증기 상에서 수행되고 희석제가 사용되는 경우, 희석제가 헬륨, 질소, 아르곤, 메탄, 이산화탄소, 증기 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 공정이 액체 상에서 수행되고 희석제가 사용되는 경우, 희석제가 염소화 벤젠, C1-10 지방족 알콜, 염소화 C1-10 알칸올 및 액체 폴리에테르, 폴리알콜 및 폴리에스테르로부터 선택되는 방법.

청구항 83.

제80항에 있어서, 금의 평균 입자 크기가 10Å 이상인 방법.

청구항 84.

제80항에 있어서, 금이 0.01중량% 초과 20중량% 미만의 양으로 지지체에 가중되는 방법.

청구항 85.

제80항에 있어서, 촉진제 금속이 제1족, 제2족, 란타계 희토류 금속, 악티늄계 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 86.

제80항에 있어서, 촉진제 금속이 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 에르븀, 루테튬 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 87.

제80항에 있어서, 촉진제 금속이, 촉매의 중량을 기준으로 하여, 0.01중량% 초과 20중량% 미만의 하중으로 지지체에 가중되는 방법.

청구항 88.

제80항에 있어서, 티탄이 이산화티탄, 실리카에 지지된 이산화티탄, 티타노실리케이트, 촉진제 금속 티타네이트, 실리카에 분산된 티탄, 촉진제 금속 실리케이트에 분산된 티탄 또는 이들의 혼합물의 형태인 방법.

청구항 89.

제80항에 있어서, 공정이 20℃ 초과 250℃ 미만의 온도에서 대기압 내지 400psig(2758kPa)의 압력하에 1,000hr-1 초과 20,000hr-1 미만의 올레핀의 시간당 기체 공간 속도로 기체 상에서 수행되는 방법.

청구항 90.

프로필렌을 기체 상에서

수소 및 임의의 희석제의 존재하에, 그리고,

평균 입자 크기가 10 내지 200Å인 금, 주기율표의 제1족, 제2족, 란타계 희토류 금속 및 악티늄계 금속으로부터 선택된 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체를 포함하는 촉매의 존재하에,

20℃ 초과 250℃ 미만의 온도에서 산소와 접촉시킴을 포함하는,

프로필렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 91.

금, 원소 주기율표의 제1족, 제2족, 란탄계 희토류 금속 및 악티늄계 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 촉진제 금속 하나 이상 및 티탄 함유 지지체를 포함하며, 단 조성물에서 팔라듐이 제외되고 조성물에서 제II족 금속 촉진제 티타네이트 상의 금이 제외되는 촉매 조성물.

청구항 92.

제91항에 있어서, 금이, 평균 크기가 10Å 이상인 입자로서 존재하는 조성물.

청구항 93.

제91항에 있어서, 금이 0.01중량% 초과 20중량% 미만의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 94.

제91항에 있어서, 촉진제 금속이 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 에르븀, 루테튬 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 95.

제91항에 있어서, 티탄이 이산화티탄, 실리카에 지지된 이산화티탄, 티타노실리케이트, 실리카에 분산된 티탄 또는 이들의 혼합물의 형태인 조성물.

청구항 96.

제91항에 있어서,

(a) 티탄 함유 지지체를 20 내지 80℃의 온도에서 금 화합물의 용액 및 주기율표의 제1족, 제2족, 란탄계 희토류 금속 및 악티늄계 금속으로부터 선택된 촉진제 금속염 하나 이상의 용액과 접촉시키고,

(b) 수득한 혼합물의 pH를 5 내지 11로 조절하여 금-촉진제 금속-지지체 복합물을 수득한 다음,

(c) 복합물을 세척액 100ml/g 이하로 세척하거나 세척하지 않고,

(d) 복합물을 공기중에서 또는 감압하에서 하소시키거나, 불활성 대기중에서 250 내지 800℃의 온도로 가열함을 포함하는 방법에 의해 제조되는 조성물.

청구항 97.

탈활성화된 촉매(deactivated catalyst)를 수소, 산소 및 물 중의 하나 이상을 포함하는 재생 기체의 존재하에, 그리고, 불활성 기체의 존재 또는 부재하에, 150 내지 500℃의 온도에서 가열함을 포함하는, 제91항에 따르는 조성물의 재생방법.

청구항 98.

제91항에 있어서, 촉진제 금속이, 촉매 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.01중량% 초과 20중량% 미만의 양으로 사용되는 조성물.

청구항 99.

제91항에 있어서, 촉진제 금속(들)이, 촉매 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.1중량% 초과 20중량% 미만의 양으로 나트륨을 포함하는 조성물.

청구항 100.

제80항에 있어서, 티탄 함유 지지체가 4 내지 200 Å의 범위의 기공을 갖는 미세다공성 또는 거대다공성 티타노실리케이트인, 산화올레핀의 제조방법.

청구항 101.

제100항에 있어서, 티타노실리케이트가 TS-1, TS-2, Ti-베타, Ti-ZSM-12, Ti-ZSM 48 및 Ti-MCM-41로부터 선택되는 것인, 산화올레핀의 제조방법.

청구항 102.

제80항에 있어서, 티탄 함유 지지체가 10 중량% 미만의 결정성 이산화티탄을 함유하는, 실리카 상에 분산된 티탄인, 산화올레핀의 제조방법.

청구항 103.

제91항에 있어서, 티탄 함유 지지체가 4 내지 200 Å의 범위의 기공을 갖는 미세다공성 또는 거대다공성 티타노실리케이트인, 산화올레핀의 제조방법.

청구항 104.

제103항에 있어서, 티타노실리케이트가 TS-1, TS-2, Ti-베타, Ti-ZSM-12, Ti-ZSM 48 및 Ti-MCM-41로부터 선택되는 것인, 산화올레핀의 제조방법.

청구항 105.

제91항에 있어서, 티탄 함유 지지체가 10 중량% 미만의 결정성 이산화티탄을 함유하는, 실리카 상에 분산된 티탄인, 산화올레핀의 제조방법.