(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 23/66
C07D 301/10

(45) 공고일자 1996년09월12일
(11) 공고번호 96-012093

(21) 출원번호	특1990-0016607	(65) 공개번호	특1991-0007572
(22) 출원일자	1990년10월17일	(43) 공개일자	1991년05월30일

(30) 우선권주장 423,197 1989년10월18일 미국(US)
556,828 1990년07월23일 미국(US)

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 캄파니 인코포레이티드
티모씨엔. 비숍
미합중국 코넥티컷 06817 댄버리 오울드 릿지 버리 로오드 39

(72) 발명자 이어린드 매그너스 토스테인슨
미합중국 웨스트버지니아 25302 챨스톤 하이랜드 로오드 1112
마단 모한 바신
미합중국 웨스트버지니아 25314 챨스톤 캐리지 로오드 9
세예드 라지 세예드모니르

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 임창수 (책자공보 제4628호)

(54) 은 함량이 높은 알킬렌 옥사이드 촉매

요약

내용없음

명세서

[발명의 명칭]

은 함량이 높은 알킬렌 옥사이드 촉매

[발명의 상세한 설명]

본원 발명은 알켄, 특히 에틸렌을 상응하는 알킬렌 옥사이드(예: 에틸렌 옥사이드)로 에폭시화하기 위한, 표면적 및 공극 용적이 큰 담체에 지지된 높은 함량의 은을 함유하는 촉매에 관한 것이다

에틸렌 옥사이드는 에틸렌을 승온하에 은 함유 촉매상에서 에폭시화하여 상업적으로 제조한다. 에틸렌 옥사이드에 대한 공정의 효율 또는 선택성을 증가시켜 주는 촉매를 제공하기 위하여 상당한 연구가 계속되어 왔었다.

산소 또는 산소 함유 기체를 은 촉매의 존재하에 에틸렌과 반응시켜 에틸렌 옥사이드를 제조하는 방법은 오래전부터 개발되어 온 기술이다. 예를 들면,1936년 5월 12일자로 허여된 미합중국 특허 제2,040,782호에는 산소를 특정 부류의 금속 촉진제를 함유하는 은 촉매의 존재하에 에틸렌과 반응시켜 에틸렌 옥사이드를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 레포트(Leforte)의 재허여된 미합중국 특허 제20,370호(1937 5 18)에는 올레핀을 은 촉매의 존재하에 분자 산소와 직접 결합시킴으로써 올레핀 옥사이드를 형성시킬 수 있다고 기술되어 있다 이러한 측면에서 보면, 선행 기술은 에틸렌 옥사이드를 제조하는데 있어서 촉매의 효율을 증진시키는데만 중점을 두어 왔었다

촉매계에 대한 몇몇 파라메터를 언급하기 위한 몇가지 용어가 통상적으로 사용되고 있다. 예를 들면, 전환율은 반응이 진행되고 있는 반응기내에 공급되는 알켄 또는 산소의 비율(%)로서 정의된다. 전체 공정의 효율(이는 종종 선택성이라고도 함)은 전환된 물질 또는 생성물(이는 알켄 옥사이드이다)의 비율(%)을 나타낸다. 반응계에 관한 상업적인 성공 여부는 크게 보면 이러한 계의 효율에 좌우된다. 심지어는 효율이 아주 미소하게 증가한 경우라도 대규모 작동에는 상당한 비용 절감을 가져올 것이다 효율과 전환율의 곱은 수율 또는 상응하는 옥사이드로 전환된 알켄 공급물의 비율과 동일하다.

촉매의 활성은 반응기의 유입 스트림중에 함유된 알켄 옥사이드에 대한 배출 스트림중에 함유된 알켄옥사이드의 양을 나타내는데 사용되는 용어이다. 활성은 일반적으로 특정반응 조건 및 공급 속도 하에서 1시간당 촉매 $1ft^3$ 당 생성된 알켄 옥사이드(lb)로 표현된다. 이러한 활성은 또한 배출 스트림중의 옥사이드의 양 또는 유임 스트림과 배출 스트림간의 알킬렌 옥사이드 함량의 차이로서 언급될 수도 있다

다른 모든 조건들은 동일하고 반응계의 활성만이 낮을 경우, 이러한 반응계의 상업적인 가치는 떨어질 것이다. 반응계의 활성이 더 낮아질수록, 일정한 공급 속도, 반응기 온도, 촉매, 표면적 등에 대

한 단위 시간당 생성물의 양은 더 적어진다. 낮은 활성은 심지어 고효율 공정의 상업적 실시를 불가능하게 할 수 있다

몇몇 경우, 활성을 특징 항온에서 생성되는 알킬렌 옥사이드의 양으로서 일정 기간에 걸쳐 측정한다. 또 다른 방법으로는, 활성을 특정한 일정량의 알킬렌 옥사이드를 제조하는데 필요한 온도의 함수로서 측정할수도 있다. 반응계의 유효수명은 허용되는 활성이 관찰되는, 반응물이 반응계를 통하여 통과할 수 있는 시간이다.

본 명세서내에서 사용되는 불활성화란 표현은 활성의 영구적인 상실, 즉 회복할 수 없는 활성의 감소를 말한다. 상기한 내용으로부터 알 수 있는 바와 같이, 활성은 온도를 상승시킴으로써 증가시킬 수 있으나, 특정의 활성을 유지하기 위하여 고온하에서의 작동이 요구되면 불활성화를 의미하는 것이다. 더우기, 반응을 고온하에서 수행하면 촉매가 더욱 신속히 불활성화되는 경향이 있다

만족스럽기 위해서는, 촉매가 충분한 활성을 지니고 촉매계가 허용되는 효율을 제공해야할 뿐만아니라 촉매가 또한 최소 유효 수명 또는 안정성을 나타내야만 한다. 촉매가 쓸모없게 되면, 일반적으로 반응기를 폐쇄하고 부분적으로는 장치를 분해하여 폐촉매를 제거시켜야만 한다. 이로써 시간과 생산성의 손실을 가져온다. 또한, 촉매는 대체시켜야만 하고 은은 폐촉매로부터 회수하거나, 가능하다면, 재생해야만 한다. 촉매가 동일반응계내에서 재생될 수 있는 경우일지라도, 일반적으로 당분간은 생산을 중지시켜야만 한다. 최소한, 촉매의 대체나 재생에는 폐촉매를 처리하는데 드는 시간적인 손실이 추가로 필요하며, 최악의 경우, 촉매를 더 많은 비용을 들여 대체시켜야만 한다.

활성, 효율 또는 유효 수명이 아주 약간만 증진될지라도 이는 대규모의 상업적인 생산에 있어서는 중대한 영향을 끼칠 수 있기 때문에, 이러한 증진은 알켄을 직접 에폭시화하는 연구 대부분의 목적이 되고 있다. 촉매의 활성 및 유효 수명과 계의 효율과 같은 성능을 향상시키기 위한 시도의 대상으로는 공급 스트림 첨가제 또는 이로부터의 성분들의 제거 방법; 촉매 제조 방법; 특정 유형이나 형태의 은을 침착 또는 함침시키는 방법; 지지체의 조성, 구조, 물리적 특성 및 형태 , 지지체상에 침착되거나 지지체 속에 함침되는 첨가제; 반응기 내에서 사용되는 지지체 응집물의 형태; 및 여러가지 유형의 반응기 및 상 고안(예:고정상 및 유동상)과 같은 분야가 있다

일반적으로, 알킬렌 에폭시화용 은 촉매에서의 주요 공략은 촉매계용 증진제 및 조절제 성분 분야에 대한 것이었다. 촉매중에 함유된 은의 양은 거의 중요시되지 않았었다 .실제로, 촉매중에 존재하는 은의 양은 종종 경계적으로 취사여부를 고려해야 하는 것으로 생각되어 왔다 예를 들면, 킬티(Kilty)의 미합중국 특허 제4,207,210호에는 에틸렌 옥사이드 촉매에 대한 은 함량은 1 내지 25중량%로 제안되며 다음과 같이 언급되어 있다.

많은 양의 은을 사용하는 것이 배제되지는 않지만 일반적으로, 경제적으로 관심을 끌만하진 못하다.(칼럼 4,I5행 및 16행). 유사하게, 암스트롱(Armstrong)의 미합중국 특허 제4,342,677호 칼럼 4, 59행 이하에는 다음과 같이 언급되어 있다. 보다 많은 양의 은은 불필요하게 비용이 많은 드는 반면, 보다 적은 양은 바람직하지 않은데, 이는 촉매의 유효 수명과 활성이 저하되기 때문이다 암스트롱은 에틸렌 옥사이드 촉매는 은을 5 내지 50중량%로 함유할 수 있다고 광범위하게 제안하고 있다

많은 선행 연구자들은 에틸렌 옥사이드 촉매에 많은 양의 은을 충전시켜 사용해야 한다고 제안하였다. 예를 들면, 맥스웰(Maxwel1)은 미합중국 특허 제4,033,903호에서 은을 1 내지 35중량%로 사용해야 한다고 제안하였고; 하이덴(Hayden)은 미합중국 특허 제4,168,247호에서 은을 3 내지 50중량%로 사용해야 한다고 제안하였으며; 바신(Bhasin)은 미합중국 특허 제4,908,343호에서 은을 2 내지 40중량% 이상으로 사용해야 한다고 제안하였고; 타무라(Tamura)는 미합중국 특허 제4,645,754호에서 은을 5 내지 30중량%로 사용해야 한다고 제안하였으며; 삭켄(Sacken)은 미합중국 특허 제2,671,764호에서 은을 1 내지 50중량%로 사용해야 한다고 제안하였고; 칼카그노(Calcagno)는 미합중국 특허 제3,775,346호에서 은을 7 내지 30중량%로 사용해야 한다고 제안하였으며; 데마이오(Demaio)는 미합중국 특허 제3,664,970호에서 은을 5내지 30중량%로 사용해야 한다고 제안하였다. 그러나, 이들 특허중 미합중국 특허 제4,908,343호만이 은을 25중량% 이상으로 함유하는 촉매의 실시예를 제공하고 있다. 실제로, 많은 연구자들은 에틸렌 옥사이드 촉매에 대한 은의 최대 함량은 25중량% 이하라고 제안하고 있으며 은을 단지 10 내지 20중량%만으로 함유하는 촉매를 예시하고 있다. 이러한 시점에서 상업적인 목적으로 제조된 에틸렌 옥사이드 촉매는 은을 약 12내지 15중량%로 함유하는 것으로 여겨진다.

왜 선행 연구자들이 일반적으로 10 내지 20중량%의 은 함량을 사용하여 왔는지는 미합중국 특허 제4,168,247호의 촉매 43 및 52를 사용하는 실험을 비교함으로써 간파할 수 있다. 이들 실험에서 사용되는 촉매는 동일한 담체와 촉진제 패키지를 함유하지만 은 함량이 상이하다. 촉매 43은 은을 24중량% 함유하고 촉매 52는 은을 8중량% 함유한다 15psia에서의 양 촉매에 대한 산소 전환율은 동일하고(8%), 24psia에서는, 은 함량이 높은 촉매의 산소 전환율은 3%인 반면 은 함량이 낮은 촉매의 산소 전환율은 2%이다. 두 압력 조건하에서, 은 함량이 낮은 촉매가 은 함량이 높은 촉매를 사용할 경우에 나타나는 선택성보다 우수한 선택성을 제공한다. 이와같은 결과는 은 함량이 높은 촉매를 사용할 경우에 경제적인 부가 가치가 거의 존재하지 않는다는 킬티와 암스트롱의 관찰을 확인시켜 주는 것이 될 것이다

은 함량이 증가됨으로써 얻을 수 있는 하나의 잇점은 활성이 증가된다는 것이다 효율을 향상시키는 것에 비해, 활성을 증진시키는 것은 종종 다양한 기술로 용이하게 성취할 수 있다. 불행하게도, 촉매 활성을 증진시키기 위한 수 많은 기술, 예를 들면, 은 함량 증가, 촉진제의 유형과 양 및 증기상 조절제(예 : 에틸렌 디클로라이드)의 존재 및 양을 포함하는 작동 조건은 효율 손실을 가져온다. 따라서, 활성을 증진시킬 뿐만 아니라 효율을 유지시키거나 증진시킬 수 있는 촉매가 요구된다.

은 함량이 높은 에틸렌 옥사이드 촉매에 대한 어떠한 연구도 보고되지 않은 것으로 여겨지는 반면, 촉매에 대한 담체 또는 지지체에 대해서는 연구가 진행되어 왔었다 사용되어 온 담체는 전형적으로 무기 재료, 일반적으로 광물 천연 자원으로 제조된다. 대부분의 경우에 있어서, 바람직한 담체는 특허 문헌[참조 미합중국 특허 제2,294,383호; 제3,172,893호; 제3,332,887호; 제3,423,328호 및 제

3,563,914호]에 기술된 바와 같이 α 알루미나로 제조된다.

모두는 아니지만 대부분의 상업적으로 사용되는 에틸렌 옥사이드 촉매의 제조에 사용되는 담체는 이러힌 촉매를 제조하지 않는 회사에 의해 제조된다. 대체로, 이러한 담체의 제조방법은 담체 제조업자에게는 상당한 가치를 갖는 산업 기밀이다. 따라서, 촉매 제조업자들은 담체의 제조방법을 알 수가 없다. 성공적인 에틸렌 옥사이드 촉매를 위한 담체를 제조하는 데는 수 많은 요인, 예를 들면, 담체를 제조하는데 사용되는 원료의 순도와 원료의 기타의 물리적/화학적 특성 및 담체의 제조방법 등이 관련될 수 있다. 따라서, 많은 선행 연구자들은 담체를 촉매의 화학적 및/또는 물리적 특성과 관련시켜 기술하였다

데마이오는 미합중국 특허 제3,664,970호에서 다음과 같이 언급함으로써 담체의 물리적 특성의 중요성을 반영하고 있다

본래 다공성이고 일정 범위의 공극 직경(평균 공극 직경의 범위는 협소하다)을 특징으로 하는 지지체 물질을 사용함으로써, 에틸렌의 에틸렌 옥사이드로의 부분적 조질 산화에-사용되는 은-함유 촉매의 활성을 적절하게 하거나 억제하기 위한 할로겐화 억제제에 대한 지금까지의 일반적인 필요성을 제거할 수 있다

(칼럼 2,17행 내지 24행). 데마이오는 또한 다음과 같이 언급하고 있다

다공성 지지체 물질(여기서, 공극들중 상당 부분은 직경이 제한된 범위내이고 평균 공극 직경의 범위는 협소하다)상에 은을 침착시켜 수득한 더욱 균일한 은의 분포로 인해, 바람직하지 않은 활성을 나타내는 촉매 중심들이 최소화되는 것으로 여겨진다(칼럼 2,50행 내지 56행) 당해 발명은 '평균 공극 직경'이 확산속도가 실제적으로 너무 낮거나 너무 높지 않도록 하는 크기가 되도록 고안한다(칼럼 2,74행 내지 칼럼 3,1행) 데마이오는 4 내지 10μ의 평균 공극 직경이 할로겐화 억제제를 사용할 필요를 없애는데 최적이라고 제안하고 있다 또한, 데마이오는 공극들중 90% 이상이 직경이 1 내지 30μ이어야 한다고 언급하고 있다. 그러나, 데마이오는 담체의 표면적에 관해서는 어떠한 언급도 없었으며, 예시된 담체에 관해 보고된 다공도는 56% 이하이다.

진(Jin) 등은 유럽 특허원 제327,356호에서 다음과 같이 언급하고 있다 :

촉매의 활성을 증가시키기 위해서는, 은 입자의 충분한 비표면적이 제공되어야만 한다. 따라서, 촉매 담체는 충분한 비표면적을 지녀야만 한다. 그러나, 비표면적이 과도하게 크면 반응열의 전달이 어려워지고 부반응을 가중시키며 촉매의 선택성을 저하시킬 것이다. 촉매에 높은 선택성을 부여하기 위해서는, 촉매의 표면과 부합하는 이상적인 공극 구조가 필요하며 이로써 열과 매스의 전달에 대한 적합한 조건들을 획득할 수있고 부반응을 억제시킬 수 있다 반응은 거의 확산-조절 조건하에서 이루어지기 때문에, 높은 선택성을 지닌 은 촉매를 개발하는데 있어서 공극 구조와 비표면적간의 최적의 부합을 이루는 담체에 관한 연구가 중요한 주제가 되고 있다(제2면, 7 내지 15행)

진은 비표면적이 0.2 내지 2m^2/g, 바람직하게는 0.8 내지 13m^2/g이고; 총 공극 용적이 0.5ml/g 이상, 바람직하게는 0.5 내지 0.7ml/g이며; 30μ 미만의 공극 반경을 지닌 공극이 총용적의 75 내지 95%이고 30μ 이상의 공극 반경을 지닌 공극이 총 용적의 25 내지 10%인 에폭시화 은 촉매용 담체를 제안하고 있다

실시예에서, 담체 중의 우세한 공극 분포는 0 5 내지 5μ 범위이다. 진은 은 함량을 1 내지 25중량%로 기술하고 있지만, 실시예에서는 통상적인 은 충전량을 사용한다.

하이덴은 미합중국 특허 제4,168,247호에서 에폭시화 은 촉매용 이정분포 담체의 사용을 제안하고 있다. 보다 작은 공극은 바람직하게는 총 공극 용적의 적어도 70%이고 평균 공극 직경은 0 1 내지 4μ이며 보다 큰 공극은 평균 공극 직경이 25 내지 500μ이다. 겉보기 다공도는 20% 이상, 예를 들면, 30 내지 80%이다. 상기 특허권자는 존재하는 촉진제의 양은 지지체의 표면적과 관련된다고 제의한다. 30 내지 50% 이상, 바람직하게는 3 내지 30%의 은 함량이 제안되었지만, 은이 10,000Å 미만의 균등한 직경을 지닌 개별적 입자 형태로 존재해야만 한다는 것 이외에 유효한 사용 방식에 관해서는 어떠한 언급도 하지 않았다 상기에서 언급한 바와 같이, 하이덴에 의해 기술된 은 함량이 높은 촉매는 은 함량이 낮은 촉매를 능가하는 입증할만한 잇점을 제공해 주지 못한다.

코그니온(Cognion)은 미합중국 특허 제4,242,235호에서 에폭시화 은 촉매용 이정분포 담체의 사용을 기술하고 있다. 상기 특허권자는 다음과 같이 언급하고 있다. :

상이한 직경들을 갖는 공극으로 이루어진 2가지 범위의 다공도가 공존하는 것은 에틸렌 옥사이드의 선택성에 유리하다(칼럼 2,20행 내지 23행).

이러한 범위는 1 내지 5μ 및 60 내지 200μ이다. 이들 범위 각각은 바람직하게는 총 다공도의 35 내지 65%이다 지지체의 다른 양태는 표면적이 10m^2/g, 유리하게는 0.1 내지 1m^2/g이고 다공도가 60% 이하, 바람직하게는 20 내지 50%인 것으로 기술되어 있다. 실시예중의 담체의 표면적은 0.3m^2/g 이하이고 최대 다공도는 0.34cm^3/g이다.

보닝(Boehning)은 미합중국 특허 제4,829,043호에서 특정 물리적 특성을 갖는 담체가 사용되어 반응기내 의 은 밀도를 110kg/m^3 이상으로 만들어 주는 에틸렌 옥사이드 촉매를 기술하고 있다 담체의 표면적은 0.4 내지 0.8m^2/g이고 공극용적은 0. 45ml/g 이상이다. 상기 특허권자는 담체가 촉매의 활성에 중요하다고 주장하고 있으며 담체가 일정분포형일 경우, 평균 공극 직경은 1 내지 5μ이고 이정분포형일 경우, 총 공극용적의 50%는 평균 직경이 10 내지 40μ인 공극이며 보다 작은 공극은 직경이 0.5 내지 2μ이라고 언급하고 있다.

사퍼(Saffer)는 미합중국 특허 제3,207,700호에서 에폭시화 은 촉매용 복합 지지체를 기술하고

있다. 외곽 테두리는 다공성 물질이고 코어는 조밀하고 거의 비다공성인 물질이 형성한다. 외곽 테두리의 다공도는 15 내지 40%이다. 예시된 촉매 지지체는 외곽 테두리의 표면적이 1㎡/g 미만이고, 다공도가 28%이며 공극 용적의 양 80%가 1 내지 3μ의 공극들로 구성된다. 복합 담체는 촉매로 제형화될때 균질한 고다공도 지지체로부터 형성된 촉매의 활성과 비교해서 상당히 증진된 활성을 제공하는 것으로 기술되어 있다.

수많은 연구자들은 담체의 물리적 특성에 대하여 광범위하게 언급하여 왔다. 이러한 기술 문헌의 예로는 맥스웰의 미합중국 특허 제4,033,903호가 있으며, 여기에서는 표면적이 10㎡/g 이하, 바람직하게는 2㎡/g이하인 담체를 적합한 것으로 언급하고 있다. 이러한 담체는 20% 이상의 겉보기 다공도를 지니는 것으로 언급된다. 또한, 예를 들면, 라우리짼(Lauritzen)의 미합중국 특허 제4,761,394호에는 광범위한 담체가 제시되었지만, 실제적으로 예시된 담체는 종종 한정된 범위내이다. 라우러짼은 알루미나를 단지 70 내지 75중량%로 함유하지만 표면적이 0.6㎡/g 이상인 담체를 예시하고 있다.

그러나,미합중국특허제4,368,144호; 제4,376,209호; 제4,389,338호; 제4,645,754호;제4,769,358호; 제4,812,437호 및 제4,831,162호에는 표면적이 큰, 즉 0.7㎡/g 이상인 에틸렌 옥사이드 촉매용 담체가 예시되어 있다.

전술한 특허에는 그들의 연구가 에폭시화 은 촉매용 담체의 발전에 기여했다고 기술하고 있지만, 촉매의 은 함량에 대한 담체의 물리적 특성의 영향에 관해서는 어떠한 보고도 없었다 . 은을 통상적인 양으로 함유하는 촉매 분야에서 표면적이 작은(예: 0.3 내지 0.6㎡/g)담체가 종종 사용되고 있다

본 발명에 의해, 활성 및/또는 안정성이 증진된, 알켄을 알킬렌 옥사이드로 에폭시화하는데 적합한, 은을 함유하는 지지된 알킬렌 옥사이드 촉매가 제공된다. 본 발명에 따라서, 높은 은 함량으로 인한 잇점이 실현될 수 있는 에폭시화 은 촉매가 제공된다. 본 발명의 촉매 및 방법은 높은 함량(즉, 약 25중량% 이상)의 은과 큰 표면적 및 큰 다공도를 갖는 담체를 배합하여 사용한다.

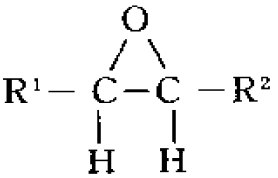
본 발명의 몇몇 더욱 바람직한 양태에 있어서, 담체는 평균 공극 직경이 약 1 내지 25μ, 바람직하게는 약 3 내지 20μ이고; 공극 직경이 약 0.5 내지 1μ인 공극이 공극 직경이 0. 1μ 이상인 공극의 총 용적을 기준으로 하여 약 10 내지 25용적%이며; 공극들중 적어도 약 10용적%가 공극 직경이 약 1 내지 10μ이고; 공극들중 적어도 약 20용적%가 공극 직경이 약 10 내지 100μ, 바람직하게는 10 내지 30μ임을 특징으로 한다. 수 공극 용적은 종종 0. 5m1/g 이상, 즉 약 0. 5 내지 2. 0ml/g이다 유리하게는, 공극 분포만을 제외하고는 모두 동일한 경우, 본 발명의 은 함량이 높은 촉매는 상기와 같은 큰 표면적 및 큰 공극 분포를 지니지 않는 촉매와 비교해 볼때 효율을 떨어뜨리지 않으면서도 증진된 활성을 나타낼 수 있다.

본 발명의 촉매는 은을 고농도로, 즉, 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 일반적으로 약 25 또는 30중량%이상, 더욱 일반적으로 약 25 또는 30중량% 내지 약 60중량%, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 35중량% 내지 약 45중량%로 함유한다. 용적을 기준으로 하면(벌크 밀도), 본 발명의 촉매 중에 존재하는 은의 양은 종종 가공된 촉매 cc(cm^3)당 은 약 0.4g 이상 일반적으로 약 0.4 내지 약 2.0g/cc, 더욱 바람직하게는 약 0.54 내지 0. 91g/cc이다. 촉매의 벌크 밀도는 전형적으로, 예를 들면, 에틸렌 옥사이드 제조에 상업적으로 사용되는 것과 같은 관상 반응기내에 팩킹(packing)된 밀도보다 훨씬 더 크다. 본 발명에 따르는 촉매로 팩킹된 관상 반응기의 cc(cm^3)담 은 밀도는 종종 약 0. 2g/cc 이상, 예를 들면, 약 0.2 내지 0.9g/cc이다.

이와 같이 은을 고농도로 함유함으로써, 본 발명의 촉매는 동일한 지지체 및/또는 높은 농도의 은을 함유하지 않는 유사한 촉매와 비교하여 볼때, 표준 에틸렌 옥사이드 공정 조건하에서 측정하여 촉매 활성을 적어도 약 5℃ 이상 바람직하게는 약 10℃ 이상으로 증진시킬 수 있다

본 발명의 바람직한 양태에서는, 촉매의 은 함량이 증가되면서도, 알킬렌 옥사이드 제조용 촉매의 선택성 또는 효율이 유지되거나, 바람직하게는 증진된다. 종종, 2.0% 델타에틸렌 옥사이드를 제조하는 표준 에틸렌 옥사이드 공정 조건하에서, 은 약 12 내지 15중량%를 함유하는 것을 제외하고는 다른 동일한 촉매를 능가하는 효율 증가는 적어도 약 1, 바람직하게는 약 1 또는 2 내지 10, 즉 약 2 내지 7%이다. 놀랍게도, 본 발명에서 사용되는 유용한 담체는 은을 통상적인 함량으로 사용할 경우, 표면적이 낮은 담체보다 종종 덜 바람직하다.

본 발명의 촉매를 사용하여 제조한 알킬렌 옥사이드는 다음 일반식으로 나타내어진다:



상기 식에서, R^1 및 R^2는 저급 알킬, 예를 들면, 에틸 또는 에틸, 또는 바람직하게는 수소이다.

가장 바람직하게는, 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드이다. 알킬렌 옥사이드는 상응하는 알켄, 즉 $R^1HC=CHR^2$로부터 제조된다. 이해를 돕기 위하여, 하기에 에틸렌 옥사이드 및 에틸렌에 대해 기술한다.

본 발명의 촉매는 가공된 촉매(관상 반응기내에 팩킹된) cc(cm)^z 은을 약 0.2g 이상으로 함유함을 특징으로 하며, 은은 비표면적이 약 0.7㎡/g 이상이고 공극 용적이 약 0. 5cc/g 이상인 담체에 지지된다. 담체는 통상적인 수 흡수 기술로 측정한 수 공극 용적이 약 0.5cc/g 이상, 일반적으로 약 0.5 내지 2.0cc/g, 바람직하게는 약 0.55cc/g 이상, 더욱 바람직하게는 약 0. 6 내지 약 0. 8cc/g이다.

이러한 높은 은 농도와 연관해서, 본 발명 촉매의 담체는 표면적과 공극 용적이 크다. 일반적으로, 적합한 담체는 B.E.T 법(본 명세서내에서 정의됨)으로 측정한 비표면적이 약 0.7m^2/g 이상, 바람직하게는 약 0.7 내지 약 10rn^2/g이다. 바람직하게는, B.E.T 법으로 측정한 담체의 비표면적은 약 0.8 내지 약 1.6m^2/g 이상이다. 비표면적을 측정하기 위한 B.E.T 법은 문헌[참조 Brunauer, S , Emmet, P and Teller, E.J.Am. Chem Soc,60,309-16(1938)]에 상세히 기술되어 있다. 바람직하게는, 이들 담체는 통상적인 수 흡수 기술로 측정한 수 공극 용적이 약 0.55cc/g 이상, 가장 바람직하게는 약 0.6 내지 약 0. 8cc/g이다.

이들 촉매에 사용되는 지지체 또는 담체는 알켄 에폭시화 공급물, 생성물 및 반응 조건에 대해 비교적 불활성인 것으로 생각되는 수많은 다공성의 내화성 촉매 담체 또는 지지체 물질로부터 선택할 수 있다. 담체는, 예를 들면,α 알루미나, 탄화규소, 이산화규소, 지르코니아, 마그네시아 및 여러가지 점토로 구성될 수 있다. 바람직하게는 담체는 결합제에 의해 종종 함께 결합되는 α 알루미나 입자이고 매우 순도가 높으며, 즉 α 알루미나가 98중량% 이상이고 나머지 잔여 성분은 다른 상의 알루미나, 실리카, 알칼리 금속 옥사이드(예: 산화나트륨) 및 미량의 기타 금속-함유 및/또는 비금속-함유 첨가제 또는 불순물이다 . 이러한 각종 담체가 시판되고 있다. 알루미나 담체는 유나이티드 카탈리스츠, 인코포레이티드(United Catalysts, Inc , Louisville, Kentucky)와 노튼 캄파니(Norton Company, Akron,Ohlo) 가 제조하고 있다.

상기에서 언급한 담체에 대한 평균 공극 직경은 약 1 내지 50μ, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 25μ, 가장 바람직하게는 약 3 내지 약 20μ이다. 담체는 일정, 이정 또는 다정 공극 분포를 지닌다.

종종, 유용한 담체는 표 A에 나타낸 바와 같은 공극 분포를 지닌다

[표A]

공극 직경(μ)	공극률(용적%)	
	목적하는 값	바람직한 값
0.1 미만	<20	0 내지 5
0.1 내지 0.5	5 내지 30	5 내지 20
0.5 내지 1.0	7 내지 30	10 내지 25
1.0 내지 10	>10	10 내지 40
10 내지 100	>20	30 내지 55
100 이상	4 내지 20	6 내지 20

100℃에서의 비가역적 암모니아 수착(sorption)으로 측정한 담체의 표면 산도는 담체 g당 약 2μmole 미만, 바람직하게는 약 1.5μmole 미만, 종종 약 0.05 내지 1.0μmole이다.

본 발명의 한 양태에서, 담체는 입자 크기가 약 0. 1μmole 이상인 담체 입자의 총 수의 약 50% 이상이 얇은 조각(lamellate) 또는 소판 형태를 가짐을 특징으로 할 수도 있는 적어도 하나의 거의 평평한 주 표면을 지니는 임상 매트릭스로 구성된다. 몇몇 입자는 두개, 또는 때때로 그 이상의 평평한 표면을 지닌다. 소판 형태를 지닌 입자들중 상당 부분의 주 크기는 약 50μ 미만, 바람직하게는 20μ 미만이다. 지지체 물질로서 α 알루미나를 사용하면, 소판 형태의 입자는 종종 육방정계 판의 형태를 갖는다. 이러한 소판 형태의 담체에 관한 보다 완벽한 논의는 본 명세서내에 참조 문헌으로 인용된 미합중국 특허원 제765,207호(1985년 8월 13일자 출원)에 언급되어 있다

본 발명의 또다른 측면에서, 담체는 소판 형태든지 아니든지간에 불소 함유 물질을 함유한다. 불소 함유물질을 함유하는 담체는 촉매의 성능, 특히 안정성을 향상시키는데 도움을 주는 것으로 생각된다. 불소 함유 물질은 일반적으로, 제조시 담체내에 도입하며 바람직하게는 다소 휘발성이거나 굽기(roasting) 조건하에서 휘발성일 수 있다. 적용 가능한 불소 함유 물질로는 삼불화 알루미늄, 불화암모늄, 불화수소산 및 디클로로디플루오로메탄이 있지만 이제 제한되지는 않는다. 이러한 불소 함유 물질을 함유하는 담체에 관한 보다 완벽한 논의는 본 명세서내에 참조 문헌으로 인용된 미합중국 특허원-제765,068호(1985년 8월 13일자출원)에 제시된다.

상기에서 연급한 바와 같이, 담체 제조는 통상적으로, 담체 제조업자에 의해 기업 비밀로서 유지되고 있다. 그러나, 담체의 제조방법과 담체중의 공극 크기의 분포 영향에 관한 고찰은, 예를 들면, 문헌[참조 : 트림(Trimm)의 The Control of Pore Size in Alumina Catalyst Suports : A Review, App1. Cata1.V이. 21,215(1986)]; 영(Young)의 미합중국 특허 제4,575,494호; 벨론(Belon)의 미합중국 특허 제3,172,866호; 린(Lin)의 미합중국 특허 제4,356,113호; 탐(Tamm)의 미합중국 특허 제4,082,697호; 피어슨(Pearson)의 미합중국 특허 제4,001,144호; 카리터스(Carlthers)의 미합중국 특허 제3,856,708호; 키오브스키(Klovsky)의 미합중국 특허 제3,850,849호 및 로바야쉬(Robayashi)의 미합중국 특허 제3,526,602호에 제공된다.

사용되는 지지체 또는 담체의 특징과는 무관하게, 고정상 반응기 내에서 사용하는데 적합한 크기의 입자, 큰 덩어리, 조각, 펠렛, 환, 구, 실린더, 수레바퀴 등의 형태로 성형시키는 것이 바람직하다. 통상의 고정상 에틸렌 옥사이드 반응기 시판품은 대다수가 촉매로 충전된, 통상적으로 O.D. 가 대략 0.7 내지 2.7인치이고 I.D.가 0.5 내지 2.5인치이며 길이가 15 내지 45피트인 평행 신장된 튜브(적합한 외피내의) 형태이다. 상기와 같은 반응기에있어서, 직경이 약0.1내지 약0.8인치인 예를들면,

구형, 실린더형, 펠렛형, 환형, 정제형 등과 같은 둥근 형태로 성형시킨 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.

지지된 촉매에 있어서, 최적 성능은 담체의 화학적 조성(불순물 포함), 표면적, 다공도 및 공극 용적면에서의 담체의 최적화에 의존할 것이다.

촉매를 광범위하게 다양한 공정 조건하에서 사용할 수 있지만, 활성 및 안정성을 측정하기 위해서는 표준상태로 맞춘 공정 조전을 사용할 수 있다.

본 발명의 촉매의 특성을 결정하기 위한 표준 에틸렌 옥사이드 공정 조건(The Standard Ethylene Oxide Process Conditions, 약어로 조건)은 이산화탄소를 포함하는 전체 가스 재순환 표준 역혼합 오토클레이브를 사용한다. 조건은 에틸렌, 산소 및 가스상 억제제 공급에 있어서 약간의 변화를 주면서 작동시킬 수 있다. 2가지 경우를 다음에 설명한다 : 공기 공정 조건(공기를 사용하여 분자 산소를 공급하는 상업적 공기형 에틸렌 옥사이드 공정에 사용되는 전형적 조건을 역혼합 시뮬레이팅한다.) ; 및 산소 공정 조건(역혼합 반응기에서 분자 산소를 그대로 사용하는 상업적 산소형 에틸렌 옥사이드 공정에서 사용되는 통상적 조건을 시뮬레이팅한다). 상기의 각 경우는 상이한 효율을 제공하지만 실제적으로 모든 경우에 있어서, 소량의 산소와 에틸렌을 사용할때, 산소 공급물로서의 공기는 산소 공급물로서의 분자 산소의 경우보다 약 2 내지 5% 낮은 에틸렌 옥사이드 효율을 나타내는 것이 일반적이다. 조건은 제이 엠 버티(J.M.Berty)의 논문[참조 : Reactor for Vapor Phase-Catalytic Studies, in Chemical Engineering Progress, Vo1 70, No 5, pages 78-84,1974]의 제2도에 기술된, 익히 공지된 역혼합 저부-교반 마그네드라이브(Magnedrive) 오토클레이브를 사용한다. 조건은 다음 표준-유입조건하에서 반응기의 배출 가스중 2.0몰% 에틸렌 옥사이드이다 :

성분	공기 공정 조건 몰%	산소 공정 조건 몰%
산소	6.0	8.0
에틸렌	8.0	30
에탄	0.5	0.5
이산화탄소	6.5	6.5
질소	가스의 잔여량	가스의 잔여량
ppm		

에틸 클로라이드 효율을 위한 최적량 효율을 위한 최적량(또는 에틸렌 디클로라이드; 이를 사용하는 경우에는 에틸렌 클로라이드 양의 1/2)

압력은 275psig로 일정하게 유지하고 전제 배출 유량은 22.6SCHF로 유지한다. SCHF란 표준 온도 및 압력, 즉,0℃ 및 1기압에서 시간당 ft^3을 나타낸다. 배출 에틸렌 옥사이드 농도는 반응 온도를 조절하여 2.0%로 유지한다. 따라서 촉매 성능을 나타내는 응답으로서 온도(℃) 및 촉매 효율을 구한다.

조건에서 사용하는 촉매 시험 공정은 다음 단계를 포함한다 :

1. 촉매 80cc를 역혼합 오토클레이브에 충전한다. 촉매 용적은 I.D.가 1인치인 눈금 실린더를 수회 가볍게 두드려 촉매를 완전히 팩킹시킨 후, 측정한다. 또는, 촉매 용적을 담체의 팩킹 밀도 및 은과 첨가제의 양으로부터 계산한다. 촉매의 중량은 공지된다.

2. 역혼합 오토크레이브를 1500rpm에서 작동하는 송풍기를 사용하여 질소 유량 20SCFH에서 대략 반응온도로 가열한다. 이후, 질소 유동을 중단하고 상술한 공급 스트림을 반응기에 도입시킨다. 전체 가스 배출유량은 22.6SCFH로 조정한다. 온도는 이후 수시간에 걸쳐 조정하여 배출 가스중 에틸렌 옥사이드 농도가 대략 2.0%로 되도록 한다

3. 배출 옥사이드 농도를 다음 4 내지 6일간에 걸쳐 모니터링하여 촉매가 최대 정상 상태 성능에 도달되도록 한다. 온도를 주기적으로 조정하여 배출 옥사이드가 2%가 되도록 한다. 이에 따라 에틸렌 옥사이드에 대한 촉매 선택성 및 온도를 구한다.

상술한 과정에 따른 촉매 효율을 나타내는 단일 시험 결과의 표준 편차는 약 0.7% 효율 단위이다. 상술한 과정에 따른 촉매 활성을 나타내는 단일 시험 결과의 표준 편차는 약 1.2℃이다. 물론, 표준 편차는 시험을 수행하는데 사용한 장비의 품질 및 기술의 정밀도에 따르며, 따라서 가변적이다. 본 명세서에 보고된 시험 결과는 상기 기술한 표준 편차의 범위내에 있는 것으로 생각된다. 시험을 수차례 수행하면 시험 횟수의 제곱루트만큼 표준 편차를 감소시킬 수 있다

효율 증가를 측정하는데 있어서, 공정 및 촉매는 정상 상태 조건하에 있어야 하며, 정상 상태 조건이 성취될 때 공정 및 촉매를 종종 신속하게 조사할 수 있다

최적 성능을 제공하는 에틸렌 옥사이드 제조용 촉매에 있어서, 수많은 인자들 사이에 상호관계가 존재한다. 흔히 고려되는 인자는 다음과 같다

(i) 지지체의 성질 ;

(ii) 지지체 중의 또는 지지체 상의 은의 양 ;

(iii) 지지체 중의 또는 지지체 상의 성분들(촉진제 포함) 및 이들의 양 ;

(iv) 은, 지지체 또는 기타 성분에 의해 제공되는 불순물 또는 오염 물질 ;

(v) 촉매 제공 공정 ; 및

(vi) 에틸렌 옥사이드 제조를 위한 촉매가 사용되는 조건.

본 발명의 촉매는 바람직하게는 촉매의 성능을 향상시키기 위해. 예를 들어 효율을 향상시키거나 에틸렌 옥사이드의 연소를 감소시키거나 활성에 영향을 주기 위해, 촉진제 또는 개질제를 1개 이상 함유한다. 이들 촉진제 또는 개질제는 일반적으로 화학적 화합물로서 제공된다.

본원 명세서 중에 사용되는 용어 화합물이란 특정한 하나의 원소와 1개 이상의 다른 원소와의 표면 결합 및/또는 화학결합(예 : 이온 결합 및/또는 공유 결합 및/또는 배위 결합)에 의한 배합물을 나타낸다 용어 이온성 또는 이온이란 전기적으로 하전된 화학적 잔기를 나타내며; 양이온성 또는 양이온은 양하전됨을 나타내고 음이은성 또는 음이은은 음하전됨을 나타낸다. 용어 옥시 음이온성 또는 옥시 음이온이란 하나 이상의 산소원자를 다른 원소와 함께 함유하는 음하전된 잔기를 나타낸다. 따라서, 옥시 음이온은 산소 함유 음이온이다. 이온은 진공 중에서는 존재하지 않지만, 하전을 상쇄시키는 짝이온을 갖는 배합물로서 발견되는 것으로 이해된다.

촉매는 바람직하게는 한가지 이상의 촉진제를 촉매의 효율 및/또는 활성을 향상시키기에 충분한 양으로 함유한다. 바람직한 지지체는 할로겐화물(예: 불화물 및 염화물), 및 염소 주기율표의 3b 내지 7b 및 3a 내지 7a족중 산소를 제외한 원자 번호 5 내지 83인 원소의 옥시 음이온이다(본 명세서에서 인급하는 주기율표는 케미칼 러버 감파니(Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio)에 의해 출판된 문헌[참조:CRC Handbook of Chemistry and Physics, 46th Edition)의 표지 안쪽에 있는 주기율표이다. 촉진제가 질소, 황, 망간, 탄탈, 몰리브덴, 텅스텐 및 레늄의 옥시 음이온중 하나인 것이 가장 바람직하다.

이해를 돕기 위하여, 촉진제를 양이온 촉진제, 예를 들면, 알칼리 및 알칼리 토금속 촉진제, 및 음이온 촉진제로 나타낸다. 이온성이 아닌, 알칼리 금속 옥사이드 또는 MoO_3 와 같은 화합물은, 예를 들면, 촉매 제조 도중 또는 사용 중에 이온성 화합물로 전환될 수 있다. 상기와 같은 전환이 일어나든 안 일어나든, 본 명세서에서는 이들을 양이온 및 음이온종, 예를 들면, 알칼리 금속 또는 몰리브데이트로 나타낸다

보통, 촉매는 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 양이온성 촉진제로서 함유한다. 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 예로는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴튬, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨이 있다. 기타 양이온성 촉진제로 란탄계 금속을 포함하는 3b족 금속 이온이 있다. 몇몇 경우에 있어서, 본 명세서에서 참조 문헌으로 인용되는 영국 특허 제2,043,481호에 기술된 바와 같이 상승적 효율 향상을 위해 촉진제가 양이온(예: 세슘) 및 다른 알칼리 금속 하나 이상의 혼합물을 포함한다.

수 많은 경우에 있어서, 촉매는 바람직하게는 원소 주기율표의 3b 내지 7b 또는 3a 내지 7a족에 포함되는, 원자 번호 5 내지 83인 원소(산소 제외)의 옥시 음이온 염(들)을 함유한다. 및몇 경우에 있어서, 촉매에 제공될 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 총 양과 관련하여 요구되는 것보다 많은 음이온을 가하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 이들 경우에서 상기와 같이 추가 음이온이 유용한 이유는 공지되어 있지 않다. 추가 음이온은 산, 암모늄염, 아민염 등의 형태로 가할 수 있거나, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 일부를 산염, 예를 들면, 황산수소세슘으로 가할 수 있다

가공된 촉매중 염(들)(알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염 포함)의 농도는 좁은 범위로 한정되지 않으며 광범위한 범위에 걸쳐 변화시킬 수 있다. 특정 촉매에 대한 세슘염 및 기타 염의 최적 농도는 촉매 효율, 촉매 노화 속도 및 반응 온도와 같은 성능 특성에 따른다.

가공된 촉매중 염 농도(양이온, 예를 들면, 세슘의 중량을 기준으로 하여)는 약 0. 0005 내지 1.0중량%,바람직하게는 약 0.005 내지 0.1중량%로 변화될 수 있다. 담체 또는 촉매의 표면에 침착되거나 존재하는 양이온 촉진제의 바람직한 양은 일반적으로 전체 담체 물질에 대해 계산한 양이온으로서 약 10 내지 약 4,000, 바람직하게는 약 15 내지 약 3,000, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 2,500중량ppm이다. 보통, 약 50내지 약 2,000ppm이 가장 바람직하다. 세슘을 다른 양이온과의 혼합물로서 사용할 경우, 세슘염 대, 바람직한 성능을 성취하기 위해 사용된 기타 알칼리 금속 및 알칼리 토금속염(들)의 비는 좁은 범위로 한정되지 않으며 넓은 범위에 걸쳐 변화될 수 있다. 세슘염 대 기타 염(들)의 비는 약 0.0001: 1 내지 10,000: 1, 바람직하게는 약 0.001 : 1 내지 1,000 : 1로 변화될 수 있다. 세슘을 첨가된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 총 양을 기준으로 하여 약 10(중량)% 이상, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 100(중량)%로 가공된 촉매에 포함되는 것이 바람직하다.

본 발명의 촉매에 사용하기에 적합한 음이온 촉진제 또는 개질제의 종류로는 단지 예시용으로, 설페이트(예:SO_4^{-2}), 포스페이트(예: PO_4^{-3}), 티타네이트(예: Tio_3^{-2}), 탄탈레이트(예: $Ta_2O_6^{-2}$), 몰리브데이트 (예: MoO_4^{-2}), 바나데이트(예: $V_2O_4^{-2}$), 크로메이트(예: CrO_4^{-2}), 지르코네이트(예: ZrO_3^{-2}), 폴리포스페이트, 망가네이트, 니트래이트, 클로레이트, 브로메이트, 보레이트, 실리케이트, 카보네이트, 텅스테이트, 티오설페이트, 세레이트 등과 같은 옥시 음이온이 있다. 할로겐화물 이온도 음이온으르서 존재할 수 있으며 불화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물이 포함된다. 설파이드와 같은 기타 염도 사용할 수 있다.

수 많은 음이온이 복잡한 화학을 가지며 한가지 이상의 형태로, 예를 들면, 오르토바나데이트 및 메타바나데이트 형태로 ; 및 MoO_4^{-2}, $Mo_7O_{24}^{-6}$ 및 $Mo_2O_7^{-2}$와 같은 여러가지 몰리브데이트 옥시 음이온으로 존재할 수 있다. 옥시 음이온은 또한 폴리옥시 음이온 구조물을 포함한 혼합된 금속-함유 옥시음이온을 포함할수도 있다. 예를 들면, 망간 및 몰리브덴은 혼합된 금속 옥시 음이온을 형성할 수 있다. 유사하게, 기타 금속이, 음이온 형태, 양이온 형태, 원소 형태 또는 공유 결합 형태로 제공되건 되지 않건 간에 음이온 구조물에 도입될 수 있다

옥시 음이온, 또는 옥시 음이온에 대한 전구체는 담체 함침 용액 중에 사용될 수 있는 한편, 촉매의 제조 상태 중에 및/또는 사용 중에, 초기에 존재한 특정 옥시 음이온 또는 전구체가 다른 형태로 전

환될 수 있다. 사실, 원소는 양이온 형태로 또는 공유 결합 형태로 전환될 수 있다. 바람직하게는, 원소의 산소와 결합된 상태, 즉, 옥시 음이온이거나, 공유결합된 옥사이드이거나 산소 함유 음이온을 가질 수 있다. 수많은 경우에 있어서, 분석 기술은 존재하는 화합물 종을 정확하게 확인할 정도로 충분하지 않을 수 있다. 본 명세서에서 옥시 음이온에 대한 언급은 사용도중 촉매상에 최종적으로 존재할 수 있는 정확한 종으로 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니라, 본 발명의 이해 및 실시를 돕기 위한 것이다.

특히 바람직한 음이온 촉진제는 레늄, 몰리브덴, 텅스텐 및/또는 크롬의 설페이트 또는 옥시 음이온이다.

적합하게 사용할 수 있는 황 음이온의 예로는 설페이트, 설파이트, 비설파이트, 비설페이트, 설포네이트, 퍼설페이트, 티오설페이트, 디티오네이트, 디티오나이트, 할로설페이트(예 플루오로 설페이트) 등이 있다. 사용하기에 바람직한 화합물은 암모늄 설페이트 및 알칼리 금속 설페이토이다. 적합하게 사용할 수 있는 몰리브덴, 텅스텐 및 크롬의 음이온의 예로는 몰리브데이트, 디몰리브데이트, 파라몰리브데이트, 기타 이소-및 헤테로폴리몰리브데이트 등; 텅스테이트, 파라텅스테이트, 에타텅스테이트, 기타 이소- 및 헤테로-폴리텅스테이트 등; 및 크로메이트, 디크로메이트, 크로마이트, 할로크로에이트 등이 있다. 설페이트, 몰리브데이트, 텅스테이트 및 크로메이트가 바람직하다.

촉매가 레늄을 포함하는 경우, 레늄 성분은, 예를 들면, 금속, 공유결합 화합물, 양이온 또는 음이온과 같은 여러가지 형태로 제공될 수 있다. 향상된 효율 및/또는 활성을 제공하는 레늄 종은 확실하지 않으며 첨가된 성분이거나 촉매의 제조 도중 또는 촉매로서 사용 도중 발생된 것일 수 있다. 레늄 화합물의 예로는 할로겐화 레늄과 같은 레늄염, 옥시 할로겐화 레늄, 레네이트, 퍼레네이트, 레늄의 옥사이드 및 산이 있다. 그러나, 알칼리 금속 퍼레네이트, 알칼리 토금속 퍼레네이트, 은퍼레네이트, 기타 퍼레네이트 및 7산화 레늄도 적합하게 사용할 수 있다. 7산화 레늄, Re_2O_7은 물에 용해되는 경우, 퍼렌산, $HReO_4$, 또는 하이드로겐 퍼레네이트로 가수분해된다. 따라서, 본 발명의 목적을 위해, 7산화 레늄은 퍼레네이트, 즉 ReO_4로서 생각될 수 있다. 몰리브덴 및 텅스텐과 같은 기타 금속에 의해서도 유사한 화학 반응이 나타날 수 있다

다른 종류의 촉진제로서 망간 성분이 있다. 수 많은 경우에 있어서, 망간 성분은 촉매의 활성, 효율 및/또는 안정성을 향상시킬 수 있다. 향상된 활성, 효율 및/또는 안정성을 제공하는 망간 종은 확실하지 않으며 가하여진 성분이거나 촉매 제조 도중 또는 촉매로서 사용 도중 발생된 성분일 수 있다. 망간 성분은 망간 아세테이트, 망간 암모늄 설페이트, 망간 시트레이트, 망간 디티오네이트, 망간 옥살레이트, 망간 니트레이트, 망간 설페이트, 및 망간 음이온(예 : 퍼망가네이트 음이온, 망가네이트 음이온) 등을 포함하지만 이로써 제한되는 것은 아니다.

음이온 촉진제의 양은 촉매의 전체 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 약 0.0005 내지 2중량%, 바람직하게는 약 0.001 내지 0.5중량%로 광범위하게 변화될 수 있다. 사용할 경우, 레늄 성분은 보통, 촉매의 전체 중량을 기준으로 한 레늄의 중량으로서 계산하여 약 1ppmw 이상, 즉 약 5ppmw 이상, 예를 들면 약 10내지 2,000ppmw, 보통 20 내지 1,000ppmw의 양으로 제공된다.

본 발명의 촉매는 산화 환원-반반응쌍(redox-half reaction pair)의 효율-향상 가스상 구성원이 하나 이상 존재하는 에폭시화 공정(이후 기술된다)에서 사용되는 산화 환원-반반응쌍 구성원의 효율-향상 염을 하나 이상 포함하는 형태일 수 있다. 본 명세서에서 용어 산화 환원-반반응이란 표준-전극 전위 또는 단일 전극 전위로서도 공지된 표준 환원 또는 산화 전위 표에 나타낸 반응식에서 발견되는, 예를 들어 문헌 [참조 Handbook of Chemistry, N A Lange, Editor, McGraw-Hill Book Company, Inc , pages 1213-1218(1961) 및 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th Edition, CRC Press, Inc , Boca Ranton, Florida, pages D155-162(1984)]에서 발견되는 형태의 반-반응을 의미하는 것으로 정의된다. 용어 산화 환원-반반응쌍이란 상기와 같은 반반응식에서 산화 또는 환원을 수행하는 원자쌍, 분자쌍 또는 이온쌍 또는 이들의 혼합물을 나타낸다. 본 명세서에서 산화 환원-반반응쌍과 같은 용어는 발생하는 화학 메카니즘이 아니라 목적하는 성능 향상을 제공하는 물질 그룹의 구성원을 포함하는 것을 나타내기 위해 사용된다. 바람직하게는, 상기와 같은 화합물이, 반반응쌍의 구성원 염으로 촉매와 혼합되는 경우, 음이온이 옥시 음이온, 바람직하게는 다가 원자의 옥시 음이온인 염으로 존재할 수 있다. 즉, 산소가 결합된 음이온의 원자는 상이한 원자에 결합될 경우 상이한 원자가 상태로 존재할 수 있다. 칼륨이 바람직한 양이온이지만, 나트륨, 루비듐 및 세슘도 사용할 수 있으며, 바람직한 음이온은 니트레이트, 니토라이트 및 에폭시화 조건하에서 치환 또는 기타 화학 반응을 수행하여 니트레이트 음이온을 형성할 수 있는 기타 음이온이다. 바람직한 염은 KNO_3 및 KNO_2가 있으며, KNO_3가 가장 바람직하다.

산화 환원-반반응쌍의 구성원 염은 에폭시화 반응의 효율을 향상시키기에 충분한 양으로 가한다. 정확한 양은 사용하는 산화 환원-반반응의 가스상 효율-향상 구성원 및 이의 농도, 가스상중 기타 성분의 농도, 촉매중에 함유된 은의 양, 지지체의 표면적, 공정 조건(예: 공간 속도 및 온도), 및 지지체의 형태와 같은 변수에 따라서 변할 수 있다. 그러나, 일반적으로 양이온으로서 계산된, 첨가된 효율-향상 염의 농도의 적합한 범위는 촉매의 전체 중량을 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.02 내지 약 3중량%이다. 염을 약 0.03 내지 약 2중량%의 양으로 가하는 것이 가장 바람직하다.

여하튼, 양이온 및/또는 음이온 촉진제는 촉진량으로 제공된다. 본원 명세서중 촉매의 특정 성분의 촉진량이란 용어는 상기 성분을 함유하지 않는 촉매와 비교하여 상기 성분이 효과적으로 작용하여 촉매의 촉매 특성들중 하나 이상의 향상을 제공하는 상기 성분의 양을 나타낸다. 촉매 특성의 예로는 특히, 작동성[런-어웨이(run-away)에 대한 내성], 선택성, 활성, 전환성, 안정성 및 수율이 있다. 촉진량에 의해 각기 다른 촉매 특성들중 한가지 이상이 향상될 수 있는 반면, 다른 촉매 특성은 향상될 수 있거나 그렇지 않을 수 있거나 심지어 나빠질 수 있음이 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 또한, 상이한 촉매적 특성은 상이한 공정 조건에서 향상될 수 있음도 공지되어 있다. 예

를 들면, 한세트의 공정 조건에서는 선택성이 향상되는 촉매를 상이한 세트의 공정 조건에서 작동시킬 경우 선택성이 아닌 활성이 향상된 것으로 나타날 수 있으며 에틸렌 옥사이드 플랜트의 작동자는 공급물 단가, 에너지 비용 부산물 제거 비용 등을 고려하여 이익을 최대화하기 위해, 다른 촉매 특성을 희생시키더라도 특정 촉매 특성을 이용하고자 공정 조건을 의도적으로 변경시킬 수 있다

촉진제에 의해 제공되는 촉진 효과는, 예를 들면, 반응 조건, 촉매 제조 기술, 지지체의 표면적 및 공극구조 및 표면 화학 특성, 촉매의 은 및 보조-촉진제 함량 및 촉매상에 존재하는 기타 양이온 및 음이온과 같은 수 많은 변수에 의해 영향 받을 수 있다. 기타 활성화제, 안정화제, 촉진제, 향상제 또는 기타 촉매향상제의 존재가 또한 촉진 효과에 영향을 줄 수 있다.

본 발명에 따르는 촉매를 제조하는데 여러가지 방법을 사용할 수 있다. 은 및 한가지 이상의 촉진제가 촉매상에 비교적 균일하게 분산되어 있는 것이 바람직하다. 바람직한 공정은, (1) 용매 또는 가용화제, 은 착화합물 및 상술한 담체상의 음이온 및/또는 양이온 촉진제를 포함하는 용액으로 다공성 촉매 담체를 함침시키고, (2) 이후에, 함침된 지지체를 처리하여 은 염을 금속 은으로 전환시켜 지지체의 외면 및 내면 상에 은 및 음이온 및/또는 양이온 촉진제를 침착시키는 것을 포함한다. 반복성을 위해, 담체가, 함침 용액의 사용 및 재사용시, 함침 용액에 가용성이고/이거나, 촉매의 제조 또는 사용시, 촉매에 제공된 촉진제와 교환 가능하게 촉진제의 목적하는 촉매 향상 제공 양을 감소시키는 이온을 과도한 양으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 담체가 상기와 같은 이온을 함유하는 경우, 상기 이온은 일반적으로 용해시켜 걸러내는 것과 같은 표준 화학 방법으로 제거해야 하며, 그렇지 않은 경우 촉매 제조 도중 이들이 고려되어야 한다. 은 및 촉진제 침착은 일반적으로 담체를 승온에서 가열하여 지지체내의 액체를 증발시키고 담체의 외면 및 내면상에 은 및 촉진제를 침착시킴으로써 수행된다. 담체의 함침이 피복 방법보다 더 효과적으로 은을 이용하기 때문에 은 침착에 대해 바람직한 방법인데, 피복 방법은 일반적으로 담체의 내면 상에의 은 침착을 실질적으로 수행할 수 없다. 또한, 피복된 촉매는 기계적 마모에 의해 은을 손실하기가 더욱 쉽다

담체를 함침시키는데 사용하는 은 용액은 선행 기술에 기술된 은 용액과 같은, 용매 또는 착화제/가용화제 중의 은 화합물로 이루어진다. 사용하는 특정 은 화합물은 예를 들면 은 착화합물, 니트레이트, 산화 은 또는 은 카복실레이트(예: 은 아세테이트, 옥살레이트, 시트레이트, 프탈레이트, 락테이트, 프로피오네이트, 부티레이트) 및 고급 지방산 염 중에서 선택할 수 있다. 아민으로 착화된 산화 은이 본 발명 실시에 있어서 바람직한 형태의 은이다

광범위하게 다양한 용매 또는 착화제/가용화제를 사용하여 은을 목적으로 하는 농도로 함침 매질 중에 가용화시킬 수 있다. 상기 목적에 적합한 것으로 기술된 것 중에는 락트산[아리스(Aries)의 미합중국 특허 제2,477,436호 및 네마이오(DeMaio)의 미합중국 특허 제3,501,417호] ; 암모니아[웨스트(West)등의 미합중국 특허 제2,463,228호] ; 에틸렌 글리콜과 같은 알콜[엔들러(Endler)등의 미합중국 특허 제2,825,701호 및 워티미나(Wattimina)의 미합중국 특허 제3,563,914호] ; 및 아민 또는 아민의 수성 혼합물[슈와쓰(Schwarz)의 미합중국 특허 제2,459,896호 ; 워티미나의 미합중국 특허 제3,563,914호 ; 베니시(Benisi)의 미합중국 특허 제3,215,750호 ; 닐슨(Nielsen)의 미합중국 특허 제3,702,259호 ; 및 캐비트(Cavitt)의 미합중국 특허 제4,097,414호, 제4,374,206호 및 제4,321,206호]이 있다

일반적으로, 은 함침 용액 중에 용해되는 은 화합물의 양은 가공된 촉매에 대하여 함침에 의해 최종적으로 제공되는 양보다 많다. 예를 들면, A920는 옥살산과 에틸렌디아민의 용액 중에 대략 30중량% 정도로 용해시킬 수 있다. 다공도가 대략 0.7cc/g인 알파 알루미나 지지체상에 상기와 같은 용액을 진공 함침시키면 촉매의 전체 중량을 기준으로 하여 은을 대략 25중량% 함유하는 촉매가 생산된다. 따라서, 은 충전량이 약 25 또는 30% 이상인 촉매를 수득하고자 할 경우, 목적하는 양의 은이 담체상에 침착될때까지 담체를, 촉진제의 존재 또는 부재하에 은으로 2회 이상 연속적으로 함침시키는 것이 필수적이다. 통상, 2회 이상 함침시키면 본 발명의 촉매가 제조된다.

어떤 경우, 은 염의 농도가 1차 함침 용액 중에서보다 2차 함침 용액 중에서 더 높다. 예를 들면, 촉매중에 전체 은 농도 약 30%를 희망하는 경우, 1차 함침 결과 약 10중량%의 소량의 은이 담체상에 침착되고 2차 함침에 의해 20중량%의 은이 침착된다. 다른 경우, 대략 동량의 은이 매 함침 단계에서 침착된다. 보통, 매 함침 단계에서 동등하게 침착시키고자 할 경우, 후속 함침 용액 중의 은 농도가 초기 함침 용액 중의 농도보다 높아야 할 필요가 있다. 또 다른 예로서, 후속 함침시 침착시키는 양보다 더 많은 양의 은을 초기 함침시 담체상에 함침시킨다. 각 함침 단계 다음 굽거나 은이 불용성이 되도록 하는 기타 공정을 수행할 수 있다

은 및 촉진제로 담체의 표면을 함침 또는 침착시키는 순서는 임의적이다. 따라서, 은 및 염의 함침 및 침착은 동시에 또는 연속적으로 수행할 수 있는데, 즉, 촉진제는 담체에 은을 가하기 전에 또는 가하는 동안 또는 가한 후에 침착시킬 수 있다. 촉진제를 함께 또는 연속적으로 침착시킬 수 있다. 예를 들면, 한가지 이상의 염을 먼저 침착시킨 다음 은과 추가의 염 또는 다른 염을 동시에 또는 연속적으로 침착시킬 수 있다

촉매 담체의 함침은 동시 또는 연속 침착에 대해 익히 공지된 방법에 따라서 은 및 촉진제를 함유하는 용액 하나 이상을 사용하여 수행할 수 있다. 동시 침착의 경우, 함침시킨 다음 함침된 담체를 가열 또는 화학처리하여 은 화합물을 금속 은으로 환원시키고, 촉매 표면상에 염을 침착시킨다

연속 침착의 경우, 먼저 담체를(사용하는 순서에 따라서) 은 또는 촉진제로 함침시킨 다음, 상술한 바와 같이 가열 또는 화학 처리한다. 이후, 2차 함침 단계 및 은과 촉진제를 함유하는 가공 측에 생산에 부합하는 가열 또는 화학처리를 수행한다.

본 발명의 바람직한 양태로, 촉진제 하나 이상을 은과 동시에 가한다. 맨 마지막 은 함침 단계에서 촉진제 하나 이상을 촉매에 가하는 것이 더욱 바람직하다. 이들 양태는 특히 니트레이트 촉진된 촉매를 사용하는 경우, 생성된 촉매의 효율 및 활성을 증대시키는 데 도움이 되는 것으로 밝혀졌다

본 발명의 촉매를 제조하는데 있어서, 알칼리 및 알칼리토금속 염과 같은 몇몇 촉진제는 높은 융점

을 갖고 있어, 은 화합물과 함께 지지체 상에 함침시키고 은 화합물을 금속 은으로 전환시키기 위하여 가열시키는 경우 염이 거의 변하지 않고 유지될 수 있다. 물론, 불안정한 음이온 산화 상태를 갖는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염을 안정한 산화 상태(들), 예를 들면 설파이트 또는 설페이트로 변화시키는 것은 현실화되어 있다. 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 수산화물 또는 탄산염으로서 침착시키는 경우, 이들이 촉매의 함침시 사용할 수 있는 아민의 존재하에서 굽기 조건에 따라 가열(굽기) 단계 동안에 상이한 염 형태(즉, 니트레이트)로 전환될 수 있다.

촉매 담체를 은 및 촉진제로 각각 함침시킨 다음, 함침된 담체 입자를 흡수되지 않고 남은 용액으로부터 분리시킨다. 이는 과량의 함침 매질을 배수시키거나, 여과 또는 원심분리와 같은 분리 기술을 사용하여 편리하게 수행한다.

이후, 함침된 담체를 일반적으로 가열 처리(예: 굽기)하여 은 금속 화합물(대부분의 경우 착화합물)을 금속 은으르 분해 및 환원시키고 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염을 침착시킨다

상기와 같은 굽기는 약 100℃ 내지 900℃, 바람직하게는 200℃ 내지 700℃에서 거의 모든 은 염이 은 금속으로 전환되기에 충분한 기간 동안 수행할 수 있다. 일반적으로, 온도가 높을수록 소요되는 환원 시간이 짧아진다. 예를 들면, 약 400℃ 내지 900℃에서는 약 1 내지 5분으로 환원을 수행할 수 있다

선행 기술은 함침된 지지체의 열 처리에 대해서 광범위한 가열 시간을 제시하고 있지만(예를 들면, 미합중국 특허 제3,563,914호에는 촉매의 환원을 위한 굽기가 아니라 촉매의 건조를 위한 300초 미만 동안의 가열이 제시되어 있고; 미합중국 특허 제3,702,259호에는 촉매 중의 은 염을 환원시키기 위해서 100℃ 내지 375℃에서 2 내지 8시간 동안 가열시키는 것이 기술되어 있으며; 미합중국 특허 제3,962,136호에는 동일 온도 범위에서 1/2 내지 8시간이 제시되어 있다), 환원 시간이 은 염이 금속으로 실제적으로 완전히 환원되도록 하는 온도와 상호관련된다는 사실만이 중요하다. 연속 또는 단계식 가열 프로그램이 상기 목적에 바람직하게 사용된다. 본 발명의 촉매를 제조하는데 있어서 1/2시간 미만의 경우와 같은 단기간의 촉매의 연속적 굽기가 바람직하며 효과적으로 수행될 수 있다. 1회 이상의 굽기 단계를 사용하는 경우, 각 굽기 단계에서의 굽기 조건이 동일해야 하는 것을 필수적이지 않다.

열처리는 공기 중에서 바람직하게 수행되지만, 질소 또는 이산화탄소 대기도 사용할 수 있다. 상기와 같은 열처리에 사용되는 장비는 환원을 수행하기 위해 상기한 가스의 정지 대기 또는 유동 대기를 사용할 수 있지만 유동 대기가 바람직하다.

본 발명의 또 다른 양태로, 담체를 은 용액으로 함침시킨 후 및 굽기 단계 전에, 함침된 단계를 은 화합물 가용화제로 세정한다. 상기 세정 단계는 지지체의 표면상에 존재하는 과량의 은을 제거하는데 도움이 되어 상기 제거된 과량의 은에 의해 일어날 수 있는 공극의 막힘 및/또는 응집을 피하는데 도움이 된다. 이는 담체의 다공도를 유지하고 이의 공극이 응집된 은 입자에 의해 막히게 되는 것을 예방하는데 도움이 된다. 상기와 같은 세정 단계에 대한 조건은 필수적으로 과량의 표면 은 만이 제거되기에 충분한 정도로 온화해야 한다. 일반적으로, 용매를 혼합되지 않도록 1분 이내 동안 함침된 지지체와 접촉시킨 다음, 배수시킨다

본 발명의 촉매를 제조하는데 있어서 고려해야 할 점은 촉매의 성능에 좋지 않은 영향을 줄 수 있는 불순물을 침착시킬 수 있고 지지체를 공격할 수 있는 강한 산성 또는 염기성 용액의 사용을 피하는 것이다. 영국 특허 제2,043,481호에 기술된 높은 굽기 온도, 짧은 체류 시간 과정과 결합시킨, 상기 특허에 기술된 바람직한 함침 방법이 상기와 같은 촉매 오염을 최소화하는데 특히 유리하다.
그러나, 고순도 지지체와 함께 촉진제 염을 사용하면 저온을 사용할 수 있되 짧은 체류 시간이 바람직하다.

담체 상에 침착되는 은 금속의 입자 크기가 일부 선행기술에서는, 사용되는 촉매 제조방법의 함수라고 주장된다.

이는 촉매의 표면을 효과적으로 관찰하기 위해 현재 이용되는 분석 기술의 한정된 능력 때문인 것으로 보인다. 따라서, 담체상에 나타나는 은 입자들 사이의 공간이 이들 은 입자만이 담체 상의 은임을 나타내는 것으로 말할 수 있는 것인지 확실히 확인되지 못했다 그러나, 용매 및/또는 착화제, 은 화합물, 열처리 조건 및 촉매 담체의 특별한 선택은 담체상에 발견되는 생성된 은 입자 크기의 범위에 다양한 정도로 영향을 미칠 수 있다. 에틸렌 옥사이드를 제조하는데 일반적으로 유익한 담체에 있어서, 은 입자 크기의 분포는 전형적으로 0.005 내지 2.0μ이다

본 발명의 은 촉매는 에틸렌과 분자 산소를 증가상 산화시켜 에틸렌 옥사이드를 제조하는데 사용하기에 특히 적절하다. 산화 반응을 수행하는 반응 조건은 선행기술에 공지되어 있고 광범위하게 기술되어 있다. 당해 문헌에는 온도, 압력, 체류시간, 반응물의 농도, 가스상 희석제(예: 질소, 메탄 및 CO_2) 및 기체상 억제제(예: 에틸렌 클로라이드 및 에틸렌 디클로라이드)등과 같은 반응 조건이 기술되어 있다.

반응기에 공급되는 가스는 문헌에 기술된 바와 같이 산화질소 및 산화질소 생성 화합물 등의 개질제 또는 억제제 또는 첨가제를 함유할 수 있다[참조: 로우(Law)의 미합중국 특허 제2,279,469호 및 제2,279,470호]

유럽 특허 제3642호에서는 적어도 하나의 산화 환원 반반응 쌍의 가스상 효율-향상 구성원과 결합된 적어도 하나의 산화 환원 반반응쌍의 효율-향상 염을 포함하는 촉매를 사용한다.

산화 환원 반반응 쌍의 가스상 구성원, 산화 환원 반반응 쌍의 가스상 효율 향상 구성원이라는 용어는 상기한 산화 환원 반반응 쌍의 구성원의 염과 유사한 의미를 지닌다

즉, 이러한 용어는 표준 참고문헌 또는 핸드북의 산화되거나 환원된 가스상의 물질인, 표준 전극 전위 또는 단일 전극 전위 표에 나타낸 반반응의 구성원을 뜻하며 이들은 상기 문헌의 반응식 중의 산

화 또는 환원상태의 가스상 물질이다. 바람직한 가스상 효율-향상 물질은 2가 이상의 상태로 존개할 수 있는 원소, 바람직하게는 질소 및 다른 원소(바람직하게는, 산소)를 함유하는 화합물이다. 산화 환원 반반응 쌍의 바람직한 가스상 효율-향상 구성원의 예는 NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_3 또는 에폭사이드화 조건하에서 상기한 기체, 특히 NO 및 NO_2등의 하나를 형성시킬 수 있는 모든 가스상 화합물 및 이들과 PH_3, CO, SO_3, SO_2, P_2O_5 및 P_2O_3중의 하나 이상과의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다. NO는 종종 가스상 효율 향상 화합물로서 바람직하다.

몇몇의 경우에 반응계에 동일한 반반응 쌍의 구성원 즉, 촉매와 결합된 효울-향상 염 구성원 및 공급 스트림중의 가스상 구성원 둘다를, 예를 들면, 질산 칼륨과 산화 질소의 바람직한 배합물로서 사용하는 것이 바람직하지만, 만족스러운 결과를 성취하기 위해 모든 경우에 필요한 것은 아니다

KNO_3/N_2O_3, KNO_3/NO_2, KNO_3/N_2O_4, KNO_3/SO_2, KNO_2/NO, KNO_2/NO_2 및 KNO_3/SO_2와 NO의 혼합물등의 기타 배합물을 동일한 반응계에 사용할 수도 있다. 몇몇 경우에는, 염과 가스상 구성원이 전체 반응의 일련의 반반응식의 첫번째 반응과 최종 반응을 나타내는 상이한 반반응들에서 발견될 수 있다.

산화 환원 반반응 쌍의 가스상 효율-향상 구성원은 촉매의 활성과 같은 성능 특히, 에폭시화 반응의 효율을 향상시키기에 충분한 양으로 존재할 수도 있다. 정확한 양은 사용한 산화 환원 반반응 쌍의 구성원의 특정한 효율-향상 염과 이의 농도, 산화반응하는 특정한 알켄 및 산화 환원 반반응 쌍의 구성원의 효율 향상 염의 양에 영향을 미치는 상기한 다른 인자를 사용하여 어느 정도는 정할 수 있다.

통상적으로, 프로필렌을 포함하는 대부분의 알켄의 에폭시화에 대한 산화 환원 반반응 쌍의 가스상 구성원의 적절한 농도는, N_2를 밸러스트(ballast)로서 사용하는 경우, 가스상 공급 스트림의 약 0.1 내지 약 2,000 용적 ppm이다. 프로필렌의 에폭시화 반응에 NO와 같은 산화 환원 반반응 쌍의 바람직한 가스상 구성원을 사용하는 경우에, 이의 바람직한 농도는 N_2 밸러스트를 사용하는 경우에 약 2,000 용적 ppm이다. 그러나, 에틸렌을 산화시키는 경우에, 에틸렌의 적절한 농도는 가스상 공급 스트림 성분의 약 0.1 내지 약 100용적 ppm이다. 바람직하게는, 약 3용적%의 CO_2가 반응 혼합물에 존재하는 경우, 산화 환원 반반응쌍의 가스상 효율-향상 구성원은 약 1 내지 약 80ppm의 양으로 존재한다. 산화 질소를 에틸렌 에폭시화 계중의 가스상 효율-향상 화합물로서 사용하고 CO2가 반응 혼합물 중에 약 3용적% 이하의 양으로 존재하는 경우에, 산화 질소는 약 0 1 내지 60ppm, 바람직하게는 약 1 내지 약 40ppm의 양으로 존재한다.

반응하지 않은 공급물을 재순환시키는 것과, 단일-통과계를 사용하는 것과 연속적으로 배열된 반응기를 사용하여 에틸렌 전환율을 증가시키기 위한 연속 반응을 사용하는 것중에 어느 것이 바람직한지는 본 분야의 숙련가에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 선택된 특별한 조작 방식은 대개 공정의 경제성에 의해 결정된다.

일반적으로, 상업적으로 실용적인 공정은 에틸렌과 산소를 함유하는 공급 스트림을 약 200℃ 내지 300℃의 온도에서, 또한 목적하는 매스 속도 및 생산성에 따라 약 5 내지 약 30기압으로 변할 수 있는 압력에서 촉매 함유 반응기에 도입시킨다. 대규모 반응기 속에서의 체류 시간은 일반적으로 약 0.1 내지 5초 정도이다. 산소는 공기와 같은 산소 함유 스트림으로서 또는 공업용 산소로서 반응물에 가할 수 있다. 수득한 에틸렌 옥사이드는 통상적인 방법을 사용하여 반응 생성물로부터 분리하고 회수한다.

상업적 공정에 있어서, 전형적인 공정 조건은 변할 수 있고 사용한 성분의 양을 조정하여 최상의 효율을 수득할 수 있다. 특히 에탄, 이산화탄소 및 유기 클로라이드의 양은 에틸렌 옥사이드의 제조를 위한 효율을 최적화시키기 위해 변화시킬 수 있다. 에탄은 에틸렌 원료 물질 속에 다양한 양으로 함유된 불순물이다. 에탄은 또한 클로라이드의 억제제 작용을 보다 우수하게 조절하기 위해 상업적 반응기에 가할 수 있다. 전형적으로, 상업적 공정에 사용되는 에탄의 양은 공기 공정 조건 및 산소 공정 조건 둘다에서 최적치를 성취하기 위해 약 0.001 내지 약 5몰%로 변화시킬 수 있다. 반응기 속의 에탄의 농도가 증가할수록, 촉매상의 유효 표면 클로라이드 농도가 감소되어 알킬렌 옥사이드의 제조를 위한 효율을 증가시키는 반응을 촉진/억제하는 클로라이드의 능력을 감소시키는 것으로 생각된다. 클로라이드(예: 에틸 클로라이드 또는 에틸렌 디클로라이드)의 양을 변화시켜 특별한 공정에 사용한 에탄의 농도 및 촉매에 사용한 촉진제 또는 개질제의 형태와 걸맞는 요구되는 증진/억제 작용을 제공할 수 있다

상업적 공정에 사용하는 유기 클로라이드의 양은 전형적으로 공기 공정 조건 및 산소 공정 조건 모두에서 최적치를 수득하기 위해 약 0.1ppm 내지 약 100ppm으로 변화시킬 수 있다.

이산화탄소는 전형적으로 억제제로서 고려되며, 공정 효율에 대한 이산화탄소의 억제 효과는 이의 농도에 따라 변할 수 있다. 본 발명의 촉매의 제조에 사용되는 상이한 형태의 촉진제 또는 개질제들에 대하여, 상이한 농도의 이산화탄소를 사용하는 것이 특정한 상업적 공정에 있어서는 보다 바람직할 수 있다. 전형적으로, 상업적 공정에 사용하는 이산화탄소의 양은 공기 공정 조건 및 산소 공정 조건 둘다에서 최적치를 수득하기 위해 약 2 내지 약 15몰%로 변화시킬 수 있다

이산화탄소의 양은 사용한 이산화탄소 스크러빙 시스템(scrubing system)의 크기와 형태에 좌우된다. 에탄, 이산화탄소 및 유기 클로라이드의 양의 최적화는 상업적 에틸렌 옥사이드 제조에서 목적하는 효율을 수득하기에 특히 적합한 촉매를 제공한다.

선행 기술과 편리하게 비교하기 위한 근거로서, 표준 에틸렌 옥사이드 공정(Standard Ethylene Oxide Process) 조건을 본원 명세서에서 정의했고 다음 실시예의 대부분은 이러한 조건하에서 수행한다. 그러나, 본 발명의 촉매가 다양한 상이한 에폭시화 공정 조건에서 효과적으로 작동될 수 있음과 이러한 조건의 최적치를 나타내기 위하여, 표준 에틸렌 옥사이드 공정 조건이 아닌 조건하에서, 본원에서 특정한 바와 같이, 다음의 다수의 실시예를 수행한다.

물론, 당해 기술 분야의 숙련가가 잘 인식할 수 있는 바와 같이, 특정 공정 조건하에서의 특정 촉매의 에폭시화 공정 효율을 상이한 공정 조건하에서의 매우 동일한 촉매의 에폭시화 공정 효율과 무차별하게 비교할 수 없음이 이해될 것이다.

(실시예)

다음의 상세한 순서는 본 발명에 따른 촉매를 제조하는데 유용한 방법과 담체를 설명하기 위한 것이다. 이러한 실시예는 단지 설명하기 위한 것이고 본 발명에서 기술한 발명의 영역을 한정하려는 것은 아니다. 실시예에서, 모든 부와 %는 명세서에서 달리 나타내거나 분명히 하지 않는 한 고체와 액체는 중량에 의한 것이고 가스는 용적에 의한 것이다.

상기한 바와 같은 담체를 은 착화합물 및 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 염의 용액으로 이후에 기술하는 바와 같이 진공하에서 함침시킨다. 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 함유 성분은 염으로서 도입시킬 필요가 없다. 예를 들면, 수산화세슘은 암모늄염(예; 황산암모늄) 또는 산(예; 황산) 또는 유기 화합물(예: 에틸렌설포네이트)과 함께 사용할 수 있고, 촉매의 제조 또는 사용 조건하에서 목적하는 종으로 전환시킬 수 있다. 함침 용액은 가공된 촉매가 목적하는 양의 은 및 촉진제 또는 개질제를 포함하도록 하는 농도로 제조한다. 특정 담체에 대한 용액 속의 은 및 촉진제의 필요한 농도는 공지되거나 쉽게 측정되는 담체의 수 공극 용적 및 팩킹 밀도(g/cc)로부터 계산한다. 이들의 관계는 담체의 성질에 따라 변할 수 있으며, 예를 들면, 공극 용적은 용액으로 부터 침착되는 은의 양에 영향을 미칠 수 있다. 용액 속의 촉진제의 목적하는 농도는 가공된 촉매 속의 목적하는 촉진제에 대한 은의 비율로 용액의 은 농도를 나눔으로써 구한다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 촉매에 필요한 높은 은 함량 때문에, 적어도 2회 이상의 함침이 일반적으로 필요하다.

촉매를 제조함에 있어서, 일반적으로 목적하는 양의 에틸렌디아민(고순도)를 지시한 양의 증류수와 혼합한다.

이후에, 옥살산 이수화물(시약 등급)을 계속적인 교반하에 주위온도(23℃)에서 용액에 서서히 가한다. 옥살산을 가하는 동안에, 용액의 온도는 전형적으로 반응 발열에 기인하여 약 40℃까지 상승된다. 이후에, 용액의 온도를 약 40t 이하로 유지시키면서 산화 은 분말을 디아민-옥살산염-물 용액에 가한다. 최종적으로, 모노에탄올아민, 알칼리 금속염 수용액 및 증류수를 가하여 용액을 수득한다.

담체는 함침 후에 담체를 배수시키기 위한 적절한 스톱콕크(stopcock)가 장착된 용기속에서 함침시킬 수 있지만, 다른 적절한 크기와 형태의 플라스크를 사용할 수 있다. 함침 용액을 함유하기에 적절한 크기를 갖는 분약 깔대기를 진공라인이 장착된 함침 용기의 상부에 부착시킨다. 담체를 함유하는 함침 용기를 약 20분 동안 대략 1 내지 2in 수은 압력(절대)으로 진공화시킨 다음, 용기내의 압력을 대략 2in 수은 압력(절대)으로 유지시키면서 분액 깔대기와 함침 용기 사이의 스톱콕크를 열어서 담체가 용액 속에 완전히 액침될때까지 담체에 힘침 용액을 서서히 가한다. 용액을 가한 다음, 용기를 대기에 개방시켜 대기압과 같아지도록 한다. 이후에, 담체를 주위 조건에서 약 1시간 동안 함침 용액 속에 액침시킨 후에, 약 15 내지 30분동안 과량의 용액을 배수시킨다. 이어서, 함침시킨 담체를(담리 언급하지 않는 한) 다음과 같이 열처리시켜 은염을 환원시키고 표면상에 촉진제를 침착시킨다.

함침된 담체를 2 내지 5/8in 폭의 무한 스텐레스 스틸 벨트(스피랄 조직)상에 단층으로 분포시키고 가열공기가 약 266CFH의 속도로 벨트를 통해 촉매 입자 둘레로 상향 통과됨으로써 500℃로 유지되는 2in×2in정사각형 가열대로 통과시킨다. 가열 공기는 5400w를 전달할 수 있는 전기노(린드버그(LIndberg)™ 관상노 ; 2-1/2in I.D., 3ft 길이의 가열대)에 의해 외부적으로 가열되는 길이가 5ft이고 I. D. 가 2in인 스텐레스 스틸 파이프로 가열 공기를 통과시킴으로써 발생된다. 파이프 속의 가열 공기는 촉매 담체를 운반하는 이동 벨트 바로 밑에 위치시킨 2in×2in 정사각형 방출 포트로부터 방출된다. 가열대에서 굽기 처리한 후, 가공된 촉매의 중량을 측정한 다음, 담체의 중량 증가분과 함침 용액 속의 촉진제에 대한 은의 기지의 비에 근거하여, 함유된 은의 중량%의 특정 촉진제(들)의 ppm을 계산한다.

다음 사항은 모든 실시예에 적용되는 것이다.

은에 대한 분석은 다음 방법에 따라 수행한다. 대략 50g의 촉매 샘플을 분쇄기에서 분말화시키고 분쇄시킨 샘플 10g을 0.lmg에 가깝게 중량을 재어 나눈다. 촉매 샘플 속의 은을 뜨거운(80℃) 50용적% 질산 용액 속에 용해시킨다.

불용성 알루미나 입자를 여과시킨 다음 중류수로 세척하여 고착된 모든 Ag, Cs등의 질산염을 제거한다. 이 용액을 메스플라스크내에서 증류수를 사용하여 250m1로 되도록 한다.

이 용액의 25m1 분취량을 지시제로서 암모늄 티오시아네이트와 질산칠(II)의 0.IN 용액을 사용하여 표준 방법에 따라 적정한다.

이후에, 이렇게 구한 250m1 용액 중의 Ag의 양을 사용하여 촉매 샘플속의 은 중량%를 계산한다.

명세서 내에 기술된 모든 촉매에 대한 은과 촉진제의 농도는 달리 언급하지 않는 한 상기한 바와 같이 계산한다.

담체는 치수가 약 1/8×5/16×5/16in 또는 약 1/8×1/4×1/4in인 공칭 환 형태이다

다음의 표 1에, 실시예 1 내지 78에서 시험한 각각의 촉매를 제조하기 위한 함량 및 방식을 정의하는 상세한 챠트를 나타낸다. 각각의 촉매에 대한 각각의 함침 단계에 사용한 지지체와 시약의 양 또한 나타낸다. 또한, 표에 촉매 제조에 사용한 특정한 지지체 번호를 나타낸다. 이러한 지지체의 특성은 다음의 표 2의 챠트에 상세히 나타내었다.

표 2에 있는 데이타를 작성함에 있어서, 지지체의 표면적은 문헌에 기술된 측정방법에 따라 구한다.[참조 : Adsorption Surface Area and Porosity, S. J. Gregg 및 K. S. W. SIng, Academic

Press(1976), pp 316-321]. 공극 용적에 대한 측정법은 ASTM C20-46에 기술되어 있다. 팩킹 밀도의 계산치는 기지의 용적의 용기 속의 담체의 중량 측정치를 기준으로 한다. 평균 공극 직경의 측정법은 문헌에 기술되어 있다[참조 : Applicaton of Mercury Penetration to Materials Analysis, C. Orr. Jr., Powder Technology, Vo1. 3, pp 117-(1970)].

평균 파쇄 강도 및 범위는 문헌[참조 : Catalyst Carriers Norton Company, Akron, Ohio Bulletin CC-11,1974]의 시험 번호 6에 따라 측정한다. 산으로 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물은 담체 필(pill)을 약 90℃에서 1시간 동안 10% 질산과 접촉시킨 다음 추출된 양이온을 표준 원자 흡수 스펙트로스 코피 기술 (Standard Atomic Absorption Specrtoscopy Techniques)을 사용하여 측정함으로써, 구한다. 인덕티블리 커플드 플라즈마 스펙트로스코피 기술(Inductivel Coupled Plasma Spectroscopy Techniques)을 이러한 측정에 사용할 수도 있다.

물로 용해시켜 걸러낼 수 있는 담체 성분의 종류 및 양은 모든 편리한 분석 기술을 사용하여 측정할 수 있다.

일반적으로, 담체는 예를 들면, 재순환 환류 장치로부터의 응축수인 증류수 중에서 약 50 내지 95℃, 종종 90℃에서 약 0.5 내지 2시간, 예를 들면 1시간 동안 가열한다. 이후에, 액체를 이온 크로마토그래피 및 인덕티블리 커플드 플라즈마 스텍트로스고피 기술로 처리한다.

표면 산도(surface acidity)는 암모니아 화학흡착법으로 측정한다. 이러한 목적을 위해 기본압이 1×10^{-6} Torr인 통상적인 유리 진공/흡착 장치를 사용한다. 오염을 방지하기 위해, 유성 물질을 함유하지 않는 스툐콕크를 사용한다. 대략 10 내지 15g의 샘플(전체 필(pill) 또는 14/30 메쉬)을 200℃에서 1시간 동안 유동(40cc/min)헬륨 중에서 예비처리한 다음 도일한 온도에서 15분 동안 진공화시킨다. 산도 측정을 위해 샘플을 진공속에 100℃로 냉각시킨다.

암모니아 화학흡착은 100℃에서 용적 측정법에 의해 정적 방식으로 측정한다. 샘플을 기지의 양의 암모니아(보정된 용적으로 15Torr)에 45분 동안(또는 추가의 암모니아 흡수가 검출되지 않을 때까지 더 오랫동안) 노출시킨다. 암모니아의 소모량은 계내에서의 암모니아 압력을 모니터링 함으로써 측정한다. 이상 가스법칙을 사용하여 흡수된 암모니아의 μmol을 측정한다. 이후에, 샘플을 100℃에 15분 동안 진공화시키고, 화학흡착 측정을 반복한다. 두번째 측정에서 소모된 암모니아를 첫번째 암모니아 흡수로부터 빼서 배가역적으로(또는 강하게) 흡수된 암모니아의 양을 구한다.

이러한 측정치는 샘플 산도의 기록치로서 샘플의 g당 강하게 흡수된 암모니아의 μmol로서 기록한다.

표 1에 나타낸 촉매는 다음에 나타낸 일반적인 순서를 사용하여 제조한다.

(함침 용액의 제조)

함침 용액은 함침되지 않은 지지체(표 2에 나타냄)의 공극 용적 또는 예비 함침된 구운 지지체의 공극 용적을 기준으로 하여 제조한다.

1. 에틸렌디아민(고순도 등급)을 증류수와 혼합한다.

2. 옥살산 이무수물(시약 등급)을 주위 조건에서 에틸렌 디아민 수용액에 서서히 가한다. 발열반응이 일어나서 용액의 온도가 약 40℃까지 상승된다.

3. 이후에, 산화은을 단계 2의 용액에 서서히 가한다.

4. 이어서, 모노에탄올아민(Fe 및 Cl 비함유)을 단계 3의 용액에 가한다.

5. 수용액 속에 용해된 촉진제 염은 이 단계에서 용액 4에 가하거나 가하지 않을 수 있다(표 1 참조). 몇몇 경우에 있어서, 촉진제는 고체로서 용액 4에 가하여 진다.

6. 이후에, 증류수를 가하여 용액 용적을 조정한다.

각각의 촉매는 1회 이상의 용액 함침에 의해 표 1에 상세히 나타낸 바와 같이 촉진제 염을 가하거나 가하지 않고 상기한 바와 같이 제조한다. 첫번째 또는 후속 함침(들)에 있어서, 용액은 촉진제염(들)을 함유하거나 함유하지 않을 수 있다(표 1 참조). 또한, 몇몇 촉매는 은 함유 지지체의 최종 첨가 및 굽기 후에, 오직 수용액으로부터의 촉진제 염(즉, 은 함침 용액 중의 촉진제 염이 아님)을 가함(후속 촉진제 함유)으로써 제조한다.

(담체의 함침)

1. 담체를 실온에서 진공화시키고 적절한 함침 용액(표 1 참조)를 진공하에 담체에 가한다. 용액은 배수시키기 전에, 예비함침시키지 않은 지지체(또는 예비함침시키고 구운 지지체)와 약 2 내지 약 60분동안 접촉시킨다.

2. 과량의 용액을 배수시킨다.

(새로 함침시킨 지지체의 세정)

새로 함침시킨 지지체를 이 단계에서 세정하여 때때로 굽는 도중에 발생할 수 있는 촉매의 외표면상의 큰(공극을 막는) 은입자의 양을 감소시킬 수 있다. 촉진제를 함유하지 않은 용액을 사용하여 함침시킨 후에 사용한 세정용액은 산화은과 모노에탄올아민을 함유하지 않는 것을 제외하고는 본질적으로 동일한 함침용액(즉, 에틸렌디아민, 물 및 옥살산의 용액)이다. 촉진제를 함유하는 용액을 사용하여 최종 함침시킨 후에 사용한 세정액은 여전히 촉진제(들)와 에탄올아민을 포함하지만 산화은은 함유하지 않는 본질적으로 동일한 함침용액이다. 이후에, 세정용액을 함침 튜브와 배출 스툐콕크를 통해 물질로부터 대략 5분 동안 배수시킨다.

(촉매 굽기)

함침된 담체(세정되거나 되지 않은)는 벨트 로우스터(roaster)를 사용하여 약 500℃에서 약 2.5분 동안 열풍속에서 굽는다. 공기 유동은 66SCFH/in^2이다.

촉매는 다음 표 3 내지 17의 각각에 나타낸 특정 조건에서 시험한다.

[표 1] 촉매제조

촉매번호	1	2	3	4	5	6	6 대조	7	8	9	10
제 1 함침							제 4 함침				
지지체 번호	A	B	A	A	A	A	A	C	C	C	C
지지체(g)	37.73	2743.00	44.47	108.60	44.02	43.17	71.56	93.71	293.13	1876.00	293.13
에틸렌디아민(g)	8.41	1220.20	23.00	17.48	17.48	20.13	20.13	53.26	196.75	1259.20	196.75
옥살산(g)	8.42	1245.10	23.00	17.50	17.50	20.16	20.16	53.78	197.06	1261.20	197.06
산화은(g)	14.75	1962.00	43.34	30.66	30.66	35.31	35.31	93.42	345.19	2209.30	345.19
모노에탄올아민(g)	2.95	460.00	8.07	6.13	6.13	7.06	7.06	18.68	195.00	442.10	69.06
증류수(g)	8.33	1200.50	30.00	17.32	17.32	19.95	19.95	52.78	69.06	1248.00	195.00
촉진제(g)		101.4, KNO3	0.423KNO3								
촉진제(g)											
촉진제(g)											
촉진제 함침량(PPM)		3789	814								
촉진제 함침량(PPM)											
촉진제 함침량(PPM)											
은 함침량(%)	8.3	17.8	20.1	11.7	15.5	17.6	11.1	22.2	24.6	24.5	24.6
제 2 함침											
에틸렌디아민(g)					17.48	20.13			37.54	1196.20	37.54
옥살산(g)					17.50	20.16			37.60	1198.10	37.60
산화은(g)					30.66	35.31			65.86	2098.70	65.86
모노에탄올아민(g)					6.13	7.06			13.17	419.90	13.17
증류수(g)	100.00			100.00	117.32	19.95	100.00	100.00	37.20	5185.60	37.20
촉진제(g)	0.79, KNO3			2.12, KNO3	1.18, KNO3		1.05, KNO3	0.29, KNO3	0.4, KNO3	24.8, KNO3	0.4, KNO3
촉진제(g)											
촉진제(g)											
은 함침량(%)						15.6					
총 은 함침량				34.8	36.6		46.4	36.0	39.2	38.5	39.2
촉진제 함침량(PPM)	2300, K			3310, K	1730, K		1420, K	450, K	487, K	1024, K	487, K
촉진제 함침량(PPM)											
촉진제 함침량(PPM)											
제 3 함침											
에틸렌디아민(g)						20.13					
옥살산(g)						20.16					
산화은(g)						35.31					
모노에탄올아민(g)						7.06					
증류수(g)						19.95					
촉진제(g)											
촉진제(g)											
은 함침량(%)						13.3					
총 은 함침량											
총 촉진제(PPM)											

촉매번호	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
제 1 함침										
지지체 번호	C	D	D	D	E	F	B	G	G	G
지지체(g)	293.13	52.12	52.07	52.33	52.31	63.50	82.30	49.23	49.30	1500.00
에틸렌디아민(g)	196.75	36.75	36.94	36.72	21.60	1347.00	101.68	20.33	32.33	1175.67
옥살산(g)	197.06	36.80	36.82	36.80	21.64	1349.00	103.76	20.75	32.38	1177.50
산화은(g)	345.19	64.45	64.46	64.45	37.90	2363.00	181.64	36.33	56.72	2062.50
모노에탄올아민(g)	69.06	12.89	12.91	12.88	7.58	473.00	38.33	7.66	11.34	412.50
증류수(g)	195.00	36.41	37.03	36.42	21.41	1335.00	100.00	20.00		1165.17
촉진제(g)								0.2121RbNO3		
촉진제(g)										
촉진제(g)										
촉진제 함침량(PPM)								2000, Rb		
촉진제 함침량(PPM)										
촉진제 함침량(PPM)										
은 함침량(%)	24.6	24.8	20.6	22.0			20.3	19.7	25.8	25.3
제 2 함침										
에틸렌디아민(g)	37.54	36.75	36.94	36.72		32.85			32.33	1175.67
옥살산(g)	37.60	36.80	36.82	36.80		32.90			32.38	1177.50
산화은(g)	65.86	64.45	64.46	64.45		57.63			56.72	2062.50
모노에탄올아민(g)	13.17	12.89	12.91	12.88		11.53			11.34	412.50
증류수(g)	37.20	36.41	37.03	36.42	15.00	47.55	31.00		32.04	1165.17
촉진제(g)	1.19, KNO3	0.8117KNO3	0.8117KNO3	0.4058KNO3	0.4895, KNO3	0.8396, KNO3	0.1319KNO3		0.2846RbNO3	47.09RbNO3
촉진제(g)										
촉진제(g)										
은 함침량(%)		14.4	16.1	14.4					14.6	14.6
총 은 함침량	39.3	39.2	36.7	36.4	17.7	32.1	20.3		39.9	39.9
촉진제 함침량(PPM)	1500, K	978, K	918, K	910, K	972, K	1036, K	500, K		3000, Rb	3000, Rb
촉진제 함침량(PPM)										
촉진제 함침량(PPM)										
제 3 함침										
에틸렌디아민(g)						32.85				
옥살산(g)						32.90				
산화은(g)						57.63				
모노에탄올아민(g)						11.53				
증류수(g)						47.55				
촉진제(g)						0.8437, KNO3				
촉진제(g)										
은 함침량(%)										
총 은 함침량						32.2				
총 촉진제(PPM)						1011, K				

촉매번호	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
제 1 함침										
지지체 번호	H	II	B	D	I	D	J	J	K	K
지지체(g)	1500.00	1500.00	1317.00	1500.00	2064.50	1500.00	53.82	59.39	60.39	60.59
에틸렌디아민(g)	881.75	881.75	772.67	881.75	1352.00	881.75	27.33	237.26	28.58	27.48
옥살산(g)	883.13	883.13	772.67	883.13	1353.60	883.13	27.38	238.00	28.67	27.57
산화은(g)	1546.88	1546.88	1456.10	1546.88	2371.20	1546.88	47.38	413.20	48.77	47.86
모노에틸올아민(g)	309.38	309.38	271.11	309.38	474.40	309.38	9.59	87.73	10.57	10.16
증류수(g)	873.88	873.88	1000.00	873.88	1339.60	873.88	25.00	200.20	26.00	25.00
촉진제(g)			9.7845, KNO3				0.166, C_s2SO4		0.5067, C_s2SO4	
촉진제(g)										
촉진제(g)										
촉진제 함침량(PPM)			563				544		723	
촉진제 함침량(PPM)										
촉진제 함침량(PPM)										
은 함침량(%)	25.7	25.2	20.2	25.5	23.2	26.1	19.9	19.0	19.9	20.9
제 2 함침										
에틸렌디아민(g)	881.75	881.75		881.75	1352.00	881.75		237.26		27.48
옥살산(g)	883.13	883.13		883.13	1353.60	883.13		238.00		27.57
산화은(g)	1546.88	154.88		1546.88	2371.20	1546.88		413.20		47.86
모노에탄올아민(g)	309.38	309.38		309.38	474.40	309.38		87.73		10.16
증류수(g)	1546.88	873.88		873.88	1339.60	873.88		200.20		25.00

촉진제(g)	12.36RbNO3	26.89RbNO3	19.48, KNO3	9.471, KNO3	11.69, KNO3	0.130, O_2SO_4	3.92, KNO3
촉진제(g)							
촉진제(g)							
은 함침량(%)	13.3	14.0	14.7		14.8		
총 은 함침량	39.2	39.1	40.1	37.9	40.9	31.8	33.0
촉진제 함침량(PPM)	921, Rb	2000, Rb	1000, K	318, K	600, K	554, C_s	842, K
촉진제 함침량(PPM)							
촉진제 함침량(PPM)							
제 3 함침							
에틸렌디아민(g)							
옥살산(g)							
산화은(g)							
모노에탄올아민(g)							
증류수(g)							
촉진제(g)							
촉진제(g)							
은 함침량(%)							
총 은 함침량							
총 촉진제(PPM)							

촉매번호	31	32	33	34	35	36	37	38	39
제 1 함침									
지지체 번호	L	L	J	L	Q	R	R	R	G
지지체(g)	53.06	53.08	53.08	53.17	60.05	60.13	60.12	61.54	1900.00
에틸렌디아민(g)	28.23	28.23	28.23	28.22	21.10	27.80	27.80	27.80	845.08
옥살산(g)	28.27	53.77	28.27	28.27	21.10	27.80	27.80	27.80	845.60
산화은(g)	49.52	49.51	49.52	49.51	37.02	48.77	48.77	48.77	1480.96
모노에탄올아민(g)	9.90	9.93	9.90	9.90	7.89	9.77	9.77	9.77	296.15
증류수(g)	25.00	25.50	25.00	25.00	75.00	60.00	64.50	64.50	851.50
촉진제(g)	0.2146, C_s2SO4		0.2131, C_s2SO4		0.2024 C_s2SO4	0.1629, C_s2SO4	0.122, C_s2SO4	0.1067, C_s2SO4	
촉진제(g)			0.1029, K2SO4						
촉진제(g)									
촉진제 함침량(PPM)	687		709, C_s		699, C_s	528, C_s			
촉진제 함침량(PPM)			209, C_s						
촉진제 함침량(PPM)									
은 함침량(%)	20.4		21.0	20.4	16.2	20.1			
제 2 함침									
에틸렌디아민(g)		28.23		28.22			27.51	27.80	844.85
옥살산(g)		53.77		28.27			27.21	27.80	845.60
산화은(g)		49.51		49.51			48.26	48.77	1480.96
모노에탄올아민(g)		9.93		9.90			9.67	9.77	296.17
증류수(g)		25.50		25.00			27.21	63.50	850.10
촉진제(g)		0.2669, C_s2SO4		0.2667, C_s2SO4			0.122, C_s2SO4	0.131, C_s2SO4	11.73, C_s2SO4
촉진제(g)				0.1283, K2SO4					
촉진제(g)									
은 함침량(%)							12.4	13.1	31.7
총 은 함침량		33.9		32.3			33.5	33.0	31.9
촉진제 함침량(PPM)		709		693, C_s			641, C_s	585, C_s	1016, C_s
촉진제 함침량(PPM)				203, K					
촉진제 함침량(PPM)									
제 3 함침									
에틸렌디아민(g)									
옥살산(g)									
산화은(g)									
모노에탄올아민(g)									
증류수(g)									
촉진제(g)									
촉진제(g)									
은 함침량(%)									
총 은 함침량									
총 촉진제(PPM)									

촉매번호	40	41	42	43	44	45	46	47	48
제 1 함침									
지지체 번호	D	I	S	S	I	L	L	L	L
지지체(g)	2000.0	10.00	5.50	535.00	30.40	24.40	50.52	55.56	49.20
에틸렌디아민(g)	917.00	36.00	2.31	203.0	12.70	5.80	28.22	32.05	12.50
옥살산(g)	917.50	3.60	2.31	203.0	12.70	5.80	28.27	32.11	12.50
산화은(g)	1596.50	6.40	4.05	356.00	22.30	9.50	49.51	56.23	22.00
모노에탄올아민(g)	338.90	1.40	0.81	71.00	4.50	2.10	9.90	11.25	4.40
증류수(g)	800.00	10.30	8.59	774.00	64.00	47.40	62.60	53.38	48.20
촉진제(g)	6.556, C_s2SO4			1.53, C_s2MoO4	0.096C_sMoO4	0	0.1197 C_sMoO4	0	0
촉진제(g)	3.7661, K2SO4						0.0550C_s2SO4		
촉진제(g)							0.0719Rb2504		
촉진제 함침량(PPM)	597, C_s			500, C_s			325, C_s(Mo)		
촉진제 함침량(PPM)	185, K						175, C_s(SO4)		
촉진제 함침량(PPM)							200, Rb		
은 함침량(%)	20.6	18.3	16.2	15.1	15.3	10.0	21.4	22.7	10.4
제 2 함침									
에틸렌디아민(g)		15.00	6.35		12.70	8.80		15.94	35.10
옥살산(g)		0.00	6.35		12.70	8.80		15.90	35.10
산화은(g)		0.00	0.00		22.30	15.40		28.00	61.50
모노에탄올아민(g)		0.00	2.23		4.50	3.0		5.60	12.30
증류수(g)		32.20	25.11		64.00	44.30		89.60	47.30
촉진제(g)		0.066, C_s2MoO4	0.05, C_s2MoO4		0.0996, C_s2MoO4	0.0597 C_s2MoO4		0.157 C_sMoO4	0.1524 C_s2MoO4
촉진제(g)						0.0284 C_s2SO4		0.0691 C_s2SO4	0.0701 C_s2SO4
촉진제(g)						0.036 Rb2SO4		0.0942 Rb2SO4	0.0918 Rb2SO4
은 함침량(%)		0.0	0.0		13.6	12.0		10.4	22.6
총 은 함침량		18.3	16.2		26.9	20.0		30.7	30.6
촉진제 함침량(PPM)		520, C_s	517, C_s		500, C_s	325, C_s(Mo)		360, C_s(Mo)	360, C_s(Mo)
촉진제 함침량(PPM)						175, C_s(SO4)		190, C_s(SO4)	190, C_s(SO4)
촉진제 함침량(PPM)						200, Rb		220, Rb	220, Rb
제 3 함침									
에틸렌디아민(g)									
옥살산(g)									
산화은(g)									
모노에탄올아민(g)									
증류수(g)									
촉진제(g)									
촉진제(g)									
은 함침량(%)									
총 은 함침량									
총 촉진제(PPM)									

촉매번호	49	50	51	52	53	54	55	56	57
제 1 함침									
지지체 번호	L	T	T	T	D	D	D	M	M
지지체(g)	29.00	26.30	26.60	22.70	24.20	26.40	24.40	69.37	65.42
에틸렌디아민(g)	17.60	7.80	15.50	12.30	5.50	5.30	5.50	32.51	33.81
옥살산(g)	17.60	7.80	15.60	12.30	5.50	5.40	5.50	32.61	33.91
산화은(g)	30.90	13.70	27.20	21.60	9.60	9.40	9.70	56.61	58.87
모노에탄올아민(g)	6.18	2.70	5.40	4.30	1.90	1.90	1.90	12.02	12.50
증류수(g)	19.00	51.50	29.00	24.00	46.00	47.00	48.00	25.00	26.00
촉진제(g)	0	0	0	0	0	0	0		2.62, C_s2SO4
촉진제(g)									
촉진제(g)									
촉진제 함침량(PPM)									403
촉진제 함침량(PPM)									
촉진제 함침량(PPM)									
은 함침량(%)	26.7	12.1	21.3	21.0	10.3	10.0	10.3		20.1
제 2 함침									
에틸렌디아민(g)	17.60	21.00	23.20	23.30	17.60	17.70	17.60	32.51	
옥살산(g)	17.70	21.10	23.30	23.30	17.70	17.70	17.70	32.61	
산화은(g)	30.90	36.90	40.80	40.80	31.00	31.00	31.00	56.61	
모노에탄올아민(g)	6.20	7.40	4.00	4.00	6.20	6.20	6.20	12.02	
증류수(g)	21.00	27.20	10.40	9.50	23.00	19.70	19.70	25.00	
촉진제(g)	.0658 C_s2MoO4	0.1077 C_s2MoO4	0.2554 C_s2SO4	0.5054 C_s2SO4	0.1325 C_s2SO4	0.0105 C_s2MoO4	0.1324 C_s2SO4	2.52C_s2SO4	

촉진제(g)	.0302 C_s2SO4	0.2750 C_s2SO4		0.1008 C_s2MoO4		0.124 C_s2SO4	0.0207 C_s2MoO4	
촉진제(g)	.0398Rb2SO4							
은 함침량(%)	19.6	21.5	23.5	22.9	22.9	24.4	23.9	
총 은 함침량	41.0	30.9	39.8	39.1	30.8	32.0	32.7	31.2
촉진제 함침량(PPM)	360, C_s(Mo)	400, C_s(Mo)	1200, C_s	1200, C(SO4)750, C_s	50, C_s(Mo)	750, C_s(SO4)	331, C_s	
촉진제 함침량(PPM)	190, C_s(SO4)	1200, C_s(SO4)		400, C_s(Mo)		700, C_s(SO4)	100, C_s(Mo)	
촉진제 함침량(PPM)	220, Rb							
제 3 함침								
에틸렌디아민(g)								
옥살산(g)								
산화은(g)								
모노에탄올아민(g)								
증류수(g)								
촉진제(g)								
촉진제(g)								
은 함침량(%)								
총 은 함침량								
총 촉진제(PPM)								

촉매번호	58	59	60	61	62	63	64	65
제 1 함침								
지지체 번호	N	N	O	O	K	K	P	P
지지체(g)	65.50	62.21	63.68	60.32	60.06	50.39	27.82	28.65
에틸렌디아민(g)	27.15	27.09	28.35	27.48	55.24	28.58	13.98	37.28
옥살산(g)	27.23	27.17	28.44	27.57	55.41	28.67	14.03	37.39
산화은(g)	47.28	47.18	49.37	47.86	96.19	49.77	24.35	64.92
모노에탄올아민(g)	10.04	10.02	10.48	10.16	20.42	10.57	5.17	13.78
증류수(g)	25.00	26.00	25.00	25.00	50.00	26.00	26.00	26.00
촉진제(g)		6, C_s2SO4	3.58C_s2SO4		3.92C_s2SO4	4C_s2SO4	3.02C_s2SO4	3.289C_sSO4
촉진제(g)								
촉진제(g)								
촉진제 함침량(PPM)		749	668		794	723	875	938
촉진제 함침량(PPM)								
촉진제 함침량(PPM)								
은 함침량(%)		19.5	20.4		21.5	19.9	15.5	40.6
제 2 함침								
에틸렌디아민(g)	27.15			27.48				
옥살산(g)	27.23			27.57				
산화은(g)	47.28			47.86				
모노에탄올아민(g)	10.04			10.16				
증류수(g)	25.00			25.00				
촉진제(g)	4.03C_s2SO4			5.4C_s2SO4				
촉진제(g)								
촉진제(g)								
은 함침량(%)								
총 은 함침량	33.6			33.3				
촉진제 함침량(PPM)	640, C_s			848.C_s				
촉진제 함침량(PPM)								
촉진제 함침량(PPM)								
제 3 함침								
에틸렌디아민(g)								
옥살산(g)								
산화은(g)								
모노에탄올아민(g)								
증류수(g)								
촉진제(g)								
촉진제(g)								
은 함침량(%)								
총 은 함침량								
총 촉진제(PPM)								

주 : C_s(Mo)=ppm (몰리브데이트로서)
C_s(SO4)=ppm (설페이트로서)

[표 2]. 지지체 데이타

지 지 체		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
특성											
크기(O.D.)	in	0.25	0.25	0.25	0.23	0.25	0.25	0.24	0.24	0.25	0.31
표면적	m^2g^{-1}	1.60	1.25	1.20	1.08	1.30	0.52	2.01	1.66	1.10	0.93
수공극 용적	%	78.4	78.4	81.0	67.1	80.9	61.4	72.5	64.3	75.6	70.0
평균 공극 직경	μ				1.9			1.2	1.1		2.3
잔류 불화물	%	0.70	0.22	0.40	0.24	0.93	0.16	0.47	0.31	0.20	0.28
파쇄 강도	l b				6.0			10.8	7.4		6.9
물에 용해시켜 걸러낼 수 있는	포스페이트				30			3			7
물질, ppm	불화물				375			576			330
	알루미늄				118			229			110
	칼슘				68			41			79
	칼륨				3			16		5	
	마그네슘				7			2		9	
	나트륨				36			100		26	
	규소				6			9		5	

[표 2]. 지지체 데이타

지 지 체		K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
특성												
크기(O.D.)	in	0.31	0.23	0.31	0.31	0.31	0.25	0.31	0.31	0.25	0.30	0.32
표면적	m^2g^{-1}	1.51	1.16	0.67	1.28	1.09	1.74	1.12	1.12	1.13	1.99	0.50
수공극 용적	%	78.2	67.8	59.3	74.0	68.0	143.4	63.0	65.4	75.6	56.0	50.3
평균 공극 용적	μ	1.6	1.8	2.6	1.6	2.2	2.1				1.1	
잔류 불화물	%	0.31	0.29	0.18	0.23	0.25	0.19	0	0	0.25	0.28	0
파쇄 강도	l b	16.5	6.4	8.3	5.2		0.2				12.4	13.0
물에 용해시켜 걸러낼 수 있는	포스페이트	1	11	0	14			9			0	
물질, ppm	불화물	177	425	202	311			4				0
	알루미늄	46	132	76	122			88			198	
	칼슘	49	50	9	23			2			49	
	칼륨	28	14	6	6			60				829
	마그네슘	6	5	2	8			1			1	20
	나트륨	31	66	27	37			119			70	1152
	규소	8	10	4	6			157			0	

실시예 1 내지 78은 상기 촉매들의 성능에 관한 것이다.

(실시예 1 내지 6)

실시예 I 내지 6에서, 1 내지 6번 촉매를 표 3에 나타낸 조건에서 시험하며, 효율과 활성에 대한 상이한 은 충전량의 효과를 나타낸다. 표 3은 높은 은 충전량을 사용하여 제조한 촉매, 즉 4, 5 및 6번 촉매가 은 충전량이 낮은 촉매인 1,2 및 3번 촉매보다 초기 촉매 수명 및 전체 수명 둘 다에서 활성이 더 큼을 나타낸다.

[표 3]

실시예 번호	촉매 번호	Ag 함침횟수	지지체 번호	Ag (%)	K (%)	칼륨첨가 방식	조건 I		조건 II		일
							EO(%)	효율(%)	EO(%)	효율(%)	
1	1	1	A	8	0.23	후속	0.9	88	0.17	67	20
2	2	1	A	18	0.40	동시	1.6	90	0.16	67	26
3	3	1	B	20	0.08	동시	1.6	86	0.40	78	23
4	4	3	A	35	0.33	후속	1.6	90	0.67	80	35
5	5	3	A	37	0.17	후속	1.5	88	0.83	82	48
6	6	4	A	46	0.14	후속	1.6	83	0.80	81	40

조건 I : 오토클레이브, 30%에틸렌, 8%산소, 5ppm 에틸클로라이드, 5ppm 산화질소, 8000GHSV 및 240℃

조건 II : 오토클레이브, 30%에틸렌, 8%산소, 3%이산화탄소, 0.3%에탄, 20ppm 에틸클로라이드, 15ppm 산화질소, 8000GHSV 및 270℃

(실시예 7 내지 12)

실시예 7 내지 12에서, 해당 촉매를 시험하여 은 충전량이 높은 촉매에 대한 칼륨의 동시 함침 효과 및 후속 함침 효과를 나타낸다. 표 4에 나타난 바와 같이, 높은 초기 효율은 칼륨을 동시 함침시킴으로써 수득한 촉매에 의해 발생한다. 그러나, 일정시간 후에, 상기 두가지 방법에 의해 제조된 촉매들의 효율은 거의 동일하다.

[표 4]

실시예 번호	촉매 번호	Ag 함침횟수	지지체 종류	Ag (%)	K (%)	K첨가 방식	조건 I		조건 II	
							EO(%)	효율(%)	EO(%)	효율(%)
7	7	2	C	36.0	0.05	후속	1.69(2일)	74.4	1.71(9일)	74.6
8	8	2	C	38.5	0.10	동시	1.82(2일)	79.3	1.97(9일)	75.7
9	9	2	C	38.5	0.10	후속	1.85(1일)	82.0	2.00(12일)	78.8
10	10	2	C	39.8	0.10	동시	2.03(1일)	88.0	2.07(4일)	82.5
11	5	2	A	37.0	0.17	후속	1.54(10일)	88.0	1.61(13일)	82.7
12	11	2	C	39.3	0.15	동시	2.12(7일)	89.4	1.96(9일)	84.2

조건I : 오토클레이브, 30%에틸렌, 8%산소, 5ppm에틸클로라이드, 5ppm산화질소, 8000GHSV및 240℃

조건 II : 오토클레이브, 30% 에틸렌, 8%산소, 3%이산화탄소, 0.3% 에탄, 20ppm 에틸클로라이드, 15ppm 산화질소, 8000GHSV 및 270℃

(실시예 13 내지 15)

실시예 13 내지 15에서, 12, 13 및 14번 촉매를 시험하며, 새로 함침시킨 촉매의, 에틸렌디아민을 사용한 특히 (1) 1차 함침 후 및 (2) 1차 함침 후 2차 함침 후, 세정효과를 나타낸다. 표 5에 나타난 바와 같이, 새로 함침시킨 촉매를 굽기 전에 세척하여 공급을 막고 있는 과량의 은들중의 일부를 스트리핑시킴으로써 지지체 공극의 막힘이 방지되어 효율이 향상된다. 1회 세정하여 제조한 촉매는 세정하지 않은 것에 비해 10% 이상 활성이 크다. 매회의 함침 후에 세척하면 훨씬 많은 양의 은이 제거되기 때문에 활성이 낮아진다.

[표 5]

실시예 번호	촉매 번호*	각 주	Ag(%)	K(ppm)	EO(%)	효율(%)	T(℃)
13	12	세정않함	39.2	978	1.30	85.1	236
14	13	1차 Ag 함침 후 세정	36.7	918	1.45	85.3	236
15	14	1차 Ag 함침 후 및 2차 Ag 함침 후 세정	34.9	830	1.10	84.7	236

시험조건 오토클레이브, 30% 에틸렌, 8% 산소, 3.0% CO_2, 7ppm ECl, 10ppm 산화질소

* 12, 13 및 14번 촉매 각각에 대한 지지체는 지지체 번호 D이다

(실시예 16 내지 21)

실시예 16 내지 21에서, 고함량의 은을 함유하는 촉매 및 저함량의 은을 함유하는 촉매를 오토클레

이브속에서 공기 및 산소 조건 둘 다에서 시험한다.

표 6에 나타난 바와 같이, 예측한 대로, 공기 조건하에서 시험한 촉매가 산소 조건하에서 시험한 촉매보다 활성이 낮다. 불활성화 속도를 증가시키는 이러한 낮은 활성은 이러한 활성 감소를 보충하기 위해서 공정 온도가 높아야 한다. 그러나, 은 함량이 높은 촉매는 은 함량이 낮은 촉매보다 활성이 큰 것으로 밝혀졌다.

[표 6]

실시예 번호	촉매 번호	지지체 번호	Ag(%)	K(%)	공정조건	온도 (℃)	EO(%)	효율(%)
16	15	E	18.0	0.09	O_2	240	1.1	90
17	15	E	18.0	0.09	공기	270	0.4	80
18	16	F	32.0	0.10	O_2	240	1.9	89
19	16	F	32.0	0.10	공기	270	0.9	79
20	17	B	20	0.05	공기	270	0.45	76
21	9	C	38.5	0.10	공기	270	0.90	79

O_2 조건 : 오토클레이브, 30% 에틸렌, 8%산소, 5ppm에틸클로라이드, 5ppm산화질소,8000GHSV 및 240℃

공기 조건 : 오토클레이브, 8%에틸렌, 6%산소, 4%CO_2, 0.3%에탄, 12ppm 에틸클로라이드, 8ppm산화질소, 8000GHSV 및 270℃

(실시예 22 내지 27)

실시예 22 내지 27에서, 18 내지 22번 촉매를 시험하고 이들 촉매에 대한 은 충전량, 루비듐 농도 및 이산화탄소(%)의 영향을 다음의 표 7에 나타낸다.

[표 7]

실시예 번호	촉매 번호	Ag의 함침횟수	지지체 번호	Ag(%)	Rb(%)	공정조건	온도 (℃)	EO(%)	효율(%)
22	18	1	G	19.7	0.20	O_2(0%CO_2)	223	1.04	77.0
23	19	2	G	40.0	0.20	O_2(0%CO_2)	218	1.51	80.0
24	20	2	G	39.9	0.30	O_2(3%CO_2)	220	1.50	83.5
25	21	2	H	40.0	0.10	O_2(0%CO_2)	220	1.30	87.0
26	21	2	H	40.0	0.10	O_2(3%CO_2)	220	1.12	74.0
27	22	2	H	39.9	0.20	O_2(3%CO_2)	220	1.95	80.0

공정조건 : 오토클레이브, 30%에틸렌, 8%산소, 5ppm NO, 5ppm ECl, 8000GHSV

(실시예 28 내지 31)

실시예 28 내지 31에서,23 및 24번 촉매를 시험하여 시험 공장(pilot plant) 사용시 고함량 은 촉매와 저함량 은 촉매의 비교를 실시한다. 결과를 다음의 표 8에 나타낸다.

[표 8]

실시예 번호	촉매 번호	Ag의 함침횟수	지지체 번호	Ag(%)	K(%)	온도 (℃)	최대 충전량 (#/조건 ft/hr.)	효율(%)	일
28	23	1	B	20	0.06	250	7.9[1]	88	20
29	23	1	B	20	0.06	260	2.0[2]	88	42
30	24	2	D	40	0.10	243	9.8[3]	87	20
31	24	2	D	40	0.10	258	9.3[4]	86	39

조건 : 1 : 1.0%EO, 7.5% O_2, 20%C_2H_4, 3.0%CO_2, 0.3%C_2H_6, 7.5ppm EC1, 16ppm NO, 275psig, 6200GHSV

2 : 0.35% EO, 8.0% O_2, 24% C_2H_4, 1.0% CO_2, 0.2% C_2H_6, 23ppm EC1, 20ppm NO, 220psig, 4700GHSV

3 : 2.22% EO, 8.5% O_2, 30.0% C_2H_4, 3.0% CO_2, 0.2% C_2H_6, 6ppm EC1, 38ppm NO, 300psig, 3600GHSV

4 : 2.30% EO, 8.5% O_2, 28.0% C_2H_4, 5.0% CO_2, 0.2% C_2H_6,14ppm ECl, 52ppm NO,240psig, 3300GHSV

(실시예 32 내지 34)

실시예 32 내지 34에서 24, 25 및 26번 촉매를 시험하여 표 9에 나타낸 바와 같은 공기 및 산소 조건 모두에서의 시험 공장 공정을 비교한다.

[표 9]

실시예 번호	촉매 번호	지지체 번호	Ag(%)	K(%)	공정조건	온도 (℃)	최대 충진량 (#/조건 ft/hr.)	효율(%)	노화율 (%EO/d)
32	25	I	38	0.03	공기	265	12.0	82	0.09
33	24	D	40	0.10	O_2^1	245	11.5	88	0.04
34	26	D	40	0.60	O_2^2	220	9.2	89	0.01

공기 조건 : 8% O_2, 12% C_2H_4, 2% CO_2, 0.6% C_2H_6, 15ppm ECl, 15ppm NO, 220psig, 5300GHSV

O_2^1 조건 : 8.5% O_2, 30% C_2H_4, 3% CO_2, 0.2% C_2H_6, 40ppm ECl, 40ppm NO, 300psig, 3600GHSV

O_2^2 조건 : 8.5% O_2, 30% C_2H_4, 0.5% CO_2, 0.3% C_2H_6, 9ppm ECl, 6ppm NO, 300psig, 6600GHSV

(실시예 35 내지 42)

실시예 35 내지 42에서, 27 내지 34번 촉매를 시험하며, 공기 조건하에서 오토클레이브를 사용하여 고함량 은 함유 촉매와 저함량 은 함유 촉매를 비교하며 이들 촉매는 소판 형태를 갖는 지지체 및 잔류 불소 함유 물질(들)을 함유한다. 표 10으로부터, 은 농도가 약 30중량% 이상인 촉매가 높은 효율을 유지하면서 안정성 및 활성이 개선됨을 알 수 있다.

[표 10]

실시예 번호	촉매 번호	Ag 함침횟수	지지체 번호	Ag(%)	ppm Cs (ppm K)	효율 (1.4% EO)	온도 (℃, @ 1.4% EO)
35	27	1	J	19.9	544	76.6	270
36	28	2	J	31.8	554	77.0	254
37	29	1	K	19.9	723	75.0	270
38	30	2	K	33.0	842	75.5	254
39	31	1	L	20.4	687	76.9	270
40	32	2	L	33.7	709	76.9	251
41	33	1	L	20.7	709(209)	76.5	267
42	34	2	L	32.9	693(203)	76.0	262

공기 조건 : 8% C_2H_4, 6% O_2, 6.5% CO_2, 0.5% C_2H_6, 15ppm 에틸클로라이드, 8000GHSV, 275psig

(실시예 43 내지 46)

실시예 43 내지 46에서, 표면적이 큰, 소판 형태가 아닌 35 내지 38번 촉매를 시험하며, 표 11에 기재된 바와 같이 높은 은 함량의 효과와 낮은 은 함량의 효과를 나타낸다.

[표 11]

실시예 번호	촉매 번호	지지체 번호	Cs(ppm)	Ag(%)	방법	1.0% EO		1.4% EO	
						온도(℃)	효율(%)	온도(℃)	효율(%)
43	35	Q	699	16.2	1	258	76.3	271	71.4
44	36	R	528	20.1	1	251	73.8	268	67.5
45	37	R	641	33.4	2	244	77.1	253	72.2
46	?	R	628	33.3	3	241	78.9	248	75.7

방법 1 : 은과 촉진제의 표준 동시함침, 1회 함침시킴.

방법 2 : 2회 함침시킴 1차) 촉진제 50%를 사용한 표준방법, 2차) 촉진제 50%를 사용한 공극용적(초기습윤) 방법.

방법 3 : 2회 표준함침, 각각 촉진제 50%를 가함.

시험조건 : 표준 공기 공정 조건(6% O_2, 8% C_2H_4, 6.5% CO_2, 7.5ppm EC1).

이들 촉매는 H^+ 불순물에 의해 1 내지 1.5%의 낮은 효율을 제공하는 Cs_2SO_4 배취를 사용하여 제조한다.

(실시예 47 내지 52)

실시예 47 내지 52에서, 39 및 40번 촉매를 시험 공장에서 다양한 조건 및 높은 은 함량 및 낮은 은 함량을 사용하여 시험한다. 결과를 표 12에 나타내며 은 함량이 더 큰 촉매가 더 우수한 활성을 나타낸다.

[표 12]

실시예 번호	촉매 번호	Ag 함침횟수	지지체 번호	Ag(%)	공정조건	효율(%)	온도 (℃)	노화 일
47	39	2	G	31.7	I	81.0	217.0	17
48	39	3	G	31.7	II	80.0	228.0	46
49	39	2	G	31.7	III	80.3	235.4	28
50	40	1	D	20.2	I	83.4	229.4	14
51	40	1	D	20.2	II	81.7	239.7	41
52	40	1	D	80.5	III	80.5	252.0	21

공정 조건 : I : 2.3% EO, 8.5% O_2, 30% C_2H_4, 5.0% CO_2, 0.1% C_2H_6, 6ppm EC1, 240psig, 3200GHSV

II : 2.5% EO, 8.5% O_2, 30% C_2H_4, 6.0% CO_2, 0.1% C_2H_6, 6.0ppm EC1, 300psig, 3600GHSV

III : 1.65% EO, 6.5% O_2, 10.0% C_2H_4, 6.0% CO_2, 0.1% C_2H_6, 4.0ppm EC1, 300psig, 5300GHSV

(실시예 53 내지 56)

실시예 53 내지 56에서, 41 내지 44번 촉매를 시험하여, 세슘 몰리브데이트의 동시 함침과 후속 함침에 의해 제조된 몰리브데이트-촉진된 촉매들을 비교한다. 표 13에 나타난 바와 같이, 목적하는 효율 향상을 수득하기 위해서는 동시함침에 의해 몰리브데이트와 은을 함께 가하는 것이 바람직하다. 은 침착 후에 몰리브데이트를 후속적으로 가하면 효율이 향상되지 않는다.

[표 13]

실시예 번호	촉매번호 (지지체 번호)	함침 방법	Ag(%)	Cs(ppm) (MoO4)	온도 (℃)	EO (몰%)	효율(%)	ECl
53	41 (I)	후속 함침	16	520	230	0.45	80.4	2.0
54	42 (S)	후속 함침	18	517	230	0.46	80.7	1.5
55	43 (S)	동시 함침	15	500	230	0.56	83.2	2.5
56	44 (I)	동시 함침	30	500	230 254	0.47 1.01	84.5 78.5	4.5 1.6

산소 조건 : 오토클레이브, 30% C_2H_4, 8% O_2, 0.5% C_2H_6, 0% CO_2, 275psig, 8000GHSV

(실시예 57 내지 61)

실시예 57 내지 61은 실시예 53 내지 56과 관련이 있으며, 상이한 음 함침 기술에 의해 제조된 몰리브데이트-촉진된 촉매들에 대한 비교를 제공한다. 이들 실시예에서, 45 내지 49번 촉매는 2차 은 함침시에 몰리브데이트 촉진제를 가함으로써 제조된다. 표 14에 나타난 바와 같이, 몰리브데이트 및 설페이트 촉진제를 가능한한 다량의 은과 함께 가하는 것이 바람직하다. 즉, 몰리브데이트 촉진제를 함유하는 2차 함침 용액은 바람직하게는 1차 함침 용액보다 더 높은 농도의 은을 함유하는 것이 바람직하다.

[표 14]

실시예 번호	촉매 번호	총 Ag (중량%)	1차 함침	2차 함침	Cs* (ppm)	Rb* (ppm)	온도 (℃)	EO (몰%)	효율(%)
57	45	20	10	10	500	200	254	1.25	80.6
58	46	20	0	20	500	200	247	1.25	82.3
59	47	30	20	10	550	220	254	1.25	79.4
60	48	30	10	20	550	220	243	1.25	83.4
61	49	40	20	20	550	220	232	1.25	81.6

산소 조건 : 오토클레이브, 30% C_2H_4, 8% O_2, 0.5% C_2H_6, 6.5% CO_2, 2ppm ECl, 275psig, 8000GHSV

* 음이온의 40%는 몰리브데이트로서 가하고 잔여량은 설페이트로서 가한다. 모든 촉매들은 L번 지지체상에 지지된다.

(실시예 62 내지 64)

실시예 62 내지 64에서, 50 내지 52번 촉매를 각각 담체상 $2m^2/g$의 높은 은 함량에서 시험한다. 결과는 표 15에 나타낸다.

[표 15]

실시예 번호	촉매 번호	총 Ag (중량%)	지지체 표면적 (m^2g^{-1})	Cs(ppm) (MoO4)	Cs(ppm) (SO4=)	온도 (℃)	EO (몰%)	효율(%)
62	50	30	2	400	1200	247	1.25	79.2
63	51	40	2	0	1200	219	1.25	81.2
64	52	40	2	400	1200	243	1.25	83.5

산소 조건 : 오토클레이브, 30% C_2H_4, 8% O_2, 0.5% C_2H_6, 6.5% CO_2, 2ppm ECl, 275psig, 8000GHSV

각 촉매에 대한 지지체의 번호는 T이다

(실시예 65 내지 67)

실시예 65 내지 67에서, 은 함량이 높은 촉매에 대한 촉진제 농도의 효과가 표 16에 나타난 바와 같이 입증되었다.

[표 16]

실시예 번호	촉매 번호	총 Ag (중량%)	지지체 표면적 (m^2g^{-1})	Cs(ppm) (MoO4)	Cs(ppm) (SO4=)	온도 (℃)	EO (몰%)	효율(%)
65	53	30	1.1	0	750	228	1.25	81.6
66	54	30	1.1	50	700	227	1.25	82.3
67	55	30	1.1	100	750	236	1.25	83.5

산소 조건 : 오토클레이브, 30% C_2H_4, 8% O_2, 0.5% C_2H_6, 6.5% CO_2, 2ppm ECl, 275psig, 8000GHSV

이들 촉매에 대한 지지체의 번호는 D이다.

(실시예 68 내지 77)

실시예 번호	촉매 번호	Ag(중량%)	지지체 번호	표면적 (M^2/g)	4일째 온도강하(℃)	4일째 델타 효율(%)
68	56	33	M	0.67	4.5	0
69*	57	20	M	0.67	–	–
70	58	33.6	N	1.28	7	0
71*	59	19.5	N	1.28	–	–
72*	60	20.4	O	1.09	–	–
73	61	32.5	O	1.09	10	+1
74	62	33	K	1.51	14	+1
75*	63	19.9	K	1.51	–	–
76*	64	15.5	P	1.74	–	–
77	65	40.6	P	1.74	20	+2

이들 실시예는 은 함량이 높은 촉매의 활성 및 효율의 향상이 지지체의 특성에 의존한다는 것을 입증한다. 상기에서 밝혀진 바와 같이, 지지체의 표면적이 증가함에 따라, 은 함량이 높은 촉매의 활성이 증가하며, 이는 일정한 1.4%의 에틸렌 옥사이드를 제조하는데 필요한 공정 온도가 하강하는 것으로부터 알 수 있다.

(실시예 78)

본 실시예에서, 작은 표면적, 즉 본 발명에서 요구되는 표면적보다 작은 표면적을 갖는 지지체상에서의 높은 은 함량의 효과를 비교한다.

특히, 표면적이 작고 다공도가 낮은 담체(지지체 번호 U)를 갖는, 은 함량이 낮고(가공된 촉매의 15중량%의 은), 황산세슘 및 황산칼륨 촉진된 촉매를 제조한다. 상기 촉매를 산소 조건하에서 2개의 상이한 수준의 가스 유량에서 시험한다. 공정조건은 30% C_2H_4, 8% O_2, 6.5% CO_2, 0.5% C_2H_6 및 10ppm ECl을 포함한다. 1차 시행에서는 $4000H^{-1}$의 가스의 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하고 2차 시행에서는 $8000H^{-1}$의 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용한다. 일정한 생산율(즉, EO 산출량)에서 공간 속도를 2배로 함에 의한 효과는 촉매 비용(즉, 교체 빈도수)을 2배로 하는 것과 동일하다. 이는 촉매 지지체상의 은 표면적을 이등분한 것에 상당한다.

이러한 연구의 결과로 표면적이 작은 지지체에 은을 높은 함량으로 가하면 촉매의 효율에 있어서 매우 경미한 잇점이 제공되는 것으로 밝혀졌다. 구제적인 결과는 하기 표 17에 기재한다.

[표 17]

EO	효율 @4000 GHSV	효율 @8000 GHSV
0.5	80.8	–
1.0	80.4	80.3
2.0	77.6	76.7

담체에 관한 설명

하기 실시예들에 대한 각각의 담체에 대해 기술된 특성들은 상술한 방법으로 측정된 것이다.

담체 AA

담체 AA는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다. :

표면적	$1.17m^2/g$
수 공극 용적	0.65cc/g
파쇄강도(FPCS)	7.1ℓb
총 공극 용적, Hg	0.70cc/g

팩킹 밀도 34.2 ℓb/ft^3

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	1.0
P2(0.1-0.5)	10.5
P3(0.5-1.0)	11.5
P4(1.0-10.0)	22.0
P5(10.0-100)	42.0
P6(>100)	13.0

산에 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물

378ppm 나트륨 및 330ppm 칼륨

물에 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물

9ppm 인산염, 4ppm 불화물, 88ppm 알루미늄, 2ppm 칼슘, 60ppm 칼륨, 1ppm 마그네슘, 119ppm 나트륨, 및 157ppm 규소

표면 산도

담체 AA의 산도는 0.45μmoles NH_3/g 담체이다.

담체 AB

담체 AB는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 0.45m^2/g

수 공극 용적 0.50cc/g

파쇄강도(FPCS) 17.4ℓb

총 공극 용적, Hg 0.53cc/g

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	0.5
P2(0.1-0.5)	3.0
P3(0.5-1.0)	10.5
P4(1.0-10.0)	29.0
P5(10.0-100)	46.0
P6(>100)	11.0

산에 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물

1240ppm 나트륨 및 954ppm 칼륨

표면 산도

0.11μmoles NH_3/g 담체

담체 AC

담체 AC는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체[오하이오 스토우에 소재하는 노튼 감파니(Norton Company)가 5502로서 시판함]이다 :

표면적 0.80m^2/g

수 공극 용적 0.26-0.32cc/g

파쇄강도(FPCS) 21ℓb

총 공극 용적, Hg 0.25-0.34cc/g

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	0
P2(0.1-0.5)	10.0
P3(0.5-1.0)	28.0
P4(1.0-10.0)	54.0
P5(10.0-100)	6.0
P6(>100)	2.0

화학적 분석

알루미나(Al_2O_3)	99.6%	CaO	0.1%
SiO_2	0.05%	MgO	0.02%
Fe_2O_3	0.1%	Na_2O	0.2%
TiO_2	0.01%	K_2O	0.02%
MnO	0.01%		

표면 산도

1.20μmoles NH_3/g 담체

담체 AD

담체 AD는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 0.71m^2/g

수 공극 용적 0.45cc/g

파쇄강도(FPCS) 26.0ℓb

총 공극 용적, Hg 0.48cc/g

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	5.3
P2(0.1-0.5)	4.2
P3(0.5-1.0)	25.3
P4(1.0-10.0)	28.4
P5(10.0-100)	36.8
P6(>100)	0

담체 AE

담체 AE는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 2.97m^2/g

총 공극 용적, Hg 0.58cc/g

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	0
P2(0.1-0.5)	32.2
P3(0.5-1.0)	32.3
P4(1.0-10.0)	33.9
P5(10.0-100)	1.6
P6(>100)	0

화학적 순도(미량원소 분석)

400ppm Si, 240ppm Fe, 50ppm Ti 및 120ppm Ga

담체 AF

담체 AF는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 3.3m^2/g

총 공극 용적, Hg 0.56cc/g

평균 공극 직경 0.41μ

화학전 순도(미량원소 분석)

180ppm Fe, 30-50ppm Si, 34ppm Ti 및 100ppm Ga.

담체 AG

담체 AG는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 2.3m^2/g

총 공극 용적, Hg 0.27cc/g

평균 공극 직경 0.30μ

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	4.0
P2(0.1-0.5)	96.0
P3(0.5-1.0)	0
P4(1.0-10.0)	0
P5(10.0-100)	0
P6(>100)	0

미량원소 분석

230ppm Fe, 100-150ppm Si, 9ppm Ti 및 60ppm Ga

담체 AH

담체 AH는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 1.58m^2/g

수 공극 용적 0.66cc/g

파쇄강도(FPCS) 8.5ℓb

총 공극 용적(Hg) 0.674cc/g

팩킹 밀도 34.9ℓb/ft^3

평균 공극 직경 2.2μ

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	0.5
P2(0.1-0.5)	11.0
P3(0.5-1.0)	21.0
P4(1.0-10.0)	25.0
P5(10.0-100)	29.0
P6(>100)	14.0

산에 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물

1020ppm Na, 564ppm K, 313ppm Ca 및 1936ppm Al

담체 AI

담체 AI는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 1.79m^2/g

수 공극 용적 0.67cc/g

파쇄강도(FPCS) 8.2ℓb

총 공극 용적(Hg) 0.70cc/g

팩킹 밀도 34.9ℓb/ft^3

평균 공극 직경 1.4μ

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	0
P2(0.1-0.5)	12.0
P3(0.5-1.0)	25.0
P4(1.0-10.0)	33.0
P5(10.0-100)	21.0
P6(>100)	9.0

산에 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물

1074ppm Na, 542ppm K, 233ppm Ca 및 1986ppm Al

담체 AJ(담체 R과 동일함)

담체 AJ는 하기 공정에 따라 세척된 담체 AA이다. : 1000cc 담체를 비등수에서 30분 및 매회 1200cc 물로 25℃에서 6회 세척(세정)한다. 담체를 300℃에서 건조시킨다.

물에 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물

1ppm 불화물, 2ppm 포스페이트, 59ppm 알루미늄, 8ppm 칼슘, 61ppm 칼륨, 4ppm 마그네슘, 51ppm나트륨 및 144ppm 규소

담게 AJ의 산도는 1.03μmoles 암모니아/g 담체이다.

담체 AK

담체 AK는 하기 특성을 갖는 α 알루미나 담체이다 :

표면적 0.91m^2/g

수 공극 용적 0.49cc/g

파쇄강도(FPCS) 13ℓb

총 공극 용적(Hg) 0.51cc/g

팩킹 밀도 41.6 ℓb/ft^3

공극 크기 분포,	총 공극 용적(%)
공극 크기(μ)	총 공극 용적(%)
P1(<0.1)	1.0
P2(0.1 - 0.5)	9.5
P3(0.5-1.0)	17.0
P4(1.0-10.0)	19.0
P5(10.0-100)	45.5
P6(>100)	8.0

물에 용해시켜 걸러낼 수 있는 불순물

25ppm 포스페이트, 1ppm 불화물, 170ppm 알루미늄, 9ppm 칼슘, 84ppm 칼륨, 1ppm 마그네슘, 188ppm 나트륨 및 240ppm 규소.

(실시예 79 및 80(둘 다 비교실시예))

촉매는 하기 기술된 일반적인 방법을 사용하여 제조한다.

함침용액의 제조

1. 에틸렌디아연(고순도 등급) 약 118g을 증류수 200g과 혼합한다.

2. 옥살산(옥살산 이무수물, 시약등급) 약 123g을 주위 조건에서 에틸렌디아민 수용액에 서서히 가한다. 발열반응이 발생되어 용액의 온도가 약 40℃까지 상승된다.

3. 산화은 분말 약 216g을 계속 교반하면서 단계 2의 용액에 서서히 가한다.

4. 단계 3의 용액에 모노에탄올아만(Fe 및 Cl을 함유하지 않음)을 약 43g 가한다.(주 : 단계 1 내지 4는 본원에서 기술된 크기의 2배의 배취로 수행하고, 이후에 2개의 동일한 분취량으로 나눈다)

5. 제1분취량에 용액 g당 Cs를 0.010371g 함유하는 표준 수산화세슘 용액(증류수에 CsOH를 용해시켜 제조됨) 7.91g 및 탄산칼륨 표준용액(용액 g당 K를 0.003031g 함유함) 8.02g을 가한다. 증류수 5.03g을 추가로 가한다. 총 용액 중량은 250ml 용적으로 371.06g이다.

제2분취량에 상기 수산화세슘 표준용액 3.96g 및 상기 탄산칼륨 용액 4.01g을 가한다. 증류수 13.43g을 추가로 가한다. 총 용액 중량은 250ml 용적으로 371.50g이다

담체의 함침

1. 담체 AC의 2개의 분리된 배취(각 200g)를 실온에서 진공화시킨다(약 2inHg 절대압) 이들 2개의 배취를 각각 상기 단계 5의 용액의 제1분취량(촉매 66) 및 제2분취량(촉매 67)으로 진공하에 1시간 동안 함침시킨다.

2. 과량의 용액을 30분 동안 배수시킨다.

촉매 굽기

1. 함침된 담체의 각 배취를 약 500℃에서 벨트 로우스터를 사용하여 열풍으로 2.5분 동안 굽는다. 공기유동은 66.5SCFH/in^{2}이다.

실시예 79 및 80은 표 18에 요약되어 있다. 촉매는 상술된 바와 같이, 표준 조건, 공기 공정하에 오토클레이브를 사용하여 평가한다.

[표 18]

실시예	촉매	담체	함침횟수	Ag (중량%)	중량 PPM		EO(%)	효율(%)	온도(℃)
					Cs CsOH로서	K K_2CO_3로서			
79	66	AC	1	10.42	75	25	1.00	69.5	251
80	67	AC	1	10.38	38	13	1.00	67.5	256

하기 실시예는 다른 지시가 없는 한 실시예 79 및 80에서 기재된 방법을 실질적으로 사용한다.

(실시예 81 내지 84(모두 비교실시예))

촉매(I), (II) 및 (III)을 실시예 79 및 80에 기술된 일반적인 방법에 따라 제조한다. 3개의 함침 용액(원료용액)을 제조하여 이들 촉매 제조에 사용한다. 각 원료용액에 대한 상세한 데이타는 표 19에 제공되어 있다. 표 20에는 촉매의 제조방법이 요약되어 있다

촉매의 성능은 표 21에 요약되어 있다. 실시예 81 내지 83은 공기 조건하에서 수행되고 실시예 84는

산소 조건하에서 수행된다.

[표 19]

	원료 용액		
	1	2	3
에틸렌디아민(g)	1112.05	858.40	275.05
옥살산 이무수물(g)	1112.14	860.00	272.88
산화은(g)	1950.35	1506.00	482.40
모노에탄올아민(g)	410.08	301.00	108.00
증류수(g)	2575.38	962.00	275.06

[표20]

	촉매		
	I	III	III
1차 함침			
원료 용액 번호	1	2	3
사용된 용액 중량(g)	272.70	272.03	773.05
첨가된 촉진제(g)	0	0	0
지지체 중량(g)	135.31	135.29	270.61
진공(in)	30	30	30
진공화 시간(분)	15	15	15
함침시간(분)	15	30	30
배수시간(분)	15	15	20
은 함침량(중량%)	8.97	9.09	11.61
촉진제 함침량(ppm)	0	0	0
2차 함침			
원료 용액 번호	2	2	3
사용된 용액중량(g)	240.99	189.02	638.60[a)]
첨가된 촉진제(g)	0.8677, Cs_2SO_4	0.5238, Cs_2SO_4	1.0884, Cs_2SO_4
진공(in)	30	30	30
진공화 시간(분)	15	15	20
함침시간(분)	30	30	30
배수시간(분)	15	15	20
은 함침량(중량%)	9.07	9.27	8.68
총 함침량			
은 중량(%)	18.04	18.36	20.29
촉진제(ppm)	845, Cs	665, Cs	386, Cs

a) 1차 함침시 배수된 과량의 용액이 사용된다.

[표 21]

실시예	촉매	담체	함침 횟수	Ag(중량%)	중량 PPM Cs Cs_2SO_4로서	EO(%)	효율(%)	온도(℃)
81	I	AC	2	18.04	845	0.12 (1.40)*	57.5 (48.7)*	287 (316)*
82	II	AC	2	18.36	665	0.13 (1.40)*	56.1 (47.4)*	287 (316)*
83	III	AC	2	20.29	386	0.97 (1.40)*	61.0 (56.7)*	288 (302)*
84	III	AC	2	20.29	386	1.00	74.2	257

* 괄호안의 수치는 다른 촉매와의 비교를 위해 실험 데이타의 외삽으로부터 계산한다.

(실시예 85 및 86(둘다 비교실시예))

촉매(IV) 및 (V)는 작용성의 측면에서 실시예 79 및 80의 촉매와 유사한 제조방법을 사용하여 제조된다. 촉매의 요약 및 시험 데이타는 표 22에 기재되어 있다.

[표 22]

실시예	촉매	담체	함침 횟수	Ag (중량%)*	중량 PPM*		EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
					Cs Cs_2SO_4로서	K K_2SO_4로서				
85	IV	AB	1	14.91	265	78	1.40	74.9	268	공기
86	V	AB	1	15.43	279	82	1.00	80.38	245	O_2

* 분석치

(실시예 87 및 88(둘다 비교실시예))

원료용액(IV)는 하기 성분들로 제조된다.

에틸렌 디아민 1445.6g

옥살산 이무수물 1445.6g

산화은 2535.0g

모노에탄올아민 533.0g

증류수 3348.8g

촉매(VI)는 담체 AB 83.38g을 원료용액(IV)의 분취량 272.44g으로 함침시킴으로써 제조된다. 담체를 15분 동안 진공화시키고 30분 동안 함침시킨 다음 15분 동안 배수시킨다. 촉매를 in^2당 66CFH의 공기 유동을 사용하여 벨트 로우스터 상에서 500℃에서, 2.5분 동안 굽는다. 은 함침량은 15.43중량%이다. 구운 촉매를 용액 g당 세슘을 0.0383g 함유하는 황산세슘 수용액 2.8509g이 첨가된 1차 함침으로부터의 배수 용액(207.01g)으로 2차 함침시킨다. 함침 방법 및 굽기는 1차 함침 단계와 동일하다. 2차 함침시 은 함침량은 11.07중량%이다. 총 함침량은 은 26.50중량% 및 세슘 275ppm이다.

촉매(VI) 및 이의 성능에 대한 요약은 표 23에 기재되어 있다.

[표 23]

실시예	담체	함침 횟수	Ag(중량%)	중량 PPM	EO(%)	효율(%)	온도(%)	조건
				Cs Cs_2SO_4로서				
87	AB	2	26.5	275	1.40	75.20	262	공기
88	AB	2	26.5	275	1.00	80.67	235	0

(실시예 89 및 90(둘다 비교실시예))

촉매(VII) 및 (VIII)을 하기 방법에 따라 실시예 85의 촉매(IV)의 2개의 소형 배취를 2차 재함침시킴으로써 제조한다. : **촉매(VII)** : 촉매(IV) 80.06g을 15분 동안 28in의 Hg 진공으로 진공화시키고, 이후에 하기와 같이 제조된 용액으로 30분 동안 함침시킨다.

에틸렌 디아민 36.16g

옥살산 이무수물 35.85g

산화은 59.00g

모노에탄올아민 13.36g

증류수 47.00g

촉진제 표준용액 2.30g

(Cs_2SO_4로서 Cs 0.035g/g 용액)

함침된 촉매를 30분 동안 배수시키고 벨트 로우스터(66SCFH/in^2 공기 유동)상에서 500℃에서 2.5분 동안 굽는다. 은 및 세슘의 총 함침량은 27.58중량% 은 및 432ppm Cs이다. **촉매(VIII)** : 함침용액은 하기와 같이 제조된다 :

에틸렌 디아민 30.58g

옥살산 이무수물 30.86g

산화은 54.10g

모노에탄올아민 11.57g

증류수 57.00g

촉진제 표준용액 1.75g

(Cs_2SO_4로서 Cs 0.035g/g 용액)

촉매(IV) 86.50g을 상기 촉매(VII)에 대해 기술된 방법에 따라 2차 함침시킨다. 은 및 세슘의 총 함침량은 26.68중량% Ag 및 405ppm Cs이다.

촉매 및 이의 성능은 표 24에 요약되어 있다.

[표 24]

실시예	촉매	담체	함침 횟수	Ag (중량%)*	중량 PPM*		EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
					Cs Cs_2SO_4로서	K K_2SO_4로서				
89	VII	AB	2	27.58	432	78	1.40	74.6	265	공기
90	VIII	AB	2	26.68	405	78	1.40	75.0	270	공기

* 분석치

(실시예 91(비교실시예))

촉매(IX)는 하기 함침 용액을 사용하여 제조된다.

에틸렌 디아민	36.07g
옥살산 이무수물	36.13g
산화은	63.27g
모노에탄올아민	12.66g
증류수	56.15g
촉진제 표준용액	13.22g

(Cs_2SO_4로서의 Cs 0.015g/g 용액)

담체 AD 69.21g을 15분 동안 진공화(28in)시킨 다음, 상기 용액으로 1시간 동안 함침시킨다. 함침된 담체를 15분 동안 배수시키고 66SCHF/in^2 공기로 밸트 로우스터 상에서 500℃에서 2.5분 동안 굽는다. 은 함침량은 16.23중량%이고 촉진제 함침량은 547ppm 세슘이다.

촉매 및 이의 성능은 표 25에 요약되어 있다

[표 25]

실시예	담체	Ag(중량%)	중량 PPM	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
			Cs Cs_2SO_4로서				
91	AD	16.23	546	1.40	75.7-74.0[a]	270-274[a]	공기

a) 효율과 온도는 모두 약 1주일의 시험기간 동안 변한 것이다. 온도가 증가하면 효율은 감소한다.

(실시예 92 및 93)

25.85중량%의 은, 15.53중량%의 에틸렌 디아민, 15.53중량%의 옥살산 이무수물, 5.73중량%의 모노에탄올아민 및 35.97중량%의 증류수를 함유하는 용액의 125m1 분취량에 용액 g당 세슘을 0.015g 함유하는 황산세슘 용액 5.64g을 가한다. 담체 AD의 69.28g 배취를 30분 동안 28in Hg 진공으로 진공화시킨 다음, 상기 용액 125ml로 1시간 동안 함침시킨다. 습윤 촉매를 30분 동안 배수시키고 66.5SCFH/in^2 공기로 벨트로우스터상에서, 500℃에서 2.5분 동안 굽는다. 은 함침량은 I5.51중량%이고 촉진제 함침량은 288ppm 세슘이다. 분석을 위해 상기 촉매를 6.62g 남긴 후, 당해 잔여물을, 상기 은 용액의 다른 125ml 분취량에 동일한 황산세슘 용액을 7.33g 가한 용액으로 2차 함침시킨다. 함침 및 굽는 방법은 1차 함침 단계와 실질적으로 동일하다. 총 은 함침량은 25.85중량%이고 총 촉진제 함침량은 530ppm 세슘이다.

촉매 및 성능은 표 26에 요약되어 있다

[표 26]

실시예	Ag(중량%)	중량 PPM	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
		Cs Cs_2SO_4로서				
92	25.85	530	1.40	75.50	254	공기
93	25.85	530	1.00	81.50	230	O_2

(실시예 94 내지 99)

2가지 원료 용액을 사용하여 본 실시예의 촉매를 제조한다. 하나는 실시예 87 내지 88에 기술된 (IV)번 원료 용액이다. 다른 하나는 (V)번 원료 용액이며 하기와 같이 제조한다 :

에틸렌 디아민	1112.00g
옥살산 이무수물	1112.00g
산화은	1950.00g
모노에탄올아민	410.00g
증류수	2576.00g

촉매(X), (XI), (XII), (XIII), (XIV)는 담체 AE를 사용하여 제조하며 실시예 79 및 80에 사용된 것과 유사한 공정으로 제조한다. 제조 데이타의 요약은 표 27에 기재하고 성능 데이타는 표 28에 기재한다.

[표 27]

	촉매				
	X	XI	XII	XIII	XIV
1차 함침 :					
원료 용액 번호	V	V	V	V	IV
사용된 용액 중량(g)	56.81	57.11	56.58	113.48	174.87
첨가된 촉진제(g)*	0.0765, Cs_2SO_4로서	0.0540	0.0986	0.1516	0
지지체 중량(g)	14.33	14.53	14.40	28.83	23.19
진공(in)	28	28	28	28	28
진공화 시간(분)	15	15	15	15	15
함침시간(분)	30	30	30	30	30
배수시간(분)	15	15	15	15	15
은 함침량(중량%)	19.22	18.90	18.92	19.31	19.49
촉진제 함침량(ppm)	1020, Cs	705, Cs	1299, Cs	1017, Cs	0
2차 함침					
원료 용액 번호					IV
사용된 용액 중량(g)					148.34[a]
첨가된 촉진제(g)*					0.2274/Cs_2SO_4
진공(in)					28
진공화 시간(분)					15
함침시간(분)					30
배수시간(분)					15
은 함침량(중량%)					11.86
총 함침량					
은(중량%)	19.22	18.90	18.92	19.31	31.35
촉진제(ppm)	1050, Cs	705, Cs	1299, Cs	1017, Cs	, 901, Cs

a) 1차 함침시 배수된 과량의 용액을 사용한다.

* 용액 g당 0.0383g의 세슘을 함유하는 수용액으로서 첨가함

[표 28]

실시예	촉매	담체	Ag(중량%)	중량 PPM Cs Cs_2SO_4로서	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
94[a]	X	AE	19.22	1020	1.40	82.4	238	O_2
95[a]	XI	AE	18.90	750	1.43	78.6	239	O_2
96[a]	XII	AE	18.92	1299	1.45	81.4	239	O_2
97	XIII	AE	19.31	1017	0.60 (1.40)*	72.6 (64.6)*	247 (268)*	공기
98	XIV	AE	31.35	901	1.00 (1.40)*	70.6 (66.6)*	246 (256)*	공기
99[a,c]	IV	AB	14.91	265[b)]	1.45	81.0	233	O_2

a) 마이크로반응기-사용된 촉매의 양은 1cc 14/30 메쉬 크기이다-총 압력은 150psig이고 GHSV=6000hr^{-1}이다.

본 실시예에서 사용된 마이크로반응기는 직경이 1/4in인 튜브이다.

b) 또한 78PPM의 K를 K_2SO_4로서 함유한다.

c) 비교

* 괄호안의 수치는 다른 촉매와의 비교를 위해 실험 데이타의 외삽으로부터 계산한다.

(실시예 100 및 101)

하기 조성의 함침 용액을 제조한다.

에틸렌 디아민	111.20g
옥살산 이무수물	111.20g
산화은	195.00g
모노에탄올아민	39.08g
증류수	107.58g

이 용액의 1/2분취량(282.03g)에 용액 g담 세슘을 0.035g 함유하는 황산세슘 표준 용액 7.34g을 가한다. 촉진제를 함유하는 이 용액은 담체 AA상의 촉매를 제조하기 위해 먼저 사용되고, 배수된 용액으로부터의 부분 은 촉매(XV) 및 (XVII)를 제조하는데 사용한다.

촉매(XV)는 담체 AF 20.56g을 상기의 배수 용액 50ml(79.94g)로 함침시킨 다음, 실시예 79 및 80에 기술된 방법에 의해 구워 제조한다. 이후에, 구운 촉매로 동일하게 함침을 반복한다. 총 은 함침량은 25.24중량%이고 총 촉진제 함침량은 711ppm 세슘이다.

촉매(XVI)는 촉매(XV)와 유사한 방법에 의해 담체 AG 20.64g을 배수된 용액 72.3g으로 함침시킨 다음, 구워 제조한다. 이후에, 구운 촉매는 동일한 공정으로 2차 함침시킨다. 총 은 함침량은 17.59중량%이고 총 촉진제 함침량은 497ppm 세슘이다.

촉매 및 성능은 표 29에 요약되어 있다. 분쇄된 촉매 필(pill)을 사용하는 마이크로반응기를 사용한다.

[표 29]

실시예	촉매	담체	Ag(중량%)	중량 PPM Cs Cs_2SO_4로서	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
100	XV	AF	25.24	711	1.53	73.5	235	O_2
101*	XVI	AG	17.59	497	2.00	69.9	251	O_2

* 비교

(실시예 102 내지 107)

함침 용액은 24.51중량%의 은을 함유하는 것을 제외하고는, 실시예 92 및 93에 기술된 방법과 실질적으로 동일한 방법으로 제조한다.

촉매(XVII), (XVIII) 및 (XIX)를 담체 AH를 사용하여 제조한다. 각 촉매에 대해 125cc의 담체를 실시예 79 및 80에서 기술된 방법에 따라 상기 용액 260g으로 함침시킨다. 적절한 양의 Cs_2SO_4 촉진제를 각 용액에 가하여 표 30에 기개된 바와 같이 구운 촉매상에 목적하는 촉진제(Cs) 농도를 제공한다. 배

수된 과량의 용액을 표 30에 기재된 바와 같이 적절한 양의 촉진제와 함께 사용하여 각 촉매를 2차 재함침시킨 다음 2차로 굽는다. 촉진제 총량을 각 함침시 약 50%씩 으로 두 단계로 침착시킨다.

촉매(XX),(XXI) 및 (XXII)를 담체 AI를 사용하는 것을 제의하고는 촉매(XVII), (XVIII) 및 (XIX)와 유사하게 제조한다.

담체 및 이의 성능은 표 30에 요약되어 있다. 성능은 산소 조건하에 평가된다.

[표 30]

					중량 PPM			
실시예	촉매	담체	함침 횟수	Ag(중량%)	Cs Cs_2SO_4로서	EO(%)	효율(%)	온도(℃)
102	XVII	AH	2	31.49	969	1.00	80.0	235
103	XVIII	AH	2	31.02	1202	1.00	79.9	234
104	XIX	AH	2	31.01	1401	1.00	79.6	240
105	XX	AI	2	31.50	1284	1.00	79.2	236
106	XXI	AI	2	31.20	1564	1.00	80.2	232
107	XXII	AI	2	30.79	1828	1.00	79.0	240

a) 각각의 함침시 약 50%씩 가함

(실시예 108 내지 110(모두 비교실시예))

용액의 조성은 다음과 같다 :

에틸렌 디아민 55.60g

옥살산 이무수물 55.60g

산화은 97.54g

모노에탄올아민 19.54g

증류수 54.37g

상기 용액의 1/2 분취량에 용액 g담 세슘 0.035g을 함유하는 황산세슘 표준 용액 4.61g 및 증루수 35.00g을 가하여 용적을 125ml가 되게 조절한다. 이 용액을 사용하여 촉매(XXIII)을 제조한다.

촉매(XXIV) 및 (XXV)를 제조하기 위한 또 다른 용액을 제조한다. 용액의 조성은 다음과 같다 :

에틸렌 디아민 55.60g

옥살산 이무수물 55.60g

산화은 97.54g

모노에탄올아민 19.54g

증류수 122.00g

상기 용액을 동일 용량으로 양분한다. 전술한 황산세슘 용액 2.85g을 첫번깨 1/2 분취량에 가하여 촉매(XXIV) 제조에 사용한다. 나머지 1/2 분취량에 황산세슘 용액 3.42g을 가하여 촉매(XXV) 제조에 사용한다.

촉매 제조방법은 표 31에 요약되어 있고, 성능은 표 32에 요약되어 있다. 성능은 실시예 94에 기술한 과정을 사용하여 마이크로반응기내의 파쇄된 촉매를 사용하여 평가한다.

[표 31]

1차 함침	촉매		
	XXIII	XXIV	XXV
사용된 용액의 중량(g)	172.48	176.88	174.67
침가된 촉진제(g)(Cs_2SO_4로서)*	0.1613	0.0996	0.11967
지지체 중량(g)	60.80	60.02	60.13
진공(Hg의 in)	28	28	28
진공화 시간(분)	15	15	15
함침시간(분)	60	60	60
배수시간(분)	15	20	20
은 함침량(중량%)	20.22	20.21	20.05
촉진제 함침량(ppm)	719(Cs)	443(Cs)	528(Cs)

* 용액 g당 세슘 0.035g을 함유하는 수용액으로서 첨가함

[표 32]

실시예	촉매	담체	함침횟수	Ag(중량%)	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
108	XXIII	AJ	1	20.22	1.46	82.5	232	$O_2^{(a)}$
109	XXIV	AJ	1	20.21	1.42	76.9	243	$O_2^{(a)}$
110	XXV	AJ	1	20.05	1.46	80.9	233	$O_2^{(a)}$

a) 통상적으로 사용되는 10ppm 대신 8.5ppm의 ECI

(실시예 111 내지 116)

촉매(XXVI)는 에틸렌디아민 55.60g, 증류수 55.00g, 옥살산 이무수물 55.60g, 산화은 97.54g 및 모노에탄올아민 19.54g의 용액으로 제조한다. 이 용액을 동일한 양으로 양분하고 첫번째 분취량에 0.035g의 Cs/용액 g을 함유하는 황산세슘 표준 용액 2.24g을 가하고 추가로 증류수 37.00g을 가하여 125ml의 용적이 되게 조절한다. 담체 AJ 61.54g을 이 용액 125ml로 함침시킨 다음 실시예 79 및 80에서와 같이 굽는다. 은 함침량은 20.22중량%이고 촉진제 함침량은 350ppm 세슘이다

전술한 용액의 두번째 분취량에 상기 황산세슘 표준 용액 2.75g 및 증류수 36.00g을 가한다. 이 용액을 사용하여 제1단계로부터의 구운 촉매를 거의 동일한 방법으로 제1단계로부터의 구운 촉매를 거의 동일한 방법으로 함침시킨다. 총 은 함침량은 33. 33중량%이고 총 세슘 함침량은 628ppm이다.

촉매(XXVII) 및 (XXVIII)은 다음과 같이 제조한다 : 에틸렌디아민 55.60g, 증류수 55.00g, 옥살산 이무수물55.60g, 산화은 97.54g 및 모노에탄올아민 19.54g을 함유하는 함침용액을 제조한다. 이 용액을 2개의 동일한 분취량으로 양분한다.

상기 용액의 첫번째 분취량에 황산세슘 표준 용액 2.56g을 증류수 37.00g과 함께 가하여 촉매(XXVI)의 제조에 사용한다. 이 용액으로 담체 AJ 60.12g을 함침시키고 촉매(XXVI)에서와 같이 굽는다. 은 함침량은 20.06중량%이고 세슘 함침량은 396ppm이다. 배수 용액으로부터의 49.00ml 분취량 (69.4g)을 사용하여 촉매를 초기 습윤(공극 용적)법으로 2차 함침시키며 굽는 단계는 1차 굽기 단계와 동일하다. 총 은 함침량은 33.45중량%이고 총 촉진제 함침량은 614ppm 세슘이다. 이 촉매는 촉매(XXVII)이다.

촉매(XXVIII)는 상기에서 사용한 황산세슘 표준 용액 3.84g 및 증류수 37.00g을 가한 상기 용액의 나머지 1/2 분취량을 사용하여 제조한다. 담체 AJ 60.13g을 함침시키고 굽는다. 은 함침량은 19.70중량%이고 촉진제 함침량은 584ppm 세슘이다. 67.14g의 배수 용액을 사용하여 촉매(XXVII)에 대해 수행한 바와 같이 공극 용적(초기 습윤)법으로 촉매를 2차 함침시킨다 총 은 함침량은 32.06중량%이고 총 촉진제 함침량은 950ppm 세슘이다.

촉매 및 이들의 성능은 표 33에 요약한다.

[표 33]

실시예	촉매	담체	함침횟수	Ag(중량%)		Cs(ppm)		방법(b)	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	반응기 유형(c)	조건
				1차 함침	총	1차 함침	총						
111	XXVI	AJ	2	20.22	33.33	350	628	1	1.42	80.1	223	MR	$O_2^{(a)}$
112	XXVI	AJ	2	20.22	33.33	350	628	1	1.00	78.9	241	AC	공기
									1.40	75.7	248	AC	공기
113	XXVII	AJ	2	20.06	33.45	396	641	2	1.36	81.0	217	MR	$O_2^{(a)}$
114	XXVII	AJ	2	20.06	33.45	396	641	2	1.00	77.1	244	AC	공기
									1.40	72.2	253	AC	공기
115	XXVIII	AJ	2	19.70	32.06	584	950	2	1.40	81.9	218	MR	$O_2^{(a)}$
116	XXVIII	AJ	2	19.70	32.06	584	950	2	1.00	77.2	251	AC	공기
									1.40	74.0	257	AC	공기

(a) 표준치인 10ppm 대신 7ppm의 ECI.

(b) 방법 2 : 2회 함침, 1차) 약 50% 촉진제를 사용하는 표준방법, 2차) 50% 촉진제를 사용하는 공극용적(초기 습윤)법.

방법 1 : 2회 표준 함침, 각각 약 50%씩의 촉진제를 가함.

(c) MR : 파쇄된 촉매를 사용하는 마이크로반응기, AC : 오토클레이브 반응기.

마이크로반응기 조건은 실시예 94에 기술한 바와 같음.

(실시예 117)

촉매(XXIX)는 실시예 102 내지 107에서 사용한 함침 용액의 분취량을 사용하여 담체 AK로 제조한다.

담체 AK 84.84g(125ml)을 15분간 30in Hg 진공으로 진공화시킨 다음 상기 용액 268.15g으로 30분 동

안 함침시킨다. 촉매를 15분 동안 배수시키고 벨트 로우스더(66.7SCFH/in^2 공기 유동)상에서 500℃에서 2.5분 동안 굽는다. 은 함침량은 15.18중량%이다.

상기 구운 촉매를 용액 g당 0.0383g 세슘을 함유하는 황산세슘 표준 용액 5.2232g을 가한 I차 함침으로 부터의 배수 용액으로 2차 함침시킨다. 함침 및 굽기 과정은 1차 함침에서 사용된 과정과 실질적으로 동일하다. 총 은 함침량은 25.73중량%이고 총 촉진제 함침량은 511ppm 세슘이다.

촉매 성능 데이타는 표 34에 요약한다.

[표 34]

실시예	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	반응기 조건
117	1.00	77.9	242	공기
	1.40	75.4	255	공기

(실시예 118 내지 120)

촉매(XXX), (XXXI) 및 (XXXII)는 다음과 같이 제조한다. 촉매(XXX)는 2183g의 담체 AA로 제조하며, 2회 함침시킨다. 다음과 같은 조성의 용액 7075g으로 1차 함침시킨다 : 에틸렌디아민 1112.00g, 옥살산 이무수물 1112.00g, 산화은 1950.0g, 모노에탄올아민 390.80g, 황산세슘 분말 6.919g 및 증류수 2510.00g, 함침 및 배수 시간은 각각 60분 및 30분이다. 담체를 66.5SCFH/in^2 공기를 사용하여 벨트 로우스터상에서 500℃에서 2.5분간 굽는다. 은 함침량은 19.48중량%이고 촉진제 함침량은 546ppm 세슘이다.

황산세슘 분말을 8.8700g 함유하는 것을 제외하고는 상기한 바와 거의 동일한 용액을 제조하여 1차 함침에 사용된 방법과 실질적으로 동일한 방법에 따라 담체를 2차 함침시킨다. 총 은 함침량은 31.80중량%이고 총 촉진제 함침량은 917ppm 세슘이다.

촉매(XXXI)를 실시예 102 내지 107에서의 촉매(XVII), (XVIII), (XIX) 및 (XXI)에 대해 사용한 것과 동일한 함침 용액으로 제조한다. 담체 AA 2478g을 황산세슘이 첨가되지 않은 상기 용액 6347g으로 전술한 촉매(XXX)의 1차 함침 방법과 유사한 방법에 따라 함침시킨다. 은 함침량은 18.19중량%이다. 배수용액은 담체의 2차 함침에 사용된다. 함침시키기에 앞서 배수 용액에 8.0897g의 황산세슘 분말을 가하고 용액을 더욱 함침시켜 총 6289g을 수득한다. 함침 및 굽기 과정은 1차 함침 과정에서와 동일하다. 총 은 함침량은 30.50중량%이고 총 촉진제 함침량은 781ppm 세슘이다.

촉매(XXXII)는 에틸렌디아민 55.60g, 증류수 55.00g, 옥살산 이무수물 55.60g, 산화은 97.54g 및 모노에탄올아민 19.54g을 함유하는 용액으로 제조한다. 이 용액의 1/2 분취량에 용액 g당 0.035g의 Cs를 함유하는 황산세슘 표준 용액 3.21g 및 증류수 37.00g을 가한 다음 이 용액을 사용하여 담체 AA 60.20g을 함침시킨다. 담체를 15분 동안 진공화시킨 다음 60분 동안 함침시키고 이어서 20분 동안 배수시킨 다음 66.5SCFH/in^2 공기를 사용하여 벨트 로우스터상에서 500℃에서 2.5분 동안 굽는다. 은 함침량은 19.96중량%이고 촉진제 함침량은 494ppm 세슘이다. 상기 황산세슘 표준 용액 3.93g과 증류수 37.00g을 가한 상기 용액의 나머지 1/2 분취량을 1차 함침 방법과 거의 동일한 방법에 따라 2차 함침에 사용한다. 총 은 함침량은 32.97중량%이고 총 촉진제 함침량은 796ppm 세슘이다.

촉매의 제조방법 및 성능은 표 35에 요약한다.

[표 35]

실시예	촉매	담체	함침횟수	Ag(중량%)		Cs(ppm)		방법(a)	EO(%)	효율(%)	온도(℃)	조건
				1차 함침	총*	1차 함침	총*					
118	XXX	AA	2	19.48	31.80	546	917	1	1.00	81.5	234	O_2
119	XXXI	AA	2	18.19	30.50	0	814	3	1.00	77.4	245	공기
									1.40	75.2	257	공기
									1.70	72.2	266	공기
120	XXXII	AA	2	19.96	32.97	494	796	1	1.40	76.1	251	공기
									1.70	72.6	260	공기

(a) 방법 1 : 2회 표준 함침, 각각 약 50%씩의 촉진제 첨가

방법 3 : 모든 촉진제는 2차 함침 중에만 가한다.

* 분석치

(실시예 121 내지 123)

다음과 같은 일반적인 방법을 사용하여 촉매(XXXIII) 내지 (XXXV)를 제조한다.

100ml들이 파이렉스 비이커에 에틸렌 디아민 7.5g, 물 7.0ml, 옥살산 7.51g, 산화은 13.16g 및 모노에탄올아민 2.63g을 교반하여 가한다.

첨가하는 사이사이에 비이커를 시계 유리로 덮는다. 각각을 가한 후의 용액 온도는 25 내지 60℃이다. 이어서, 상기 혼합물을 증류수로 희석시켜 35ml가 되게 한다.

등몰량의 수산화세슘 및 암모늄 퍼레네이트를 증류수에 가하여 용액 g당 0.00531g의 세슘을 함유하

는 세슘 퍼레네이트 표준 용액을 제조한다. 황산세슘을 증류수에 가하여 용액 g당 0.015g의 세슘을 함유하는 황산세슘 표준 용액을 제조한다.

상기 표준 용액들을 산화은 함유 용액에 가하여 목적하는 함침 용액을 수득한다. 세슘 퍼레네이트 용액을 75℃로 가열하여 염을 용해시키고 함침 용액을 약 40℃로 가온하여 세슘 퍼레네이트를 용해시킨다.

10g의 지지체를 파이렉스 함침 챔버에 가한다. 챔버의 압력을 약 2.0 내지 5.0mmHg로 감압한다. 함침용액을 챔버에 서서히 가한다. 챔버 압력을 대기압으로 다시 복귀시킨다. 20분 후에 함침 용액을 배수시킨다. 배수 용액을 위를 덮은 비이커에 보유시킨다. 함침된 지지체를 로우스터내에서 500℃에서 3분 동안 하소시킨다. 배수된 함침 용액을 사용하여 함침 및 하소 단계를 반복한다.

표 36에 촉매를 요약한다.

[표 36]

실시예 번호	은(중량%)	Cs(ppm)	음이온	담체
XXXIII	30*	395 592	ReO_4 SO_4	AA
XXXIV	30*	390 592 160	ReO_4 SO_4 MnO_4	AA
XXXV	30*	396 594 330	ReO_4 SO_4 MnO_4	AA

촉매(XXXIII), (XXXIV) 및 (XXXV)를 사용하여 마이크로반응기 내에서 성능을 평가한다. 마이크로반응기 시험의 경우, 촉매 필(pill)을 막자와 막자공을 사용하여 분쇄한 다음 목적하는 크기(30 내지 70 메쉬)로 선별한다. 분쇄된 촉매 2g을 직경이 1/4in이고 길이가 5-1/2in 스테인레스 스틸 튜브내에 충전한다. 튜브를 시험 오븐 속에 도입하고 가스 공급 시스템에 연결시킨다. 오븐의 온도는 온도 조절기로 조절되며 반응기의 배출구 압력은 그로브스(Groves) 배압 조절기에 의해 150psig 조절된다. 가스 유량은 목적하는 가스의 시간당 공간 속도(표준 온도 및 압력에서 12ℓ/h)로 조절한다. 반응 온도는 반응기 내부의 2개의 열전쌍으로 측정한다. 하나는 반응기 상단으로부터 약 2in 아래에서 촉매상(catalyst bed)에 액침되고 나머지 하나는 반응기의 배출구에 위치한다. 두 판독치의 평균을 반응 온도로 기록한다. 공급 조성물은 30용적% 에틸렌, 8용적% 산소, 6.5용적% 이산화탄소 및 표 37에 나타낸 양의 에탄 및 에틸 클로라이드 및 가스의 잔여량으로서의 질소를 포함한다.

[표 37]

일	촉매 XXXIII			촉매 XXXIV			촉매 XXXV			에탄 (%)	에틸클로라이드 (ppm)
	ΔEO (%)	효율 (%)	온도 (℃)	ΔEO (%)	효율 (%)	온도 (℃)	ΔEO (%)	효율 (%)	온도 (℃)		
1	1.0	87.9/86.0[a]	229	1.1	87.2	225	1.2	85.4	219	0.72	3.6
2	–	–	–	1.2	85.9	224	1.2	83.9	219	0.53	5.4
3	1.6	86.1	226	1.8	84.4	234	1.8	82.9	228	0.53	5.4
4	1.9	85.6	231	2.0	83.4	237	2.0	82.4	232	0.50	7.3
5	2.0	85.2	235	2.1	83.0	238	2.1	82.2	233	0.50	6.2
6	2.0	85.1	233	2.1	83.2	239	1.6	83.0	226	0.50	5.4
7	2.1	85.3	237	2.1	82.5	241	2.2	82.0	239	0.38	7.6
8	2.2	84.3	237	2.2	81.8	241	2.3	81.9	239	0.38	7.6
9	2.2	84.0	237	2.3	81.6	241	2.4	81.8	239	0.38	7.6
10	2.3	83.0	239	2.4	81.2	238	2.4	81.8	235	0.52	7.2
11	2.1	83.7	235	2.3	82.3	234	2.5	82.7	233	0.52	3.9
12	1.8	84.9	234	2.1	84.1	232	2.4	83.6	232	0.52	3.8

a. 매스 밸런스(mass balance)가 부족함

(57) 청구의 범위

청구항 1

표면적이 0.7 내지 10m^2/g이고 공극 용적이 0.5 내지 2.0CC(cm^3)/g인 불활성의 내화성 고체 지지체위에 촉매를 기준으로 하여 30 내지 60중량%의 양으로 함침된 은 금속과 촉매의 효율 향상시키기 위한 촉진량의 하나의 촉진제를 함유하는, 알켄의 증기상 에폭시화에 의한 알킬렌 옥사이드 제조용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 함침된 은 금속의 양이 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 35 내지 45중량%인 촉매.

청구항 3

표면적이 0.7 내지 10㎡/g이고 공극 용적이 0.5 내지 2.0cc/g인 불활성의 내화성 고체 지지체상의 0.4 내지 2.0g 은/cc 촉매(벌크 밀도)의 양으로 함침된 은 금속과 촉매의 효율을 향상시키기 위한 촉진량의 하나의 촉진제를 함유하는, 알켄의 증기상 에폭시화에 의한 알킬렌 옥사이드 제조용 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 함침된 은 금속의 양이 0.54 내지 0.91g 은/cc 촉매(벌크 밀도)인 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 지지체의 형태가 소판 형태인 촉매.

청구항 6

제5항에있어서, 지지체가α-알루미나인촉매

청구항 7

제5항에 있어서, 지지체가 순도가 98 내지 100%인 α 알루미나인 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 지지체가 불소 함유 물질을 함유하는 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서, 불소 함유 물질을 함유하는 지지체가 소판 형태인 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서, 하나의 촉진제가 원소주기율표의 3b 내지 7b족 및 3a 내지 7a족 중에서 선택된 하나의 원소를 포함하는 화합물인 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온을 함유하는 촉매.

청구항 12

제10항에 있어서, 하나의 촉진제가, 표준 에틸렌 옥사이드 공정조건하에서 측정하여, 촉매의 효율, 활성, 또는 효율 및 활성을 증진시키는 촉매.

청구항 13

제10항에 있어서, 원자번호가 7 내지 83이고 원소주기율표의 3b 내지 7b족 및 3a 내지 7a족 중에서 선택된, 산소를 제의한 원소의 할로겐화물, 옥시음이온, 또는 할로겐화물 및 옥시음이온을 함유하는 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서, 옥시음이온이 설페이트를 포함하는 촉매.

청구항 15

제13항에 있어서, 옥시음이온이 몰리브데이트를 포함하는 촉매.

청구항 16

a) 표면적이 0.7 내지 10㎡/g이고 공극 용적이 0.5 내지 2.0cc/g인 내화성 고체 지지체를 제공하고, b) 지지체를 용존은 화합물을 함유하는 1차 함침 용액으로 함침시키고 c) 은 화합물을 함유하는 함침된 지지체를 함침 용액으로부터 제거하고 함침된 지지체를 은 화합물로부터 은 금속이 형성되는 조건에 노출시킨 다음, d) 지지체를 추가의 용존 은 화합물을 함유하는 2차 함침 용액으로 함침시키고, e) 추가의 은 화합물을 함유하는 함침 지지체를 2차 함침 용액으로부터 제거하고 함침된 지지체를 추가의 은 화합물로부터 은 금속이 형성되는 조건에 노출시킨 다음, f) 지지체에 함유된 은 금속의 양이 지지체의 총 중량을 기준으로 하여 30 내지 60중량%에 도달할 때까지 단계(d)와 단계(e)를 반복함을 특징으로 하여, 알켄의 증기상 에폭시화에 의한 알킬렌 옥사이드 제조용 촉매를 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 함침 용액이 촉매의 효율을 향상시키는 하나의 촉진제를 함유하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 하나의 촉진제가 최종 은 함침 용액에만 존재하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 촉진제가 몰리브데이트를 포함하는 방법.

청구항 20

제16항에 있어서, 지지체를 은 화합물 용액으로 함침시키고 은 금속을 형성시키기 전, 후, 또는 전과 후에, 지지체를 촉매의 효율을 향상시키는 하나의 촉진제를 함유하는 용액과 접촉시키는 방법.

청구항 21

제16항에 있어서, 은 화합물의 농도가 1차 함침 용액에서보다 2차 함침 용액에서 더 높은 방법.

청구항 22

제16항에 있어서, 지지체를 1차 함침 용액으로 함침시킨 후, 함침된 지지체를 침착된 은 화합물로부터 은 금속이 형성되는 조건에 노출시키기 전에, 촉매를 용매로 세정하여 공극을 막고 있는 은 화합물을 제거 하는 방법.

청구항 23

제16항에 있어서, 은 화합물로부터 은 금속이 형성되는 조건이 지지체 가열 또는 은 이온을 은 금속으로 환원시키는 화학 처리를 포함하는 방법.

청구항 24

제16항에 있어서, 함침된 은 금속의 양이 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 35 내지 45중량%인 방법.

청구항 25

제16항에 있어서, 지지체가 소판 형태인 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 지지체가 α 알루미나인 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 지지체가 순도가 98 내지 100%인 α-알루미나인 방법.

청구항 28

제16항에 있어서, 지지체가 불소 함유 물질을 함유하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 불소 함유 물질을 함유하는 지지체가 소판 형태인 방법.

청구항 30

제17항에 있어서, 하나의 촉진제가 원소주기율표의 3b 내지 7b족 및 3a 내지 7a족 중에서 선택된 하나의 원소를 포함하는 화합물인 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온을 함유하는 방법.

청구항 32

제30항에 있어서, 하나의 촉진제가, 표준 에틸렌 옥사이드 공정조건하에서 측정하여, 촉매의 안정성, 효율 및 활성으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 한가지 내지 세가지 특성을 향상시키는 방법.

청구항 33

제30항에 있어서, 원자번호가 7 내지 83이고 원소주기율표의 3b 내지 7b족 및 3a 내지 7a족 중에서 선택된, 산소를 제외한 원소의 할로겐화물, 옥시음이온, 또는 할로겐화물 및 옥시음이은을 함유하는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 옥시음이온이 설페이트를 포함하는 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 옥시음이온이 몰리브데이트를 포함하는 방법.

청구항 36

알켄, 산소 및 가스상 억제제를 함유하는 스트림을 알킬렌 옥사이드의 제조 조건하에 제1항에 따로는 촉매의 고정상에 공급하여 알킬렌 옥사이드가 촉매의 고정상으로부터의 유출물 중에 제공되는, 알켄과 산소의 증기상 반응에 의한 알킬렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드이고 알켄이 에틸렌인 방법.

청구항 38

표면적이 0.7 내지 10㎡/g이고 공극 용적이 0.5 내지 2.0cc/g인 불활성의 내화성 고체 지지체상에 함침된 은 금속을, 표준 에틸렌 옥사이드 공정조건하에서 측정하여, 촉매의 활성을 보다 적은 양의 은을 함유하는 유사 촉매에 비해 5℃ 이상으로 향상시키는 양으로 함유하고 또한 촉매의 효율을 향상시키기 위한 촉진량의 하나의 촉진제를 함유하는, 알켄의 증기상 에폭시화에 의한 알킬렌 옥사이드 제조용 촉매.

청구항 39

제38항에 있어서, 활성이 10℃ 이상으로 향상되는 촉매.

청구항 40

표면적이 0.7 내지 10㎡/g이고 공극 용적이 0.5 내지 2.0cc/g이며 평균 공극 직경이 3 내지 2μ인 불활성의 내화성 고체 지지체상에 함침된, 촉매를 기준으로 하여 25 내지 60중량%의 은을 함유하는, 알켄의 증기상 에폭시화에 의한 알킬렌 옥사이드 제조용 촉매.

청구항 41

제40항에 있어서, 공극의 10 내지 25용적%의 공극 직경이 0.5 내지 1μ이고, 공극의 10 내지 40용적%의 공극 직경이 I 내지 10μ이며, 공극의 20 내지 55용적%의 공극 직경이 10 내지 100μ인 촉매.

청구항 42

제41항에 있어서, 촉매의 효율을 향상시키기 위한 하나의 촉진제를 함유하는 촉매.

청구항 43

제42항에 있어서, 하나의 촉진제가 양이온성 촉진제인 촉매.

청구항 44

제43항에 있어서, 양이온성 촉진제가 칼륨, 루비듐 및 세슘 중에서 선택되는 촉매.

청구항 45

제43항에 있어서, 하나의 촉진제가 음이온성 촉진제를 포함하는 촉매.

청구항 46

제43항에 있어서, 음이온성 촉진제가 원자번호가 7 내지 83이고 원소주기율표의 3b 내지 7b족 및 3a 내지 7a족 중에서 선택된, 산소를 제외한 원소의 할로겐화물 및 옥시음이온 중에서 선택되는 촉매.

청구항 47

제46항에 있어서, 음이온성 촉진제가 설페이트, 플루오로설페이트, 나이트레이트, 망가네이트, 바나데이트, 크로메이트, 몰리브데이트, 텅스테이트, 레네이트 및 세레이트 중에서 선택되는 촉매.

청구항 48

제47항에 있어서, 양이온성 촉진제가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중에서 선택되는 촉매.

청구항 49

제48항에 있어서, 양이온성 촉진제가 세슘, 루비듐 및 칼륨 중에서 선택되는 촉매

청구항 50

제49항에 있어서, 담체가 α 알루미나를 포함하는 촉매.

청구항 51

제40항에 있어서, 담체가 α 알루미나를 포함하는 촉매.

청구항 52

제51항에 있어서, 담체의 공극 용적 분포가 다음과 같은 촉매.공극 직경(μ)
공극%(용적%)0.1 미만 0 내지 51.1 내지 1.5
5 내지 201.5 내지 10 10 내지 251.0 내지 10
10 내지 4010 내지 100 30 내지 55100 이상
6 내지 20

청구항 53

제52항에 있어서, 담체의 산도가 비가역적 암모니아 수착(sorption) 1.5 미만으로 측정되는 촉매.

청구항 54

제40항에 있어서, 촉매의 효율을 향상시키기 위한 하나의 촉진제를 추가로 함유하는 촉매.

청구항 55

제54항에 있어서, 촉매가 표준 에틸렌 옥사이드 공정조건하 2.0% 델타 에틸렌 옥사이드에서 나타내는 효율 및 온도에 있어서, 유사한 조건하에서 12 내지 15중량%의 은을 함유하는 것을 제의하고는 다른 것은 동일한 촉매보다 더 큰 효율과 더 낮은 온도를 나타내게 하는 평균 공극 직경과 공극 분포를 갖는 촉매.

청구항 56

제55항에 있어서, 효율 향상이 2% 이상인 촉매.

청구항 57

에틸렌, 산소 및 가스상 억제제를 함유하는 스트림을 에틸렌 옥사이드 제조조건하에 제40항에 따르는 촉매의 고정상에 공급하여 에틸렌 옥사이드가 촉매 고정상으로부터의 유출물 중에 제공되는, 에틸렌과 산소의 증기상 반응에 의한 에틸렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 58

에틸렌, 산소 및 가스상 억제제를 함유하는 스트림을 에틸렌 옥사이드 제조조건하에 제50항에 따로는 촉매의 고정상에 공급하여 에틸렌 옥사이드가 촉매 고성상으로부터의 유출물 중에 제공되는, 에틸렌과 산소의 증기상 반응에 의한 에틸렌 옥사이드의 제조방법.

청구항 59

표면적이 0.7 내지 10m^2/g이고 공극 용적이 0.55 내지 2.0cc/g이며 공극의 10 내지 25용적%는 공극 직경이 0 5 내지 1μ이고 공극의 10 내지 40용적%는 공극 직경이 1 내지 10μ이며 공극의 20 내지 55용적%는 공극 용적이 10 내지 100μ인 공극 분포를 갖는 불활성의 내화성 고체 지지체에 함침된, 촉매를 기준으로 하여 25 내지 60중량%의 은을 함유하는, 알켄의 증기상 에폭시화에 의한 알킬렌 옥사이드 제조용 촉매.

청구항 60

제59항에 있어서, 담체가 α 알루미나를 포함하는 촉매.

청구항 61

제60항에 있어서, 평균 공극 직경이 1 내지 25μ인 촉매.

청구항 62

제61항에 있어서, 촉매 효율을 향상시키기 위한 하나의 촉진제를 함유하는 촉매.

청구항 63

제62항에 있어서, 하나의 촉진제가 음이온성 촉진제를 포함하는 촉매.

청구항 64

제63항에 있어서, 음이온성 촉진제가 원자번호가 7 내지 83이고 주기율표의 3b 내지 7b족 및 3a 내지 7a족 중에서 선택된, 산소를 제외한 원소의 할로겐화물 및 옥시음이온을 포함하는 촉매.

청구항 65

제64항에 있어서, 양이온성 촉진제가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중에서 선택되는 촉매.

청구항 66

제65항에 있어서, 양이온성 촉진제가 세슘, 루비듐 및 칼륨 중에서 선택되는 촉매.

청구항 67

제66항에 있어서, 촉매가 표준 에틸렌 옥사이드 제조조건하 2.0% 델타 에틸렌 옥사이드에서 나타내는 효율 및 온도에 있어서, 유사한 조건하에서 12 내지 15중량%의 은을 함유하는 것을 제의하고는 다른 것은 동일한 촉매보다 더 큰 효율과 더 낮은 온도를 나타내게 하는 평균 공극 직경과 공극 분포를 갖는 촉매.

청구항 68

제67항에 있어서, 효율 향상이 2% 이상인 촉매.

청구항 69

에틸렌, 산소 및 가스상 억제제를 함유하는 스트림을 에틸렌 옥사이드 제조조건하에 제61항에 따르는 촉매의 고정상에 공급하여 에틸렌 옥사이드가 촉매 고정상으로부터의 유출물 중에 제공되는, 에틸렌과 산소의 증기상 반응에 의한 에틸렌 옥사이드의 제조방법.