



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월30일
(11) 등록번호 10-1844084
(24) 등록일자 2018년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) B01J 29/04 (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) C07D 301/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7016503
(22) 출원일자(국제) 2010년11월23일
심사청구일자 2015년11월23일
(85) 번역문제출일자 2012년06월25일
(65) 공개번호 10-2012-0087180
(43) 공개일자 2012년08월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/067987
(87) 국제공개번호 WO 2011/064191
국제공개일자 2011년06월03일
(30) 우선권주장
61/264,737 2009년11월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04638106 A
J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, vol.6,
No.4, 1995, p.626-633
US6740764 A

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38
더 다우 케미칼 캄파니
미국 48674 미시건주 미드랜드 다우 센터 2030
(72) 발명자
필러 올리히
독일 67435 뉴슈타트 암 슈텍켄 14에이
루돌프 페터
독일 68526 라텐부르크 힌테리 린트베크 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 티탄 제올라이트 촉매의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄화수소 전환 반응에서 사용하기 위한 촉매의 제조 방법으로서, 상기 촉매는 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질을 함유하고, 상기 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 상기 탄소질 물질을 함유하고, 상기 방법은

(i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제조하는 단계; 및

(ii) 상기 탄화수소 전환 반응에서 촉매를 사용하기 전에, 상기 촉매를 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계

를 포함하고, 단계 (ii)에서 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않는 것인 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

크루그 게오르크

독일 69509 뢰를렌바흐 에이헨베크 16

셴크 라이너

독일 67069 루트비사펜 바르쇼우어 베크 7

명세서

청구범위

청구항 1

탄화수소 전환 반응에서 사용하기 위한 촉매의 제조 방법으로서, 상기 촉매는 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질(carbonaceous material)을 함유하고, 상기 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 상기 탄소질 물질을 함유하고, 상기 방법은

(i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제조하는 단계; 및

(ii) 상기 탄화수소 전환 반응에서 촉매를 사용하기 전에, 상기 촉매를 승온에서 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계

를 포함하고, 단계 (ii)에서, 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않고, 단계 (ii)에서 수득된 촉매는 탄화수소 전환 반응에서 직접 사용되는 것인 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (ii)에서 유체가 기체 스트림인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 불활성 대기가 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 혼합물인 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 유체가 하나 이상의 탄화수소 및 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 혼합물을 함유하는 기체 스트림이고, 상기 기체 스트림에서 탄화수소 대 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 부피비가 1:50 내지 1:5의 범위인 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 사용된 하나 이상의 탄화수소는 탄화수소 전환 공정에서 전환되는 탄화수소에 상응하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소가 올레핀인 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소가 프로필렌인 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에 따른 접촉은 400℃ 내지 500℃ 범위의 온도에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에 따른 접촉은 12 내지 48 시간 범위의 시간 동안 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 티탄 제올라이트는 MFI, MEL, MWW, BEA 또는 FER 구조, 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼성 구조를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii) 전에도 그리고 후에도, 촉매는 실릴화 처리하지 않는 것인 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 단계 (i) 후에 그리고 단계 (ii) 전에, 촉매는 열수(hydrothermal) 처리하는 것인 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 단계 (i) 후에 그리고 단계 (ii) 전에, 촉매는 열수 처리하고, 상기 열수 처리는

(I) 촉매를 오토클레이브에서 물로 처리하는 단계;

(II) 촉매를 건조시키는 단계; 및

(III) 건조된 촉매를 하소시키는 단계

를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 열수 처리는

(I) 촉매를 오토클레이브에서 2 내지 3 bar의 압력에 130℃ 내지 150℃ 범위의 온도에서 12 내지 48 시간의 시간 동안 물로 처리하는 단계;

(II) 촉매를 100℃ 내지 150℃ 범위의 온도에서 건조시키는 단계;

(III) 그 건조된 촉매를 450℃ 내지 500℃ 범위의 온도에서 하소시키는 단계

를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 단계 (i)에서 티탄 제올라이트는 하나 이상의 결합제와 성형되어 티탄 제올라이트 및 하나 이상의 결합제를 포함하는 성형물(molding)을 생성하는 것인 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 (i)에서 티탄 제올라이트와 실리카 결합제가 압출되어 티탄 제올라이트 및 실리카 결합제를 포함하는 성형물을 생성하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 탄소질 물질을 함유하고, 단계 (ii)에서는 상기 탄소질 물질을 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시키는 것인 제조 방법.

청구항 18

티탄 제올라이트 및 탄소질 물질을 함유하는 촉매로서, 상기 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 탄소질 물질을 함유하고, 상기 촉매는 제1항, 제2항, 제12항 내지 제16항 중 어느 하나의 항에 따른 제조 방법에 의해 수득되고, 상기 티탄 제올라이트는 MFI, MEL, MWW, BEA 또는 FER 구조, 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼성 구조를 갖는 것인 촉매.

청구항 19

제18항에 있어서, 티탄 제올라이트는 MFI 구조를 갖는 것인 촉매.

청구항 20

제18항에 있어서, 촉매는 티탄 제올라이트, 탄소질 물질 및 하나 이상의 결합제를 함유하는 성형물이고, 상기

성형물은 마이크로공극(micropore) 및 메소공극(mesopore)을 포함하는 것인 촉매.

청구항 21

제20항에 있어서, 성형물은 성형물의 총 중량을 기준으로 70 내지 80 중량%의 양으로 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질, 및 성형물의 총 중량을 기준으로 20 내지 30 중량%의 양으로 결합제를 포함하는 것인 촉매.

청구항 22

제21항에 있어서, 결합제는 실리카 결합제인 촉매.

청구항 23

제20항에 있어서, 성형물은 22 N 이상의 분쇄 강도(crush strength)를 갖는 것인 촉매.

청구항 24

탄화수소의 전환을 위한 공정에 제18항에 따른 촉매를 이용하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 탄화수소의 전환을 위한 공정은 하나 이상의 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질을 함유하는 촉매의 존재 하에 산화프로필렌을 제조하기 위한 공정이고, 상기 촉매는 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 상기 탄소질 물질을 포함하고, 상기 공정은

(i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제공하는 단계;

(ii) 상기 탄화수소 전환 반응에서 촉매를 사용하기 전에, 상기 촉매를 승온에서 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계; 및

(iii) 단계 (ii)에 따라 수득된 촉매를, 프로필렌, 하이드로과산화물(hydroperoxide) 및 하나 이상의 용매를 포함하는 반응 혼합물과 접촉시키는 단계

를 포함하고, 단계 (ii)에서, 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않고, 단계 (ii)에서 수득된 촉매는 탄화수소 전환 반응에서 직접 사용되는 것인 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 단계 (iii)에서 촉매가 티탄 실리칼라이트-1 촉매이고, 하이드로과산화물이 과산화수소이고, 용매가 메탄올인 방법.

청구항 27

제24항에 있어서, 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 탄소질 물질을 함유하고, 단계 (ii)에서는 상기 탄소질 물질을 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시키는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄화수소 전환 반응에서 사용하기 위한 촉매의 제조 방법으로서, 상기 촉매는 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질(carbonaceous material)을 함유하고, 상기 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 상기 탄소질 물질을 함유하고, 상기 방법은

[0002] (i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제조하는 단계; 및

[0003] (ii) 상기 탄화수소 전환 반응에서 촉매를 사용하기 전에, 상기 촉매를 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중

량%의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계

- [0004] 를 포함하고, 단계 (ii)에서 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않는 것인 제조 방법에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 탄소질 물질을 함유하는, 상기 방법에 의해 수득될 수 있는 촉매에 관한 것이다. 나아가, 본 발명은 탄화수소의 전환, 특히 산화를 위한 상기 촉매의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 하나 이상의 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질을 함유하는 촉매의 존재 하에 산화프로필렌을 제조하는 방법으로서, 상기 촉매는 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 상기 탄소질 물질을 포함하고, 상기 방법은
- [0005] (i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제공하는 단계;
- [0006] (ii) 상기 탄화수소 전환 반응에서 촉매를 사용하기 전에, 상기 촉매를 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 상기 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계; 및
- [0007] (iii) 단계 (ii)에 따라 수득된 촉매를, 프로필렌, 하이드로과산화물(hydroperoxide) 및 하나 이상의 용매를 포함하는 반응 혼합물과 접촉시키는 단계
- [0008] 를 포함하고, 단계 (ii)에서 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않는 것인 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0009] 사용 전에 탄화수소로 전처리된, 탄화수소 전환 방법에서 사용하기 위한 촉매는 이미 기재되어 있다.
- [0010] 예비점결된(pre-coked) 촉매의 제조 방법은 예를 들면, 탄화수소의 분해에 의해 생성된 코크스의 코팅물을 촉매 상에 침착시킴으로써 ZSM-5 구조를 갖는 알루모실리케이트(alumosilicate) 제올라이트를 포함하는 촉매를 개질시키는 방법을 개시하는 미국 특허 제4,001,346호에 기재되어 있다. 미국 특허 제4,001,346호에 따른 전처리 단계는 2 단계 절차이고, 이때 제1 단계에서 촉매를 실질적으로 불활성화시키는 코크스의 함량이 약 15 내지 약 75 중량%인 촉매를 제공하고, 제2 단계에서 상기 촉매를 승온에서 산소 함유 대기에 노출시켜 상기 코크스 함량을 원하는 값으로 감소시킨다. 상기 전처리는 원하는 반응, 즉 톨루엔의 메틸화에 의한 파라-크실렌의 선택적 제조에서 비점결된 촉매를 사용한 후 공기의 스트림 중에서 침착물을 연소시켜 상기 촉매를 재생시킴으로써 달성될 수 있다.
- [0011] 유사하게, 유럽 특허 제0 272 830 B1호는 탄소질 물질을 알킬화 촉매 상에 침착시켜 그의 알킬화 활성을 억제한 후 상기 촉매를 승온에서 기체성 산화제로 처리함으로써 상기 탄소질 물질의 약 95 중량% 이상을 제거함으로써 상기 알킬화 촉매를 활성화시키는 방법을 기술한다. 유럽 특허 제0 272 830 B1호에 따른 방법에 의해 처리되는 촉매는 새로운 촉매, 즉 원하는 반응에서 이전에 사용된 적이 없는 촉매일 수 있거나 불활성화된 또는 부분적으로 불활성화된 촉매일 수 있다. 따라서, 다시 2 단계 절차가 개시되는데, 여기서 먼저 과량의 탄소질 물질이 상기 촉매 상에 침착되므로 활성 촉매를 수득하기 위해서는 산화제를 사용하는 후속 처리가 필요하다.
- [0012] 또한, 촉매의 활성화 및 재생은 불활성화된 촉매를 오존과 접촉시켜 수소산화(hydrooxidation) 촉매를 활성화시키는 방법을 기술하는 국제특허공보 제WO 01/41926 A1호에 기재되어 있다.
- [0013] 미국 특허 제4,638,106호는 알코올(예를 들면, 메탄올)의 전환에서 사용되는 산성 알루모실리케이트 촉매 또는 갈륨실리케이트 촉매 및 이들의 에테르 유도체(예를 들면, 디메틸 에테르)의 촉매 수명을 개선시키는 방법을 기술한다. 미국 특허 제4,638,106호는 2 단계 절차를 기술하는데, 여기서 먼저 적은 양의 코크스 전구체를 제올라이트의 외면 상에 침착시키고, 이로써 수득된 촉매를 불활성 대기 중에서 후속적으로 열처리하여 상기 코크스 전구체를 코크스로 전환시킨다.

발명의 내용

- [0014] 이러한 종래 기술에 비추어 볼 때, 본 발명의 목적은 탄화수소 전환 반응에서 사용될 때 개선된 촉매 성질을 나타내는 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다. 추가로, 본 발명의 목적은 상기 개선된 촉매 자체, 및 탄화수소의 전환, 특히 프로필렌의 에폭시화를 위한 상기 촉매의 용도를 제공하는 것이다.
- [0015] 놀랍게도, 개선된 촉매가 탄화수소 전환 반응에서 상기 촉매를 사용하기 전에 탄소질 물질을 상기 촉매 상에 침착시키는 특정 전처리 방법에 의해 제조될 수 있다는 것을 발견하였다.

- [0016] 따라서, 본 발명은 탄화수소 전환 반응에서 사용하기 위한 촉매의 제조 방법으로서, 상기 촉매는 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질을 함유하고, 상기 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 상기 탄소질 물질을 함유하고, 상기 방법은
- [0017] (i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제조하는 단계; 및
- [0018] (ii) 상기 탄화수소 전환 반응에서 촉매를 사용하기 전에, 상기 촉매를 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계
- [0019] 를 포함하고, 단계 (ii)에서 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않는 것인 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 종래 기술에서 기재된 방법들과 대조적으로, 본 발명에 따른 방법에서는 티탄 제올라이트 함유 촉매를 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체로 전처리하여 신규 촉매를 수득한다. 상기 전처리 절차에서, 탄소질 물질을 조절된 방식으로 상기 촉매 상에 침착시킨다. 따라서, 상기 촉매는 과량의 탄소질 물질에 의해 먼저 불활성화되지 않는다. 대신, 조절된 양의 침착된 탄소질 물질을 함유하는 활성 촉매가 직접적으로 수득된다. 또한, 수득된 촉매는 침착 단계 후 산소 함유 기체로 처리되지 않고 탄소질 물질의 침착 후 미국 특허 제4,638,106호에 기재된 바와 같이 열처리되지 않는다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매는 탄화수소 전환 반응, 바람직하게는 산화 반응, 더욱 더 바람직하게는 에폭시화 반응, 예컨대, 프로필렌의 에폭시화에서 사용될 때 높은 활성을 유지하면서 고도로 선택적인 전환을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 방법의 단계 (i)에 따라 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매가 제조된다. 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매가 원하는 탄화수소 전환 방법을 위한 촉매로서 사용될 수 있는 한, 티탄 제올라이트에 관한 어떠한 특정 제한도 존재하지 않는다.
- [0022] 단계 (i)에 따른 하나 이상의 티탄 제올라이트에 관한 어떠한 제한도 존재하지 않는다.
- [0023] 티탄 제올라이트는 알루미늄을 함유하지 않고 실리케이트 격자 내의 Si(IV)가 Ti(IV)로서의 티탄에 의해 부분적으로 치환되어 있는 제올라이트이다. 이들 티탄 제올라이트, 특히 MWW 유형의 결정 구조를 갖는 티탄 제올라이트, 및 이들의 가능한 제조 방법은 예를 들면, 국제특허공보 제WO 02/28774 A2호(이의 내용은 본 발명에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다.
- [0024] 모든 적합한 티타늄 제올라이트들 및 이들 물질들 중 둘 이상의 물질들의 혼합물, 예를 들면, 특히 메소공극성(mesoporous) 및/또는 마이크로공극성(microporous) 티탄 제올라이트가 사용된다. 본 발명에서 사용된 용어 "메소공극"은 DIN 66134에 따라 측정된 공극 크기가 2 내지 50 nm인 공극에 관한 것이고, 용어 "마이크로공극"은 DIN 66134에 따라 측정된 2 nm 미만의 공극 크기에 관한 것이다.
- [0025] 이와 관련하여, 펜타실(pentasil) 구조를 갖는 티탄 제올라이트들이 언급될 수 있다. 복수의 이들 티탄 제올라이트들은 예를 들면, 문헌[W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher in "Atlas of zeolite Structure Types", Elsevier, 4th edition, London 1996]에서 발견될 수 있다.
- [0026] 구체적으로, 본 발명은 전술된 바와 같은 방법, 및 상기 방법에 의해 수득될 수 있는 촉매에 관한 것으로서, 상기 촉매는 하나 이상의 티탄 제올라이트를 함유하고, 하나 이상의 제올라이트는, X-선 회절을 통해, ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EP1, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON 또는 이들 중 하나 이상의 혼합물의 구조 유형으로 지정될 수 있는 구조 유형을 갖는다.
- [0027] MFI, MEL, MWW, BEA 또는 FER 구조, 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼성 구조, 예를 들면, 혼합된 MFI/MEL-구조, MFI/MWW-구조, MFI/FER-구조, MFI/BEA-구조, MEL/MWW-구조, MEL/BEA-구조, MEL/FER-구조, MWW/BEA-구조, MWW/FER-구조 또는 MFI/MEL/MWW-구조를 갖는 티탄 제올라이트가 본 발명에서 바람직하다. 특히 바람직한 하나

이상의 티탄 제올라이트는 MFI 또는 MWW, 또는 혼성 MFI/MWW-구조, 보다 바람직하게는 MFI 구조를 갖는 제올라이트이다.

[0028] 따라서, 본 발명은 촉매가 MFI, MEL, MWW, BEA 또는 FER 구조, 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼성 구조를 갖는 하나 이상의 티탄 제올라이트를 함유하는, 특히 바람직하게는 촉매가 MFI 구조를 갖는 하나 이상의 티탄 제올라이트를 함유하는 것인 방법도 기술한다.

[0029] MFI 구조를 갖는 티탄 제올라이트는 특정 X-선 회절 패턴에 의해서뿐만 아니라 약 960 cm^{-1} 에서 적외선 대역 내의 격자 진동 밴드에 의해서도 확인될 수 있다. 따라서, 상기 티탄 제올라이트는 알칼리 금속 티탄산염뿐만 아니라 결정질 TiO_2 -상(phase) 및 비결정질 TiO_2 -상과도 상이하다.

[0030] 하나 이상의 티탄 제올라이트는 주기율표의 IIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIB, IB, IIB, IIIB, IVB 및 VB 족으로 구성된 군으로부터 선택된 원소, 예를 들면, 알루미늄, 붕소, 지르코늄, 크롬, 주석, 아연, 갈륨, 게르마늄, 바나듐, 철, 니오븀, 코발트, 니켈, 또는 이들 원소들 중 둘 이상의 혼합물을 추가로 함유할 수 있다. 촉매가 둘 이상의 티탄 제올라이트들, 예를 들면, 5, 4, 3 또는 2개의 티탄 제올라이트들을 함유하는 경우, 이들 티탄 제올라이트들은 동일하거나 상이한 추가 원소들, 또는 이들 원소들 중 둘 이상의 상이한 혼합물을 함유할 수 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 티탄 제올라이트는 본질적으로 Si, O 및 Ti로 구성된다.

[0031] 나아가, 본 발명은 하나 이상의 티탄 제올라이트, 및 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 탄소질 물질을 포함하는, 전술된 방법에 의해 수득될 수 있는 촉매로서, 상기 하나 이상의 티탄 제올라이트가 MFI, MEL, MWW, BEA 또는 FER 구조, 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼성 구조를 갖는 티탄 제올라이트인 촉매에 관한 것이다.

[0032] 단계 (i)에 따른 촉매에 함유된 티탄 제올라이트는 원칙적으로 임의의 도출될 수 있는 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 본 발명에 따른 하나 이상의 티탄 제올라이트의 합성은 산화규소의 활성 공급원과 티탄 공급원의 조합, 예컨대, 수성 현탁액, 예를 들면, 염기성 현탁액에서 원하는 티탄 제올라이트를 형성할 수 있는 하나 이상의 주형 화합물과 산화티탄의 조합을 포함하는 열수(hydrothermal) 시스템에서 수행된다. 전형적으로, 유기 주형이 사용된다. 바람직하게는, 상기 합성은 승온, 예를 들면, 150°C 내지 200°C , 바람직하게는 160°C 내지 180°C 의 온도에서 수행된다.

[0033] 원칙적으로, 임의의 적합한 화합물이 산화규소 공급원으로서 사용될 수 있다. 산화규소(SiO_2)의 전형적인 공급원은 규산염, 실리카 하이드로겔, 규산, 콜로이드성 실리카, 발연(fumed) 실리카, 테트라알콕시실란, 수산화규소, 침전된 실리카 및 점토를 포함한다. 소위 "습식" 이산화규소 및 소위 "건식" 이산화규소 둘다가 사용될 수 있다. 이들 경우, 이산화규소는 특히 바람직하게는 비결정질 이산화규소이고, 이때 이산화규소 입자의 크기는 예를 들면, 5 내지 100 nm이고, 이산화규소 입자의 표면적은 예를 들면, 50 내지 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 콜로이드성 이산화규소는 특히, 루독스(Ludox)(등록상표), 사이톤(Syton)(등록상표), 날코(Nalco)(등록상표) 또는 스노우텍스(Snowtex)(등록상표)로서 상업적으로 입수될 수 있다. "습식" 이산화규소는 특히, 하이-실(Hi-Sil)(등록상표), 울트라실(Ultrasil)(등록상표), 볼카실(Vulcasil)(등록상표), 산토셀(Santocel)(등록상표), 발론-에스터실(Valron-Estersil)(등록상표), 토쿠실(Tokusil)(등록상표) 또는 닥실(Nipsil)(등록상표)로서 상업적으로 입수될 수 있다. "건식" 이산화규소는 특히, 애로실(Aerosil)(등록상표), 레올로실(Reolosil)(등록상표), 카브-오-실(Cab-O-Sil)(등록상표), 프란실(Fransil)(등록상표) 또는 아크실리카(ArcSilica)(등록상표)로서 상업적으로 입수될 수 있다. 이산화규소 전구체 화합물을 산화규소 공급원으로서 사용하는 것도 본 발명의 범위 내에 있다. 예를 들면, 테트라알콕시실란, 예컨대, 테트라에톡시실란 또는 테트라프로폭시실란이 전구체 화합물로서 언급될 수 있다.

[0034] 원하는 제올라이트 구조를 제공하기에 적합한 임의의 주형(template)이 주형으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 질소 또는 인을 함유하는 유기 화합물, 예컨대, 질소 함유 유기 염기, 예컨대, 삼차 아민 또는 사차 암모늄 화합물, 예를 들면, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 디벤질디메틸암모늄, 디벤질디에틸암모늄, 벤질트리메틸암모늄 및 2-(하이드록시알킬)트리알킬암모늄(이때, 알킬은 메틸 또는 에틸, 또는 메틸 및 에틸임)의 염이 하나 이상의 티탄 제올라이트의 제조를 위한 주형으로서 사용된다. 본 발명에서 유용한 아민의 비제한적 예로는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 부텐디아민, 펜텐디아민, 프로판디아민, 부탄디아민, 펜탄디아민, 헥산디아민, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 벤질아민, 아닐린, 피리딘, 피페리딘 및 피롤리딘이 있다. 본 발명에서, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드가 특히 바람직하다. 구체적으로, 티탄 실리칼라이트

-1(TS-1)로도 공지되어 있는, MFI 구조를 갖는 티탄 제올라이트가 제조되는 경우 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 보다 바람직하게는 테트라-n-프로필암모늄 하이드록사이드가 사용된다.

- [0035] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 후술되는 바와 같이, 하나 이상의 공극 형성제가 후기 단계에서 하소에 의해 제거된다.
- [0036] 전형적으로, 티탄 제올라이트의 합성은 티탄 제올라이트가 수득될 때까지 많은 시간 동안 또는 수일 동안 반응 현탁액이 자생(autogenous) 압력 하에서 존재하도록 오토클레이브에서 회분식으로 수행된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 상기 합성은 일반적으로 승온에서 진행되고, 이때 열수 결정화 단계 동안 온도는 전형적으로 150℃ 내지 200℃, 바람직하게는 160℃ 내지 180℃이다. 통상적으로, 반응은 수 시간 내지 수일의 시간 동안, 바람직하게는 12 내지 48 시간, 보다 바람직하게는 20 내지 30 시간의 시간 동안 수행된다.
- [0037] 시드(seed) 결정을 합성 회분에 첨가하는 것도 도출될 수 있다. 당업계에서 잘 공지되어 있는, 이러한 시드 결정의 첨가는 제올라이트의 결정화를 향상시킬 수 있고 결정화 속도를 증가시킬 수 있다. 시드 결정은 사용되는 경우 원하는 티탄 제올라이트의 결정, 또는 상이한 티탄 제올라이트의 결정일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 수득된 결정질 티탄 제올라이트는 반응 현탁액으로부터 분리되고, 임의적으로 세척되고 건조된다.
- [0039] 상기 현탁액으로부터 결정질 티탄 제올라이트를 분리하기 위해 모든 공지된 방법들이 사용될 수 있다. 특히, 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심분리 방법이 언급될 것이다.
- [0040] 수득된 결정질 티탄 제올라이트가 세척되는 경우, 상기 세척 단계는 임의의 적합한 세척 물질, 예를 들면, 물, 알코올, 에컨대, 메탄올, 에탄올, 또는 메탄올 및 프로판올, 또는 에탄올 및 프로판올, 또는 메탄올, 에탄올 및 프로판올, 또는 물과 하나 이상의 알코올의 혼합물, 예를 들면, 물과 에탄올의 혼합물, 또는 물과 메탄올의 혼합물, 또는 물과 에탄올의 혼합물, 또는 물과 프로판올의 혼합물, 또는 물과 메탄올 및 에탄올의 혼합물, 또는 물과 메탄올 및 프로판올의 혼합물, 또는 물과 에탄올 및 프로판올의 혼합물, 또는 물과 에탄올, 메탄올 및 프로판올의 혼합물을 사용하여 수행할 수 있다. 물, 또는 물과 하나 이상의 알코올의 혼합물, 바람직하게는 물과 에탄올의 혼합물이 세척 물질로서 사용된다.
- [0041] 하나 이상의 세척 공정 이외에 또는 대신에, 분리된 티탄 제올라이트를 농축된 또는 희석된 산 또는 둘 이상의 산의 혼합물로 처리할 수도 있다.
- [0042] 티탄 제올라이트가 하나 이상의 산에 의해 세척되고/되거나 처리되는 경우, 후술되는 바와 같은 하나 이상의 건조 단계가 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따라 수행된다.
- [0043] 결정질 티탄 제올라이트의 건조는 일반적으로 80℃ 내지 160℃, 바람직하게는 90℃ 내지 145℃, 특히 바람직하게는 100℃ 내지 130℃의 온도에서 수행된다.
- [0044] 상기 언급된 분리 방법, 에컨대, 특히 여과, 한외여과, 정용여과 및 원심분리 방법 대신에, 대안적 실시양태에 따라 현탁액을 분무 방법, 예를 들면, 분무 과립화 및 분무 건조로 처리할 수도 있다.
- [0045] 결정질 티탄 제올라이트의 분리가 분무 방법에 의해 수행되는 경우, 분리 및 건조 단계는 단일 단계로 조합될 수 있다. 이러한 경우, 반응 현탁액 자체 또는 농축된 반응 현탁액이 사용될 수 있다. 추가로, 분무 건조 또는 분무 과립화 전에 적합한 첨가제, 예를 들면, 하나 이상의 적합한 결합제 및/또는 하나 이상의 공극 형성제를 현탁액(반응 현탁액 자체 또는 농축된 현탁액)에 첨가할 수 있다. 적합한 결합제는 상세히 후술되어 있다. 전술된 모든 공극 형성제들이 공극 형성제로서 사용될 수 있다. 현탁액이 분무 건조되는 경우, 공극 형성제는 첨가되는 경우 두 방식으로 첨가될 수 있다. 첫째, 공극 형성제는 분무 건조 전에 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 그러나, 분무 건조 전에 공극 형성제의 일부를 반응 혼합물에 첨가하고 공극 형성제의 나머지 부분을 분무 건조된 물질에 첨가할 수도 있다.
- [0046] 현탁액을 먼저 농축하여 상기 현탁액 중의 티탄 제올라이트의 함량을 증가시키는 경우, 농축은 예를 들면, 증발, 예를 들면, 감압 하에서의 증발, 또는 교차 유동 여과에 의해 달성될 수 있다. 또한, 현탁액은 이 현탁액을 2개의 분획으로 분리함으로써 농축될 수 있는데, 이때 2개의 분획들 중 하나의 분획에 함유된 고체는 여과, 정용여과, 한외여과 또는 원심분리 방법에 의해 분리되고 임의적 세척 단계 및/또는 건조 단계 후에 상기 현탁액의 나머지 분획에 현탁된다. 그 다음, 이로써 수득된 농축된 현탁액을 분무 방법, 예를 들면, 분무 과립화 및 분무 건조로 처리할 수 있다.

- [0047] 본 발명의 대안적 실시양태에 따라, 농축은 현탁액으로부터 하나 이상의 티탄 제올라이트를 분리하고 상기 티탄 제올라이트를 임의적으로 이미 전술된 바와 같은 하나 이상의 적합한 첨가제와 함께 재현탁시킴으로써 달성되고, 이때 재현탁 전에 상기 티탄 제올라이트를 하나 이상의 세척 단계 및/또는 하나 이상의 건조 단계로 처리할 수 있다. 그 다음, 재현탁된 티탄 제올라이트를 분무 방법, 바람직하게는 분무 건조에 사용할 수 있다.
- [0048] 분무 건조는 종종 결합제를 추가로 함유하는 잘 분산된 액체-고체 슬러리, 현탁액 또는 용액을 분사기(atomizer)에 공급한 후 고온 공기 스트림 중에서 급속 건조함으로써 슬러리, 현탁액 또는 용액을 건조하는 직접적인 방법이다. 상기 분사기는 여러 상이한 유형의 분사기일 수 있다. 휠(wheel) 또는 디스크(disc)의 고속 회전을 사용하여 슬러리를, 상기 바퀴로부터 나와 챔버 내로 들어가고 챔버 벽에 충돌하기 전에 급속 건조되는 소적으로 분쇄하는 휠 분사기가 가장 통상적이다. 분사는 정수압(hydrostatic pressure)에 의존하여 슬러리를 작은 노즐에 통과시키는 단일 유체 노즐에 의해 달성될 수도 있다. 기체 압력을 사용하여 슬러리를 노즐에 통과시키는 경우 다중 유체 노즐도 사용된다. 분무 건조 및 분무 과립화 방법, 예를 들면, 유동층 분무를 사용하여 수득한 분무된 물질은 고체 및/또는 중공(hollow) 구를 함유할 수 있고 실질적으로 이러한 구, 예를 들면, 직경이 5 내지 500 μm 또는 5 내지 300 μm 인 구로 구성될 수 있다. 단일 성분 또는 다중 성분 노즐이 사용될 수 있다. 회전 분무기의 사용도 도출될 수 있다. 사용된 담체 기체에 대한 가능한 입구 온도는 예를 들면, 200℃ 내지 600℃, 바람직하게는 300℃ 내지 500℃이다. 담체 기체의 출구 온도는 예를 들면, 50℃ 내지 200℃이다. 산소 함량이 10 부피% 이하, 바람직하게는 5 부피% 이하, 보다 바람직하게는 5 부피% 미만, 예를 들면, 2 부피% 이하인 공기, 희박 공기 또는 산소-질소 혼합물이 담체 기체로서 언급될 수 있다. 분무 방법은 반대전류 또는 동시전류 유동 하에서 수행될 수 있다.
- [0049] 바람직하게는, 본 발명에서, 티탄 제올라이트를 보편적인 여과 또는 원심분리로 반응 현탁액으로부터 분리하고, 임의적으로 건조하고/하거나 하소하고, 바람직하게는 혼합물, 바람직하게는 하나 이상의 결합제 물질 및/또는 하나의 공극 형성제의 수성 혼합물에 재현탁시킨다. 그 다음, 생성된 현탁액을 바람직하게는 분무 건조 또는 분무 과립화로 처리한다. 수득된 분무된 물질을 추가 세척 단계로 처리할 수 있는데, 이때 상기 세척 단계는 전술된 바와 같이 수행된다. 그 다음, 임의적으로 세척된 분무된 물질을 건조하고 하소하는데, 이때 건조 및 하소는 바람직하게는 전술된 바와 같이 수행된다.
- [0050] 본 발명의 대안적 실시양태에 따라, 전술된 현탁액이 분무 건조되기 전에는 티탄 제올라이트의 결정화를 수행하지 않는다. 따라서, 산화규소, 바람직하게는 이산화규소의 공급원, 산화티탄의 공급원, 및 티탄 제올라이트를 형성할 수 있는 주형 화합물을 포함하는 현탁액을 먼저 형성한다. 그 다음, 상기 현탁액을 분무 건조하는데, 이때 임의적으로 추가 공극 형성제를 분무 건조된 티탄 제올라이트에 후속적으로 첨가한다.
- [0051] 상기 언급된 공정들에 따라 수득된 분무 건조된 티탄 제올라이트를 임의적으로 하나 이상의 세척 공정 및/또는 하나 이상의 산을 사용하는 처리 공정으로 처리할 수 있다. 하나 이상의 세척 공정 및/또는 하나 이상의 산을 사용하는 처리 공정이 수행되는 경우, 바람직하게는 하나 이상의 건조 단계 및/또는 하나 이상의 하소 단계가 후속적으로 수행된다.
- [0052] 임의적으로 분무 방법에 의해 수득된 하나 이상의 결정질 티탄 제올라이트를 하나 이상의 하소 단계로 추가로 처리할 수 있는데, 상기 하소 단계는 건조 단계 후에 또는 건조 단계 대신에 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라 수행된다. 하나 이상의 하소 단계는 일반적으로 350℃ 내지 750℃, 바람직하게는 400℃ 내지 700℃, 특히 바람직하게는 450℃ 내지 650℃의 온도에서 수행된다.
- [0053] 결정질 티탄 제올라이트의 하소는 임의의 적합한 기체 대기 하에서 수행될 수 있고, 이때 공기 및/또는 희박 공기가 바람직하다. 나아가, 상기 하소는 바람직하게는 전기로(muffle furnace), 회전 원뿔체(rotary cone) 및/또는 벨트 하소로(belt calcination furnace) 내에서 수행되고, 이때 상기 하소는 일반적으로 1시간 이상, 예를 들면, 1 내지 24시간 또는 4 내지 12시간 동안 수행된다. 본 발명에 따른 방법에서, 예를 들면, 제올라이트 물질을 각각의 경우 1시간 이상, 예를 들면, 각각의 경우 4 내지 12시간, 바람직하게는 4 내지 8시간 동안 1 또는 2회 이상 하소할 수 있고, 이때 하소 단계 동안 온도를 일정하게 유지할 수 있거나 상기 온도를 연속적으로 또는 불연속적으로 변화시킬 수 있다. 하소를 2회 이상 수행하는 경우, 개별 단계에서 하소 온도는 상이하거나 동일할 수 있다.
- [0054] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태는 전술된 바와 같은 방법에 관한 것으로서, 이때 현탁액으로부터 분리된 티탄 제올라이트, 예를 들면, 여과 또는 분무 건조에 의해 현탁액으로부터 분리된 티탄 제올라이트를 적합한 세척 물질로 세척한 후 하나 이상의 건조 단계로 처리한다. 건조는 일반적으로 80℃ 내지 160℃, 바람직하게는 90℃ 내지 145℃, 특히 바람직하게는 100℃ 내지 130℃의 온도에서 수행된다. 가장 바람직하게는, 건조 후, 하소

단계가 수행된다. 상기 단계는 일반적으로 350℃ 내지 750℃, 바람직하게는 400℃ 내지 700℃, 특히 바람직하게는 450℃ 내지 650℃의 온도에서 수행된다.

[0055] 전술된 바와 같이 제조된 결정질 티탄 제올라이트는 단계 (ii)에서 촉매로서 직접적으로 사용될 수 있다. 임의적으로, 예를 들면, 제올라이트 구조 및/또는 티탄 함량에서 상이한 둘 이상의 상이한 결정질 티탄 제올라이트의 혼합물이 촉매로서 사용된다. 그러나, 결정질 물질 자체를 촉매로서 사용하지 않고 하나 이상의 티탄 제올라이트를 포함하는 성형물(molding)을 제공하도록 가공된 결정질 물질을 사용하는 것이 종종 바람직하다. 따라서, 바람직한 실시양태에 따라, 전술된 바와 같은 하나 이상의 티탄 제올라이트를 포함하는 성형물이 촉매로서 사용된다.

[0056] 일반적으로, 성형물이 촉매로서 사용되는 경우, 상기 촉매는 본 발명에 따른 티탄 제올라이트 이외에 모든 도출될 수 있는 추가 화합물, 예를 들면, 특히 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 공극 형성제를 포함할 수 있다. 나아가, 상기 촉매는 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 공극 형성제 대신에 또는 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 공극 형성제 이외에 하나 이상의 호제(pasting agent)를 포함할 수 있다.

[0057] 결합제의 부재 하에서 존재할 수 있는 물리흡착을 초과하는 집착 및/또는 집착을 성형될 하나 이상의 티탄 제올라이트 사이에 제공하는 모든 화합물들이 결합제로서 적합하다. 이러한 결합제의 예로는 산화금속, 예컨대, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 또는 MgO , 점토, 또는 이들 화합물들 중 둘 이상의 혼합물이 있다. 점토 광물 및 천연 발생 또는 합성 제조된 알루미늄, 예컨대, 알파-알루미늄, 베타-알루미늄, 감마-알루미늄, 델타-알루미늄, 에타-알루미늄, 카파-알루미늄, 카이-알루미늄 또는 세타-알루미늄 및 이들의 무기 또는 유기금속성 전구체 화합물들, 예컨대, 깁사이트(gibbsite), 베이어라이트(bayerite), 보에마이트(boehmite) 또는 슈도보에마이트(pseudoboehmite), 또는 트리알콕시알루미늄에이트, 예컨대, 알루미늄 트리이소프로필레이트가 Al_2O_3 결합제로서 특히 바람직하다. 추가로 바람직한 결합제는 극성 부분 및 비극성 부분을 갖는 양친매성 화합물 및 흑연이다. 추가 결합제는 예를 들면, 점토, 예컨대, 몬트모릴로나이트(montmorillonites), 카올린(kaolins), 메타카올린(metakaoline), 헥토라이트(hectorite), 벤토나이트(bentonites), 할로이사이트(halloysites), 디카이트(dickites), 나크라이트(nacrites) 또는 아낙사이트(anaxites)이다.

[0058] 이들 결합제들은 그 자체로서 사용될 수 있다. 하나 이상의 추가 단계에서 결합제를 형성하는 화합물을 성형물의 제조에서 사용하는 것도 본 발명의 범위 내에 있다. 이러한 결합제 전구체의 예로는 테트라알콕시실란, 테트라알콕시티타네이트, 테트라알콕시지르코네이트, 둘 이상의 상이한 테트라알콕시실란의 혼합물, 둘 이상의 상이한 테트라알콕시티타네이트의 혼합물, 둘 이상의 상이한 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물, 하나 이상의 테트라알콕시실란과 하나 이상의 테트라알콕시티타네이트의 혼합물, 하나 이상의 테트라알콕시실란과 하나 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물, 하나 이상의 테트라알콕시티타네이트와 하나 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물, 또는 하나 이상의 테트라알콕시실란, 하나 이상의 테트라알콕시티타네이트 및 하나 이상의 테트라알콕시지르코네이트의 혼합물이 있다.

[0059] 본 발명에서, 완전히 또는 부분적으로 SiO_2 를 포함하는 결합제, SiO_2 의 전구체인 결합제, 또는 하나 이상의 추가 단계에서 SiO_2 를 형성하는 결합제가 매우 특히 바람직하다. 이와 관련하여, 콜로이드성 실리카 및 소위 "습식" 실리카 및 소위 "건식" 실리카 둘다가 사용될 수 있다. 특히 바람직하게는, 이 실리카는 비결정질 실리카이고, 실리카 입자의 크기는 예를 들면, 5 내지 100 nm이고, 실리카 입자의 표면적은 50 내지 500 m^2/g 이다.

[0060] 콜로이드성 실리카, 바람직하게는 알칼리성 및/또는 암모니아성 용액으로서의 콜로이드성 실리카, 보다 바람직하게는 암모니아성 용액으로서의 콜로이드성 실리카는 특히, 예를 들면, 루독스(등록상표), 사이톤(등록상표), 날코(등록상표) 또는 스노우텍스(등록상표)로서 상업적으로 입수될 수 있다. "습식" 실리카는 특히, 예를 들면, 하이-실(등록상표), 울트라실(등록상표), 불카실(등록상표), 산토셀(등록상표), 발론-에스터실(등록상표), 토쿠실(등록상표) 또는 넘실(등록상표)로서 상업적으로 입수될 수 있다. "건식" 실리카는 특히, 예를 들면, 애로실(등록상표), 레올로실(등록상표), 카브-오-실(등록상표), 프란실(등록상표) 또는 아크실리카(등록상표)로서 상업적으로 입수될 수 있다. 특히, 콜로이드성 실리카의 암모니아성 용액이 본 발명에서 바람직하다. 따라서, 또한, 본 발명은 티탄 제올라이트를 포함하고 SiO_2 를 결합제 물질(단계 (I)에 따라 사용된 결합제는 SiO_2 를 포함하거나 형성하는 결합제임)로서 추가로 포함하는 전술된 바와 같은 성형물을 함유하는 촉매를 기술한다.

[0061] 그러나, 본 발명에서, 결합제를 사용하지 않고 티탄 제올라이트를 성형할 수도 있다.

[0062] 따라서, 또한, 본 발명은 단계 (i)에서 하나 이상의 티탄 제올라이트를 성형하여 하나 이상의 티탄 제올라이트

및 바람직하게는 하나 이상의 결합제, 특히 실리카 결합제를 포함하는 성형물을 제공하는 방법에 관한 것이다.

- [0063] 원하는 경우, 추가 가공 및 촉매 성형체(shaped body)의 형성을 위해 하나 이상의 공극 형성제를 티탄 제올라이트와 하나 이상의 결합제 또는 하나 이상의 결합제 전구체의 혼합물에 첨가할 수 있다. 본 발명에 따른 성형 공정에서 사용될 수 있는 공극 형성제는 제조된 성형물에 대하여 특정 공극 크기 및/또는 특정 공극 크기 분포 및/또는 일정 공극 부피를 제공하는 모든 화합물이다. 특히, 제조된 성형물에 대하여 마이크로공극 및/또는 마이크로공극, 특히 메소공극 및 마이크로공극을 제공하는 공극 형성제가 사용될 수 있다.
- [0064] 따라서, 또한, 본 발명은 단계 (i)에서 티탄 제올라이트를 성형하여 티탄 제올라이트 및 바람직하게는 하나 이상의 결합제, 특히 실리카 결합제를 포함하고 특히 마이크로공극 및 메소공극을 갖는 성형물을 수득하는, 전술된 바와 같은 방법에 관한 것이다.
- [0065] 사용될 수 있는 공극 형성제에 대한 예로는 이미 상기 언급된 공극 형성제가 언급될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 성형 공정에서 사용되는 공극 형성제는 물 또는 수성 용매 혼합물에서 분산될 수 있거나, 현탁될 수 있거나, 또는 유화될 수 있는 중합체이다. 특히 바람직한 중합체는 중합체성 비닐 화합물, 예를 들면, 산화폴리아릴렌, 예컨대, 산화폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드 및 폴리에스테르, 탄수화물, 예컨대, 셀룰로스 또는 셀룰로스 유도체, 예컨대, 메틸 셀룰로스, 또는 당 또는 천연 섬유이다. 추가 적합한 공극 형성제는 예를 들면, 펄프 또는 흑연이다.
- [0066] 달성될 공극 크기 분포를 위해 원하는 경우 둘 이상의 공극 형성제들의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시양태에서, 후술되는 바와 같이, 공극 형성제를 하소로 제거하여 공극성 촉매 성형체를 제공한다. 바람직하게는 메소공극 및/또는 마이크로공극, 특히 바람직하게는 메소공극을 제공하는 공극 형성제를 티탄 제올라이트의 성형을 위해 하나 이상의 결합제와 티탄 제올라이트의 혼합물에 첨가한다.
- [0067] 그러나, 본 발명에서, 공극 형성제를 사용하지 않고 티탄 제올라이트를 성형하여 촉매 성형체를 수득할 수도 있다.
- [0068] 결합제 및 임의적으로 공극 형성제 이외에, 추가 성분, 예를 들면, 하나 이상의 호제를 성형되는 혼합물에 첨가하여 단계 (i) 전에 촉매 성형체를 수득할 수도 있다.
- [0069] 하나 이상의 호제를 본 발명의 방법에서 사용하는 경우, 하나 이상의 공극 형성제 대신에 또는 이외에 상기 호제를 사용한다. 특히, 공극 형성제로도 작용하는 화합물을 호제로서 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 호제는 이 목적에 적합한 것으로서 공지된 모든 화합물들이다. 이들은 바람직하게는 유기 중합체, 특히 친수성 중합체, 예를 들면, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체, 예컨대, 메틸 셀룰로스, 및 전분, 예컨대, 감자 전분, 벽지 회반죽, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리이소부텐 또는 폴리테트라하이드로푸란이다. 호제로서 물, 알코올 또는 글리콜 또는 이들의 혼합물, 예컨대, 물과 알코올의 혼합물 또는 물과 글리콜의 혼합물, 예컨대, 물과 메탄올의 혼합물, 물과 에탄올의 혼합물, 물과 프로판올의 혼합물, 또는 물과 프로필렌글리콜의 혼합물의 사용이 언급될 수 있다. 바람직하게는, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체, 물 및 이들 화합물들 중 둘 이상의 혼합물, 예컨대, 물과 셀룰로스의 혼합물 또는 물과 셀룰로스 유도체의 혼합물이 호제로서 사용된다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시양태에서, 추가로 후술되는 바와 같이 하나 이상의 호제를 하소로 제거하여 성형물을 제공한다.
- [0070] 본 발명의 추가 실시양태에 따라, 하나 이상의 산성 첨가제를 성형되는 혼합물에 첨가하여 성형물을 수득할 수 있다. 산성 첨가제를 사용하는 경우, 하소에 의해 제거될 수 있는 유기 산성 화합물이 바람직하다. 이와 관련하여, 카르복실산, 예를 들면, 포름산, 옥살산 및/또는 시트르산이 언급될 수 있다. 이들 산성 화합물들 중 둘 이상을 사용하는 것도 가능하다.
- [0071] 성형물을 수득하기 위해 성형되는 혼합물에 성분들을 첨가하는 순서는 중요하지 않다. 예를 들면, 결합제, 공극 형성제, 호제 및 임의적으로 하나 이상의 산성 화합물의 조합물을 사용하는 경우, 하나 이상의 결합제에 이어서 하나 이상의 공극 형성제, 하나 이상의 산성 화합물 및 최종적으로 하나 이상의 호제를 첨가하는 것뿐만 아니라, 하나 이상의 결합제, 하나 이상의 공극 형성제, 하나 이상의 산성 화합물 및 하나 이상의 호제에 대한 순서를 바꾸는 것도 가능하다.
- [0072] 하나 이상의 결합제 및/또는 하나 이상의 호제 및/또는 하나 이상의 공극 형성제 및/또는 하나 이상의 산성 첨가제를, 티탄 제올라이트를 포함하는 혼합물에 첨가한 후, 상기 혼합물을 전형적으로 10 내지 180분 동안 균질화시킨다. 특히, 상기 균질화를 위해 특히 바람직하게는 혼련기, 에지(edge) 분쇄기 또는 압축기가 사용된다. 상기 혼합물은 바람직하게는 혼련된다. 산업적 규모에서, 에지 분쇄기 내에서의 연마가 상기 균질화를 위해 바

람직하다.

- [0073] 균질화는 일반적으로 약 10℃ 내지 호제의 비등점의 온도 및 대기압 또는 대기압보다 약간 높은 압력에서 수행된다. 그 다음, 임의적으로, 전술된 화합물들 중 하나 이상을 첨가할 수 있다. 이로써 수득된 혼합물을 압출될 수 있는 가소성 물질이 형성될 때까지 균질화, 바람직하게는 혼련한다.
- [0074] 그 다음, 균질화된 혼합물을 성형하여 성형물을 수득한다. 모든 공지된 적합한 성형 방법들, 예컨대, 압출, 분무 건조, 분무 과립화, 단광법(briquetting), 즉 추가 결합제를 첨가하거나 첨가하지 않는 기계적 압축, 또는 펠렛화(pelleting), 즉 원형 및/또는 회전 운동에 의한 압착이 사용될 수 있다.
- [0075] 바람직한 성형 방법은 보편적인 압출기를 사용하여 하나 이상의 티탄 제올라이트를 포함하는 혼합물을 성형하는 방법이다. 따라서, 예를 들면, 직경이 1 내지 10 mm, 바람직하게는 2 내지 5 mm인 압출물이 수득된다. 이러한 압출 장치는 예를 들면, 문헌["Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie", 4th edition, vol. 2, page 295 et seq., 1972]에 기재되어 있다. 압출기의 사용 이외에, 성형물의 제조를 위해 압출 프레스도 사용할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 성형물의 형태는 원하는 바에 따라 선택될 수 있다. 구체적으로, 특히 구형, 타원형, 원통형 또는 판형도 가능하다. 마찬가지로, 중공 구조, 예를 들면, 중공 원통형 또는 벌집형 구조 또는 벌 형태의 기하구조도 언급될 수 있다.
- [0076] 성형은 주위 압력 또는 주위 압력보다 더 높은 압력, 예를 들면, 1 내지 수백 bar의 압력에서 일어날 수 있다. 더욱이, 압착은 주위 온도 또는 주위 온도보다 더 높은 온도, 예를 들면, 20℃ 내지 300℃의 온도에서 일어날 수 있다. 건조 및/또는 하소가 성형 단계의 일부인 경우, 600℃ 이하의 온도가 도출될 수 있다. 마지막으로, 압착은 주위 대기 또는 조절된 대기에서 일어날 수 있다. 조절된 대기는 예를 들면, 불활성 기체 대기, 환원 대기 및/또는 산화 대기이다.
- [0077] 성형이 수행되는 경우, 성형 단계 후에 바람직하게는 하나 이상의 건조 단계를 수행한다. 상기 하나 이상의 건조 단계는 일반적으로 80℃ 내지 160℃, 바람직하게는 90℃ 내지 145℃, 특히 바람직하게는 100℃ 내지 130℃의 온도에서 통상적으로 6시간 이상, 예를 들면, 6 내지 24시간 동안 수행된다. 그러나, 건조될 물질의 수분 함량에 따라 보다 짧은 건조 시간, 예컨대, 약 1, 2, 3, 4 또는 5시간도 가능하다.
- [0078] 건조 단계 전 및/또는 후에, 바람직하게는 수득된 압출물을 예를 들면, 분쇄할 수 있다. 이로써 바람직하게는 입자 직경이 0.1 내지 5 mm, 특히 0.5 내지 2 mm인 과립 또는 칩이 수득된다.
- [0079] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 성형물 각각의 건조 후에 바람직하게는 하나 이상의 하소 단계를 수행한다. 하소는 일반적으로 350℃ 내지 750℃, 바람직하게는 400℃ 내지 700℃, 특히 바람직하게는 450℃ 내지 650℃의 온도에서 수행된다. 하소는 임의의 적합한 기체 대기 하에서 수행될 수 있고, 이때 공기 및/또는 희박 공기가 바람직하다. 나아가, 하소는 바람직하게는 전기로, 회전 화로 및/또는 벨트 하소로 내에서 수행되고, 이때 하소 시간은 일반적으로 1시간 이상, 예를 들면, 1 내지 24시간 또는 3 내지 12시간이다. 따라서, 본 발명에 따른 방법에서, 예를 들면, 촉매 성형체를 각각의 경우 1시간 이상, 예컨대, 각각의 경우 3 내지 12시간 동안 1 또는 2회 이상 하소할 수 있고, 이때 하소 단계 동안 온도를 일정하게 유지할 수 있거나 상기 온도를 연속적으로 또는 불연속적으로 변화시킬 수 있다. 하소를 2회 이상 수행하는 경우, 개별 단계에서 하소 온도는 상이하거나 동일할 수 있다.
- [0080] 따라서, 본 발명은 탄화수소 전환 반응에서 사용하기 위한 촉매의 제조 방법으로서, 상기 촉매는 하나 이상의 티탄 제올라이트, 및 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.05 중량%의 탄소질 물질을 포함하는 성형물(moulding)을 함유하고, 상기 방법은
- [0081] (i) 하나 이상의 티탄 제올라이트 및 실리카 결합제를 포함하는 성형물을 함유하는 촉매를 제조한 후 건조시키고 하소하는 단계; 및
- [0082] (ii) 상기 촉매를 불활성 대기 중에서 탄화수소와 접촉시킴으로써, 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량% 범위의 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계
- [0083] 를 포함하고, 단계 (i)에서 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않는 것인 제조 방법을 기술한다.
- [0084] 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 촉매를 단계 (ii)에 따라 탄화수소로 처리하기 전에 열수 처리한다. 열수 처리는 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 따라서, 촉매 또

는 성형된 촉매는 일반적으로 물 또는 수증기와 접촉된다.

- [0085] 전형적으로, 상기 열수 처리는 본 발명에 따른 촉매를 물과 함께 오토클레이브 내에 충전시키고, 슬러리를 1.5 내지 5 bar, 바람직하게는 2 내지 3 bar의 압력에서 100℃ 내지 200℃, 바람직하게는 120℃ 내지 150℃의 온도까지 1 내지 48 시간, 바람직하게는 24 내지 48 시간 동안 가열함으로써 수행된다. 전형적으로, 하나 이상의 세척 단계, 바람직하게는 물을 세척 물질로서 사용하는 하나 이상의 세척 단계를 후속적으로 수행한다.
- [0086] 촉매를 물로 처리한 후, 상기 촉매를 바람직하게는 건조하고/하거나 하소하는데, 이때 건조 및 하소는 이미 전술된 바와 같이 수행된다.
- [0087] 따라서, 또한, 본 발명은 단계 (ii) 전에 촉매를 열수 처리하는 전술된 바와 같은 방법에 관한 것으로서, 상기 열수 처리는 바람직하게는
- [0088] (I) 촉매를 오토클레이브에서, 바람직하게는 1.5 내지 5 bar의 압력 및 100℃ 내지 200℃의 온도에서 1 내지 48 시간의 시간 동안 물로 처리하는 단계;
- [0089] (II) 상기 촉매를 건조시키는 단계; 및
- [0090] (III) 상기 촉매를 하소하는 단계
- [0091] 를 포함한다.
- [0092] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 열수처리하는 촉매 성형체를 오토클레이브에서 교반함으로써 수행되고, 이때 교반 속도는 마찰을 가능한 피하게 하는 교반 속도로 조절된다. 그러나, 촉매가 원통형 압출물의 형태로 사용되는 경우, 둥근 가장자리를 갖는 원통형 압출물을 달성하기 위해 약간의 마찰이 필요하다. 둥근 가장자리를 갖는 이러한 압출물을 사용하는 경우, 보다 높은 용적 밀도가 달성될 수 있으므로 예를 들면, 적합한 반응기, 예컨대, 관형 반응기 내에서 압출물을 고정층 촉매로서 사용할 수 있다. 나아가, 추가 공정, 예를 들면, 단계 (ii) 및 탄화수소 전환 반응에서 상기 촉매의 분진 형성이 감소된다.
- [0093] 촉매의 마모된 부분들은 본 발명에 따른 추가 실시양태에 따라 조합될 수 있고, 전술된 바와 같이 성형물을 수득하기 위해 성형된 혼합물에 첨가제로서 재사용될 수 있거나, 또는 하나 이상의 티탄 제올라이트의 제조 방법에서 시드 결정으로서 재사용될 수 있다.
- [0094] 따라서, 본 발명의 한 실시양태에 따라, 단계 (i)에 따른 하나 이상의 티탄 제올라이트를 하나 이상의 결합제, 임의적으로 전술된 바와 같은 하나 이상의 추가 첨가제, 및 상기 촉매의 열수 처리로부터 유도된 촉매의 마모된 부분들과 조합하고 성형하여 성형물을 수득한다. 상기 마모된 부분들에 함유된 티탄 제올라이트는 이것과 조합되어 성형물을 생성하는 티탄 제올라이트와 동일한 또는 상이한 구조를 가질 수 있다.
- [0095] 성형은 전술된 바와 같이 수행될 수 있으므로, 예를 들면, 압출 또는 분무 방법이 적용될 수 있다. 이로써 수득된 성형물, 즉 촉매를 단계 (ii) 전에 다시 열수 처리할 수 있다.
- [0096] 따라서, 본 발명은 촉매의 총 중량을 기준으로 49.5 내지 80 중량%, 바람직하게는 69.5 내지 80 중량%의 티탄 제올라이트, 촉매 성형체의 총 중량을 기준으로 19.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 19.5 내지 30 중량%의 하나 이상의 결합제, 바람직하게는 실리카 결합제, 및 티탄 제올라이트의 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 탄소질 물질을 포함하고 마이크로공극 및 메소공극을 갖는 촉매 및 전술된 바와 같은 방법에 의해 수득될 수 있는 촉매에 관한 것으로서, 이때 상기 하나 이상의 티탄 제올라이트는 MFI, MEL, MWW, BEA 또는 FER 구조, 또는 이들 중 2 이상으로 된 혼성 구조를 갖는 티탄 제올라이트이다.
- [0097] 단계 (i) 후, 단계 (i)에 따른 촉매를 불활성 대기 중에서 탄화수소와 접촉시킴으로써 탄소질 물질을 상기 촉매 상에 침착시킨다.
- [0098] 용어 "탄화수소"는 수소 및 탄소를 포함하는 임의의 화합물을 의미한다. 전형적으로, 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소는 단계 (ii)에서 수득된 촉매가 사용되는 탄화수소 전환 반응에서 전환될 탄화수소에 상응한다. 따라서, 또한, 본 발명은 단계 (ii)에서 촉매가 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소에 상응하는 탄화수소의 전환을 위해 사용되는 것인 방법에 관한 것이다. 그러나, 상기 두 탄화수소는 상이할 수도 있다. 본 발명의 방법의 단계 (ii)에서 사용될 수 있는 탄화수소의 예로는 비극성 방향족 화합물, 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠, 크실렌 및 포화된 지방족 탄화수소, 예컨대, 알켄 및 알킨, 바람직하게는 C₂-C₁₅ 알켄, 알킨 또는 알칸, 및 극성 지방족 탄화수소, 예컨대, 알코올이 있다. 바람직하게는, 올레핀이 탄화수소로서 사용된다. 사용되는 올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸프로필렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 2-메틸 1-부텐, 2-메틸 2-부텐, 1-헥센, 2-헥센,

3-헥센, 메틸펜텐의 다양한 이성질체들, 에틸부탄, 헵텐, 메틸헥센, 메틸펜텐, 프로필부탄, 옥텐(바람직하게는 1-옥텐을 포함함), 및 이들의 다른 고급 유사체뿐만 아니라; 부타디엔, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 스티렌, 메틸 스티렌, 디비닐벤젠, 알릴 클로라이드, 알릴 알코올, 알릴 에테르, 알릴에틸 에테르, 알릴 부티레이트, 알릴 아세테이트, 알릴벤젠, 알릴페닐 에테르, 알릴프로필 에테르 및 알릴아니솔이 있으나 이들로 한정되지 않는다.

[0099] 바람직하게는, 탄화수소는 C_3-C_{12} 올레핀, 보다 바람직하게는 C_3-C_8 올레핀이다. 가장 바람직하게는, 올레핀은 프로필렌 C_3H_6 이다. 사용된 용어 탄화수소는 상기 언급된 화합물들 중 둘 이상의 혼합물도 포함할 수 있다. 용어 탄화수소는 상기 언급된 화합물들 중 임의의 화합물의 혼합물 또는 소량의 불순물을 갖는 상기 언급된 화합물들 중 둘 이상의 혼합물도 포함하는 것임을 이해해야 한다. 예를 들면, 프로필렌이 사용되는 경우, 프로필렌은 임의의 공급원으로부터 유래될 수 있고 본 발명의 방법에 적합한 임의의 등급일 수 있다. 적합한 등급은 중합체 등급 프로필렌(일반적으로 99% 이상의 프로필렌), 화학적 등급 프로필렌(일반적으로 94% 이상의 프로필렌) 및 정련 등급 프로필렌(일반적으로 60% 이상의 프로필렌)을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 가장 바람직하게는, 화학적 등급 프로필렌이 본 발명의 방법에서 사용되고, 나머지 6% 이하의 불순물은 주로 프로판이다. 따라서, 본 발명에 따라, 용어 프로필렌은 프로필렌과 소량의 프로판 및 임의적으로 소량의 추가 불순물의 혼합물, 예컨대, 94% 이상의 프로필렌과 6% 이하의 프로판의 혼합물도 포함한다.

[0100] 따라서, 또한, 본 발명은 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소가 올레핀, 바람직하게는 프로필렌인 방법, 및 상기 방법에 의해 수득될 수 있거나 수득된 촉매에 관한 것이다.

[0101] 보편적인 불활성 기체, 예컨대, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 헬륨 및 아르곤 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물을 "불활성 대기"로서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 질소를 불활성 대기로서 사용한다. 불활성 기체는 통상적인 양의 불순물도 포함할 수 있으나 산화제를 실질적으로 함유하지 않고, 특히 하이드로과산화물 또는 산소를 전혀 함유하지 않는다는 것을 이해해야 한다.

[0102] 단계 (ii)에서 사용된 조건, 예컨대, 특정 양의 침착된 탄소질 물질을 갖는 원하는 촉매를 수득하기 위해 사용된 온도 및 유체의 유속을 조심스럽게 조절하는 것이 중요하다.

[0103] 본 발명에 따라, 단계 (ii)는 승온, 바람직하게는 100°C 내지 500°C의 온도, 보다 바람직하게는 200°C 내지 490°C의 온도, 더욱 더 바람직하게는 300°C 내지 480°C의 온도, 보다 바람직하게는 400°C 내지 470°C의 온도, 가장 바람직하게는 420°C 내지 460°C의 온도에서 수행된다. 원칙적으로 먼저 촉매를 불활성 대기 중에서 가열한 후 상기 촉매를 이 온도에서 탄화수소 함유 유체와 접촉시킬 수 있다. 그러나, 이러한 불활성 대기 중에서의 예열을 사용하지 않고 탄화수소 함유 유체의 존재 하에서 촉매를 직접적으로 가열하는 것도 도출될 수 있다. 상기 언급된 승온에 도달하기 위해, 상기 촉매를 상기 유체와 접촉시키기 전에 또는 접촉시키는 동안 온도를 연속적으로 또는 단계적으로 증가시킬 수 있다. 바람직한 실시양태에 따라, 촉매를 불활성 대기 중에서, 바람직하게는 질소 대기 중에서 원하는 온도까지 가열하고, 일단 상기 온도에 도달하면, 상기 촉매를 탄화수소와 접촉시킨다. 탄화수소와 접촉하는 동안, 촉매와 질소의 접촉은 바람직하게는 계속된다. 촉매를 공기 또는 불활성 기체, 바람직하게는 불활성 기체, 보다 바람직하게는 질소의 유동 하에서 가열한 후, 상기 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.3 중량%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%의 양으로 탄소질 물질을 상기 촉매 상에 침착시키기에 충분한 시간 동안 탄화수소 함유 유체 및 불활성 대기 스트림을 상기 촉매 상에 통과시킨다. 상기 촉매는 전형적으로 탄화수소 함유 유체 및 불활성 대기와 1 내지 72시간, 바람직하게는 6 내지 48 시간, 가장 바람직하게는 12 내지 36 시간 동안 접촉된다. 전형적으로, 상기 유체는 0.5 내지 2 bar, 바람직하게는 0.75 내지 1.5 bar, 가장 바람직하게는 0.95 내지 1.05 bar의 압력, 즉 본질적으로 주위 압력에서 촉매와 접촉된다.

[0104] 단계 (ii)가 수행되는 대역(zone), 바람직하게는 반응기에 충전되는 불활성 대기, 바람직하게는 질소의 유속은 전형적으로 200 내지 1000 Nℓ/h(시간 당 노르 리터), 바람직하게는 400 내지 900 Nℓ/h, 보다 바람직하게는 600 내지 800 Nℓ/h이다.

[0105] 단계 (ii)가 수행되는 대역(zone), 바람직하게는 반응기에 충전되는, 불활성 대기 중에서 탄화수소를 포함하는 유체의 유속은 전형적으로 10 내지 100 Nℓ/h(시간 당 노르 리터), 바람직하게는 15 내지 90 Nℓ/h, 보다 바람직하게는 20 내지 80 Nℓ/h이다.

[0106] 불활성 대기 중에서 탄화수소, 바람직하게는 질소 중에서 탄화수소를 함유하는 유체는 기체성, 액체성 또는 초임계 유체로서 적용될 수 있고, 이때 바람직한 실시양태에 따라 단계 (ii)에서 적용되는 유체는 기체성 유체이

다. 바람직하게는, 하나 이상의 탄화수소 및 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 혼합물을 함유하는 기체 스트림에서, 탄화수소 대 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 부피비는 1:50 내지 1:5의 범위이다.

[0107] 단계 (ii)는 바람직하게는 반응기 내에서 수행되고, 이때 임의의 적합한 반응기가 사용될 수 있다. 적합한 반응기는 회분, 고정층, 수송층, 유동층, 이동층, 다관형(shell-and-tube) 및 살수층 반응기뿐만 아니라 연속적 및 간헐적 유동 및 스윙 반응기 디자인, 바람직하게는 고정층 반응기를 포함한다. 바람직하게는, 단계 (ii)는 후속 탄화수소 전환 방법에서 사용되는 반응기와 동일한 반응기 내에서 수행된다.

[0108] 바람직하게는, 단계 (ii)에서 수득된 촉매는 탄화수소 전환 반응에서 직접적으로 사용된다. 이와 관련하여 사용된 용어 "직접적으로"는 탄소질 물질을 단계 (ii)에 따른 촉매 상에 침착시키는 단계와 탄화수소 전환 반응에서 상기 촉매를 사용하는 단계 사이에서, 예를 들면, 촉매를 산소 함유 대기와 접촉시킴으로써 탄소질 물질을 촉매로부터 연소시키는 단계가 없는 실시양태를 의미한다. 마찬가지로, 단계 (ii) 후, 촉매는 탄화수소를 고온, 예컨대, 300℃ 초과 온도에서 불활성 기체로 처리하는 추가 열처리 단계에 의해 처리되지 않는다. 그러나, 용어 "직접적으로"는 촉매를 탄화수소 전환 방법에서 사용하기 전에 상기 촉매를 예를 들면, 정화(purging)시키는 실시양태를 포함한다. 이러한 추가 정화 단계는 바람직하게는 단계 (ii)에 따른 유체에 함유된 탄화수소가 탄화수소 전환 반응에서 전환될 탄화수소에 상응하는 경우, 바람직하게는 정화 단계가 수행되지 않는다. 사용된 정화 매질은 촉매 또는 수행될 후속 탄화수소 전환에 불리한 영향을 미치지 않아야 한다. 바람직하게는, 정화 매질은 사용되는 경우 기체성 정화 매질이고, 단계 (ii)에 따른 유체에 함유된 하나 이상의 탄화수소의 실질적으로 전부를 제거하기에 효과적인 양으로 사용된다. 전형적으로, 불활성 기체 또는 불활성 기체들의 혼합물이 정화 기체로서 사용된다.

[0109] 본 발명에 따른 바람직한 실시양태에 따라, 촉매는 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소에 상응하는 탄화수소의 전환을 위해 단계 (iii)에서 사용된다. 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소가 탄화수소 전환 반응에서 전환될 탄화수소에 상응하는 경우, 상기 전환 반응은 원칙적으로 단순히 접촉 처리의 말기에서 조건을 변화시킴으로써 단계 (ii) 후에 직접적으로 개시될 수 있다. 이 경우, 전형적으로 정화 단계가 수행되지 않는다. 이 실시양태는 정화 시간 및 비용을 절약할 수 있다는 이점을 갖는다.

[0110] 따라서, 또한, 본 발명은 단계 (ii)에서 촉매가 단계 (ii)에서 사용된 탄화수소에 상응하는 탄화수소의 전환을 위해 사용되는 것인 방법에 관한 것이다.

[0111] 이미 전술된 바와 같이, 단계 (ii)에서 사용되는 조건은 촉매 상에 침착된 탄소질 물질의 양을 조절하여 상기 언급된 개선된 촉매 성질을 갖는 촉매를 수득하도록 조심스럽게 조절되어야 한다. 촉매 활성의 전부는 아니지만 적어도 일부가 상실되는 침착 단계 후에 산소 함유 기체를 사용하는 처리를 수행해야 하는 대신에, 또는 침착 단계 후에 촉매를 활성화시키기 위해 탄소질 물질을 잠시 동안 가열해야 하는 처리를 수행하는 대신에, 본 발명의 단계 (ii)에 따른 침착 단계는 원하는 양의 탄소질 침착물 및 개선된 촉매 활성을 갖는 촉매를 추가 처리 없이 직접적으로 생성한다는 점이 지적되어야 한다. 바람직하게는, 단계 (ii) 전에도 그리고 후에도, 촉매는 실릴화 처리하지 않는다.

[0112] 상기 촉매는 탄소질 물질의 양이 상기 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%, 가장 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량%인 것을 특징으로 한다.

[0113] 놀랍게도, 특히 바람직하게는 용매로서의 메탄올의 존재 하에서 바람직하게는 과산화수소를 산화제로서 사용하는 프로필렌의 에폭시화를 위한 본 발명의 TS-1 촉매의 사용에 관한 한, 일정량의 침착된 탄소질 물질을 갖는 상기 촉매가 특히 적합하다는 것을 발견하였다. 보다 더 놀랍게도, 이 특정 실시양태의 경우 탄소질 물질의 양이 너무 높지 않아야 한다는 것을 발견하였다. 결과적으로, 바람직하게는 용매로서의 메탄올의 존재 하에서 바람직하게는 과산화수소를 산화제로서 사용하는 프로필렌의 에폭시화를 위한 촉매로서 사용되는 촉매, 특히 TS-1 촉매의 경우 탄소질 물질의 양은 0.01 내지 0.06 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량%이어야 한다.

[0114] 촉매 중의 탄소질 물질의 양은 총 유기 탄소(TOC) 분석에 의해 측정된다.

[0115] 전형적으로, 본 발명에 따른 촉매 및 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 촉매는 탄화수소와 접촉되지 않은 동일한 조성의 촉매에 비해 더 높은 분쇄(crush) 강도를 갖는다. 본 발명에서, 상기 분쇄 강도는 예비 힘(preliminary force)이 0.5 N이고 예비 힘 하에서의 전단 속도가 10 mm/분이고 후속 시험 속도가 1.6 mm/분인 즈윅(Zwick)으로부터의 장치, 유형 BZ2.5/TS1S를 사용하여 측정하였다. 상기 장치는 고정된 회전대 및 0.3 mm

두께의 내장된 칼날을 갖는 자유롭게 이동가능한 램(ram)을 갖는다. 칼날을 갖는 이동가능한 램은 힘 측정을 위한 하중계(load cell)와 연결되어 있었고, 측정하는 동안 조사될 촉매가 놓이는 고정된 회전대를 향하여 이동하였다. 상기 시험기는 측정 결과를 등록하고 평가하는 컴퓨터에 의해 조절되었다. 수득된 값은 각각의 경우 10개의 촉매들에 대한 측정의 평균 값이다. 촉매는 평균 길이가 직경의 약 2 내지 3배에 상응하는 원통형 기하구조를 갖고 촉매가 절단될 때까지 증가하는 힘을 갖는 0.3 mm 두께의 칼날에 의해 하중을 받았다. 상기 칼날은 촉매 성형체의 세로축에 수직으로 촉매에 적용되었다. 이 목적을 위해 필요한 힘은 절단 정도(단위 N)이다.

[0116] 바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 수득된, 탄소질 물질을 함유하는 성형물의 절단 정도는 22 N 이상, 바람직하게는 22 내지 30 N, 보다 바람직하게는 22 내지 25 N이다.

[0117] 단계 (i)에 따른 촉매 및 단계 (ii)에 따른 촉매는 그들의 탄소질 물질의 함량 및 분쇄 강도에서 상이할 뿐만 아니라, 예를 들면, 침착 공정 동안 변하는 그들의 색채에서도 상이하다. 일반적으로, 보다 많은 양의 침착된 탄소질 물질을 갖는 촉매는 보다 적은 양의 침착된 탄소질 물질을 갖는 촉매보다 더 어두운 회색 음영을 갖는 경향을 나타낸다.

[0118] 본 발명에 따른 촉매에 의해 촉진될 수 있는 전환은 예를 들면, 수소화, 탈수소화, 산화, 에폭시화, 중합 반응, 아민화, 수화 및 탈수화, 친핵성 및 친전자성 치환 반응, 부가 및 제거 반응, 이중 결합 및 골격 이성질체화, 디하이드로고리화, 헤테로방향족의 하이드록실화, 에폭사이드-알데하이드 재배열, 복분해, 메탄올을 위한 올레핀 제조, 디스-알드(diels-alder) 반응, 탄소-탄소 이중 결합의 형성, 예컨대, 올레핀 이량체화 또는 올레핀 삼량체화, 및 알도-축합 유형의 축합 반응이다. 반응될 탄화수소에 따라, 촉매 반응은 기체 또는 액체 상에서 또는 초임계 상에서 수행될 수 있다. 적합한 탄화수소는 비극성 방향족 화합물, 예컨대, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 및 포화된 지방족 탄화수소, 예컨대, 알켄 및 알킨, 바람직하게는 C₂-C₁₅ 알켄, 알킨 또는 알칸, 및 극성 지방족 탄화수소, 예컨대, 알코올이다.

[0119] 본 발명에 따른 촉매는 탄화수소의 산화, 바람직하게는 올레핀의 산화에 특히 적합하다. 적합한 올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸프로필렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 메틸펜텐의 다양한 이성질체들, 에틸부탄, 헵텐, 메틸헥센, 메틸펜텐, 프로필부탄, 옥텐(바람직하게는 1-옥텐을 포함함), 및 이들의 다른 고급 유사체뿐만 아니라; 부타디엔, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔, 스티렌, 메틸 스티렌, 디비닐벤젠, 알릴 클로라이드, 알릴 알코올, 알릴 에테르, 알릴에틸 에테르, 알릴 부티레이트, 알릴 아세테이트, 알릴벤젠, 알릴페닐 에테르, 알릴프로필 에테르 및 알릴아니솔이 있으나 이들로 한정되지 않는다. 바람직하게는, 올레핀은 C₃-C₁₂ 올레핀, 보다 바람직하게는 C₃-C₈ 올레핀이다. 가장 바람직하게는, 올레핀은 프로필렌이다. 특히 바람직하게는, 촉매는 프로필렌의 산화, 보다 바람직하게는 프로필렌의 에폭시화를 위해 사용된다.

[0120] 따라서, 본 발명은 또한 탄화수소, 바람직하게는 올레핀, 보다 바람직하게는 프로필렌의 전환, 바람직하게는 산화, 특히 프로필렌의 에폭시화를 위한 전술된 바와 같은 촉매의 용도에 관한 것이다.

[0121] 나아가, 본 발명은 탄화수소의 전환 공정이 하나 이상의 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질을 함유하는 촉매의 존재 하에 산화프로필렌을 제조하는 공정인 상기 용도에 관한 것으로서, 상기 촉매는 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 상기 탄소질 물질을 포함하고, 상기 공정은

[0122] (i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제공하는 단계;

[0123] (ii) 상기 촉매를 상기 탄화수소 전환 반응에서 사용하기 전에, 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계; 및

[0124] (iii) 단계 (ii)에 따라 수득된 촉매를, 프로필렌, 하이드로과산화물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 반응 혼합물과 접촉시키는 단계

[0125] 를 포함하고, 단계 (ii)에서 촉매가 산소 함유 기체와 접촉되지 않는 것인 용도에 관한 것이다.

[0126] 추가로, 본 발명은 단계 (ii)에서 촉매가 티탄 실리칼라이트-1 촉매이고 하이드로과산화물이 과산화수소이고 용매가 메탄올인 상기 용도에 관한 것이다.

[0127] 또한, 본 발명은 촉매가 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.06 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량

%의 양으로 탄소질 물질을 함유하고 단계 (ii)에서 상기 탄소질 물질이 상기 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.06 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량%의 양으로 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착되는 것인 상기 용도에 관한 것이다.

[0128] 단계 (iii)에 따른 화학반응이 프로필렌의 에폭시화인 경우, 바람직하게는 프로필렌은 단계 (ii)에서도 사용된다.

[0129] 또한, 용어 "프로필렌"은 임의의 공급원으로부터 유래된 임의의 등급을 갖는 프로필렌, 예를 들면, 화학적 등급 또는 중합체 등급 프로필렌을 포괄한다. 본 발명에 따라, 동일한 등급 또는 상이한 등급을 갖는 프로필렌이 단계 (ii) 및 전환 반응 각각에서 사용될 수 있다.

[0130] 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (ii)에서 사용된 프로필렌 스트림은 임의적으로 정제 단계 후에 탄화수소 전환 반응, 바람직하게는 에폭시화 반응 내로 재순환될 수도 있다.

[0131] 단계 (iii)에 따른 화학반응이 올레핀, 바람직하게는 프로필렌의 에폭시화인 경우, 원칙적으로 임의의 적합한 산화제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 산화제는 예를 들면, 산소 또는 임의의 적합한 과산화물일 수 있다. 바람직하게는, 하이드로과산화물, 예를 들면, 삼차 하이드로과산화물이 본 발명에서 사용된다. 특히 바람직하게는, 과산화수소가 사용된다. 바람직하게는, 임의적으로 물을 추가로 포함하는 하나 이상의 알코올, 에컨대, 메탄올, 또는 니트릴, 예컨대, 아세토니트릴 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0132] 바람직하게는, 메탄올은 특히 프로필렌이 MFI 구조를 갖는 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매의 존재 하에서 산화프로필렌으로 전환되는 경우 산화제로서의 과산화수소와 함께 용매로서 사용된다.

[0133] 따라서, 또한, 본 발명은 프로필렌의 에폭시화 방법으로서,

[0134] (i) 티탄 제올라이트, 바람직하게는 MFI 구조를 갖는 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제조하는 단계;

[0135] (ii) 상기 촉매를 불활성 대기 중에서 프로필렌과 접촉시킴으로써, 탄소질 물질을 단계 (i)에 따라 수득된 촉매 상에 침착시키는 단계; 및

[0136] (iii) 바람직하게는 메탄올을 용매로서 사용하고 하이드로과산화물을 산화제로서 사용하는 프로필렌의 에폭시화에서 단계 (ii)에 따라 수득된 촉매를 직접 사용하는 단계

[0137] 를 포함하고, 단계 (iii)에 따라 수득된 촉매는 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%, 가장 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량%의 양으로 탄소질 물질을 함유하고, 탄소질 물질의 함량은 총 유기 탄소 분석에 의해 측정되는 것인 방법에 관한 것이다.

[0138] 추가로, 본 발명은 탄화수소 변환 공정이 하나 이상의 티탄 제올라이트 및 탄소질 물질을 함유하는 촉매의 존재 하에 산화프로필렌을 제조하는 공정인 탄화수소 전환 방법으로서, 상기 촉매는 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량% 범위의 양으로 탄소질 물질을 포함하고, 상기 방법은

[0139] (i) 티탄 제올라이트를 함유하는 촉매를 제공하는 단계;

[0140] (ii) 상기 촉매를 상기 탄화수소 전환 반응에서 사용하기 전에, 불활성 대기 중에서 하나 이상의 탄화수소를 함유하는 유체와 접촉시킴으로써, 상기 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 탄소질 물질을 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착시켜 탄소질 물질 함유 촉매를 수득하는 단계; 및

[0141] (iii) 단계 (ii)에 따라 수득된 촉매를, 프로필렌, 하이드로과산화물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 반응 혼합물과 접촉시키는 단계

[0142] 를 포함하고, 단계 (ii)에서 촉매는 산소 함유 기체와 접촉되지 않는 것인 탄화수소 전환 방법에 관한 것이다.

[0143] 추가로, 본 발명은 단계 (iii)에서 촉매가 티탄 실리칼라이트-1 촉매이고 하이드로퍼록사이드가 과산화수소이고 용매가 메탄올인 상기 프로필렌 에폭시화 방법에 관한 것이다.

[0144] 또한, 본 발명은 촉매가 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.06 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량%의 양으로 탄소질 물질을 함유하고 단계 (ii)에서 상기 탄소질 물질이 상기 촉매에 함유된 티탄 제올라이트의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.06 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량%의 양으로 단계 (i)에 따른 촉매 상에 침착되는 것인 상기

프로필렌 에폭시화 방법에 관한 것이다.

- [0145] 나아가, 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 수득될 수 있거나 수득된 산화프로필렌에 관한 것이다.
- [0146] 본 발명에 따라, 메탄올을 용매로서 사용하는 프로필렌의 에폭시화에서 단계 (ii)에 따라 수득된 촉매를 사용하는 방법은 바람직하게는 둘 이상의 반응 단계들에서 용매로서의 메탄올의 존재 하에서 프로필렌을 과산화수소와 반응시켜 산화프로필렌, 미반응된 프로필렌, 메탄올 및 물을 포함하는 혼합물 M을 수득하는 단계를 포함하고, 2 이상의 반응 단계들 사이에서 산화프로필렌은 증류에 의해 분리된다. 따라서, 본 발명의 방법은 적어도 하기 순서의 단계 (a) 내지 (c):
- [0147] (a) 프로필렌을 과산화수소와 반응시켜 산화프로필렌 및 미반응된 프로필렌을 포함하는 혼합물을 수득하는 단계;
- [0148] (b) 미반응된 프로필렌을 단계 (i)로부터 발생된 혼합물로부터 분리하는 단계; 및
- [0149] (c) 단계 (ii)에서 분리된 프로필렌을 과산화수소와 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0150] 를 포함한다.
- [0151] 따라서, 에폭시화 방법은 단계 (a) 및 (c) 이외에 하나 이상의 추가 반응 단계, 및 단계 (b) 이외에 하나 이상의 추가 분리 단계를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에 따라, 상기 에폭시화 방법은 이들 3개의 단계들로 구성된다.
- [0152] 단계 (a) 및 (c)에 대하여, 반응이 수행되는 방법에 대한 특정 제한은 없다.
- [0153] 따라서, 반응 단계들 중 하나의 반응 단계를 회분 방식, 반연속 방식 또는 연속 방식으로 수행하고 나머지 반응 단계들은 서로 독립적으로 회분 방식, 반연속 방식 또는 연속 방식으로 수행할 수 있다. 더욱 더 바람직한 실시양태에 따라, 반응 단계 (a) 및 (c) 둘다를 연속 방식으로 수행한다.
- [0154] 바람직하게는, 단계 (i)에서 에폭시화 반응을 본 발명의 촉매의 존재 하에서 수행한다. 더욱 더 바람직하게는, 단계 (a) 및 (c) 둘다를 본 발명의 촉매의 존재 하에서 수행한다. 단계 (a) 및 (c)의 반응을 바람직하게는 현탁액 또는 고정층 방식, 가장 바람직하게는 고정층 방식으로 수행한다.
- [0155] 본 발명의 방법에서, 단계 (a) 및 (c)에서 동일한 또는 상이한 유형의 반응기를 사용할 수 있다. 따라서, 반응 단계들 중 하나의 반응 단계를 등온 또는 단일 반응기에서 수행하고 나머지 반응 단계들을 서로 독립적으로 등온 또는 단일 반응기에서 수행할 수 있다. 이와 관련하여 사용된 용어 "반응기"는 단일 반응기, 둘 이상의 연속적으로 연결된 반응기들의 캐스케이드(cascade), 병렬식으로 작동되는 둘 이상의 반응기들, 또는 둘 이상의 반응기들이 연속적으로 커플링되어 있고 둘 이상의 반응기들이 병렬식으로 작동되는 다수의 반응기들을 포함한다. 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명의 단계 (a)는 병렬식으로 작동되는 둘 이상의 반응기들에서 수행되고, 본 발명의 단계 (c)는 단일 반응기에서 수행된다.
- [0156] 진술된 반응기들, 특히 바람직한 실시양태에 따른 반응기들 각각은 하향류(downflow) 또는 상향류(upflow) 작동 방식으로 작동될 수 있다.
- [0157] 반응기가 하향류 방식으로 작동되는 경우, 가장 바람직하게는 하나 이상의 냉각 재킷(jacket)이 장착된 관형, 다중 관형 또는 다중 관형 반응기인 고정층 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 에폭시화 반응은 30℃ 내지 80℃의 온도에서 수행되고, 반응기 내의 온도 프로파일은 상기 냉각 재킷 내의 냉각 매질의 온도가 40℃ 이상이고 촉매층 내의 최대 온도가 60℃가 되게 하는 수준으로 유지된다. 반응기의 하향류 작동의 경우, 반응이 단일 상, 보다 바람직하게는 단일 액체상에서, 또는 예를 들면, 2 또는 3개의 상을 포함하는 다중상 시스템에서 수행되도록 반응 조건, 예컨대, 온도, 압력, 공급 속도 및 출발 물질의 상대적인 양을 선택할 수 있다. 하향류 작동 방식에 대하여, 메탄올을 함유하는 수성 과산화수소 풍부 액체상 및 유기 올레핀 풍부 액체상, 바람직하게는 프로펜 풍부 액체상을 포함하는 다중상 반응 혼합물에서 에폭시화 반응을 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- [0158] 반응기가 상향류 방식으로 작동되는 경우, 고정층 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 단계 (a)에서 둘 이상의 고정층 반응기들을 사용하고 단계 (c)에서 하나 이상의 반응기를 사용하는 것도 바람직하다. 추가 실시양태에 따라, 단계 (a)에서 사용된 둘 이상의 반응기는 연속적으로 연결되어 있거나 병렬식으로 작동되고, 보다 바람직하게는 병렬식으로 작동된다. 일반적으로, 단계 (a) 및/또는 (c)에서 사용된 반응기들 중 하나 이상의 반응기에 냉각 수단, 예컨대, 냉각 재킷을 장착시키는 것이 필요하다. 특히 바람직하게는, 병렬식으로 연결되어 있고 교

대로 작동될 수 있는 둘 이상의 반응기들이 단계 (a)에서 사용된다. 반응기가 상향류 방식으로 작동되는 경우, 단계 (a)에서 병렬식으로 연결된 둘 이상의 반응기들은 특히 바람직하게는 관형 반응기, 다중 관형 반응기 또는 다중 관형 반응기, 보다 바람직하게는 다중 관형 반응기, 특히 바람직하게는 다수의 관, 예컨대, 1 내지 20,000 개, 바람직하게는 10 내지 10,000개, 보다 바람직하게는 100 내지 8,000개, 보다 바람직하게는 1,000 내지 7,000개, 특히 바람직하게는 3,000 내지 6,000개의 관을 포함하는 다관형 반응기이다. 예폭시화 반응을 위해 사용된 촉매를 재생시키기 위해, 병렬식으로 연결된 반응기들 중 하나 이상의 반응기를 각각의 반응 단계에 대한 작동으로부터 분리하고 이 반응기에 존재하는 촉매를 재생시킬 수 있고, 이때 상기 하나 이상의 반응기는 연속적인 공정의 과정 동안 모든 단계에서 출발 물질 또는 출발 물질들의 반응을 위해 사용될 수 있다.

[0159] 냉각 재킷이 장착된 상기 언급된 반응기에서 반응 매질을 냉각시키기 위해 사용되는 냉각 매질에 대한 특정 제한은 없다. 각각의 경우 예를 들면, 바람직하게는 본 발명의 반응기 및 본 발명의 방법이 사용되는 화학 플랜트에 인접한 강 및/또는 호수 및/또는 바다로부터 수득될 수 있고 여과 및/또는 침강에 의한 현탁된 물질의 임의의 필요한 적절한 제거 후 추가 처리 없이 반응기의 냉각을 위해 직접적으로 사용될 수 있는 오일, 알코올, 액체 염 또는 물, 예컨대, 강물, 기수(brackish water) 및/또는 해수가 특히 바람직하다. 바람직하게는 폐쇄된 회로 주변에서 운반되는 이차 냉각수가 냉각 목적을 위해 특히 유용하다. 이 이차 냉각수는 일반적으로 바람직하게는 하나 이상의 방오제가 첨가된 본질적으로 탈이온화된 또는 탈광물화된 물이다. 보다 바람직하게는, 이 이차 냉각수는 본 발명의 반응기와, 예를 들면, 냉각탑 사이에서 순환한다. 예를 들면, 강물, 기수 및/또는 해수에 의해 하나 이상의 역류 열 교환기 내에서, 예를 들면, 역냉각되는 이차 냉각수도 바람직하다.

[0160] 단계 (c)에서, 축(shaft) 반응기, 보다 바람직하게는 연속적으로 작동되는 축 반응기, 특히 바람직하게는 연속적으로 작동되는 단일 축 반응기를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0161] 따라서, 또한, 본 발명은 단계 (a)에서 1 내지 20,000개의 내부 관을 각각 갖고 상향류 방식으로 연속적으로 작동되고 병렬식으로 작동되는 둘 이상의 다관형 반응기들이 사용되고, 단계 (c)에서 상향류 방식으로 연속적으로 작동되는 단일 축 반응기가 사용되는 전술된 방법에 관한 것이다. 더욱 더 바람직하게는, 이들 반응기들 중 하나 이상의 반응기, 보다 바람직하게는 단계 (a)의 둘 이상의 반응기들, 보다 바람직하게는 단계 (a) 및 (c)에서 사용되는 모든 반응기들에서의 반응은 단일 액체상이 각각의 반응기에 존재하도록 수행된다.

[0162] 과산화수소의 함량이 일반적으로 1 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 60 중량%인 수용액의 형태로 본 발명에 따른 방법에서 사용된다. 20 내지 50 중량% 미만의 과산화수소를 갖는 용액이 특히 바람직하다.

[0163] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따라, 미정제 과산화수소 수용액이 사용될 수 있다. 안쓰라키논(anthrachinone) 방법으로서 공지된 방법으로부터 발생된 혼합물을 본질적으로 순수한 물로 추출함으로써 수득된 용액을 미정제 과산화수소 수용액으로서 사용할 수 있다(예를 들면, 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume 3 (1989) pages 447-457] 참조). 이 방법에서, 형성된 과산화수소는 일반적으로 작업 용액으로부터의 추출에 의해 분리된다. 이 추출은 본질적으로 순수한 물을 사용하여 수행할 수 있고, 미정제 수성 과산화수소가 수득된다. 본 발명의 한 실시양태에 따라, 이 미정제 용액은 추가로 정제되지 않고 사용될 수 있다. 이러한 미정제 용액의 생성은 예를 들면, 유럽 특허출원 제1 122 249 A1호에 기재되어 있다. 용어 "본질적으로 순수한 물"에 대하여, 참고로 도입되는 유럽 특허출원 제1 122 249 A1호의 제3면 제10단락을 참조한다.

[0164] 바람직하게는 사용되는 과산화수소를 제조하기 위해, 예를 들면, 사실상 전세계의 과산화수소의 제조에 사용되는 안쓰라키논 방법을 사용할 수 있다. 안쓰라키논 방법의 개요는 문헌["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, volume 13, pages 447 to 456]에 제공되어 있다.

[0165] 음극에서의 동시적인 수소 발생과 함께 양극에서의 산화를 통해 황산을 과산화이황산으로 전환시킴으로써 과산화수소를 수득하는 것도 도출될 수 있다. 그 다음, 과산화이황산의 가수분해는 과산화이황산을 통해 과산화수소 및 황산을 생성하므로, 황산이 다시 수득된다.

[0166] 물론, 원소들로부터 과산화수소를 제조할 수도 있다.

[0167] 과산화수소가 본 발명의 방법에서 사용되기 전, 예를 들면, 상업적으로 입수될 수 있는 과산화수소 용액으로부터 원치 않는 이온을 제거할 수 있다. 도출될 수 있는 방법은 특히, 예를 들면, 미국 특허 제5,932,187호, 독일 특허 제42 22 109 A1호 또는 미국 특허 제5,397,475호에 기재된 방법이다. 이온 교환기 층의 높이 H 가 $2.5 \cdot F^{1/2}$ 이하, 특히 $1.5 \cdot F^{1/2}$ 이하가 되게 하는 유동 횡단면적 F 및 높이 H 를 갖는 하나 이상의 비산성 이온 교환기 층

을 함유하는 장치에서 이온 교환을 통해 과산화수소 용액으로부터 과산화수소 용액에 존재하는 하나 이상의 염을 제거할 수도 있다. 본 발명의 목적을 위해, 원칙적으로 양이온 교환기 및/또는 음이온 교환기를 포함하는 모든 비산성 이온 교환기 층들을 사용할 수 있다. 양이온 교환기 및 음이온 교환기가 하나의 이온 교환기 층 내에서 혼합된 층으로서 사용될 수도 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 한 유형의 비산성 이온 교환기만이 사용된다. 염기성 이온 교환기의 사용, 특히 바람직하게는 염기성 음이온 교환기의 사용, 보다 특히 바람직하게는 약염기성 음이온 교환기의 사용도 바람직하다.

[0168] 반응기 내의 압력은 일반적으로 10 내지 30 bar, 보다 바람직하게는 15 내지 25 bar이다. 냉각수의 온도는 바람직하게는 20℃ 내지 70℃, 보다 바람직하게는 25℃ 내지 65℃, 특히 바람직하게는 30℃ 내지 60℃이다.

[0169] 단계 (a)에서 반응기 또는 반응기들이 고정층 반응기인 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 이들로부터 수득된 생성물 혼합물은 본질적으로 산화프로필렌, 미반응된 프로필렌, 메탄올, 물 및 과산화수소로 구성된다.

[0170] 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (a)로부터 수득된 생성물 혼합물의 메탄올 함량은 상기 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 55 내지 75 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 70 중량%이고, 상기 생성물 혼합물의 물 함량은 상기 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 20 중량%이고, 상기 생성물 혼합물의 산화프로필렌 함량은 상기 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 8 내지 15 중량%이고, 상기 생성물 혼합물의 프로필렌 함량은 상기 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 5 중량%이다.

[0171] 단계 (a)로부터 수득된 생성물 혼합물의 온도는 바람직하게는 40℃ 내지 60℃, 보다 바람직하게는 45℃ 내지 55℃이다. 상기 생성물 혼합물은 단계 (b)의 증류 컬럼으로 공급되기 전에 바람직하게는 하나 이상의 열 교환기 내에서 50℃ 내지 80℃, 보다 바람직하게는 60℃ 내지 70℃의 온도까지 가열된다.

[0172] 본 발명의 목적에 따라, 단계 (a)로부터 수득된 생성물 스트림의 가열은 적어도 부분적으로 단계 (b)의 증류 컬럼의 하부 스트림을 사용하여 수행한다. 따라서, 전체 예폭시화 방법의 열 도입은 더 개선된다. 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (b)에서 사용된 증류 컬럼으로부터 수득된 하부 스트림의 50 내지 100%, 보다 바람직하게는 80 내지 100%, 특히 바람직하게는 90 내지 100%가 단계 (a)로부터 수득된 생성물 스트림을 45℃ 내지 55℃의 온도로부터 65℃ 내지 70℃의 온도까지 가열시키는 데에 사용된다.

[0173] 단계 (b)에 따라, 미반응된 프로필렌은 단계 (a)로부터 발생된 혼합물로부터 분리된다. 이 분리는 하나 이상의 증류 컬럼을 사용하는 증류에 의해 수행된다. 미반응된 프로필렌, 산화프로필렌, 메탄올, 물 및 미반응된 과산화수소를 포함하는 하나 이상의 반응기, 바람직하게는 단계 (a)에서 사용된 둘 이상의 반응기들로부터 수득된 반응 혼합물은 증류 컬럼에 도입된다. 증류 컬럼은 바람직하게는 1 내지 10 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 5 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 3 bar, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 2 bar, 예컨대, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 또는 2 bar의 상부 압력에서 작동된다. 특히 바람직한 실시양태에 따라, 증류 컬럼은 5 내지 60개, 바람직하게는 10 내지 50개, 특히 바람직하게는 15 내지 40개의 이론적 단(theoretical stage)을 갖는다.

[0174] 추가 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (a)로부터 수득된 반응 혼합물은 컬럼의 상부 아래의 2 내지 30개의 이론적 단, 바람직하게는 컬럼의 상부 아래의 10 내지 20개의 이론적 단에서 단계 (b)의 증류 컬럼에 공급된다.

[0175] 본질적으로 산화프로필렌, 메탄올 및 미반응된 프로필렌으로 구성된 스트림이 단계 (b)의 증류 컬럼의 상부에서 수득된다. 물 함량이 상기 컬럼의 상부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.4 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.3 중량% 이하이고 과산화수소 함량이 상기 컬럼의 상부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 100 ppm 이하, 바람직하게는 20 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 10 ppm 이하인 혼합물이 상기 컬럼의 상부에서 수득된다.

[0176] 본질적으로 메탄올, 물 및 미반응된 과산화수소로 구성된 스트림이 증류 컬럼의 하부에서 수득된다. 프로필렌 함량이 상기 컬럼의 하부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 50 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 5 ppm 이하이고 산화프로필렌 함량이 상기 컬럼의 하부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 50 ppm 이하, 바람직하게는 20 ppm 이하, 더욱 더 바람직하게는 10 ppm 이하인 혼합물이 상기 컬럼의 하부에서 수득된다.

[0177] 추가 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (b)에서 사용된 증류 컬럼은 하나 이상의 측면 유통관(side-offtake), 바람직하게는 하나의 측면 유통관을 갖는 분할 벽 컬럼으로서 구성되어 있다. 바람직하게는, 분할 벽 컬럼은 바람

직하계는 20 내지 60개, 보다 바람직하계는 30 내지 50개의 이론적 단을 갖는다.

- [0178] 분할 벽 컬럼의 유입부(inflow part)와 유통관부(offtake part)의 상부 조합된 대역은 상기 컬럼 내의 이론적 단의 총 수의 바람직하계는 5 내지 50%, 보다 바람직하계는 15 내지 30%를 갖고, 상기 유입부의 농축 구획은 상기 컬럼 내의 이론적 단의 총 수의 바람직하계는 5 내지 50%, 보다 바람직하계는 15 내지 30%를 갖고, 상기 유입부의 스트립핑(striping) 구획은 상기 컬럼 내의 이론적 단의 총 수의 바람직하계는 15 내지 70%, 보다 바람직하계는 20 내지 60%를 갖고, 상기 유통관부의 스트립핑 구획은 상기 컬럼 내의 이론적 단의 총 수의 바람직하계는 5 내지 50%, 보다 바람직하계는 15 내지 30%를 갖고, 상기 유통관부의 농축 구획은 상기 컬럼 내의 이론적 단의 총 수의 바람직하계는 15 내지 70%, 보다 바람직하계는 20 내지 60%를 갖고, 상기 컬럼의 유입부와 유통관부의 하부 조합된 대역은 상기 컬럼 내의 이론적 단의 총 수의 바람직하계는 5 내지 50%, 보다 바람직하계는 15 내지 30%를 갖는다.
- [0179] 또한, 단계 (a)로부터 수득된 생성물 혼합물을 컬럼 내로 공급하는 입구; 및 메탄올의 일부, 바람직하계는 메탄올의 0 내지 50%, 보다 바람직하계는 1 내지 40%, 더욱 더 바람직하계는 5 내지 30%, 특히 바람직하계는 10 내지 25%를 중비점 물질(intermediate boiler)로서 회수하고 더욱 더 바람직하계는 단계 (a)로 다시 직접적으로 공급하는 측면 유통관이 이론적 단의 위치를 기준으로 컬럼에서 상이한 높이에서 정렬되는 것이 유리하다. 상기 입구는 바람직하계는 측면 유통관의 위 또는 아래의 1 내지 25개, 보다 바람직하계는 5 내지 15개의 이론적 단에 해당하는 위치에 존재한다.
- [0180] 본 발명의 방법에서 사용되는 분할 벽 컬럼은 바람직하계는 무작위 팩킹 또는 정돈된 팩킹을 함유하는 팩킹된 컬럼으로서 또는 트레이 컬럼으로서 구성되어 있다. 예를 들면, 비표면적이 100 내지 1,000 m^2/m^3 , 바람직하계는 약 250 내지 750 m^2/m^3 인 쉬트(sheet) 금속 또는 메쉬(mesh) 팩킹을 정돈된 팩킹으로서 사용할 수 있다. 이러한 팩킹은 이론적 단 당 낮은 압력 강하와 조합된 높은 분리 효율을 제공한다.
- [0181] 컬럼의 상기 구성에서, 유입부의 농축 구획, 유통관부의 스트립핑 구획, 유입부의 스트립핑 구획 및 유통관부의 농축 구획, 또는 이들의 일부로 구성된, 분할 벽에 의해 분할된 컬럼의 대역에는 정돈된 팩킹 또는 무작위 팩킹이 제공된다. 상기 분할 벽은 이들 대역에서 단열될 수 있다.
- [0182] 분할 벽 컬럼 상의 차등적 압력이 가열 전력을 위한 조절 파라미터로서 사용될 수 있다. 증류는 유리하계는 1 내지 10 bar, 바람직하계는 1 내지 5 bar, 보다 바람직하계는 1 내지 3 bar, 더욱 더 바람직하계는 1 내지 2 bar, 예컨대, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 또는 2 bar의 상부 압력에서 수행된다.
- [0183] 증류는 바람직하계는 65℃ 내지 100℃, 보다 바람직하계는 70℃ 내지 85℃의 온도에서 수행된다. 증류 온도는 탑의 하부에서 측정된다.
- [0184] 이러한 분할 벽 컬럼이 사용되는 경우, 본질적으로 산화프로필렌, 메탄올 및 미반응된 프로필렌으로 구성된 스트림이 단계 (b)의 증류 컬럼의 상부에서 수득된다. 물 함량이 상기 컬럼의 상부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 500 ppm 이하, 바람직하계는 400 ppm 이하, 더욱 더 바람직하계는 300 ppm 이하이고 과산화수소 함량이 상기 컬럼의 상부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 50 ppm 이하, 바람직하계는 20 ppm 이하, 더욱 더 바람직하계는 10 ppm 이하인 혼합물이 컬럼의 상부에서 수득된다. 더욱이, 수득된 상부 스트림의 프로필렌 함량은 상기 상부 스트림의 총 중량을 기준으로 15 내지 35 중량%, 바람직하계는 20 내지 30 중량%, 더욱 더 바람직하계는 20 내지 25 중량%이고, 수득된 상부 스트림의 산화프로필렌 함량은 상기 상부 스트림의 총 중량을 기준으로 50 내지 80 중량%, 바람직하계는 55 내지 75 중량%, 특히 바람직하계는 60 내지 70 중량%이고, 수득된 상부 스트림의 메탄올 함량은 상기 상부 스트림의 총 중량을 기준으로 5 내지 20 중량%, 보다 바람직하계는 7.5 내지 17.5 중량%, 특히 바람직하계는 10 내지 15 중량%이다.
- [0185] 본질적으로 메탄올 및 물로 구성된 스트림이 증류 컬럼의 측면 유통관에서 수득된다. 메탄올 함량이 상기 컬럼의 측면 유통관에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 95 중량% 이상, 바람직하계는 96 중량% 이상, 더욱 더 바람직하계는 97 중량% 이상이고 물 함량이 상기 컬럼의 측면 유통관에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하, 바람직하계는 3.5 중량% 이하, 더욱 더 바람직하계는 2 중량% 이하인 혼합물이 상기 컬럼의 측면 유통관에서 수득된다.
- [0186] 본질적으로 메탄올, 물 및 미반응된 과산화수소로 구성된 스트림이 증류 컬럼의 하부에서 수득된다. 프로필렌 함량이 상기 컬럼의 하부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 50 ppm 이하, 바람직하계는 10 ppm 이하, 더욱 더 바람직하계는 5 ppm 이하이고 산화프로필렌 함량이 상기 컬럼의 하부에서 수득된 혼합물의 총 중량을 기준으로 50 ppm 이하, 바람직하계는 20 ppm 이하, 더욱 더 바람직하계는 10 ppm 이하인 혼합물이 상기 컬럼의 하부에

서 수득된다.

- [0187] 분할 벽 컬럼의 측면으로부터 수득된 스트림의 적어도 일부가 본 발명의 방법의 단계 (a) 내로 용매로서 재순환될 수 있다. 바람직하게는 측면 유통관으로부터 수득된 스트림의 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상이 단계 (i) 내로 재순환된다.
- [0188] 그 다음, 증류 컬럼, 바람직하게는 분할 벽 증류 컬럼으로부터 수득된, 본질적으로 메탄올, 물 및 미반응된 과산화수소로 구성된 하부 스트림이 단계 (c)의 반응기로 공급된다. 바람직하게는, 상기 하부 스트림은 반응기 내로 도입되기 전에 예를 들면, 1 단계 냉각 또는 2 단계 냉각을 통해 보다 바람직하게는 20℃ 내지 40℃의 온도, 더욱 더 바람직하게는 30℃ 내지 40℃의 온도로 냉각된다. 더욱 더 바람직하게는, 새로운 프로펜이 단계 (c)의 반응기 내로 직접적으로 추가로 첨가되거나 단계 (c)의 반응기 내로 도입되기 전에 단계 (b)로부터 수득된 하부 스트림에 첨가된다. 대안적으로 또는 추가로, 새로운 과산화수소가 첨가될 수 있다.
- [0189] 과산화수소의 관점에서 단계 (a) 내지 (c)를 갖는 전체 방법의 선택성은 바람직하게는 78 내지 99%, 보다 바람직하게는 88 내지 97%, 특히 바람직하게는 90 내지 96%이다.
- [0190] 총 과산화수소 전환은 바람직하게는 99.5% 이상, 보다 바람직하게는 99.6% 이상, 보다 바람직하게는 99.7% 이상, 특히 바람직하게는 99.8% 이상이다.
- [0191] 단계 (c)로부터 수득된 반응 혼합물의 메탄올 함량은 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 60 내지 85 중량%, 특히 바람직하게는 70 내지 80 중량%이다. 물 함량은 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 25 중량%이다. 산화프로필렌 함량은 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 1 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 4 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 3 중량%이다. 프로필렌 함량은 상기 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 3 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 1 중량%이다.
- [0192] 단계 (c)의 반응기로부터 수득된 생성물 혼합물은 고순도 산화프로필렌이 상기 생성물 혼합물로부터 적합하게 분리되는 추가 하류(downstream) 단계로 공급될 수 있다. 또는, 단계 (b)의 증류 컬럼의 상부로부터 수득된 스트림은 단계 (c)의 반응기로부터 수득된 생성물 혼합물과 조합되어 상기 하류 정제 단계로 공급될 수 있다. 대안적으로, 단계 (c)의 반응기로부터 수득된 생성물 혼합물 및 단계 (b)의 증류 컬럼의 상부 스트림을 상기 하류 정제 단계에 따로 공급할 수 있다.
- [0193] 본 발명에서, 놀랍게도 본 발명에 따른 촉매 및 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있거나 수득된 촉매 각각의 선택성은 본 발명의 단계 (ii)에 따라 탄화수소와 접촉되지 않은 동일한 조성의 촉매와 비교될 때 탄화수소 전환 방법에서 개선된 촉매 성질을 보인다는 것을 발견하였다. 개선된 촉매 성질은 상기 촉매가 보다 긴 수명, 및/또는 귀중한 생성물에 대한 보다 높은 선택성, 및/또는 부산물 및/또는 이차 생성물에 대한 보다 낮은 선택성, 및/또는 개선된 활성을 보인다는 것을 의미한다. 전형적으로, 본 발명의 전처리된 촉매, 특히 0.01 내지 0.06 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.05 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.03 내지 0.04 중량%의 양으로 침착된 탄소질 물질을 갖는 전술된 바와 같은 촉매를 사용하였을 때, 에폭시화 반응 부산물 및 이차 생성물에 대한 개선된 선택성이 달성될 수 있다. 특히, 이것은 TS-1 제올라이트 함유 촉매가 특히, 용매로서의 메탄올 또는 메탄올/물 혼합물의 존재 하에서 프로필렌을 과산화수소로 에폭시화하는 데 사용되는 경우 달성되고, 이때 과산화수소를 기준으로 한 산화프로필렌에 대한 높은 선택성은 장기간 동안 달성되고, 이때 부산물 및 이차 생성물, 예컨대, 메톡시-프로판올, 산소 및 하이드로과산화물에 대한 낮은 선택성이 동시에 수득된다.
- [0194] 본 발명의 성질 및 이점을 더 설명하기 위해, 하기 실시예가 제공된다. 그러나, 실시예는 설명 목적으로만 제공되는 것이고 본 발명을 한정하기 위한 것이 아님을 인식해야 한다. 그러나, 실시예는 본 발명의 방법에 의해 제조된 촉매가 이미 전술된 바와 같은 현저한 선택성 특징 및 개선된 절단 강도를 보인다는 것을 명확히 입증한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0195] 실시예

[0196] 1. TS-1 촉매의 제조

[0197] 분말 합성

- [0198] 출발 물질: 720 kg의 테트라에톡시실란(TEOS), 400 kg의 테트라프로필암모늄하이드록사이드(TPAOH)(물 중 40 중량%), 16 kg의 테트라에톡시티탄(TEOT) 및 550 kg의 탈이온수(DI 물)
- [0199] 550 kg의 DI 물을 반응 용기에 공급하고 교반하였다. 400 kg의 TPAOH를 교반 하에서 첨가하였다. 교반을 1시간 동안 계속하였다. 생성된 혼합물을 적합한 용기 내로 옮겼다. 반응 용기를 총 2,000 ℓ의 DI 물로 2회 세척하였다. 300 kg의 TEOS를 세척된 반응 용기에 공급하고 교반하였다. 80 kg의 TEOS와 16 kg의 TEOT의 혼합물을 300 kg의 TEOS에 첨가하였다. 남은 340 kg의 TEOS를 첨가하였다. 그 후, TPAOH 용액을 첨가하고, 생성된 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 그 다음, 반응 용기를 가열하고, 수득된 에탄올을 증류로 분리하였다. 상기 용기의 내부 온도가 95℃에 도달하였을 때, 상기 반응 용기를 냉각시켰다. 1143 kg의 물을 상기 용기 내의 생성된 현탁액에 첨가하고, 상기 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 결정화를 자생 압력에서 175℃에서 24시간 이내에 수행하였다. 수득된 티탄 실리칼라이트-1 결정을 분리하고 건조하고 공기 중에서 500℃의 온도에서 하소하였다.
- [0200] 성형
- [0201] TS-1 분말 및 왈로셀(Walocel)을 분쇄기 내에서 혼합하고 5분 동안 혼합하였다. 10분 이내에 폴리스티렌 분산액을 연속적으로 첨가하였다. 그 후, 15 ℓ의 루독스를 연속적으로 첨가하였다. 생성된 혼합물을 5분 동안 혼합하고, PEO를 15분 이내에 연속적으로 첨가한 후 10분 동안 혼합하였다. 그 다음, 물을 첨가하였다. 직경이 1.5 mm인 원형 구멍을 갖는 매트릭스를 통해 성형가능한 덩어리를 압출하였다. 수득된 가닥을 120℃의 온도에서 밴드 드라이기 내에서 2시간 동안 건조하고 회박 공기(100 m³/h 공기/100 m³/h 질소) 중에서 550℃의 온도에서 하소하였다. 수율은 89 kg이었다(압출물 I).
- [0202] 이 절차를 반복하였고, 수율은 88 kg이었다(압출물 II).
- [0203] 물 처리
- [0204] 출발 물질: (a) 88 kg의 압출물 I 및 890 kg의 DI 물; 및 (b) 87 kg의 압출물 II 및 880 kg의 DI 물
- [0205] (a)의 경우, 물을 각각의 교반된 용기 내에 충전시키고, 압출물 I을 첨가하였다. 84 mbar의 압력에서 상기 용기를 139℃ 내지 143℃의 내부 온도로 가열하였다. 생성된 압력은 2.1 내지 2.5 bar이었다. 물 처리를 36시간 동안 수행하였다. 압출물을 여과로 분리하고 공기 중에서 123℃에서 16시간 동안 건조하고, 2℃/분의 속도로 470℃의 온도까지 가열하고, 공기 중에서 490℃의 온도에서 5시간 동안 보관하였다. 수율은 81.2 kg이었다.
- [0206] (b)의 경우, 물을 각각의 교반된 용기 내에 충전시키고, 압출물 II를 첨가하였다. 84 mbar의 압력에서 상기 용기를 141℃ 내지 143℃의 내부 온도까지 가열하였다. 생성된 압력은 2.3 내지 2.5 bar이었다. 물 처리를 36시간 동안 수행하였다. 압출물을 여과로 분리하고 공기 중에서 123℃에서 16시간 동안 건조하고, 2℃/분의 속도로 470℃의 온도까지 가열하고, 공기 중에서 490℃의 온도에서 5시간 동안 보관하였다. 수율은 77.3 kg이었다.
- [0207] **2. 촉매 압출물(b) 상의 탄소질 물질의 침착**
- [0208] 2.1. 180 g의 촉매 압출물(b)을 수직 반응기 내에 충전시켰다. 하부에서, 상기 반응기는 직경이 2 내지 3 mm인 18 g의 동석(steatite) 펠렛을 함유하였다. 상부에서, 상기 반응기는 직경이 5 mm인 17 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 유속이 600 Nℓ/h(시간 당 노르 리터)인 질소를 사용하여 상기 반응기를 450℃의 온도까지 단계적으로 가열하였다. 이 온도를 유지하였다. 그 다음, 프로펜을 20 Nℓ/h의 유속으로 상기 반응기에 16시간 동안 통과시켰다. 그 후, 상기 촉매를 질소 하에서 냉각시키고 주위 온도에서 상기 반응기로부터 제거하였다. 수율: 180 g. 수득된 압출물로부터 회색 가닥을 수동으로 분리하였다. 회색 가닥의 수율: 24 g.
- [0209] 2.2. 176 g의 촉매 압출물(b)을 수직 반응기 내에 충전시켰다. 하부에서, 상기 반응기는 직경이 2 내지 3 mm인 18 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 상부에서, 상기 반응기는 직경이 5 mm인 21 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 유속이 600 Nℓ/h(시간 당 노르 리터)인 질소를 사용하여 상기 반응기를 450℃의 온도까지 단계적으로 가열하였다. 이 온도를 유지하였다. 그 다음, 프로펜을 30 Nℓ/h의 유속으로 상기 반응기에 30시간 동안 통과시켰다. 그 후, 상기 촉매를 질소 하에서 냉각시키고 주위 온도에서 상기 반응기로부터 제거하였다. 수율: 176 g. 수득된 압출물로부터 회색 가닥을 수동으로 분리하였다. 회색 가닥의 수율: 31 g.
- [0210] 2.3. 175 g의 촉매 압출물(b)을 수직 반응기 내에 충전시켰다. 하부에서, 상기 반응기는 직경이 2 내지 3 mm인 18 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 상부에서, 상기 반응기는 직경이 5 mm인 24 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 유속이 600 Nℓ/h(시간 당 노르 리터)인 질소를 사용하여 상기 반응기를 450℃의 온도까지 단계적으로 가열하였다. 이 온도를 유지하였다. 그 다음, 프로펜을 39 Nℓ/h의 유속으로 상기 반응기에 12시간 동안 통과시켰다. 그 후, 상기 촉매를 질소 하에서 냉각시키고 주위 온도에서 상기 반응기로부터 제거하였다. 수율: 175 g. 수득된 압출

물로부터 회색 가닥을 수동으로 분리하였다. 회색 가닥의 수율: 20 g.

- [0211] 2.4. 177 g의 촉매 압출물(b)을 수직 반응기 내에 충전시켰다. 하부에서, 상기 반응기는 직경이 2 내지 3 mm인 18 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 상부에서, 상기 반응기는 직경이 5 mm인 19 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 유속이 750 Nℓ/h(시간 당 노르 리터)인 질소를 사용하여 상기 반응기를 450℃의 온도까지 단계적으로 가열하였다. 이 온도를 유지하였다. 그 다음, 프로펜을 35 Nℓ/h의 유속으로 상기 반응기에 21시간 동안 통과시켰다. 그 후, 상기 촉매를 질소 하에서 냉각시키고 주위 온도에서 상기 반응기로부터 제거하였다. 수율: 177 g. 수득된 압출물로부터 회색 가닥을 수동으로 분리하였다. 회색 가닥의 수율: 47 g.
- [0212] 2.5. 179 g의 촉매 압출물(b)을 수직 반응기 내에 충전시켰다. 하부에서, 상기 반응기는 직경이 2 내지 3 mm인 19 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 상부에서, 상기 반응기는 직경이 5 mm인 26 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 유속이 600 Nℓ/h(시간 당 노르 리터)인 질소를 사용하여 상기 반응기를 450℃의 온도까지 단계적으로 가열하였다. 이 온도를 유지하였다. 그 다음, 프로펜을 39 Nℓ/h의 유속으로 상기 반응기에 30시간 동안 통과시켰다. 그 후, 상기 촉매를 질소 하에서 냉각시키고 주위 온도에서 상기 반응기로부터 제거하였다. 수율: 179 g. 수득된 압출물로부터 회색 가닥을 수동으로 분리하였다. 회색 가닥의 수율: 24 g.
- [0213] 2.6. 184 g의 촉매 압출물(b)을 수직 반응기 내에 충전시켰다. 하부에서, 상기 반응기는 직경이 2 내지 3 mm인 18 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 상부에서, 상기 반응기는 직경이 5 mm인 28 g의 동석 펠렛을 함유하였다. 유속이 600 Nℓ/h(시간 당 노르 리터)인 질소를 사용하여 상기 반응기를 450℃의 온도까지 단계적으로 가열하였다. 이 온도를 유지하였다. 그 다음, 프로펜을 70 Nℓ/h의 유속으로 상기 반응기에 30시간 동안 통과시켰다. 그 후, 상기 촉매를 질소 하에서 냉각시키고 주위 온도에서 상기 반응기로부터 제거하였다. 수율: 178 g. 수득된 압출물로부터 회색 가닥을 수동으로 분리하였다. 회색 가닥의 수율: 16 g.
- [0214] 2.7. 단락 2.1 내지 2.6으로부터 수득된 회색 가닥들을 혼합하였고, 그들의 총 유기 탄소 함량(TOC 함량)은 0.074 중량%로 측정되었다. 이들 가닥들은 하기에서 촉매 A1로서 지칭된다. 상기 단락 2.1 내지 2.6에 기재된 바와 같은 회색 가닥의 분리 후 남은 백색 가닥들도 혼합하였고, 이들의 총 유기 탄소 함량(TOC 함량)은 0.031 중량%로 측정되었다. 이들 가닥들은 하기에서 촉매 A2로서 지칭된다. 상기 단락 1에 기재된 바와 같은 물 처리 후 수득된 가닥(압출물(b))은 하기에서 촉매 C로서 지칭된다.
- [0215] **3. 에폭시화 시험**
- [0216] 촉매 A1(본 발명의 촉매), 촉매 A2(본 발명의 촉매) 및 촉매 C(비교 촉매)를, 용매로서의 메탄올의 존재 하에서 프로필렌을 과산화수소로 에폭시화하기 위한 촉매로서 사용하였다.
- [0217] 길이가 1,400 mm이고 외직경이 10 mm이고 내직경이 7 mm인 수직으로 정렬된 관형 반응기를 반응기로서 사용하였다. 상기 반응기에는 냉각 재킷이 장착되었다. 상기 반응기를 15 g의 각각의 촉매로 충전시켰다. 출발 물질들을 하기 유속으로 상기 반응기에 통과시켰다: 메탄올(49 g/h); 과산화수소(9 g/h); 프로필렌(7 g/h). 상기 반응기를 나오는 반응 혼합물을 기준으로 측정된 과산화수소 전환이 본질적으로 90%에서 일정하도록 상기 반응 혼합물의 온도를, 냉각 재킷을 통과한 냉각 매질을 통해 조절하였다. 이 온도는 전형적으로 50 내지 100시간의 유도 시간 후 35℃ 내지 45℃이었다. 반응기 내의 압력은 20 bar로 일정하게 유지되었고, 상기 반응 혼합물은 (고정 층 촉매와 별도로) 하나의 단일 액체상으로 구성되었다.
- [0218] 과산화수소 수용액(안정화된, 40 중량%의 과산화수소)을 과산화수소 용액으로서 사용하였다. 이 과산화수소 스트림은 1 몰의 과산화수소 당 111 마이크로몰의 나트륨 이온, 1 몰의 과산화수소 당 91.8 마이크로몰의 나트륨 인(P) 및 1 kg의 과산화수소 당 80 mg의 질산염을 안정화제로서 함유하였다. 나트륨과 별도로, 과산화수소 스트림은 단지 미량의(10 중량ppb 미만)의 다른 금속(철, 알루미늄, 주석, 팔라듐)을 함유하였다. 이러한 과산화수소 수용액은 예를 들면, 솔베이(Solvay)로부터 수성 미정제 세척된 과산화수소로서 상업적으로 입수될 수 있다. 중합체 등급 프로펜(99.9 중량% 프로펜)을 프로필렌으로서 사용하였다.
- [0219] 상기 반응기를 나오는 생성물 스트림을 기체상과 액체상이 분리되는 용기 내에서 주위 압력까지 감압시켰다. 기체의 양을 부피 면에서 측정하고, 기체의 조성을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 과산화물의 총 농도를 요오드적정법으로 측정하였다. H₂O₂의 농도를 황산티탄 방법을 사용하는 비색법으로 측정하였다. 2개의 값들 사이의 차이는 일반적으로 하이드로퍼옥시프로판올(1-하이드로퍼옥시-2-프로판올 및 2-하이드로퍼옥시-1-프로판올)의 농도에 대한 우수한 척도이고, 이것은 상기 혼합물을 과량의 트리페닐포스핀으로 환원시키기 전 및 후에 GC에 의한 프로필렌 글리콜 양의 측정에 의해 확인되었다. FID 검출기를 사용하고 1,4-디옥산을 내부 표준물질로서 사용하는 GC를 사용하여 모든 다른 유기 성분들을 측정하였다. 특히, 부산물 및 이차 생성물인 산소, 메톡시프

로판올(MOP) 및 하이드로과산화물에 대한 상기 에폭시화 방법의 선택성을 측정하였다. 선택성은 과산화수소를 기준으로 한 선택성으로서 계산되었다.

[0220] 200, 300, 400 및 500시간 후 상기 에폭시화 방법의 각각의 값들은 하기 표 1에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 바람직한 촉매가 탄소질 물질을 함유하지 않은 비교 촉매 C에 비해 우수한 선택성 특징을 갖는다는 것이 명확히 입증된다. 0.01 내지 0.06 중량%의 가장 바람직한 범위 내에 있는 촉매 A2의 탄소질 물질의 양이 0.074 중량%의 양(촉매 A1)보다 훨씬 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0221] 추가로, 300시간의 실행시간 후, 관형 반응기의 재킷을 통과한 냉각 매질의 온도는 상기 3개의 촉매들의 비교를 가능하게 하는 내부 표준으로서 선택된, 상기 명시된 바와 같은 90%의 과산화수소 전환을 가능하게 하기 위해 촉매 C의 경우 42℃까지 증가되어야 했다. 본 발명의 촉매에 관한 한, 400시간 후 각각의 온도는 촉매 A2의 경우 40℃이었고 촉매 A1의 경우 42℃이었다. 400시간 후, 상기 온도는 촉매 C의 경우 44℃이었지만, 촉매 A2의 경우 단지 41.5℃이었고 촉매 A2의 경우 42℃이었다. 500시간 후, 상기 온도는 촉매 C의 경우 45℃이었지만 촉매 A1 및 A2 둘다의 경우 단지 43℃이었다.

[0222] 명백하게는, 본 발명의 촉매는 특히, 산업적 규모의 공정의 경우 중요한 긴 실행시간 실험 동안 개선된 수명 특징을 보였다. 더욱이, 하기 표 1에 나타난 바와 같이 부산물 및 이차 생성물에 대한 우수한 선택성 값 이외에, 또한 촉매 A2는 상기 온도 기준 수명 특징에 관한 한 가장 우수한 촉매라는 것을 발견하였다.

표 1

[0223] 선택성(산화프로필렌, 부산물, 이차 생성물)

#시간 후	(H ₂ O ₂ 를 기준으로 한) #의 선택성	촉매 A1	촉매 A2	촉매 C
		선택성/%(H ₂ O ₂ 전환 = 90 ± 2%에서)		
200	산화프로필렌	95.5	96.3	95.7
	산소	0.5	0.3	0.4
	하이드로과산화물	1.4	1.5	1.5
	메톡시프로판올	2.3	1.7	2.3
300	산화프로필렌	95.3	96.5	95.3
	산소	0.6	0.3	0.5
	하이드로과산화물	1.5	1.5	1.6
	메톡시프로판올	2.3	1.5	2.4
400	산화프로필렌	94.7	95.3	94.9
	산소	0.6	0.6	0.5
	하이드로과산화물	1.7	1.7	1.7
	메톡시프로판올	2.8	2.0	2.5
500	산화프로필렌	94.9	95.7	94.9
	산소	0.7	0.5	0.5
	하이드로과산화물	1.7	1.6	1.6
	메톡시프로판올	2.6	2.0	2.6

[0224] 촉매 A1 및 A2는 상기 상세히 기재된 바와 같이 즈웍 장치를 사용하여 측정된 경우 23 N보다 약간 더 높은 분쇄 강도를 갖는다. 그러나, 촉매 C는 20.8 N의 절단 강도를 갖는다.