



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월14일  
(11) 등록번호 10-1013915  
(24) 등록일자 2011년02월01일

(51) Int. Cl.

B01J 23/50 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7020072

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월01일

심사청구일자 2009년02월13일

(85) 번역문제출일자 2005년10월21일

(65) 공개번호 10-2006-0058054

(43) 공개일자 2006년05월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/010151

(87) 국제공개번호 WO 2004/094055

국제공개일자 2004년11월04일

(30) 우선권주장

10/421,468 2003년04월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20020010094 A1

US04368144 A1

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이영완

(54) 산화에틸렌 제조용 촉매

### (57) 요 약

본 발명은 염기성 염 수용액을 사용하여 처리된 알루미나 담체에 증착된 은을 포함하는 산화에틸렌 촉매에 관한 것이다. 처리동안 처리 용액의 pH는 8 이상으로 유지한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

알루미나 담체 상에 지지된 은을 포함하는, 산화에틸렌의 생산을 위한 촉매의 제조 방법에 있어서, 알루미나 담체를 100°C 미만의 온도에서 염기성 수용액과 접촉하고, 염기 첨가에 의해 처리 동안 염기성 용액의 pH를 8 이상으로 유지하는 것을 특징으로 하는 산화에틸렌의 생산을 위한 촉매의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, pH는 9 이상으로 유지하는 것인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, pH는 10 ~ 13.0 범위로 유지하는 것인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 염기는 담체 처리 동안 염 수용액에 첨가하는 것인 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

#### 관련 출원

[0002]

이 명세서는 2002년 4월 8일에 제출된 공동 계류 중인 미국출원 제 10/118,192 호와 관련된 출원이다.

[0003]

#### 기술 분야

[0004]

본 발명은 에틸렌을 산화에틸렌으로 산화시키기 위한 은 촉매, 및 특히 담체를 포함하는 촉매의 효용이 증대되도록 특성이 개선된 촉매 지지체 또는 담체의 제조에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005]

2002년 4월 8일에 제출된 미국특허 출원 번호 제 10/118,192 호는 선행 기술의 포함적 서술을 제공한다. 상기 2002년 4월 8일에 제출된 미국특허 출원 번호 제 10/118,192 호의 내용은 전부 본 명세서에 인용되어 있다.

[0006]

상기 공동 계류 출원의 경우, 전처리 절차에서 표면 나트륨의 25% 이상을 지지체로부터 제거하고 10 ppm 이하의 리튬으로 부분 대체시키는 절차를 기술하였다. 적절하게는, 지지체를 염기성 염 용액, 예를 들면 탄산 리튬으로 전처리한다.

### 발명의 상세한 설명

[0007]

#### 발명의 요약

[0008]

지지체의 전처리가 전체 전처리 동안 높은 pH에서 수행되는 경우 우수한 촉매가 생성된다는 것은 현재 밝혀져 있다. pH는 8 보다 높아야 하고, 9 이상이 바람직하다. pH가 전처리 동안 약 10 ~ 13.0의 범위의 상수값을 유지할 때 최상의 결과가 얻어진다. 본 발명의 특징은 소정의 높은 pH를 유지하기 위하여 지지체 전처리 동안 처리 용액에 염기를 첨가하는 것이다.

[0009]

#### 상세한 설명

[0010]

상기 기술한 바와 같이, 본 발명은 그 내용이 본원에 인용되어 있는 2002년 4월 8일자 공동 계류 미국출원 제 10/118,192 호에 기술된 일반적 절차에서의 개선에 관한 것이다. 상기 미국출원 제 10/118,192 호에는 알루미나 담체를 100°C 미만의 온도에서 염기성 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하는, 알루미나 담체 상에 지지된 은을 포함하는, 산화에틸렌의 생산을 위한 촉매의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 절차에 의해, 25% 이상의 지지체 표면 나트륨 이온이 제거되고 10 ppm 이하의 리튬 이온으로 대체된다. 본 발명에 따르면, 지지체 전처리는 8 이상, 바람직하게는 9 이상 및 가장 바람직하게는 10 ~ 13.0의 pH에서 수행한다. 특히 바람직한 실시에서는

지지체 전처리 동안 처리 용액에 계속적 또는 간헐적으로 염기를 첨가하여 처리 용액의 pH를 10 ~ 13.0의 범위로 유지한다.

[0011] 본 발명에서, 염기성 수성 처리 용액, 예를 들면 리튬 화합물 예컨대, 염화리튬, 탄산리튬, 포름산리튬, 수산화리튬 등을 포함하는 용액으로 알루미나와 같은 지지체를 전처리하는 동안, 지지체와 접촉하는 용액의 pH는 8 이상, 바람직하게는 9 이상 및 가장 바람직하게는 10 ~ 13.0 사이의 값으로 조절한다. 지지체를 용액과 접촉시키는 처리 기간 동안 추가의 염기를 주기적 또는 계속적으로 첨가하여 용액의 pH를 소정의 범위로 유지한다. 가장 바람직하게는, 지지체 처리 동안 내내 처리 용액의 pH를 일정하게 유지하기에 충분한 속도로 추가의 염기를 첨가한다.

[0012] 본 발명에 의해 처리되는 바람직한 지지체는 주로  $\alpha$ -알루미나, 특히 약 15 중량% 이하의 실리카를 함유하는 것이다. 특히 바람직한 지지체는 약 0.1 ~ 1.0 cc/g, 바람직하게는 약 0.2 ~ 0.7 cc/g의 다공도를 가진다. 바람직한 지지체는 또한 상대적으로 낮은 표면적, 즉 BET 방법에 의해 측정할 때 약 0.2 ~ 2.0  $\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 0.4 ~ 1.6  $\text{m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는 0.5 ~ 1.3  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가진다. 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 60, 3098-16 (1938)]을 참조한다. 다공도는 수은 다공 측정 방법에 의해 측정하는데, 문헌 [Drake 및 Ritter, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 787 (1945)]을 참조한다. 세공과 세공 직경 분포는 표면적 및 겉보기 다공도 측정으로부터 측정한다.

[0013] 상업적 산화에틸렌 생산 용도에서의 사용을 위해, 지지체는 펠릿, 구체, 고리 등의 규칙적인 형태로 형성되는 것이 바람직하다. 바람직하게, 지지체 입자는 일반적으로 촉매가 놓여 있는 관의 내부 직경과 양립할 수 있는 3 ~ 12 mm, 바람직하게는 4 ~ 10 mm의 동등한 직경을 가질 수 있다. 동등한 직경은 사용된 지지체 입자로서 부피비에 대한 동일한 외부 표면 (즉 입자의 세공 내부의 표면은 무시함)을 가진 구형의 직경이다.

[0014] 처리된 지지체를 사용하여 본 발명에 의해 제조된 바람직한 촉매는 표면 및 다공성 내화 지지체의 세공 전체에 증착된 금속으로 표현하여 약 30 중량% 이하의 은을 포함한다. 은 함량이 총 촉매의 20 중량%를 초과하는 것이 효과적이지만, 생성되는 촉매는 불필요하게 고가이다. 총 촉매의 중량을 기준으로 하여, 은 함량은 금속으로 표현하여 약 5 ~ 20 중량%인 것이 바람직하나, 8 ~ 15%가 특히 바람직하다.

[0015] 은 이외에, 본 발명에 의해 제조된 촉매는 또한 촉진제, 특히 임계량의 알칼리 금속 촉진제 성분을 포함한다. 알칼리 금속 촉진제의 양은 촉매 중량을 기준으로 알칼리 금속으로서 표현할 때 3000 ppm 이하이며, 촉매 촉매 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 400 ~ 1500 ppm, 더 바람직하게는 500 ~ 1200 ppm의 알칼리 금속을 함유한다. 알칼리 금속은 세슘이 바람직하지만 리튬, 칼륨, 루비듐 및 이의 혼합물도 사용할 수 있다.

[0016] 본 발명의 임의의 실행은 조촉매 성분으로서 황의 제공이다. 황 성분은 황산염, 예를 들면 황산세슘, 황산암모늄 등으로서 촉매 지지체 함침 용액에 첨가할 수 있다. 미국 특허 4,766,105 호는 예컨대 10 단락, 53 ~ 60 줄에서 황 촉진제의 사용을 기술하였으며, 이 명세서는 본원에 참조 문헌으로 인용되어 있다. 사용시, 촉매의 중량을 기준으로 하여 황의 양 (원자로 표현됨)은 5 ~ 300 중량 ppm이 바람직하다.

[0017] 촉매는 촉매 중량을 기준으로 하여 원소로 표현할 때 10 ~ 300 중량 ppm의 양으로 불소 촉진제를 포함할 수 있다. 불화암모늄, 불화알칼리 금속 등을 사용할 수 있다.

[0018] 바람직하게, 은은 은/아민 함침 용액 속으로 지지체를 침지시킴으로써 또는 초기 습윤 기술에 의해 지지체에 첨가된다. 은을 포함한 액체는 흡수, 모세관 작용 및/또는 진공에 의하여 지지체의 세공 속으로 침투한다. 부분적으로 용액 중의 은 염의 농도에 따라 중간 건조 단계를 포함하거나 포함하지 않는 단회 함침 또는 연속 함침을 사용할 수 있다. 바람직한 범위의 은 함량을 가진 촉매를 얻기 위해, 적절한 함침 용액은 일반적으로 금속으로 표현된 5 ~ 50 중량%의 은을 포함한다. 사용된 정확한 농도는 특히 소정의 은 함량, 지지체의 성질, 액체의 점도 및 은 화합물의 용해도에 의존한다.

[0019] 전처리된 담체의 함침은 종래의 방법으로 실시한다. 모든 용액이 지지체에 의해 흡수될 때까지 담체를 은 용액에 놓아둔다. 가장 바람직하게는, 건조 전처리된 담체를 진공하에 놓아둔 후 은 용액을 도입한다. 모든 담체의 펠릿을 용액을 사용하여 코팅하거나 또는 액체 수준이 사용된 담체의 양을 채우기에 충분할 때 진공을 해제한다. 이것은 담체의 모든 세공이 함침 용액으로 채워지는 것을 보증한다.

[0020] 이미 지적한 함침 용액은 바람직하게는 본원에 참조 문헌으로 인용되어 있는 미국 특허 3,702,259 호에서 완전히 기술되어 있는 바와 같이 은/아민 용액을 특징으로 한다.

- [0021] 함침 후, 과량의 함침 용액을 분리하고 은과 촉진제로 함침시킨 지지체를 소성 또는 활성화 시킨다. 본 발명의 가장 바람직한 실시에서, 소성은 본원에 참조 문현으로 인용되어 있는 일반 양도된 1996년 4월 2일자 미국 특허 5,504,052 호 및 1996년 1월 16일자 공동 계류 출원 제 08/587,281 호에 기술된 바와 같이 실시한다. 소성은 바람직하게는 함유된 은 염을 은 금속으로 전환시키고 유기 물질을 분해하여 휘발성 물질로 제거하기에 충분한 시간 동안 200 ~ 500°C의 온도 범위로 점진적으로 함침된 지지체를 가열하여 실시한다.
- [0022] 함침된 지지체는 비활성 대기 하에서 300°C 이상으로 임의로 유지하고, 산소는 촉매 특성에 역효과를 가질 경우 은의 벨크 속에 실질적인 양으로 흡수시킨다. 본 발명에 임의로 사용된 비활성 대기는 본질적으로 산소가 없는 것이다.
- [0023] 소성의 덜 바람직한 대안은 300°C 이하, 바람직하게는 270°C 이하의 온도에서 공기 스트림에서 촉매를 가열하는 것이다.
- [0024] 본 발명에 의해 제조된 촉매는 산소 분자로 에틸렌을 증기상 산화에틸렌을 생성하기 위한 향상된 특성, 특히 안정도를 가진다. 이것은 통상 약 150°C ~ 400°C, 일반적으로 약 200°C ~ 300°C의 반응 온도 및 0.5 ~ 35 bar의 반응 압력을 포함한다. 반응물 공급 혼합물은 0.5 ~ 20% 에틸렌 및 3 ~ 15% 산소를 포함하고, 나머지는 질소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 아르곤 등과 같은 물질을 비롯한 비교적 비활성인 물질을 포함한다. 에틸렌의 부분은 일반적으로 촉매에 통과시켜 반응시키고 소정 산화에틸렌 생성물을 분리한 후 적당한 퍼지 스트림 및 이산화탄소를 제거하여 비활성 물질 및/또는 부산물이 비제어적으로 쌓이는 것을 방지하고, 비반응 물질은 산화 반응기로 되돌린다.
- 실시예**
- [0025] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.
- [0026] 실시예-1
- [0027] a. 은/아민 착물의 모액 제조:
- [0028] 은 용액은 하기 성분 (부는 중량부임)을 사용하여 제조하였다:
- [0029] 산화은 - 834 부
- [0030] 옥살산 - 442 부
- [0031] 탈이온수 - 1000 부
- [0032] 에틸렌디아민 - 500 부
- [0033] 산화은을 실온에서 물과 혼합한 후, 옥살산을 점진적으로 첨가하였다. 혼합물을 15 분 동안 교반하였을 때, 산화은의 흑색 혼탁액의 색깔이 옥살산은의 회색/갈색으로 변하였다. 혼합물을 여과시키고 고체는 탈이온수 3 l를 사용하여 세척하였다.
- [0034] 샘플을 얼음조에 놓고 교반하면서 에틸렌디아민 및 물 (66%/34% 혼합물로서)을 33°C보다 낮은 반응 온도를 유지하기 위해 천천히 첨가하였다. 에틸렌디아민/물 혼합물을 모두 첨가한 후, 용액을 실온에서 여과하였다. 맑은 여액을 촉매 제조를 위한 은/아민 모액으로서 사용하였다.
- [0035] b. 촉진제 첨가:
- [0036] 맑은 모액을 에틸렌디아민/물의 66/34 혼합물로 희석하였다. 더하여, 수산화세슘 및 황산수소암모늄을 11% 은, 40 ppm 황 및 800 ppm 세슘을 함유한 촉매를 제조하기 위해 희석된 은 용액에 첨가하였다.
- [0037] c. 촉매 함침:
- [0038] 여기에 기술된 전처리한 150 g 담체 샘플을 압력 용기에 놓은 후 압력이 50 mmHg로 감압될 때까지 진공에 노출시킨다. 진공 하에서 200 ml의 조절된 은/촉진제 용액을 플라스크에 넣었다. 용기의 압력을 대기압으로 높이고 내용물을 수 분 동안 흔들었다. 촉매를 용액에서 분리하여 소성 준비를 완료하였다.
- [0039] d. 촉매 소성:
- [0040] 은 증착인 소성은 은 염의 분해 온도로 촉매를 가열하여 유도하였다. 이것은 조절된 대기에서 다양한 가열 구역을 가진 노에서 가열에 의해 달성하였다. 촉매는 상온에서 노로 들어가는 이동 벨트에 놓았다. 촉매가 1 구역에

서 다음 구역으로 통과하면서 온도를 점차 증가시켰다. 7 개의 가열 구역을 통과한 촉매는 400°C까지 증가하였다. 가열 구역 후, 벨트는 100°C 미만의 온도로 촉매를 점차적으로 냉각시키는 냉각 구역을 통과하였다. 노에서의 총 체류 시간은 22 분이었다.

[0041] c. 촉매 테스트:

[0042] 촉매는 용융 염 조에 의해 가열된 스테인레스 스틸 관에서 테스트하였다. 15% 에틸렌, 7% 산소 및 78% 비활성 물질, 주로 질소 및 이산화탄소를 포함한 기체 혼합물을 300 p.s.i.g.에서 촉매에 통과시켰다. 160 Kg/시간/m<sup>3</sup>의 촉매의 산화에틸렌의 생산성을 얻기 위해 초기에 반응 온도를 조절하였다. 낮은 작동 비에서 테스트한 약 1 주일 후, 산화에틸렌의 생산성이 330 Kg/시간/m<sup>3</sup>의 촉매가 되도록 반응 온도를 증가시켰다.

[0043] 사용된 담체는 본질적으로  $\alpha$ -알루미나와 하기 상술로 만들어진 저 나트륨 담체이다:

[0044] [표 1]

담체	물 흡수 Ml/gm	표면 분석 (ppm): (산-침출 테스트)	
		나트륨	칼륨
A	31.1	81	41
B	31.6	57	49
C	30.4	89	5
D	33.4	46	12
F	33.6	78	14

[0046] 실시예-2

[0047] 담체 A는 pH=11, 65°C의 수중의 0.02 N 염화리튬 용액을 사용하여 처리하였다:

[0048] 단계 1. 처리 용액 (수중의 0.02 N LiCl 용액)의 pH는 소정 양의 LiOH의 첨가에 의해 지정된 값으로 조정하였다. 500 g 샘플의 담체는 압력 용기에 놓은 후 압력이 50 mmHg로 감압될 때까지 진공에 노출시켰다. 1500 ml의 염화리튬 처리 용액을 진공 하에서 플라스크에 도입하였다. 모든 용액을 첨가하면, 용기의 압력을 대기압까지 올렸다. 담체 및 액체는 재킷을 입힌 추가의 깔대기로 옮기고 리튬 용액을 담체의 상을 통해 순환시켰다. 용액을 약 5 l /시간의 비로 깔대기의 상부로 계속 흘렸다. 깔대기 하부로부터 동일한 속도로 배수하고 깔대기 내부의 용액 높이를 담체의 높이보다 약 1 인치 이상을 유지하였다. 고온의 액체를 65°C의 온도를 유지하여 재킷을 통해 순환시켰다.

[0049] 처리 용기에는 0.1 N LiOH 용액을 함유한 뷰렛 및 pH 측정기를 제공한다. pH 측정기의 검출기를 처리 깔대기의 상부에 침지시켰다. 11.0의 지정된 값에서 순환 용액의 pH를 유지하기 위해 필요할 경우 몇 방울의 LiOH 용액을 첨가하였다. 이 지정된 값에서 pH 용액을 유지하기 위해 첨가된 0.1 N LiOH 용액의 총량은 20 ml였다. 이 단계의 마지막으로, 최후 30 분은 분석을 위해 용액을 배수하고, 측정하고 저장하였다.

[0050] 단계 2. 1500 ml의 LiCl 용액의 새로운 회분의 첨가에 의해 단계 1에서의 처리를 반복하였고 추가적으로 처리를 30 분 동안 계속하였다. 이 단계에서 Li 처리의 총 5 회 순환을 반복하였다. 상이한 순환에서 목표한 pH 값을 유지하기 위해 필요한 LiOH의 양은 하기 표에 나타내었다:

**표 1**

순환 #	1	2	3	4	5
첨가된 0.1 N LiOH의 ml	20	10	10	10	10

[0052] 단계 3. 최종 순환 후 담체를 30 분 동안 실온에서 1500 ml의 물로 세척하였다. 물 세척 단계의 pH는 조절하지 않았다. 물 세척을 1 번 반복한 후 액체를 배수하고 5 시간 동안 150°C에서 담체를 건조하였다.

[0053] 하기 표는 담체의 Li 처리의 결과를 요약하였다:

표 2

실시예	사용된 용액	pH	처리 온도 °C	Na 제거, ppm
1 C 비교예	처리되지 않은 담체			
2	0.02 N LiCl	11	65	67

[0054]

담체는 촉매 제조를 위해 사용되었고 촉매는 실시예 1에 기술된 바와 같은 고 작동비 330에서 테스트하였다. 또한, 비처리 담체는 촉매 제조를 위해 사용되었으며 동일한 작동비에서 테스트하였다. 촉매 테스트는 표 3에서 담체 처리 후 만들어진 촉매의 안정성이 개선되었음을 증명하였다.

표 3

[0056]

작동비 330에서 촉매의 선택도

실시예	200 시간에서의 선택도	300 시간에서의 선택도	400 시간에서의 선택도	500 시간에서의 선택도
1 C	80.8	80.3	80	79.2
2	80.0	80.0	80.3	80.3

[0057]

비교예 B

[0058]

이 실시예는 처리 용액의 pH를 완충하기 위하여  $\alpha$ -알루미나 표면의 본래 경향을 예시하기 위해 마련되었다.

[0059]

1000 g의 담체 A는 pH 11에서 물 중의 3000  $\text{mL}$ 의 수산화암모늄 용액을 사용하여 처리하였다. 상세 절차는 담체 처리 동안 용액의 pH를 조절하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2의 단계 1과 동일하다. 용액은 표 B에서 도시한 바와 같이 일관된 pH 값 감소를 보였다.

표 B

[0060]

시간 (시)	출발점	0.25	1	2
pH	11.04	10.18	9.81	9.64

[0061]

실시예 3-7

[0062]

상기 절차 후 일련의 지지체 전처리를 하기의 상이한 pH 값으로 수행하였다:

[0063]

단계 1. 처리 용액 (물 중의 0.02 LiCl 용액)의 pH는 LiOH 필요량을 첨가하여 지정된 값으로 조절하였다. 500 g 샘플의 담체 A는 각 경우에 사용된 pH 값을 제외하고는 실시예 2에 기술된 바와 유사한 절차를 사용하여 처리하였다.

[0064]

하기 표는 담체 A의 Li 처리 결과를 요약하였다.

표 4

[0065]

실시예	용액	pH	처리 온도 °C	제거된 Na, ppm
3	0.02 N LiCl	12	65	139
4	0.02 N LiCl	11	65	67
5	0.02 N LiCl	10.5	65	63
6	0.02 N LiCl	10	65	50
7	0.02 N LiCl	9.5	65	44

[0066] Na 제거 비는 처리 pH에 비례한다는 것이 분명하다.

[0067] 실시예 8

[0068] 실시예 2를 pH 11에서 0.02 N CsCl 용액을 사용하여 65°C에서 반복하였다. Cs 용액의 pH는 1.0 N CsOH 용액을 사용하여 조절하였다. 제거된 Na의 양은 80.4 ppm이다.

[0069] 실시예 9

[0070] 실시예 2를 pH 11에서 0.02 N KCl 용액을 사용하여 65°C에서 반복하였다. Cs 용액의 pH는 1.0 N KOH 용액을 사용하여 조절하였다. 제거된 Na의 양은 78 ppm이다.

[0071] 실시예 10

[0072] 담체 B의 샘플을 pH 11에서 LiOH를 사용하여 실시예 2에서 사용한 절차와 동일한 절차로 세척하였다. 제거된 Na 양은 180 ppm이었다.

[0073] 실시예 11

[0074] 담체 C의 샘플을 pH 11에서 LiOH를 사용하여 실시예 2에서 사용한 절차와 동일한 절차로 세척하였다. 제거된 Na 양은 188 ppm이었다.

[0075] 실시예 12

[0076] 실시예 2를 pH 11에서 0.3 N NH<sub>4</sub>OH 용액을 사용하여 65°C에서 반복하였다. 용액의 pH는 농축된 수산화암모늄 용액을 사용하여 처리하는 동안 조절하였다. 제거된 Na 양은 53 ppm이었다.

[0077] 실시예 13-15

[0078] 150 g 샘플의 담체를 실시예 1의 정확한 세부 절차에 따라 Ag 촉매 제조에서 사용하였다. 소성 후 촉매는 고 작동비 (330 Kg EO/m<sup>3</sup>/시)에서 테스트하여 상대적 안정성을 측정하였다. 표 3에 테스트 결과를 요약하고 전처리하지 않은 담체의 생성물을 사용한 것과 비교하였다:

표 5

실시예 #	담체	200 시간에 서의 선택 도	250 시간에 서의 선택 도	300 시간에 서의 선택 도	350 시간에 서의 선택 도	400 시간에 서의 선택 도	450 시간 에서의 선택 도
1 C	비처리	80.7	80.5	80.1	79.8	79.5	79.4
13	6	80.5	80.3	80.2	80	79.8	79.7
14	5	79.6	79.8	79.8	79.8	79.8	79.8
15	3	80.2	80.3	80.4	80.4	80.4	80.4

[0080] 가장 높은 안정성은 높은 pH에서 세척한 담체의 생성물임이 밝혀졌다.

[0081] 실시예 16-17

[0082] 150 g 샘플의 세척된 담체 B 및 담체 C는 Ag 촉매 제조에서 사용되었으며 촉매는 고 작동비 (330 Kg EO/m<sup>3</sup>/시)에서 테스트하여 실시예 16과 유사한 상대적 안정성이 측정되었다. 표 4에 테스트 결과를 요약하였다.

표 6

실시예 #	담체	200 시간에 서의 선택 도	250 시간에 서의 선택 도	300 시간에 서의 선택 도	350 시간 에서의 선택 도	400 시간에 서의 선택 도	450 시간에 서의 선택 도
16	9	80.2	80.3	80.2	80.3	80.3	80.4
17	10	79.6	79.8	79.7	79.8	79.9	79.8

[0084]

상기로부터 본 발명에 의해 처리된 지지체를 사용하여 제조된 촉매는 산화에틸렌 제조를 위해 높은 안정화도와 효율성을 가짐을 알 수 있다.