

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <i>B01J 23/50 (2006.01)</i>	(45) 공고일자 2006년10월31일 (11) 등록번호 10-0641542 (24) 등록일자 2006년10월25일
(21) 출원번호 10-2001-7003173 (22) 출원일자 2001년03월12일 번역문 제출일자 2001년03월12일 (86) 국제출원번호 PCT/EP1999/006725 국제출원일자 1999년09월10일	(65) 공개번호 10-2001-0079798 (43) 공개일자 2001년08월22일 (87) 국제공개번호 WO 2000/15335 국제공개일자 2000년03월23일
(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 짐바브웨, EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘, EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,	
(30) 우선권주장 60/100,196 (73) 특허권자 셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이 네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30 (72) 발명자 로케마이어 잣로버트 미국텍사스77479수거랜드3403스토니미스트드라이브 (74) 대리인 차윤근	1998년09월14일 미국(US) 차윤근

심사관 : 이재식

(54) 에폭시화 촉매 캐리어, 이의 제조 및 용도
------------------------------

## 요약

5 ppmw/5 분 이하의 나트륨 가용화 속도를 지닌 내화성 무기 물질을 포함하는 촉매 캐리어가 제공된다. 부가적으로 촉매는 5 ppm/5분 이하의 나트륨 가용화 속도를 지닌 내화성 무기 물질 캐리어; 및 캐리어상에 침착된 1 이상의 촉매 반응성 금속을 포함한다. 또한 5 ppmw/5 분 이하의 나트륨 가용화 속도를 지닌 올레핀 및 산소 함유 알루미나계 캐리어; 및 상기 캐리어상에 침착된 촉매 반응성 은으로부터 알킬렌 옥사이드의 증기상 생성에 적당한 촉매를 제공한다.

## 색인어

에폭시화 촉매 캐리어, 이의 제조 및 용도

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 개선된 촉매 성질을 지닌 촉매, 특히 에폭사이드의 제조에 적당한 촉매에 관한 것이다.

### 배경기술

촉매 캐리어의 벌크에서 가용성 종의 총 농도를 저하시키는 방법에 관해 기재되고 있다. 이러한 방법은 일반적으로 캐리어 벌크 전체에 걸쳐 이러한 종의 농도를 낮추는 방식으로 캐리어를 제조하는 공정을 수반한다. 이러한 접근법은 캐리어 제형을 제한하며, 종종 높은 캐리어 밀도와 같은 원하지 않는 결과를 야기한다.

미국 특허 4,797,270은 알루미나 분말의 나트륨 함량을 감소시키는 수세척에 관해 기재하고 있다. 세척수의 pH는 기타 금속의 추출에 적합하도록 조절될 필요가 있으며 일본 특허 JP56164013은 하소된  $\alpha$ -알루미나 원료로부터 우라늄과 토륨을 추출하기 위해 낮은 pH(산)의 사용에 관해 기재하고 있다.

미국 특허 4,361,504 및 4,366,092는 에틸렌 옥사이드 촉매가 캐리어상에 은 또는 은/금의 침착 후 수세척될 것을 제안하고 있다. EP-211521은 은 주입 공정 또는 알칼리 금속의 물리적 침착으로부터 촉매상에 남은 염기성 물질을 제거하기 위해 온수를 이용한 촉매 세척에 관해 기재하고 있다. 미국 특허 4,367,167은 주입된 지지체가 용해된 지방족 아민을 함유한 비활성 수 비혼화성 유기 용매에 침지되는 지지된 촉매 공정에 관해 기재하고 있다. 미국 특허 4,810,689는 은 화합물을 침착시키고, 알칼리 금속 화합물의 존재하에 은 화합물을 은으로 해리시키며, 세척에 의해 유기 침착물을 제거한 다음 세척 단계 도중 또는 이후에 주입에 의해 새로운 알칼리 금속을 도입하는 단계에 관해 기재하고 있다. 미국 특허 4,186,106 및 4,125,480은 촉매 금속의 침착 이후 및 촉진제 물질의 침착 이전에 비활성 액체를 이용한 세척에 관해 기재하고 있다. 미국 특허 4,994,587은 약 50 ppm 이하, 바람직하게는 20 중량부ppm 이하의 침출성 나트륨을 지닌 고체 알파-알루미나 지지체상에서 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 그룹 중에서 선택된 산화환원-하프 반응쌍의 적어도 하나의 효율-증진 가스 멤버, 및 산화환원-하프 반응쌍 멤버의 은과 적어도 하나의 효율-증진 나이트레이트염을 포함하는 고체 촉매의 존재하에 알켄과 산소-함유 가스를 접촉시키는 단계를 포함하는 알켄의 에폭시화 공정에 관해 기재하고 있다. 이 문헌은 정해진 산화환원 반응쌍에 대해 비교적 낮은 나트륨의 요구사항과 추가로 관련되며, 기타 경우에 은 촉매에서 침출성 나트륨의 존재는 일반적으로 사용된 에폭시화 조건하에 시스템의 효율을 개선시키는 성향이 있음을 지적하고 있다.

당업계에는 불순물; 즉, 벌크 전체에 걸친 불순물의 총량에 대한 고려사항이 남아있다. 불행하게도, 불순물 제거 기술은 전형적으로 캐리어 자체를 공격하는 것으로 교시하고 있다. 특정 종, 특히 캐리어 표면상의 나트륨의 가용화 속도를 조절하면 개선된 촉매 성질을 지닌 촉매를 생성함이 밝혀졌다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 요약

본 발명에 따르면, 3:1 중량/중량의 비등수에 침지시켜 방출되는 양으로 측정시, 캐리어의 총 중량을 기준으로 5분당 5 ppmw 보다 크지 않은 나트륨 가용화 속도를 지닌 촉매 캐리어를 제공한다.

본 발명의 추가 양태는 캐리어 표면에 존재하는 이온성 종을 이온화시켜 이러한 종의 최소 일부를 제거하거나, 이온성 종을 불용화시키거나, 이온성 종을 고정화시키는데 효과적인 수단에 의해 나트륨 가용화 속도를 달성하는 촉매 캐리어의 제조공정을 제공한다.

본 발명의 다른 양태는 촉매, 특히 올레핀의 증기상 에폭시화에 적당한 촉매를 제공하며, 촉매는 상기 캐리어 및 1 이상의 촉매 반응성 금속 및 임의로는 이 위에 침착되는 1 이상의 촉진제를 포함한다.

### 발명의 상세한 설명

조절된 가용화 속도, 특히 조절된 나트륨 및/또는 가용성 실리케이트 가용화 속도를 지닌 캐리어가 개선된 촉매 성질, 예를 들면 활성, 선택성 및 시간에 따른 활성 및/또는 선택성을 지닌 촉매를 제공함이 밝혀졌다. 가용화 속도 조절은 벌크 캐리어 물질의 불순한 정도에 상관없이, 대부분의 촉매의 성질을 개선시키는 작용을 하는 것으로 여겨진다. 또한, 가용화 속도 조절은 유기 또는 무기 캐리어의 경우에 작용할 것이다.

본 발명의 전형적인 캐리어는 5 ppmw/5분 이하로 조절되는 비등수에서 나트륨 가용화 속도를 가진다. 본원에서 사용된 "가용화 속도"는 정해진 시간동안 비등 용매:캐리어의 3:1비에서 캐리어를 용매에 둔 후 용매에서 나트륨의 측정가능한 가용화 속도를 말한다. 이에 따라, 비등수에서 5 ppmw 나트륨/5분의 가용화 속도는 캐리어가 5분간 비등수에 존재한 후 물에서 측정된 나트륨의 양이다.

캐리어는 보통 무기 물질, 예를 들면 알루미나계, 실리카계 화합물, 또는 이들의 조합물, 예를 들면 알루미나-실리카 캐리어이다. 캐리어는 또한 탄소계 물질, 예를 들면 목탄, 활성탄, 또는 폴러렌(fullerene)으로 제조될 수 있다.

전형적으로 무기형 캐리어에 존재하는 이온성 종은 나트륨, 칼륨, 알루미네이트, 가용성 실리케이트, 칼슘, 마그네슘, 알루미노실리케이트, 및 이들의 조합물을 포함한다. 표면에 존재하는 이온성 음이온 종, 특히 이온성 실리케이트가 특히 고려된다. 실리케이트의 가용화 속도는 전도식 커플링 플라즈마(ICP) 기술에 의해 측정될 수 있고 표면에 존재하는 실리콘 종의 양은 x-선 광전자 분광기(XPS)로 측정될 수 있다. 그러나, 나트륨이 실리케이트가 용해되는 동일한 용액에서 용해되기 때문에, 나트륨의 가용화 속도는 이온종 제거의 보다 단순한 체크가 되며 본 발명을 정의하는 지시자로서 선택되고 있다. 또 다른 측정 기술은 처리 용액의 전기 전도성을 측정하는 것이다.

본원에서 사용된 캐리어의 "표면"은 표준 Brunauer, Emmett 및 Teller(B.E.T.)법으로 측정될 수 있는 캐리어의 면적이다. 구체적으로 말해, 캐리어 표면은 반응이 일어나는 부위이다. 캐리어 표면상의 이온성 종 농도의 저하는 원하는 표면 나트륨 가용화 속도를 달성하는데 효과적이면서 비용 효율적 수단인 것으로 밝혀졌다. "이온성" 종은 이온화될 수 있는 종이며, 용어 "이온성" 또는 "이온"은 전기적으로 하전된 화학 부위를 말한다.

이온성 종의 표면 가용화 속도 저하는 (i) 이온성 종을 이온화시켜 이러한 종을 제거하거나, (ii) 이온성 종을 불용화시키거나, (iii) 이온성 종을 고정화시키는데 효과적인 임의 수단에 의해 달성될 수 있다. 그러나, 공격 매질의 사용은 이러한 매질이 캐리어를 용해시켜, 벌크로부터 상당히 많은 물질을 추출해 내어, 세공에 산성 또는 염기성 부위를 만들어내는 성향으로 인해 바람직하지 않다. 고려된 공격 매질인 산은 캐리어상의 양이온을 제거하지만 원하지 않는 음이온, 예를 들어 실리케이트의 제거에는 상당히 비효율적이다. 농도 저하에 효과적인 수단은 캐리어 세척; 이온 교환; 불순물의 증발, 침전, 또는 격리; 표면상의 이온성 종을 불용화시키는 반응; 및 이들의 조합식 방법을 포함한다. 벌크 캐리어가 처리되거나, 캐리어 형성에 사용된 원료가 캐리어 제조 이전에 처리될 수 있다. 캐리어 원료 및 최종 캐리어 모두를 처리하는 경우 가용화 속도 조절면에서 상당한 개선이 관찰된다.

캐리어로부터 촉매를 제조하기 위해, 캐리어에는 전형적으로 캐리어상에 촉매 유효량의 금속을 침착시키거나 주입시키기에 충분히 적당한 용매에 용해되는 금속 화합물(들), 착물(들) 및/또는 염(들)이 주입된다. 본원에서 사용된 "촉매 유효량"은 측정가능한 촉매 효과를 제공하는 금속의 양을 말한다. 예를 들어, 올레핀 에폭시화 촉매를 말하는 경우 금속의 촉매 유효량은 올레핀과 산소를 알킬렌 옥사이드로 측정가능한 정도의 전환율을 제공하는 금속의 양이다. 부가적으로, 1 이상의 촉진제로 또한 촉매 반응성 금속의 침착 이전에, 이와 동시에, 또는 이후에 캐리어상에 침착될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "촉진제"는 이러한 성분을 함유하지 않은 촉매와 비교시 촉매의 촉매 성질을 1 이상 개선시키는데 효과적으로 작용하는 성분을 말한다.

캐리어를 수소 이온 활성이 저하된 주입 용액과 접촉시켜 금속 침착을 수행하는 경우에 촉매 성질의 추가 개선이 관찰된다. 본원에서 사용된 "수소 이온 활성"은 수소 이온 선택 전극의 전위로 측정되는 수소 이온 활성이다. 본원에서 사용된 "저

하된" 수소 이온 활성을 지닌 용액은 염기의 첨가에 의해 수소 활성이 변화되어, 변화된 용액의 수소 이온 활성이 변화되지 않은 상태의 동일한 용액의 수소 이온 활성과 비교하여 낮아진 용액을 말한다. 용액을 변화시키기 위해 선택된 염기는 본래 주입 용액보다 낮은  $pK_b$ 를 지닌 임의 염기 또는 화합물 중에서 선택될 수 있다. 주입 용액의 제형을 변화시키지 않는; 즉, 주입 용액에서 원하는 금속 농도를 변화시키지 않고 캐리어상에 침착되는 염기를 선택함이 특히 바람직하다. 유기 염기는 주입 용액 금속 농도를 변화시키지 않을 것이며, 이의 예로는 테트라알킬암모늄 히드록사이드 및 1,8-비스-(디메틸 아미노)-나프탈렌이 있다. 주입 용액의 금속 농도의 변화가 고려할 사항이 아니라면, 금속 히드록사이드를 이용할 수 있다.

주입 용액이 최소한 부분적으로 수성이면, 수소 활성의 변화 지표는 pH 미터로 측정될 수 있으며, 단, 얻어진 측정값은 실제, 수성 정의에 의한 pH가 아니다. 본원에서 사용된 "측정된 pH"는 표준 pH 프로브를 이용한 비-수성 시스템 pH 측정치를 의미한다. 초기 주입 용액에서 염기가 첨가된 주입 용액까지의 "측정된 pH"의 작은 변화에도 효과적이며 촉매 성질의 개선은 "측정된 pH" 변화가 염기 첨가에 따라 증가할수록 계속된다. 높은 염기 첨가는 촉매 성능에 악영향을 미치지 않지만; 높은 히드록사이드 첨가는 주입 용액의 슬러지화를 야기하여, 제조를 어렵게 한다. 염기 첨가가 너무 낮으면, 수소 이온 활성에 영향이 없을 것이다. 수소 이온 활성 저하 과정은 이것만 이용될 때; 즉, 주입 이전에 이온성 종 농도가 낮아지지 않을 때 매우 효과적이다.

촉매 전구체로 알려진 주입된 캐리어는 촉매 금속을 환원시키는 대기의 존재하에 건조된다. 업계에 알려진 건조 방법은 증기 건조, 조절된 산소 농도를 지닌 대기 건조, 환원 대기에서 건조, 공기 건조, 및 적당한 램핑 또는 스테이징 온도 곡선을 이용한 스테이징 건조를 포함한다.

예를 들면, 본 발명은 에폭시화 촉매로 알려진 에폭사이드의 증기상 생성에 적당한 촉매에 관해 보다 상세히 기재될 것이다.

에폭시화 촉매는 전형적으로 캐리어상에 침착된 1 이상의 촉매 반응성 금속과 함께 무기 캐리어, 예를 들면  $\alpha$ -알루미나와 같은 알루미나계 캐리어를 포함한다. 캐리어는 전형적으로 특정 이온성 종, 예를 들면  $\alpha$ -알루미나 캐리어를 함유하고, 전형적으로는 나트륨, 칼륨, 알루미네이트, 가용성 실리케이트, 칼슘, 마그네슘, 알루미노실리케이트, 및 이들의 조합물을 포함한 종을 포함한다. 실리케이트 및 특정 기타 종이 에폭시화 촉매에 특히 원하지 않는 이온성 종임이 밝혀졌다.

본 발명에 따르면, 3:1 중량/중량의 비등수에서 나트륨 가용화 속도가 5 ppmw/5분 이하로 조절된다. 가용화 속도는 앞서 기재한 바와 같이 표면상의 이온성 종의 농도를 저하시켜 조절될 수 있다.

조절된 가용화 속도를 지닌 캐리어에는 캐리어상에 원하는 침착을 야기하기에 충분히 적당한 용매에 용해되는 금속 이온 또는 화합물(들), 착물(들) 및/또는 염(들)이 주입된다. 은이 침착 물질이면, 전형적인 침착은 총 촉매의 중량을 기준으로 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 은이다. 주입된 캐리어는 차후 용액으로부터 분리되고 침착된 금속(들) 화합물은 금속 은으로 환원된다.

1 이상의 촉진제는 금속의 침착 이전에, 이와 동시에, 또는 이후에 침착될 수 있다. 에폭시화 촉매용 촉진제는 전형적으로 황, 인, 붕소, 불소, IA-VIII족 금속, 희토금속, 및 이들의 조합물 중에서 선택된다. 촉진제는 전형적으로 적당한 용매에 용해되는 촉진제의 화합물(들) 및/또는 염(들)이다.

올레핀 에폭시화 옥사이드 촉매의 경우, IA족 금속은 전형적으로 칼륨, 루비듐, 세슘, 리튬, 나트륨, 및 이들의 조합물 중에서 선택되고; 칼륨 및/또는 세슘 및/또는 루비듐이 바람직하다. 세슘+ 적어도 하나의 부가적인 IA족 금속의 조합물, 예를 들면 세슘+ 칼륨, 세슘+ 루비듐, 또는 세슘+ 리튬이 좀더 바람직하다. IIA족 금속은 전형적으로 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 및 이들의 조합물 중에서 선택되고, VIII족 전이 금속은 전형적으로 코발트, 철, 니켈, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 및 이들의 조합물 중에서 선택되고; 희토금속은 전형적으로 란타늄, 세륨, 네오디뮴, 사마리움, 가돌리늄, 디스프로시뮴, 에르븀, 이테르븀, 및 이들의 조합물 중에서 선택된다. 기타 촉진제의 예(제한없음)는 페레네이트, 설페이트, 몰리브네이트, 텅스테이트, 크로메이트, 포스페이트, 보레이트, 설페이트 음이온, 플루오라이드 음이온, IIIB-VIB족 옥시음이온, III족-VIIB족 중에서 선택된 원소의 옥시음이온, 할라이드 음이온을 지닌 알칼리(린) 금속염, 및 IIIA-VIIA 및 IIIB-VIIB족 중에서 선택된 옥시음이온을 포함한다. IA족 금속 촉진제의 양은 총 촉매의 금속 중량부로 표현시 전형적으로 10 ppm 내지 1500 ppm 범위이고, VIIb족 금속은 총 촉매에서 금속 중량부로 표현시 3600 ppm 이하이다.

촉매 성질면에서 추가 개선을 위해, 주입 용액의 수소 이온 활성은 염기의 첨가에 의해 낮아진다. 에폭시화 촉매를 위한 전형적인 주입 용액은 강염기성이 되기 시작하여, 강염기는 수소 이온 활성을 추가로 낮추는데 이용된다. 강염기의 예는 테트라에틸암모늄 히드록사이드와 같은 알킬 암모늄 히드록사이드, 리튬 히드록사이드 및 세슘 히드록사이드를 포함한다.

원하는 주입 용액 제형 및 금속 로딩을 유지하기 위해, 테트라에틸암모늄 히드록사이드와 같은 유기 염기가 바람직하다. 이들 시스템에 염기 첨가는 전형적으로 약 3 범위에 이르는 "측정된 pH" 변화를 만들며, 주입 시스템이 수성이 아니기 때문에 "측정된 pH"는 실제 pH가 아니다.

최광의의 측면에서 이들 측매에 이용된 캐리어는 다수의 통상적이고, 다공성인 내화성 측매 캐리어 또는 비교적 비활성으로 간주되는 캐리어 물질일 수 있다. 이러한 통상적인 물질은 업계의 숙련인에게 알려져 있고 천연 또는 합성 기원일 수 있다. 에폭시화 측매용 캐리어는 바람직하게는 다공성 구조이고 약  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  이하, 바람직하게는 약  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  이하의 표면적을 가진다. 여러 측매용 캐리어의 예는 (상표명 "Alundum"하에 판매되는 물질을 포함한) 알루미늄 옥사이드, 목탄, 속돌, 마그네시아, 지르코니아, 키젤구어(kieselguhr), 폴러 토(fuller's earth), 실리콘 카바이드, 실리카 및/또는 실리콘 카바이드를 포함한 다공성 응집체, 실리카, 마그네시아, 선택된 점토, 인공 및 천연 제올라이트, 알칼리토 카보네이트, 및 세라믹이다. 올레핀 에폭시화 측매의 제조에 특히 유용한 내화성 캐리어는 알루미늄 함유 물질, 특히  $\alpha$ -알루미나를 포함하는 것을 포함한다.  $\alpha$ -알루미나-함유 캐리어의 경우, B.E.T.법으로 측정시  $0.03$  내지  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $0.05$  내지  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , 좀 더 바람직하게는  $0.1$  내지  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 고유 표면적, 및 통상적인 수 흡착 기술로 측정시  $0.1$  내지  $0.75 \text{ ml/g}$  용적부의 수세공 용적을 가진 것이 바람직하다. 고유 표면적 측정을 위한 B.E.T.법에 관해서는 문헌[참조: Brunauer, S., Emmett, P.Y. and Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16(1938)]에 상세히 기재되어 있다.

특정 타입의  $\alpha$ -알루미나 함유 캐리어가 특히 바람직하다. 이러한  $\alpha$ -알루미나 캐리어는 비교적 일정한 세공 직경을 가지고 좀 더 상세하게는  $0.1$  내지  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $0.1$  내지  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 B.E.T. 고유 표면적, 및  $0.10$  내지 약  $0.55 \text{ ml/g}$ 의 수세공 용적을 가짐을 특징으로 한다. 이러한 캐리어의 제조업자는 Norton Chemical Process Products Corporation과 United Catalysts, Inc.(UCI)를 포함한다.

방금 기재된 에폭시화 측매는 에폭사이드, 특히 에틸렌 옥사이드의 증기상 생성에 이용된다. 전형적인 에폭시화 공정은 측매를 반응기에 로딩하는 단계를 수반한다. 전형적으로 에틸렌, 산소, 이산화 탄소, 질소 및 에틸 클로라이드의 혼합물로 전환되는 공급원료는 승압 및 승온에서 측매층 위를 통과한다. 측매는 공급원료를 에틸렌 옥사이드를 함유한 배출 스트림 산물로 전환시킨다. 질소 옥사이드( $\text{NO}_x$ )도 공급원료에 첨가되어 측매 전환 효율을 증가시킬 수 있다.

하기 실시예에서 본 발명을 구체적으로 예를 들어 기술할 것이다.

### 실시예

#### 캐리어

표 I은 실시예에서 사용된 캐리어를 도시하고 있다.

[표 I]

캐리어	A	B	C	D
B.E.T. 표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>(a)</sup>	0.84	0.97	0.78	0.87
수 흡착(%)	39.7	46.2	37.6	43.4
파열 강도 (kg) <sup>(b)</sup>	6.53	8.07	12.29	5.44
총 세공 용적 ( $\text{ml/g}$ ) <sup>(c)</sup>	0.408	0.460	0.390	
중간 세공 직경 (마이크론) <sup>(c)</sup>	1.8	2.7	1.3	
$\text{SiO}_2$ (중량%)	0.5	0.8	0.1	0.5
벌크 산-침출성 Na (ppmw)	438	752	186	339
벌크 산-침출성 K (ppmw)	85	438	109	37
벌크 산-침출성 Ca (ppmw)	207	508	526	123
벌크 산-침출성 Al (ppmw)	744	1553	657	499
벌크 산-침출성 $\text{SiO}_2$ (ppmw)	808	1879	1560	600
알파-알루미나 (중량%)	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

a Brunauer, Emmett 및 Teller, loc. cit.의 방법

b 평판 파열 강도, 단일 펠릿

c Micromeritics Autopore 9200 또는 9210 (130° 접촉각, Hg의 0.473 N/m 표면 장력)을 이용한  $3.8 \times 10^8$  Pa로 수은 관입에 의해 측정됨

### 실시예 1, 2, 3, 4, 6, 7, 12에 대한 캐리어 수 세척 과정

비등 탈이온수 300 그램에 캐리어 100 그램을 15분간 침지시켜 캐리어 세척을 수행했다. 캐리어를 끓겨와 새로운 비등수 300 그램에 또다시 15분간 두었다. 총 3회 침지의 경우 이러한 과정을 1회 이상 반복했고, 이 시점에 캐리어를 물에서 분리하여 150°C의 충분히 통기된 오븐에서 18시간 동안 건조시켰다. 건조된 캐리어를 하기 실시예에서 개괄된 과정에 따라 촉매 제조에 이용했다.

### 조입 용액

하기 과정에 의해 은-아민-옥살레이트 원료 용액을 제조했다:

시약용 나트륨 히드록사이드 415 g을 2340 mL의 탈이온수에 용해시키고 온도를 50°C로 조절했다.

1699 g의 고순도의 "스펙트로퓨어" 은 나이트레이트를 2100 mL의 탈이온수에 용해시키고 온도를 50°C로 조절했다.

나트륨 히드록사이드 용액을 50°C로 유지하면서 교반에 의해 은 나이트레이트 용액을 서서히 첨가했다. 혼합물을 15분간 교반한 다음, 온도를 40°C로 낮추었다.

물을 혼합 단계에서 생성된 침전물로부터 제거하고 나트륨과 나이트레이트 이온을 함유한 물의 전도성을 측정했다. 제거된 양에 해당되는 새로운 탈이온수의 양을 은 용액에 역으로 첨가한다. 용액을 40°C에서 15분간 교반했다. 제거된 물의 전도성이  $90 \mu\text{mho}/\text{cm}$  이하일 때까지 본 과정을 반복했다. 1500 mL의 새로운 탈이온수를 첨가했다.

고순도의 옥살산 디하이드레이트 630g을 대략 100g 충분으로 첨가했다. 온도를 40°C로 유지하고 pH를 7.8 이상으로 유지시켰다.

물을 혼합물로부터 제거하여 고농축 은-함유 슬러리를 남겼다. 은 옥살레이트 슬러리를 30°C로 냉각했다.

온도를 30°C 이하로 유지하면서 92 중량% 에틸렌디아민(8% 탈이온수) 699 g을 첨가했다. 생성된 용액은 대략 27-33 중량% 은을 함유하고 있었다.

충분한 45 중량% 수성 CsOH 및 물을 이 용액에 첨가하여 14.5 중량% 은과 원하는 세슘 로딩을 지닌 최종 촉매를 얻었다 (실시예 참조).

### 나트륨 측정 과정

Orion 모델 290A 볼트미터에 연결된 Orion 모델 넘버 8611BN 나트륨 선택 전극을 이용하여 추출 매질의 나트륨 함량을 측정하여 선택된 캐리어의 나트륨 가용화 속도를 측정했다. 전형적인 실험에서, 캐리어 300그램을 총 15분간 탈이온수 900 그램에서 비등시켰다. 이 시간 동안, 3 mL 분취량을 정해진 간격으로 취했다. 각 분취량의 나트륨 함량을 25°C에서 이온 선택 전극을 위해 익히 설정된 과정을 이용하여 분석했다. 5분간 샘플링된 용액에서 나트륨 농도를 이용하여 촉매 제조를 위해 우수하거나 불량한 후보자인 촉매를 평가했다. 결과는 표 II에 주어져 있다.

### [표 II]

선택된 α-알루미나 캐리어를 위해 5분당 나트륨 가용화 속도

캐리어	별크 Na 세척되지 않은 캐리어 (ppmw) <sup>a</sup>	추출된 Na 세척되지 않은 캐리어 (ppmw)	추출된 Na 세척된 캐리어 (ppmw)
A	438	9.2	1.3
A <sup>b</sup>	438	9.2	1.2
B	752	9.2	1.8
C	186	10.2	-

a 표 1에서  
b 실시예 8에 기재된 하기 암모늄 아세테이트 교환

### pH 측정 과정

모델 6.0220.100 조합 전극을 이용하는 Metrohm 모델 744 pH 미터 및 온도 보상을 위해 Pt 100 모델 6.1110.100 저항 온도계를 이용하여 은 용액 pH 측정을 수행했다. 각각의 사용 이전에 시판되는 완충액을 이용하여 미터를 보정했다. 전형적인 측정에서, 촉매 주입에 이용되는 도핑된 은 용액 50 mL 분취량을 플라스틱 시린지에 인라인 부착된 2 마이크론 필터를 통해 100 mL 유리 비이커에 여과시켰다. pH 프로브를 자기 교반 용액으로 떨어뜨리고, 3분 후에 얻어진 수치를 평형화된 pH로서 기록했다. 프로브를 탈이온수를 이용하여 각 측정 사이에 세정하고, 보정을 위해 체크했다. 전극막상에 AgCl 고체의 축적이 이루어지지 않도록 특별히 주의했다. 이러한 축적은 제조자의 권고에 따라 암모늄 히드록사이드 용액에 프로브를 담궈둠으로써 제거되었다.

### 실시예 1

우선 캐리어 세척에 의해 캐리어 A로부터 촉매 전구체를 제조했다. 세척 후, 대략 30 그램의 세척된 캐리어 A를 3.33 kPa 진공하에 주위 온도에서 1분간 두었다. 주입 용액 대략 50 그램을 도입시켜 캐리어를 침지시키고, 진공을 3.33 kPa에서 추가 3분간 유지시켰다. 세슘 목표는 450 ppm/그램의 최종 촉매였다. 진공을 해제시키고 과량의 주입 용액을 500 rpm에서 2분간 원심분리에 의해 촉매 전구체로부터 제거했다. 촉매 전구체를 11.3 m<sup>3</sup>/시간의 공기 유동 스트림에서 4분간 240°C에서 교반하면서 건조시켰다.

### 실시예 1a (비교)

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 A를 주입시키지만; 캐리어 세척을 하지 않았다. 세슘 목표는 400 ppm/그램의 최종 촉매였다.

### 실시예 2

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 B를 캐리어 세척하고 주입시켰다. 세슘 목표는 450 ppm/그램의 최종 촉매였다.

### 실시예 2a (비교)

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 B를 주입시켰지만; 캐리어 세척을 하지 않았다. 세슘 목표는 400 ppm/그램의 최종 촉매였다.

### 실시예 3

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 C를 캐리어 세척 및 주입시켰다. 세슘 목표는 300 ppm/그램의 최종 촉매였다.

### 실시예 3a (비교)

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 C를 주입시켰지만; 캐리어 세척을 하지 않았다. 세슘 목표는 360 ppm/그램의 최종 촉매였다.

### 실시예 4

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 A를 캐리어 세척하고 주입시켰다. 세슘 목표는 450 ppm/그램의 최종 촉매였다. 부가적으로, 35% 수성 테트라에틸암모늄 히드록사이드(TEAH)를 117.8 마이크로몰 OH<sup>-</sup>/㎖ Ag 용액의 목표에서 원료 주입 용액에 첨가하여, 수소 이온 활성을 13.2의 "측정된 pH"로 낮추었다.

#### 실시예 5

캐리어 A 100g을 비등 5 중량% TEAH 300㎖에 15분간 침지시킨 다음, 비등 탈이온수 300㎖에 6회 각각 15분간 침지시켰다. 캐리어를 옮겨와 150℃의 충분히 통기된 오븐에서 18시간 동안 건조시켰다. 캐리어를 400 ppm/그램의 최종 촉매의 세슘 목표로 주입시켰다. 부가적으로, 35 중량% TEAH를 117.8 마이크로몰 OH<sup>-</sup>/㎖ Ag의 목표에서 원료 주입 용액에 첨가하여, 수소 이온 활성을 13.6의 "측정된 pH"로 낮추었다.

#### 실시예 6

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 A를 캐리어 세척 및 주입시켰다. 세슘 목표는 720 ppm/그램의 최종 촉매였다. 부가적으로, TEAH를 물에 용해시키고 117.8 마이크로몰 OH<sup>-</sup>/㎖ Ag의 목표에서 원료 용액에 첨가하여, 수소 활성을 13.2의 "측정 pH"로 낮추고, NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>를 물에 용해시킨 다음 원료 용액에 첨가하여 1.5 마이크로몰 Re/그램의 최종 촉매를 얻었다.

#### 실시예 7

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 A를 캐리어 세척 및 주입시켰다. 세슘 목표는 450 ppm/그램의 최종 촉매였다. 부가적으로, LiOH를 물에 용해시키고 원료 포화 용액에 첨가하여 수소 이온 활성을 13.2의 "측정 pH"로 낮추었다.

#### 실시예 7a (비교)

실시예 7에 기재된 바와 같이 캐리어 A를 주입시켰지만; 캐리어 세척을 하지 않았다. 세슘 목표는 400 ppm/그램의 최종 촉매였다.

#### 실시예 8

캐리어 A 300g을 비등 0.1 M 암모늄 아세테이트 용액 900㎖에 15분간 침지시키고, 탈이온수 300㎖에 25℃에서 15분간 침지시킨데 이어, 비등 탈이온수 300㎖에 3회 각각 15분간 침지시켰다. 캐리어를 옮겨와 150℃의 통풍이 잘되는 오븐에서 18시간 동안 건조시켰다. 캐리어를 실시예 1에 기재된 바와 같이 주입시켰다. 세슘 목표는 450 ppm/그램의 최종 촉매였다. 부가적으로, LiOH를 물에 용해시키고 원료 주입 용액에 첨가하여 수소 이온 활성을 13.2의 "측정 pH"로 낮추었다.

#### 실시예 9

캐리어 A에 대한 α-알루미나 원료 물질을 탈이온수로 25℃에서 세척하고, 머플로(muffle furnace)에서 압출, 건조, 및 연소 이전에 캐리어 A를 형성하는데 이용된 동일한 성분들과 함께 분쇄했다. 생성된 캐리어를 캐리어 D라 칭했다. 캐리어 D를 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방식으로 촉매를 제조했다. 세슘 목표는 510 ppm/그램의 최종 촉매였다. 부가적으로, LiOH를 물에 용해시키고 원료 주입 용액에 첨가하여 수소 이온 활성을 13.2의 "측정 pH"로 낮추었다.

#### 실시예 10

실시예 9에 개괄된 것과 동일한 방식으로 캐리어 D로부터 촉매를 제조했지만; 캐리어 세척을 하지 않았다. 세슘 목표는 360 ppm/그램의 최종 촉매였다.

#### 실시예 11

캐리어 A 100g을 비등 0.1M 바륨 아세테이트 용액 300㎖에 25℃에서 침지시키고, 25℃의 탈이온수 300㎖에 15분간 침지시킨데 이어, 비등 탈이온수 300㎖에 3회 각각 15분간 침지시켰다. 캐리어를 옮겨와 통기성이 우수한 오븐에서 150℃

에서 18시간 동안 건조시켰다. 캐리어를 실시예 1에 기재된 바와 같이 주입시켰다. 세슘 목표는 400 ppm/그램의 최종 촉매였다. 부가적으로, LiOH를 물에 용해시키고 원료 주입 용액에 첨가하여 수소 이온 활성을 13.2의 "측정 pH"로 낮추었다.

### 실시예 12

실시예 1에 기재된 바와 같이 캐리어 A를 캐리어 세척 및 주입시켰다. 세슘 목표는 650 ppm/그램의 최종 촉매였다. 부가적으로, LiOH를 물에 용해시키고 원료 주입 용액에 첨가하여 수소 이온 활성을 13.2의 "측정 pH"로 낮추고  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 를 물에 용해시켜 원료 주입 용액에 첨가하여 1.5 마이크로몰 Re/그램의 최종 촉매를 얻었다.

실시예 1-12의 촉매를 사용하여 에틸렌과 산소로부터 에틸렌 옥사이드를 제조했다. 분쇄 촉매 3-5 그램을 6.35 mm의 내부 직경의 스테인레스강 U-형 투브로 로딩했다. U 투브를 용융 금속조(열 매질)에 침지시키고 말단을 가스 유동 시스템에 연결시켰다. 사용된 촉매의 중량 및 유입 가스 유동 속도를 조절하여 6800 mL 가스/mL 촉매/시간의 가스 시간당 공간 속도를 달성했다. 유입 가스 압력은 1450 kPa였다.

가스 혼합물은 25% 에틸렌, 7.0% 산소, 5% 이산화 탄소, 63% 질소 및 2.0-6.0 ppmv 에틸 클로라이드로 구성된 (개시를 포함하는) 전체 시험 실행 도중 (1회-통과 작업에서) 촉매충을 통과했다.

초기 반응기 (열 매질) 온도는 180°C였다. 온도는 시간당 10°C의 속도로 180°C에서 225°C까지 램프된 다음, 배출 가스 스트림에서 1.5 용적%의 일정한 에틸렌 옥사이드 수준을 달성하도록 조절되었다. 이러한 전환율 수준에서 성능 데이터는 보통 촉매가 적어도 1-2일간 스트림상에 있을 때 얻어진다. 공급 가스 조성, 가스 유동 속도, 및 공급 및 산물 가스 조성을 결정하는데 사용된 분석 기구의 보정에 있어 약간의 차이로 인해, 주어진 촉매의 측정된 선택성 및 활성을 일 시험 실행에서 다음 시험 실행까지 약간 달라질 수 있다.

1.5% 에틸렌 옥사이드의 선택성에 대한 초기 성능값을 측정하여 표 III에 기록해 두었다.

[표 III]

세척되지 않은  $\alpha$ -알루미나 및 세척된  $\alpha$ -알루미나로부터 제조된 촉매의 성능 특성

실시예	캐리어	예비-주입 조건	염기 첨가	주입 용액 "측정된 pH"	선택성 (%)	온도 (°C)
1	A	수 세척	없음	11.2	82.7	229
1a	A	세척 없음	없음	11.2	81.3	237
2	B	수 세척	없음	11.2	82.5	226
2a	B	세척 없음	없음	11.2	82.0	232
3	C	수 세척	없음	11.2	82.0	229
3a	C	세척 없음	없음	11.2	82.0	235
4	A	수 세척	TEAH	13.2	82.7	226
5	A	TEAH 세척+수 세척	TEAH	13.6	82.7	222
6	A	수 세척	TEAH	13.2	89.4	245
7	A	수 세척	LiOH	13.2	82.7	226
7a	A	세척 없음	LiOH	13.2	82.0	227
8	A	암모늄 아세테이트 세척	LiOH	13.2	83.1	222
9	D	원료 세척+수 세척	LiOH	13.2	82.7	222
10	D	원료 세척	LiOH	13.2	83.0	225
11	A	바륨 아세테이트 세척	LiOH	13.2	82.7	226
12	A	수 세척	LiOH	13.2	86.2	232

나트륨 가용화 속도가 낮아지면 촉매 성질면에서 상당한 개선이 보여짐을 알 수 있다. 캐리어 A 및 B는 캐리어 세척 과정 이후에 엄청나게 낮은 나트륨 가용화 속도를 가진다(표 II 참조). 캐리어 C의 경우 보다 낮은 벌크 나트륨에도 불구하고, 높은 나트륨 가용화 속도를 가짐을 주목하라. 심지어 캐리어 제조에 사용된 물질을 캐리어, 캐리어 D의 형성 이전에 세척할 때도 추가 개선이 관찰되었다.

실시예 4-12에서 촉매를 위한 침착 용액의 수소 이온 활성을 염기 첨가로 낮추었다. 침착 용액의 수소 이온 활성의 저하가 촉매 성질을 추가로 개선시킴을 알 수 있다. 레늄과 같은 선택성 증진 도판트가 주입 용액에 첨가되는 실시예 6과 12에서 가장 잘 설명하고 있듯이, pH 효과 현상이 특정 촉매 제형에 제한되지 않음이 분명하다.

삭제

#### (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.

캐리어; 상기 캐리어에 침착된 촉매적으로 유효량의 은을 포함하는 하나 이상의 촉매 반응성 금속; 및 하나 이상의 촉진제를 포함하는 촉매에 있어서,

캐리어는 3:1 중량/중량 비율수에 침지시켜 방출되는 양으로 측정시, 캐리어의 총 중량을 기준으로 5분당 5 ppmw 이하의 나트륨 가용화 속도(sodium solubilization rate)를 갖고,

촉진제는 인, 붕소, 불소, 리튬, 나트륨, 루비듐, IIA-VIII족 금속, 희토금속, 및 이들의 조합물 중에서 선택됨을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서, 올레핀의 증기상 에폭시화에 적당함을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 캐리어가 알루미나계 캐리어이고 상기 촉매 반응성 금속이 은임을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 13.

캐리어 상에 촉매적으로 유효량의 하나 이상의 촉매 반응성 금속을 침착하는 단계를 포함하는, 제 10 항에 따른 촉매의 제조 방법에 있어서,

상기 침작 단계 전에  $5 \text{ ppmw}/5$  분 이하의 나트륨 가용화 속도를 지닌 제 10 항에 정의된 캐리어를 선택하는 단계; 및

하나이상의 촉매 반응성 금속의 침착 이전에, 침착과 동시에 또는 침착 이후에 인, 봉소, 불소, 리튬, 나트륨, 루비듐, IIA-VIII족 금속, 희토금속, 및 이들의 조합물 중에서 선택된 하나이상의 촉진제를 침착하는 단계

를 더 포함함을 특징으로 하는, 제 10 항에 따른 촉매의 제조 방법.

### 청구항 14.

제 13 항에 있어서, 나트륨 가용화 속도가 세척, 이온 교환, 증발, 불순물 제거, 침전, 격리, 및 이들의 조합법 중에서 선택되는 수단에 의해 달성되는 방법.

### 청구항 15.

식제

### 청구항 16.

제 14 항에 있어서, 캐리어 제조 이전에 및 캐리어의 제조 직후에 캐리어 원료 물질에 상기 수단을 적용하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 17.

제 13 항, 제 14 항, 및 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 수소 이온 활성을 낮춘 염기성 주입 용액에 캐리어를 침지시킴으로써 촉매 반응성 금속을 캐리어상에 침착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 18.

제 10 항에 청구된 촉매 또는 제 13 항에 따라 제조된 촉매를 이용하는, 산소 함유 가스에 의한 알켄의 촉매 에폭시화 방법.

### 청구항 19.

제 18 항에 있어서, 하나 이상의 질소 옥사이드를 산소 함유 가스에 첨가함을 특징으로 하는 방법.