



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01J 23/50 (2006.01)

B01J 23/68 (2006.01)

C07C 213/04 (2006.01)

C07D 301/10 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0004940

(43) 공개일자 2007년01월09일

(21) 출원번호 10-2006-7022865

(22) 출원일자 2006년10월31일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년10월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/010992

(87) 국제공개번호 WO 2005/097316

국제출원일자 2005년03월31일

국제공개일자 2005년10월20일

(30) 우선권주장 60/558,440 2004년04월01일 미국(US)

(71) 출원인 셀 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤프 비이부이  
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30

(72) 발명자 로케미어, 존 로버트  
미국 텍사스 77479 슈거 랜드 스톤니 미스트 드라이브 3403

(74) 대리인 차윤근

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 은 촉매의 제조방법, 그 촉매 및 이 촉매의 올레핀산화에서의 용도

(57) 요약

지지체 위에 은과 고도 선택성 도핑제를 함유하는 에폭시화 촉매의 제조방법으로서, - 지지체에 은을 침착시키기 전에, 25℃ 물에서 측정했을 때  $pK_b$ 가 3.5 이하인 염기를 지지체 위에 침착시키는 단계, 및 - 이러한 지지체 위에 은과 고도 선택성 도핑제를 침착시키는 단계를 포함하는, 에폭시화 촉매의 제조방법; 이러한 에폭시화 촉매; 및 이러한 에폭시화 촉매의 존재 하에 산소와 올레핀을 반응시켜 산화올레핀을 제조하는 방법.

특허청구의 범위

청구항 1.

지지체 위에 은과 고도 선택성 도핑제를 함유하는 에폭시화 촉매의 제조방법으로서,

- 지지체에 은을 침착시키기 전에,  $pK_b$ 가 25℃ 물에서 측정했을 때 3.5 이하인 염기를 지지체 위에 침착시키는 단계, 및

- 이러한 지지체 위에 은과 고도 선택성 도핑제를 침착시키는 단계를 포함하는, 에폭시화 촉매의 제조방법.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 염기가 지지체 kg 당 1000mmol 이하의 함량으로 침착되는 것이 특징인 방법.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 염기가 지지체 kg 당 1 내지 100mmol 범위의 함량으로 침착되는 것이 특징인 방법.

## 청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 염기는 25℃ 물에서 측정했을 때,  $pK_b$ 가 2 이하, 특히 1 이하인 것이 특징인 방법.

## 청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 염기는 수산화물 또는 알콕시화물이고, 구체적으로 수산화리튬 또는 수산화 4 차암모늄인 것이 특징인 방법.

## 청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 은은 촉매의 중량에 상대적으로 100 내지 400g/kg 범위의 함량으로 침착되는 것이 특징인 방법.

## 청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 고도 선택성 도핑제는 레늄, 몰리브덴, 크롬 및 텅스텐 중 하나 또는 그 이상을 함유하는 것인 것이 특징인 방법.

## 청구항 8.

제7항에 있어서, 고도 선택성 도핑제는 레늄을 포함하고, 추가로 텅스텐, 크롬, 몰리브덴 및 황 중 하나 또는 그 이상을 함유하는 레늄 공촉진제가 지지체 위에 침착되는 것이 특징인 방법.

## 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 수득할 수 있는 에폭시화 촉매.

## 청구항 10.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 수득할 수 있는 에폭시화 촉매의 존재 하에 산소와 올레핀을 반응시켜 산화올레핀을 제조하는 방법.

## 청구항 11.

제10항에 기재된 산화올레핀을 제조하는 방법에 의해 수득한 산화올레핀을 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르 또는 1,2-알칸올아민으로 전환시키는 것을 포함하여, 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르 또는 1,2-알칸올아민의 제조에 산화올레핀을 사용하는 방법.

## 명세서

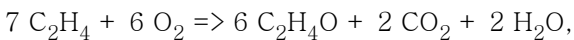
### 기술분야

본 발명은 에폭시화 촉매의 제조방법, 촉매 자체 및 이 촉매를 사용한 올레핀 에폭시화 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

올레핀 에폭시화 반응에서 올레핀은 은계 촉매를 사용하여 산소와 반응함으로써 에폭시화 올레핀을 형성한다. 산화 올레핀은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 및 알칸올아민을 형성하기 위하여 물, 알콜 또는 아민과 반응할 수 있다. 따라서 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 및 알칸올아민은 올레핀 에폭시화 반응 및 형성된 산화 올레핀을 물, 알콜 또는 아민을 이용하여 전환시키는 것을 포함하는 다단계 방법으로 생산될 수 있다.

종래의 은계 촉매는 주지의 낮은 선택성으로 산화올레핀을 제공하여 왔다. 예를 들어, 종래의 촉매를 사용할 경우 산화에틸렌을 향한 선택성은 전환된 에틸렌의 비율로서 나타낼 때, 6/7 또는 85.7 몰% 한계 이상의 값에 이르지 못했다. 따라서 이러한 한계가, 다음 화학반응 방정식의 화학량론에 기초한 본 반응의 이론적인 최대 선택성인 것으로 오랫동안 생각되어 왔다.



참고. 커크-오스머의 *화학 공학 백과사전*, 3판, 9권, 1980, p. 445.

또한, 촉매는 정상적인 작동 중에 노화와 관련된 성능 저하가 일어나기 쉽다. 노화(aging)는 촉매 활성의 감퇴로 자명해진다. 일반적으로, 촉매의 활성 감퇴가 자명할 때에는 활성 감퇴를 보충하기 위해서 반응 온도를 증가시킨다. 반응 온도는 바람직하지 못한 고온이 될 때까지 상승될 수 있으며, 이는 촉매가 그 수명의 끝에 다다랐다고 간주되어 촉매가 교환되어야 하는 시점이다.

수년 동안 에폭시화 촉매의 성능, 예컨대 이 촉매의 초기 활성 및 선택성에 관한 성능 및 상기 노화 관련 성능 감퇴에 대한 내성인 촉매의 안정성 성능 등을 개선시키고자 예의 연구했다. 그 해결책은 촉매의 개선된 조성물에서 발견되었고, 다른 경우에는 개선된 촉매 제조방법에서 발견되었다.

최근의 은계 촉매는 산화 올레핀 생산을 향한 선택성이 높다(이하, 고도 선택성이라 한다). 최근의 촉매를 에틸렌의 에폭시화 반응에 사용할 경우 산화에틸렌을 향한 선택성은 이미 언급한 6/7 또는 85.7 몰% 한계 이상의 값에 이를 수 있다. 그러한 고도 선택성의 촉매는 그들의 활성 성분으로서, 은, 및 레늄, 텅스텐, 크롬 또는 몰리브덴을 함유하는 성분과 같은 1종 또는 그 이상의 고도 선택성 도핑제(dopant)를 포함할 수 있다. 고도 선택성 촉매는 예를 들어 US-A-4761394호 및 US-A-4766105호에 게시되어 있다.

개선된 제조방법에 관해서는, 예컨대 US-B-6368998에 은의 침착에 앞서서, 지지체를 물로 세척하거나 또는 먼저 수성 염기로 세척한 뒤 물로 세척함으로써, 초기 성능 특성이 개선된 에폭시화 촉매를 유도하는 방법이 게시되어 있다. 또한, 수산화물 형태의 추가 염기를 제공하여 측정된 pH가 예컨대 13.2 또는 13.6인, 종래보다 pH가 높은 은 함유 함침 용액에 지지체를 함침시켜 은을 침착시킴으로써 개선이 달성되었다.

특히, 고도 선택성 촉매는 정상적인 작동 중에 노화와 관계된 성능 저하가 일어나기 쉬워, 통상적인 촉매보다 더 빈번하게 교환되어야 한다. 따라서, 경제적 관점의 견지에서 고도 선택성 촉매의 초기 성능 및 수명을 가능한 한 연장하는 것을 절실히 필요로 한다는 것은 언급의 여지가 없을 것이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 개요

본 발명은 지지체 위에 은과 고도 선택성 도핑제를 함유하는 에폭시화 촉매의 제조방법으로서,

- 지지체에 은을 침착시키기 전에,  $pK_b$ 가 25℃ 물에서 측정했을 때 3.5 이하인 염기를 지지체 위에 침착시키는 단계, 및
- 이러한 지지체 위에 은과 고도 선택성 도핑제를 침착시키는 단계를 포함하는, 에폭시화 촉매의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 전술한 본 발명의 제조방법으로 수득할 수 있는 에폭시화 촉매를 제공한다.

또한, 본 발명은 전술한 본 발명의 제조방법으로 수득할 수 있는 에폭시화 촉매의 존재 하에서 올레핀을 산소와 반응시켜 산화올레핀을 제조하는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 산화올레핀 제조방법에 따라 수득한 산화올레핀을 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르 또는 1,2-알칸올아민으로 전환시키는 것을 포함하여, 1,2-알칸디올, 1,2-알칸디올 에테르 또는 1,2-알칸올아민의 제조에 산화올레핀을 사용하는 방법을 제공한다.

### 발명의 상세한 설명

고도 선택성 촉매는 본 발명에 따라 은 침착 전에 지지체 위에 염기를 침착시켜 제조할 때, 종래의 고도 선택성 촉매(즉, 은 침착 전에 지지체 위에 염기를 침착시키지 않고 제조한 촉매)에 비해, 촉매의 초기 성능, 특히 초기 활성의 개선이 달성된다. 이러한 촉매는 또한 상업용 올레핀 에폭시화 방법에 사용 시 노화 관련 성능에도 이점을 나타낼 수도 있다.

본 발명에 사용되는 지지체는 주성분으로 다양한 범위의 물질이 사용될 수 있다. 이러한 물질은 천연 또는 합성 무기 물질일 수 있고, 구체적으로 내화재, 탄화규소, 점토, 제올라이트, 목탄(charcoal) 및 알칼리 토금속 탄산염, 예컨대 탄산칼슘을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아 및 실리카와 같은 내화재이다. 가장 바람직한 물질은  $\alpha$ -알루미나이다. 전형적으로, 지지체는 이 지지체의 중량에 상대적으로 적어도 85w%, 더욱 전형적으로 90w%, 특히 95w%의  $\alpha$ -알루미나를 포함하며, 종종 최고 99.9w%의  $\alpha$ -알루미나를 함유한다.  $\alpha$ -알루미나 지지체의 다른 성분으로는, 예컨대 실리카, 나트륨 및/또는 칼륨 성분과 같은 알칼리 금속 성분, 및/또는 칼슘 및/또는 마그네슘 성분과 같은 알칼리 토금속 성분을 함유할 수 있다.

지지체의 표면적은 지지체의 중량에 상대적으로, 적어도 0.1m<sup>2</sup>/g인 것이 적당하고, 적어도 0.3m<sup>2</sup>/g이 바람직하며, 적어도 0.5m<sup>2</sup>/g이 더욱 바람직하고, 특히 적어도 0.6m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하며; 지지체의 중량에 상대적으로 10m<sup>2</sup>/g 이하인 것이 적당하고, 5m<sup>2</sup>/g 이하인 것이 바람직하며, 특히 3m<sup>2</sup>/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에 사용된 "표면적"이란, 미국 화학 협회지 60(1938) pp. 309-316에 기술된 바와 같은 B.E.T.(Brunauer, Emmett and Teller)법으로 측정된 표면적을 의미하는 것이다. 표면적이 큰 지지체는 특히 실리카, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 성분을 경우에 따라 추가로 함유하는  $\alpha$ -알루미나 지지체인 경우, 작업 성능 및 안정성의 개선을 나타낸다.

지지체의 수분 흡수는 전형적으로 0.2 내지 0.8g/g 범위이고, 0.3 내지 0.7g/g 범위가 바람직하다. 수분 흡수가 높을수록, 함침에 의한 지지체 상에 은 및 존재하는 경우 추가 성분의 침착 효율이 높아진다는 측면에서 유리할 수 있다. 하지만, 수분 흡수가 크면, 지지체 또는 이것으로 제조된 촉매의 분쇄 강도가 낮아질 수 있다. 본 명세서에 사용된 수분 흡수는 ASTM C20에 따라 측정된 값으로 간주하며, 수분 흡수는 지지체의 중량에 상대적으로, 지지체의 소공으로 흡수될 수 있는 수분의 중량으로 표시한다.

지지체는 소결된, 즉 하소된 지지체가 전형적이며, 특히 성형체 형태이고, 그 크기는 지지체가 적재되는 반응기의 치수(dimension)에 따라 일반적으로 결정된다. 하지만, 일반적으로 분말 입자형, 사다리꼴체, 원기둥형, 안장형, 구형, 도넛형 등의 성형체와 같은 입자를 사용하는 것이 매우 편리한 것으로 발견되었다. 원기둥형은 수직이거나 굴곡 진, 속이 찬 원기둥이거나 중공의 원기둥일 수 있고, 그 높이와 횡단면 치수가 대략 동일하고 5 내지 15mm 범위일 수 있다.

촉매의 성능은 촉매 성분을 지지체 위에 침착하기 전에 지지체를 세척하면 향상될 수 있다. 하지만, 미세척 지지체도 성공적으로 사용될 수 있다. 지지체를 세척하는 유용한 방법에는 폐수의 전기 전도성이 더 이상 감소하지 않을 때까지 고온 탈염수로 지지체를 연속 방식으로 세척하는 방법이 있다. 탈염수의 적당한 온도는 80 내지 100℃ 범위, 예컨대 90℃ 또는 95℃이다. 대안적으로, 지지체를 염기로 세척한 다음 물로 세척하여도 좋다. 이에 관해서는 본원에 참고인용된 US-B-6368998을 참조할 수 있다.

세척은 지지체로부터 가용성 잔류물, 특히 지지체의 질산 추출성 성분으로서 측정될 수 있는 가용성 잔류물을 제거하기 위한 것이다. 질산 추출성 성분의 함유량을 측정하는 방법은 지지체 시료 10g을 10w% 질산 100ml와 30분 동안(1atm., 즉 101.3kPa) 비등 가열하여 상기 시료를 추출하는 단계 및 합친 추출물을 원자 흡수 분광법과 같은 공지의 방법으로 분석하여 관련 성분을 측정하는 단계를 수반한다. 이에 관해서는 본원에 참고인용된 US-A-5801259를 참조할 수 있다. 본 발명에 사용되는 지지체, 또는 더욱 일반적으로 올레핀과 산소로부터 산화올레핀을 제조하는데 유용한 은계 촉매를 제조하는데 사용되는 지지체는 지지체의 중량에 상대적으로 질산 추출성 성분의 함유량(금속 또는  $\text{SiO}_2$ 의 중량으로서)이 다음과 같은 백만분의 부(ppmw)인 것이 전형적이다:

나트륨: 500ppmw 미만, 바람직하게는 400ppmw 미만, 및/또는

칼륨: 150ppmw 미만, 바람직하게는 100ppmw 미만, 및/또는

칼슘: 400ppmw 미만, 바람직하게는 300ppmw 미만, 및/또는

알루미늄: 1100ppmw 미만, 바람직하게는 800ppmw 미만, 및/또는

실리카이트: 1000ppmw 미만, 바람직하게는 800ppmw 미만.

지지체가 하소된 지지체, 특히  $\alpha$ -알루미나 지지체인 경우, 지지체의 질산 추출성 성분의 함유량을 감소시키는 대안적인 방법은 지지체의 재하소이다. 하소는 지지체의 전구체를 1000 내지 1600℃ 범위, 바람직하게는 1200 내지 1500℃ 범위의 온도에서, 전형적으로 1 내지 50시간의 기간 동안, 더욱 전형적으로 10 내지 40시간의 기간 동안 가열하여 수행하는 것이 적당하다. 재하소는 상기 하소에서와 유사한 온도와 유사한 시간 기간 동안 지지체를 가열하여 수행하는 것이 적당하다. 재하소의 조건은 하소 조건보다는 다소 덜 엄중한 것이 바람직하며, 예컨대 온도는 50℃ 또는 100℃ 이하이고/이거나 시간은 짧아도 좋다. 하소 또는 재하소 시에 적용되는 대기는 중요하지 않다. 예를 들어, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기가 적용되어도 좋고, 또는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물과 같은 산소 함유 대기가 적용되어도 좋다.

본 발명에 따르면, 염기(이하, "1차 염기"라 한다)는 지지체 위에 은을 침착시키기 전에 지지체 위에 먼저 침착된다. 1차 염기는  $\text{pK}_b$ 가 25℃ 물에서 측정했을 때 3.5 이하, 바람직하게는 2 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하인 것이다. 적당한 1차 염기는 수산화물, 예컨대 수산화리튬 또는 수산화 4차암모늄, 전형적으로 수산화테트라메틸암모늄 또는 수산화테트라에틸암모늄이거나, 또는 알콕시화물, 전형적으로 메톡시화리튬 또는 트리메톡시화알루미늄일 수 있다. 1차 염기의 함량은 지지체 1kg당 1000mmol 이하, 예컨대 0.5 내지 500mmol/kg(지지체) 범위, 바람직하게는 1 내지 100mmol/kg 범위, 더욱 바람직하게는 5 내지 50mmol/kg 범위, 예컨대 10, 14, 20 또는 30mmol/kg일 수 있다.

당업자라면, 염기가 다수의 염기성 작용기를 보유하는 다염기성일 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 예를 들어, 염기는 이염기성 또는 삼염기성일 수 있다. 다염기성 화합물의 염기 성질은 하나 이상의  $\text{pK}_b$  값을 사용하여 설명할 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 다염기성 화합물인 경우에, 특정된 바와 같은  $\text{pK}_b$ 를 보유한 염기의 몰 수는 특정된  $\text{pK}_b$  값을 보유한 염기성 작용기의 총 몰 수를 포함하는 것임을 알아야 한다.

1차 염기는 지지체를 충분한 양의 1차 염기를 함유하는 용액에 함침시킴으로써 지지체 위에 침착시킬 수 있다. 함침 후, 지지체는 전형적으로 300℃ 이하, 바람직하게는 250℃ 이하, 더욱 바람직하게는 200℃ 이하의 온도 내지 적당히는 20℃ 이

상, 바람직하게는 50℃ 이상, 더욱 바람직하게는 80℃ 이상의 온도에서, 적당히는 1분 이상, 바람직하게는 2분 이상 내지 적당히는 60분 이하, 바람직하게는 30분 이하, 더욱 바람직하게는 15분 이하의 시간 기간동안 건조할 수 있다. 더욱 엄중한 조건인 전술한 바와 같은 하소 조건 이하의 적용은 건조에 대해 기술된 조건 외에 추가적으로 또는 대신하여 고려될 수 있다.

본 명세서에 기술된 함침 용액의 부피는 지지체의 초기 습윤도에 도달할 때까지 지지체가 함침되어 있는 정도일 수 있다. 또는, 더 많은 부피가 사용되어도 좋으며, 과잉의 용액은 습윤 지지체로부터, 예컨대 기울여 따르기(decantation) 또는 원심분리를 통해 제거할 수 있다. 이 중에서, 함침 용액은 알콜성 희석제, 예컨대 메탄올 또는 에탄올을 함유할 수도 있고, 또는 수성일 수도 있다. 또한, 희석제 혼합물이 사용될 수도 있다.

은계 촉매의 제법은 당업계에 공지되어 있고, 공지된 방법은 본 발명에 따른 촉매의 제조에 적용될 수 있다. 지지체 위에 은을 침착시키는 방법에는 양이온 은을 함유하는 은 화합물에 지지체를 함침시키는 단계 및 환원을 수행하여 금속 은 입자를 형성시키는 단계를 포함한다. 이에 관해서는 본원에 참고인용되는 US-A-5380697, US-A-5739075, EP-A-266015 및 US-B-6368998을 참조할 수 있다.

양이온 은의 금속 은으로의 환원은 환원 자체에 별도의 공정 단계가 필요하지 않도록 촉매를 건조하는 단계 동안에 수행될 수 있다. 이러한 경우는, 은 함유 함침 용액이 환원제, 예컨대 이하 실시예에 기술되는 바와 같은 옥살레이트를 함유하는 경우일 수 있다. 건조 단계는 300℃ 이하의 반응 온도에서 수행하는 것이 적당하고, 280℃ 이하인 것이 바람직하며, 260℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 또한 200℃ 이상의 온도가 적당하고, 210℃ 이상의 온도가 바람직하며, 220℃ 이상의 온도가 더욱 바람직하며, 적당히는 1분 이상의 시간 기간 동안 수행하는 것이 좋고, 2분 이상인 것이 바람직하며, 적당히는 20분 이하의 시간 기간 동안 수행하는 것이 좋고, 15분 이하가 바람직하고, 10분 이하가 더욱 바람직하다.

바람직한 양태에서, 특히 은 함유 함침 용액은 추가 염기(이하, "2차 염기"라 한다), 전형적으로 25℃에서 측정했을 때  $pK_b$ 가 3.5 이하인 염기, 바람직하게는 2 이하, 더욱 바람직하게는 1 이하인 염기를 함유한다. 적당한 2차 염기는 수산화물, 예컨대 수산화리튬 또는 수산화 4차암모늄, 전형적으로 수산화테트라메틸암모늄 또는 수산화테트라에틸암모늄이거나, 또는 알콕시화물, 전형적으로 메톡시화리튬 또는 트리메톡시화알루미늄일 수 있다. 함침 용액의 pH는 적어도 13.2인 것이 바람직하고, 적어도 14인 것이 더욱 바람직하며, 특히 적어도 14.5인 것이 더욱 더 바람직하다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 "pH"는 20℃에서 측정된 pH이다. 측정된 pH는 pH가 측정되는 용액의 매질이 비수성일 수 있기 때문에 진정한 pH와 다를 수 있다. 2차 염기는 1 내지 1000mmol/kg(지지체) 범위의 양, 바람직하게는 10 내지 500mmol/kg 범위의 양, 더욱 바람직하게는 50 내지 100mmol/kg 범위의 양, 예컨대 70 또는 75mmol/kg의 양으로 함침 용액에 첨가될 수 있다.

2차 염기는 1차 염기와 동일하거나 상이한 것일 수 있다.

평가할 수 있는 촉매 활성은 촉매의 은 함량이 촉매의 중량에 상대적으로 적어도 10g/kg일 때 수득된다. 바람직하게는, 촉매 중의 은 함량이 촉매의 중량에 상대적으로 50 내지 500g/kg 범위, 더욱 바람직하게는 100 내지 400g/kg 범위, 예컨대 105g/kg 또는 120g/kg 또는 190g/kg 또는 250g/kg 또는 350g/kg인 것이 좋다. 함침 용액에 이용될 수 있는 은 화합물의 함량은 은의 1회 침착에서 본 명세서에 게시된 바와 같은 은 함유량을 보유한 촉매를 제공하기에 충분한 양일 수 있다. 대안적으로, 은은 이하에 추가 설명되는 바와 같이 다회 침착을 통해 적용될 수도 있다.

촉매는 은 이외에 1종 또는 그 이상의 고도 선택성 도핑제를 함유한다. 고도 선택성 도핑제를 함유하는 촉매는 본원에 참고인용된 US-A-4761394 및 US-A-4766105에 공지되어 있다. 고도 선택성 도핑제는 레늄, 몰리브덴, 크롬 및 텅스텐 중 하나 이상을 함유하는 성분 등을 포함할 수 있다. 고도 선택성 도핑제는 촉매 전체 상의 원소(예컨대, 레늄, 몰리브덴, 텅스텐 및/또는 크롬)로서 계산했을 때 0.01 내지 500mmol/kg 범위의 총 함량으로 존재할 수 있다. 레늄, 몰리브덴, 크롬 또는 텅스텐은 산화물로서 또는 옥시음이온(oxyanion), 예컨대 과레늄산염, 몰리브덴산염, 텅스텐산염으로서 염이나 산 형태로 적절히 제공될 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 고도 선택성 도핑제의 함량은 본 명세서에 게시된 고도 선택성 도핑제의 함유량을 보유한 촉매를 제공하기에 충분한 양일 수 있다.

특히, 은 이외에 레늄 성분과 경우에 따라 레늄 공촉진제를 함유하는 촉매가 바람직하다. 전형적으로 존재할 수 있는 레늄 성분의 함량은 촉매의 중량에 상대적인 레늄의 함량으로서 계산했을 때 0.01mmol/kg 이상, 더욱 전형적으로 0.1mmol/kg 이상, 바람직하게는 0.5mmol/kg 이상이다. 또한, 존재할 수 있는 레늄 성분의 함량은 촉매의 중량에 상대적인 레늄의 함량으로 계산했을 때 50mmol/kg 이하, 바람직하게는 10mmol/kg 이하, 더욱 바람직하게는 5mmol/kg 이하이다. 레늄 공촉진제는 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인 및 붕소 중 하나 또는 그 이상을 함유하는 성분 중에서 선택되는 것이 적당하다. 특히, 텅스텐, 크롬, 몰리브덴 및 황 중 하나 또는 그 이상을 함유하는 성분 중에서 선택되는 레늄 공촉진제가 바람직하다. 특

히, 텅스텐 성분을 함유하는 레늄 공촉진제가 더욱 바람직하다. 레늄 공촉진제는 촉매의 중량에 상대적인 원소(즉, 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인 및/또는 붕소의 총합)로 계산했을 때 전형적으로 0.01mmol/kg 이상, 더욱 전형적으로 0.1mmol/kg 이상, 바람직하게는 0.5mmol/kg 이상의 총 함량으로 존재할 수 있다. 레늄 공촉진제는 동일 기준에서 50mmol/kg 이하, 바람직하게는 10mmol/kg 이하, 더욱 바람직하게는 5mmol/kg 이하의 총 함량으로 존재할 수 있다. 레늄 공촉진제가 침착될 수 있는 형태는 본 발명에 중요한 것이 아니다. 예를 들어, 산화물로서 또는 옥시음이온으로서, 예컨대 황산염, 붕산염 또는 몰리브덴산염으로서 염이나 산 형태로 적절하게 제공될 수 있다. 레늄 성분 및 레늄 공촉진제는 본 명세서에서 제시한 레늄 성분 및 레늄 공촉진제의 함유량을 보유한 촉매를 제공하기에 충분한 함량으로 본 발명에 이용될 수 있다.

이러한 고도 선택성 도핑제는 은의 침착과 동시에 지지체 상에 침착되어도 좋고, 그렇지 않아도 좋다. 은 함량이 비교적 높은, 예컨대 총 촉매 기준으로 150 내지 500g/kg 범위, 특히 200 내지 400g/kg 범위인 촉매의 제조 시, 은은 다회 침착으로 적용하는 것이 유리할 수 있다. 은은 3회 또는 그 이상의 분할량으로 침착될 수 있으나, 2회 분할량으로 침착되는 것이 바람직하고, 이러한 침착은 고도 선택성 도핑제의 침착과 동시에 또는 별도로 이루어질 수 있다. 레늄 성분과 레늄 공촉진제가 존재하는 경우에, 은의 일부는 레늄 공촉진제의 침착과 동시에 침착되고 다른 일부는 레늄 성분의 침착과 동시에 침착될 수 있다. 특정 이론에 한정하기 위한 것은 아니지만, 도핑제(예컨대 레늄 성분 및/또는 레늄 공촉진제)를 일부 은의 침착과 동시에 침착하는 양태가 은의 침착과 별도로 침착하는 양태에 비해, 지지체 상에 수득되는 도핑제의 분산이 더욱 바람직하게 달성될 것으로 생각된다. 따라서, 이러한 양태가 더욱 양호한 촉매를 생성하는 바, 선호된다. 은은 다회 침착 시, 각 침착마다 은 농도가 동일한 은 용액이 이용되도록 분할될 수도 있다. 하지만, 앞선 침착에서 보다 이후 침착에서 은 농도가 높은 은 용액을 이용하는 것이 바람직하다.

촉매는 은 및 고도 선택성 도핑제 외에 추가 원소를 함유하는 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 추가 원소는 질소, 불소, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, tantalum, 토륨, 탄탈럼, 니오븀, 갈륨 및 게르마늄 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 알칼리 금속은 리튬, 칼륨, 루비듐 및 세슘 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 알칼리 금속은 리튬, 칼륨 및/또는 세슘인 것이 가장 바람직하다. 알칼리 토금속은 칼슘 및 바륨 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 추가 원소는 촉매 상의 원소로서 계산했을 때 0.01 내지 500mmol/kg 범위의 총 함량으로 촉매에 존재하는 것이 전형적이고, 0.05 내지 100mmol/kg 범위가 더욱 전형적이다. 가능하다면, 추가 원소를 함유하는 성분은 산화물로서 또는 옥시음이온으로서, 예컨대 황산염, 질산염, 아질산염, 붕산염 또는 몰리브덴산염으로서 염이나 산 형태로 제공되는 것이 적당하다. 알칼리 금속의 염 또는 알칼리 토금속의 염이 적당하다. 추가 원소를 함유하는 성분은 본 명세서에 제시된 추가 성분의 함유량을 보유한 촉매를 제공하기에 충분한 함량으로 본 발명에 이용될 수 있다. 추가 원소는 은의 침착 전, 침착과 동시에 또는 침착 후, 및/또는 고도 선택성 도핑제의 침착 전, 침착과 동시에 또는 침착 후에 지지체 상에 침착될 수 있다.

촉매의 알칼리 금속 성분의 함유량은 일반적으로 올레핀과 산소로부터 산화올레핀을 제조하는 경우에 사용되는 촉매의 성능에 영향을 미친다. 일 양태에서, 성능은 폭주 반응(runaway reaction)의 조건, 즉 총 산소 전환 및 국지적으로 매우 높은 촉매 온도라는 조건 이외에서 촉매를 작동시키는 능력에 관한 것일 수 있다. 레늄 성분을 함유하지 않거나, 또는 촉매의 중량 대비 레늄의 함량으로서 계산했을 때 1.5 mmol/kg 미만, 특히 1 mmol/kg 미만의 레늄 성분 함유량을 보유한 촉매에 관한 특정 구체예에서, 폭주 반응의 조건이 보다 용이하게 회피되는 효과를 가진 활성 및 선택성의 관점에서 최적의 촉매 성능에 필요할 수 있는 양보다 많은 양(예컨대, 촉매의 중량 대비 세슘의 중량으로서 500 ppmw 대신 700 ppmw)으로 세슘 성분이 적용될 수 있다.

본원에 이용되는 바와 같이, 촉매에 존재하는 알칼리금속의 함량은 100℃에서 탈이온수로 촉매로부터 추출될 수 있는 만큼의 함량으로 간주된다. 추출 방법은 촉매 10g 시료를 탈이온수 20ml 분량에서 100℃로 5분간 가열하여 이를 3회 추출하는 단계 및 공지된 방법, 예컨대 원자 흡수 분광법을 이용하여 혼합 추출물에서 관련 금속을 측정하는 단계를 포함한다.

본원에 이용되는 바와 같이, 촉매에 존재하는 알칼리토금속의 함량은 100℃, 탈이온수에서 10중량% 질산으로 촉매로부터 추출될 수 있는 만큼의 함량으로 간주된다. 이 추출 방법은 촉매 10g 시료를 10중량% 질산 100 ml 분량과 30분간 가열하여(1 atm., 즉 101.3 kPa) 이를 추출하는 단계 및 공지된 방법, 예를 들어 원자 흡수 분광법을 이용하여 혼합 추출물에서 관련 금속을 측정하는 단계를 포함한다. 본원에 참고인용된 US-A-5801259를 참고할 수 있다.

비록 본 발명의 에폭시화 방법이 다양한 방법으로 수행될 수 있다고 할 지라도, 이를 기체상(gas phase) 방법, 즉 기체상의 공급물을 고체 물질, 전형적으로 패킹된 베드로서 존재하는 촉매와 접촉시키는 방법으로 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 이 방법은 연속식 공정으로 수행된다.

본 발명의 에폭시화 방법에 사용되는 올레핀은 방향족 올레핀, 예컨대 스티렌, 또는 공액여부와는 관계 없는 디올레핀, 예컨대 1,9-데카디엔 또는 1,3-부타디엔과 같은 임의의 올레핀일 수 있다. 전형적으로, 올레핀은 모노올레핀, 예컨대 2-부텐 또는 이소부텐이다. 바람직하게는, 올레핀은 모노- $\alpha$ -올레핀, 예컨대 1-부텐 또는 프로필렌이다. 가장 바람직한 올레핀은 에틸렌이다.

공급물 내 올레핀 농도는 다양한 범위 내에서 선택될 수 있다. 전형적으로 공급물 내 올레핀 농도는 총 공급물 대비 80mol% 이하가 될 것이다. 바람직하게는, 공급물 내 올레핀 농도는 동일한 기준에서 0.5 내지 70 mol%, 특히 1 내지 60 mol%의 범위가 될 것이다. 본원에 이용되는 바와 같이, 공급물은 촉매와 접촉하는 조성물로 여겨진다.

본 발명의 에폭시화 방법은 공기-기반 또는 산소-기반일 수 있는데, 문헌["Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, Volume 9, 1980, pp. 445-447]을 참조하기 바란다. 공기-기반 방법에서는, 공기 또는 산소가 풍부한 공기가 산화제의 급원으로서 이용되는 한편, 산소-기반 방법에서는 고순도(적어도 95 mol%)의 산소가 산화제의 급원으로서 이용된다. 현재 대부분의 에폭시화 공장은 산소-기반이며, 이는 본 발명의 바람직한 구체예이다.

공급물 내 산소 농도는 다양한 범위 내에서 선택될 수 있다. 그러나, 실제로는, 산소는 일반적으로 인화성 상황(flammable regime)을 회피하는 농도로 적용된다. 전형적으로 적용되는 산소의 농도는 총 공급물의 1 내지 15 mol%, 보다 전형적으로는 2 내지 12 mol% 범위 내 일 것이다.

인화성 상황 범위 외에서 유지시키기 위해서는, 올레핀의 농도가 증가함에 따라 공급물 내 산소의 농도를 감소시킬 수 있다. 실제 안전한 작동 범위는 공급물 조성에 따라, 또한 반응 온도 및 압력과 같은 반응 조건에 따라 달라진다.

선택성을 증가시키고, 올레핀 또는 산화올레핀이 원하는 산화올레핀의 형성에 비해 이산화탄소 및 물로 불필요하게 산화되는 것을 억제하기 위해서, 공급물 내에는 유기 할라이드(organic halide)가 반응 조절제로서 존재할 수 있다. 유기 할라이드는 특히 유기 브로마이드, 및 보다 특히 유기 클로라이드이다. 바람직한 유기 할라이드는 클로로하이드로카본(chlorohydrocarbon) 또는 브로모하이드로카본(bromohydrocarbon)이다. 보다 바람직하게는, 이들은 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 에틸렌 디브로마이드, 비닐 클로라이드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다. 가장 바람직한 것은 에틸 클로라이드 및 에틸렌 디클로라이드이다.

이 유기 할라이드는 일반적으로 공급물 내에서 낮은 농도, 예컨대 총 공급물 대비 0.01mol% 이하로 이용될 경우 반응 조절제로서 효과적이다. 특히, 올레핀이 에틸렌일 경우, 유기 할라이드는 공급물 내에서 총 공급물 대비  $50 \times 10^{-4}$  mol% 이하, 특히  $20 \times 10^{-4}$  mol% 이하, 더욱 특히  $15 \times 10^{-4}$  mol% 이하의 농도 및 총 공급물 대비  $0.2 \times 10^{-4}$  mol% 이상, 특히  $0.5 \times 10^{-4}$  mol% 이상, 더욱 특히  $1 \times 10^{-4}$  mol% 이상의 농도로 존재한다.

올레핀, 산소 및 유기 할라이드 이외에도, 공급물은 1 이상의 선택적 성분, 예컨대 이산화탄소, 비활성 기체 및 포화 탄화수소를 함유할 수 있다. 이산화탄소는 에폭시화 방법에서는 부산물이다. 그러나, 이산화탄소는 일반적으로 촉매 활성화에 악영향을 미친다. 따라서, 총 공급물 대비, 공급물 내 이산화탄소 농도는 전형적으로 25 mol% 초과량, 바람직하게는 10 mol% 초과량이 되지 않도록 한다. 총 공급물 대비 1 mol% 이하만큼 낮은 이산화탄소 농도, 예컨대 0.5 mol%가 이용될 수 있다. 비활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤은 공급물 내에 30 내지 90 mol%, 전형적으로 40 내지 80 mol%의 농도로 존재할 수 있다. 적절한 포화 탄화수소는 메탄 및 에탄이다. 만일 포화 탄화수소가 존재한다면, 이들은 총 공급물 대비 80 mol% 이하, 특히 75 mol% 이하의 함량으로 존재할 수 있다. 종종 이들은 30 mol% 이상, 보다 빈번하게는 40 mol% 이상의 함량으로 존재한다. 포화 탄화수소는 산소 인화성 한계(flammability limit)를 증가시키기 위해 공급물에 첨가할 수도 있다.

에폭시화 방법은 다양한 범위에서 선택된 반응온도를 이용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 반응온도는 150 내지 340°C 범위, 보다 바람직하게는 180 내지 325°C 범위이다.

촉매의 불활성화 효과를 감소시키기 위해서, 반응온도는 점진적으로 또는 복수의 단계, 예컨대 0.1 내지 20°C의 단계, 특히 0.2 내지 10°C의 단계, 보다 특히 0.5 내지 5°C의 단계로 증가될 수 있다. 반응온도의 총 증가량은 10 내지 140°C의 범위, 보다 전형적으로는 20 내지 100°C 범위일 수 있다. 이 반응온도는 새로운 촉매가 사용되는 경우에, 전형적으로 150 내지 300°C, 보다 전형적으로는 200 내지 280°C 범위의 수준에서, 촉매가 에이징으로 인해 활성이 감소되는 경우에, 230 내지 340°C의 범위, 보다 전형적으로는 240 내지 325°C 범위의 수준까지 증가될 수 있다.



에폭시화 방법은 바람직하게는 1000 내지 3500 kPa 범위의 반응기 유입(inlet) 압력에서 수행된다. "GHSV" 또는 시간 당 기체공간속도는 정상 온도 및 압력에서(0℃, 1atm, 즉 101.3kPa) 1 시간 당 패킹된 촉매의 1 단위 부피를 통과하는 기체의 단위 부피이다. 바람직하게는, 에폭시화 방법이 기체상 방법으로서 패킹된 촉매 베드를 포함하는 경우에는, GHSV는 1500 내지 10000 NL/(l.h)의 범위이다. 바람직하게는, 이 방법은 1 시간 당 촉매 1 m<sup>3</sup>에서 생산되는 산화올레핀 0.5 내지 10 kmol 범위, 특히 1 시간 당 촉매 1 m<sup>3</sup>에서 생산되는 산화올레핀 0.7 내지 8 kmol 범위, 예를 들어 1시간 당 촉매 1 m<sup>3</sup>에서 생산되는 산화올레핀 5 kmol의 공정률(work rate)로 수행된다.

생산된 산화올레핀은 당해 기술분야에 공지된 방법, 예컨대 반응기 배출(outlet) 스트림 유래의 산화올레핀을 물에 흡수시키는 단계 및 선택적으로 증류에 의해 수용액에서 산화올레핀을 회수하는 단계를 이용하여 반응 혼합물에서 회수할 수 있다. 적어도 일부분의 산화올레핀 함유 수용액은 산화올레핀을 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민으로 전환시키는 후속 공정에 이용될 수 있다.

이 에폭시화 방법에서 생산된 산화올레핀은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민으로 전환될 수 있다.

1,2-디올 또는 1,2-디올 에테르로의 전환은, 예컨대 산성 또는 염기성 촉매를 적절하게 이용하여 산화올레핀을 물과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 1,2-디올을 우세하게 그리고 1,2-디올 에테르를 소량 생산하기 위해서, 산 촉매, 예컨대 총 반응 혼합물을 기준으로 0.5 내지 1.0w% 황산존재 하에 50-70℃, 100 kPa 절대기압에서의 액체상 반응 또는 바람직하게는 촉매 부재 하에 130-240℃ 및 2000 - 4000 kPa 절대기압에서의 기체상 반응에서, 산화올레핀을 10배 물 과량의 물과 반응시킬 수 있다. 물의 비율이 낮아지면 반응 혼합물에서 1,2-디올 에테르의 비율이 증가된다. 그렇게 생산된 1,2-디올 에테르는 디-에테르, 트리-에테르, 테트라-에테르 또는 그 이상의 에테르로 될 수 있다. 대안적인 1,2-디올 에테르는 적어도 일부분의 물을 알콜로 대체함으로써, 구체적으로 메탄올 또는 에탄올과 같은 일차 알콜 등의 알콜을 이용하여 산화올레핀을 전환시켜 제조할 수 있다.

알칸올아민으로의 전환은 산화올레핀을 암모니아, 알킬아민 또는 디알킬아민과 같은 아민과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 무수 암모니아 또는 암모니아수가 사용될 수 있다. 전형적으로, 무수 암모니아는 모노알칸올아민의 생산에 유리하게 사용된다. 산화올레핀을 알칸올아민으로 전환하는데 적용 가능한 방법에 대해서는 본원에 참고인용된, 예컨대 US-A-4845296을 참고할 수 있다.

1,2-디올 및 1,2-디올 에테르는 광범위한 공업적 응용, 예컨대 식품, 음료, 담배, 화장품, 열가소성 폴리머, 경화 수지 시스템, 세제, 열전달 시스템 등에 이용될 수 있다. 알칸올아민은 예컨대, 천연기체의 처리("감미")에 이용될 수 있다.

달리 특정하지 않는 한, 본원에 언급된 유기화합물, 예컨대 올레핀, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 알칸올아민 및 유기 할라이드는, 전형적으로 탄소 원자 40개 이하, 더욱 전형적으로는 탄소 원자 20개 이하, 특히 탄소 원자 10개 이하, 더욱 특히 탄소 원자 6개 이하를 보유한다. 본원에 정의된 바와 같이, 탄소원자의 개수(즉, 탄소수)에 대한 범위에는 범위의 한계에 속하는 구체적인 숫자가 포함된다.

일반적으로 본 발명을 기술하였지만, 하기의 실시예를 참고로 하여 더욱 상세히 이해할 수 있으며, 이 실시예는 오직 예증의 목적으로만 제공된 것이고, 다른 언급이 없는 한 발명을 제한하려는 의도가 아니다.

## 실시예

실시예 1 및 2 (실시예 1은 비교예, 실시예 2는 본 발명임)

### 촉매 제조

함침 용액은 은-아민-옥살레이트 스톱 용액 시료에 질산리튬, 과레늄산암모늄, 메타텡스텐산암모늄, 수산화세슘 및 물의 소정의 함량을 함유하는 수용액을 첨가하여 제조했다. 그 함량은 제조되는 촉매에 원하는 조성에 따라서 계산하여 미리 결정했다. 은-아민-옥살레이트 스톱 용액은 본원에 참고 인용된 US-A-4766105에 기술된 바와 같이 제조했다.

본원에 참고 인용된 US-A-5145824에 따라 제조한, 표면적 0.77m<sup>2</sup>/g, 수분 흡수량 0.47g/g인 α-알루미나 지지체 시료를 다음과 같이 함침 용액에 함침시키고, 건조했다. 지지체 시료(각각 약 30g)를 상온에서 25mmHg 진공 하에 1분 동안 방치했다. 그 다음, 앞에서 제시한 바와 같이 제조한 함침 용액 약 50g을 첨가하여 지지체를 침지시키고, 추가 3분 동안

25mmHg 하에 진공을 유지시켰다. 그 다음, 진공을 해제한 후, 촉매 전구체를 500rpm으로 2분 동안 원심분리하여 과량의 함침 용액을 제거했다. 이러한 촉매 전구체를 250℃, 공기류 중에서 5.5분 동안 진탕하면서 건조했다. 이와 같이 제조된 촉매는 촉매의 중량에 상대적으로 13.2wt% 은, 레늄 1.5mmol/kg, 텅스텐 0.75mmol/kg, 리튬 15mmol/kg 및 세슘 3.5mmol/kg을 함유했다(실시예 1).

은 함유 함침 용액과 지지체를 접촉시키기 전에, 함침 용액으로서 지지체의 중량에 상대적으로 14mmol/kg 함량의 수산화 테트라에틸암모늄만을 함유하는 함침 용액을 사용하여 앞서 기술한 바와 같이 지지체를 함침 및 건조 절차로 처리하는 것을 제외하고는 상기 절차를 반복했다(실시예 2).

#### 촉매 시험

이와 같이 제조한 촉매를 에틸렌과 산소로부터 산화에틸렌을 생산하는 공정에서 시험했다. 이를 위해, 분쇄된 촉매 3.5 내지 4.5g을 스테인리스 스틸 U형 시험관에 주입했다. 이 시험관을 용융 금속조(가열 매체)에 침지시키고, 시험관의 말단을 기체 주입 시스템에 연결시켰다. 기체 또는 기체 혼합물을 촉매 베드를 통해 "관류형(once-through)" 방식으로 통과시켰다. 사용된 촉매의 중량 및 유입 기체 유속은 미분쇄 촉매를 기준으로 계산했을 때 기체 시간당 공간 속도가 3300NL/(l.h) 이 되도록 조정했다. 유입 기체 압력은 1550kPa 절대압이었다.

먼저, 촉매는 225℃에서 3시간 동안 질소로 예비처리했고, 기체 혼합물의 조성은 에틸렌 30v%, 산소 8v%, 이산화탄소 5v%, 염화에틸 2.5ppmv 및 잔여분의 질소로 조정했다.

반응기 온도는 시간당 10℃의 속도로 245℃까지 상승시키고, 그 다음 배출 기체 스트림 중의 산화에틸렌 함유량이 3.1v% 가 되도록 온도를 조정했다. 기체 혼합물 중의 염화에틸 농도는 배출 기체 스트림 중의 일정한 산화에틸렌 농도에서 최적의 선택성을 수득하기 위하여 2.5 내지 5ppmv 사이로 조정했다. 온도는 노화의 결과로서 촉매 성능의 저하를 보충하기 위해, 즉 배출 기체 스트림 중의 산화에틸렌 함유량이 일정하게 유지되도록 천천히 증가시켰다.

촉매마다 선택성 및 온도에 대한 성능 값을 이하 표 I에 정리했다. 성능 값은 초기 성능, 즉 시험 약 1주 후의 성능으로 특정했다. 배출 기체 스트림에 특정 산화에틸렌(EO) 함유량을 달성하는데 필요한 온도가 낮을수록 촉매 활성이 높은 것을 나타낸다.

[표 I]

	실시예 1 <sup>1)</sup>	실시예 2 <sup>2)</sup>
함침 용액 중의 성분 :		
1차 함침	은, 레늄, 텅스텐, 리튬, 세슘	수산화테트라에틸암모늄
2차 함침	(적용되지 않음)	은, 레늄, 텅스텐, 리튬, 세슘
촉매 성능:		
온도(℃)	258	253
선택성(mol%)	87.9	88.0
<sup>1)</sup> 비교용		
<sup>2)</sup> 본 발명		

본 실시예들은 본 발명에 따라 은의 침착 전에 지지체 위에 염기를 침착시켜 촉매를 제조했을 때(실시예 2 참조), 은의 침착 전에 염기를 침착하지 않고 제조한 촉매(실시예 1 참조)에 비해 촉매의 초기 성능, 특히 활성과 관련하여 촉매 성능의 개선이 수득된다는 것을 보여준다.