

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B01J 23/68  
C07D 301/10

(45) 공고일자 1996년08월 16일  
(11) 공고번호 96-011047

(21) 출원번호	특1987-0012263	(65) 공개번호	특1988-0004850
(22) 출원일자	1987년 10월 30일	(43) 공개일자	1988년 06월 27일
(30) 우선권주장	926,025 1986년 10월 31일 미국(US) 926,026 1986년 10월 31일 미국(US) 셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠사피 비이부이 오노 알버어스 네델란드왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르반 부란트란 30		
(72) 발명자	앤 머리 로리트젠 미합중국 텍사스주 77084 휴스턴시 게일릭 레인 16810		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 임창수 (책자공보 제4599호)

(54) 에틸렌 옥사이드의 촉매적 제조를 위한 촉매 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

에틸렌 옥사이드의 촉매적 제조를 위한 촉매 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 레늄을 함유한 본 발명의 촉매와 레늄을 함유하지 않은 촉매에 있어서 세습 촉진제 농도에 대한 최적화된 초기 선택도를 나타내는 것으로, 본 촉매에 의해 얻어진 향상된 초기 선택도를 설명한다.

제2도는 부가적인 촉진제(보조 촉진제)로서 황이나 황화합물을 함유한 촉매에 의해 얻을 수 있는 더 증가된 선택도를 나타낸다.

제3도-제8도는 표 1의 담체 A-F에 있어서 공극 크기 분포 곡선을 나타낸다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 은과 레늄으로 이루어진 지지된 촉매에 관한 것이다.

지지된 은 촉매는 에틸렌과 산소를 에틸렌 옥사이드로 전환시키는데 오랫동안 사용되어 왔다. 소량의 알칼리 금속, K, Rb 및 Cs는 미합중국 특허 제US-A 3,962,136호 및 US-A 제4,010,115호에 지지된 은 촉매에서 유용한 촉진제로 기록되어 있다.

US-A 제3,844,981호 ; 제3,962,285호 ; 및 GB-A 제1,325,715호는 은-레늄 에틸렌 옥사이드 촉매의 사용을 기술하고 있다.

이들 특허에서, 산화은과 같은 넓은 표면적을 갖는 은 유도체는 레늄 용액으로 함침되며 이어서 환원되어 은과 함침된 금속 레늄을 제공하지만 여기에 지지체는 사용되지 않았다. US-A 제4,548,921호는 은-지지된 에틸렌 옥사이드 촉매에서 레늄의 사용을 기술하는데, 우선 레늄을 미분 금속 입자의 형태로 지지체 위에 놓고 계속하여 은을 입자의 외표면 위에 부착시킨다. US-A 제3,449,078호는 수소 제조를 위한 미리 황화된 탄화수소 전환 촉매에 대해 기술하는데, 그것은 은, 지지체, 레늄 및 칼륨으로 구성되고 255m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는 알루미늄 지지체의 사용을 예시하고 있다. US-A 제3,972,829호는 유기 티오산이나 메르캅토 카르복실산 및 촉매 전구체 화합물의 함침 용액을 사용해 지지체 위에 촉매적으로 활성인 금속 성분들을 분포하기 위한 방법을 기술하고 있다. 촉매적으로 활성인 금속에는 산화 또는 환원 상태일 수 있는 레늄을 포함한 제IVA, IB, VIB 및 VII족의 금속이 있다. 그러나 은 및 알칼리 금속의 촉진제 양과 조합으로 레늄의 촉진량을 위에 부착시키는 것은 제안되지 않았다. 제4,459,372호는 표면 금속 처리된(Ti, Zr, Hf, V, Sb, Pb, Ta, Nb, Ge 및/또는 Si) 알루미늄이나 실리카와 조합으로 레늄의 사용을 기술한다. 이들중 어느 것도 은-기재 알칼리 처리되고

지지된 촉매상에 존재하는 촉진양의 레늄의 사용을 기술하진 않았다.

알칼리 처리되고 지지된 은 촉매 조성물이 현재 상업적으로 구입가능하고 특히 선택성에 관심을 갖는 한 우수한 성능을 갖지만 신규 발명의 일정한 흐름을 기술하고 있는 정성을 쏟은 특허 문헌들은 개선된 촉매 조성물에 대한 연구가 아직까지는 목적에 이르지 못했음을 나타낸다. 특히, 알칼리 처리된 촉매 수준 이상의 최적의 선택된 성능, 바람직하게는 개선된 안정성(수명)을 함께 갖는 촉매를 착상하는데에는 완전히 만족스러운 방법으로 이내 해결되지 못한 문제점이 존재한다.

본 발명은 개선된 에틸렌 옥사이드 촉매를 제공하기 위해 착수되었으며, 에틸렌 및 산소로부터 에틸렌 옥사이드 촉매적 제조의 조건하에서, 조성물이 촉매적으로 효과적인 양의 은, 촉진양의 레늄이나 그 화합물 및 촉진양의 하나 이상의 그외의 금속이나 그 화합물을 함유하도록 금속들이나 화합물의 양을 선택하는 것을 특징으로하는 은, 지지체, 레늄 및 하나 이상의 그외의 금속을 함유하는 조성물에 관한 것이다.

가장 바람직하게는 실시양태에서, 그외의 금속은 칼륨, 루비듐, 세슘이나 그 혼합물이며, 전체 촉매의 20-1500중량ppm 범위의 양으로 존재하는데, 레늄은 전체 촉매의 kg당 0.2-5, 보다 바람직하게는 0.3-3.5 밀리몰의 양으로 존재한다. 레늄은 희석 수성 수산화 알칼리 금속 용액, 특히 20밀리몰의 수산화나트륨 용액속에서 추출가능한 레늄의 형태가 통상적일 수 있다. 더 바람직한 실시양태에서는, 알칼리 금속 촉진제, 레늄 촉진제 및 지지체의 결합인 본 발명은 은, 지지체, 레늄 또는 그외의 금속으로부터 선택된 촉진제가 있거나 없는 것의 동일한 결합으로 동일한 반응 조건하에서 얻는 것보다 에틸렌 옥사이드로의 높은 선택도, 특히 주어진 산소 전환 수준에서 선택도를 제공한다.

일반적으로 에틸렌 옥사이드를 생산하기 위한 에틸렌과 산소의 기상(氣相)반응에서, 에틸렌은 산소와 비교하여 치소한 2배의 양(몰 기준)으로 존재하나 때때로 그 이상이다. 그리하여 전환은 반응에서 사용된 산소의 몰%에 따라 계산된다. 산소 전환은 반응 온도에 따르는데, 후자는 사용된 촉매의 활성도의 측정이 된다. 값  $T_{40}$ 은 반응기에서 산소를 40몰%만큼 전환시킬 때 온도를 나타내는데 값  $T$ 는  $^{\circ}\text{C}$ 로 표시된다. 산소의 전환이 높아지면 이 온도도 높다. 더욱이 이 온도는 사용된 촉매와 반응 조건에 강하게 의존한다. 선택도(에틸렌 옥사이드의)는 전환된 에틸렌의 전체 몰량과 비교된 반응 생성물에서의 에틸렌 옥사이드의 몰량을 나타낸다. 이곳에서 선택도는  $S_{40}$ 으로서 나타내는데, 그것은 40몰%의 산소 전환시의 선택도를 의미한다. 은-기재 산화 에틸렌 촉매의 선택도는 사용 시간의 경과에 따라 감소할 수 있다. 다양한 은-기재 에틸렌옥사이드 촉매의 선택도 성능을 비교했을 때, 선택도 값은 같은 또는 유사한 반응 조건하의 거의 같은 사용 시간에서 측정되는 것이 중요하다. 이곳에 사용된, 초기 선택도는 매시간 약 3300의 공간 속도를 갖는 기체에서 40%의 제공된 일정한 산소의 전환 수준에서 측정했을 때와 약  $16 \pm 4$ 시간동안 촉매를 흐름 위에 놓은 후에 측정했을 때 에틸렌 옥사이드 촉매의 선택도를 언급하는 것이다. 다른 언급이 없다면, 이곳에 제공된 실시예너지의 모든 선택도는 초기 선택도이다.

넓고 개괄적인 용어로, 본 발명의 촉매들은 지지체, 특히 다공성 내화성 지지체를 전체 촉매를 기준으로 특히 1-30중량%, 바람직하게는 5-20중량%의 은을 부착시키기에 충분한 적절한 용매속에 용해된 은 이온이나 화합물(들), 착물(들) 및/또는 염(들)로 함침시키고, 그 후에 함침된 담체를 용액으로부터 분리하고 부착된 은 화합물을 금속 은으로 환원시킴으로써 적절하게 제조될 수 있다. 또한 은을 부착시키기 전이나 그 후, 또는 동시에 지지체 위에 부착된 것은 적절한 용매속에 용해된 금속이나 금속 화합물이 적절한 이온이나 화합물(들) 및/또는 염(들)일 수 있다. 또한 은 및/또는 금속의 부착 전이나 후 또는 동시에 담체위에 부착된 것은 적절한 용매속에 용해된 적절한 레늄 이온이나 화합물(들), 착물(들) 및/또는 염(들)일 수 있다. 촉매에서 레늄에 대한 은의 중량비는 1.0이상이 바람직하다.

그 가장 넓은 양상으로, 이들 촉매에서 사용된 지지체나 담체는 에틸렌 산화 공급물, 생성물 및 반응 조건하에서 비교적 비활성인 것으로 여겨지는 수많은 통상적인 다공성 내화성 촉매 담체나 지지체 물질로부터 선택된다. 그러나 통상적인 물질들은 본 분야의 숙련인들에게 공지되어 있으며, 천연이나 합성원일 수 있으며 및 바람직하게는 거대다공성 구조, 즉  $20\text{m}^2/\text{g}$  이하의 B.E.T 표면적을 갖는 구조이다. 매우 적절한 지지체는 알루미늄을 함유하는 조성물로 이루어진다. 상이한 촉매를 위한 지지체로서 사용될 수 있는 것으로 믿어지는 지지체로 산화 알루미늄(알룬덤(Alundum)이라는 상표명하에 시판되는 물질들 포함), 목탄, 경석, 마그네시아, 지르코니아, 규조토, 백토, 탄화규소, 실리카 및/또는 탄화규소로 이루어진 다공성 응집과, 실리카, 마그네시아, 선택된 점토, 인공 및 천연 제올라이트 및 세라믹 등이 있다. 본 발명의 촉매의 제조에 특히 유용한 내화성 지지체들은 알루미늄 함유 물질, 특히 알파 알루미나를 함유한 것으로 이루어진다. 알파 알루미나 함유 지지체의 경우에, 우선적인 것은 B.E.T 방법으로 측정했을 때  $0.01\text{-m}^2/\text{g}$ - $10\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 0.02-15 보다 바람직하게는 0.05-5, 가장 바람직하게는  $0.1\text{-3m}^2/\text{g}$ 의 비표면적과 통상적인 물 흡수 기법으로 측정했을 때  $0.1\text{-}0.75\text{ml}/\text{g}$ 의 물 공극 부피를 갖는 것이다. 비표면적을 측정하기 위해 B.E.T 방법은 브루нау어, S., 에메트, P.Y 및 텔러, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16(1938)에 상세하게 기술되어 있다

알파 알루미나-함유 지지체의 특정 형태가 특히 바람직하다. 이러한 알파 알루미나 지지체들은 균일한 공극 지름을 갖는데, (1)  $0.1\text{m}^2/\text{g}$ - $3.0\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $0.1\text{m}^2/\text{g}$ - $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 의 B.E.T 비표면적과 (2)  $0.10\text{ml}/\text{g}$ - $0.75\text{ml}/\text{g}$  바람직하게는  $0.25\text{ml}/\text{g}$ - $0.55\text{ml}/\text{g}$ 의 물공극 부피를 갖는 것으로 보다 완전하게 특징지어진다. 본 발명에서 유용한 것으로 밝혀진 몇몇 지지체의 전형적인 성질들을 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타낸것에 필적되는 담체들의 적절한 제조회사는 노튼 캄파니아 유나이티드 카탈리스트사이다.

[표 1]

담체	A	B	C	D	E	F
B.E.T. 표면적, m <sup>2</sup> /g(a)	0.21	0.42	0.42	0.48	0.57	2.06
공극 공극 부피 ml/g	0.26	0.36	0.41	0.49	0.44	0.65
파열강도, FPSC, lbs(b)	100%	97%	평균 21 범위 15-30	90%	90%	자료 없음 15
전체 공극 부피, Hg, ml/g(c)	0.26	0.42	0.42	0.46	0.42	0.65
평균 공극 지름, Hg, Å(c)	620	560	640	560	770	1000
중간 공극 지름 Hg, 마이크론(c.e)	3.7	2.7	3.4	3.4	2.4	2.5
350Å 이상의 공극에서 % 공극 부피(c)	90.0%	88.5%	89.5%	89.1%	91.5%	94.1%
1마이크론 이상의 공극에서 % 공극 부피(c)	87.0%	82.5%	83.4%	82.3%	83.5%	61.0%
% Wt. 알카리 양이온	99.5	98	98.5	98.5	98	70-75
Na, ppmw	12	53	21	24	18	자료 없음
K, ppmw	40	96	87	51	45	자료 없음
Ca, ppmw	5	22	21	22	10	자료 없음
Fe, ppmw	2	5	자료 없음	1	5	자료 없음
% Wt. SiO <sub>2</sub>	5	2	1.5	1.5	2	25-30

(a) 브루나우어, 에메트 및 텔러, loc, cit의 방법

(b) 평판 파열 강도, 단일 펠릿

(c) 마이크로메트릭스 오토포어 9200이나 9210(130° 접촉각, 0.473N/m의 Hg의 표면 인장)을 사용하여 55,000psia로 수은 압입성형시켜 측정함.

(d) 전체 공극 체적의 50%를 그(중간 공극 지름)보다 크거나 작은 지름을 가지는 공극들이 차지하도록 하는 공극 지름이 중간 공극 지름이다.

담체 A-F에 대해 상기 표 1의 각주에 나타난 수은 압입 성형기법으로 측정된 공극 크기 분포 곡선을 제 3도-제 8도에 나타내었다.

표1에 실린 담체중에서, B와 D가 초기 선택도와 초기 활성도에 의하여 우수한 초기 성능을 나타내는 촉매를 제공하므로 바람직하다.

사용된 지지체나 담체의 성질은 고려하지 않고 고정 배드 반응기에서의 사용을 위해 적절한 크기의 입자, 덩어리, 조각, 펠릿, 고리, 구, 마차 바퀴등의 모양으로 만드는 것이 바람직하다. 통상적인 상업적 고정 배드 에틸렌 옥사이드 반응기는 약 1.8-6.8cm 0.0 및 1.3-6.4cm 1.0 및 촉매로 채워진 4.5-13.5m 길이로 다수의 평행하게 늘려진 튜브(적절한 셀)의 형태가 통상적이다. 그러한 반응기에서 0.25cm-2cm의 지름을 갖는 구, 펠릿, 고리, 정제등과 같은 둥근 형태로 형성된 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.

각각의 지지체는 특정한 촉매적 성질을 가지기 위해서 표면적 및 공극 부피와 같은 성질들을 다르게 선택할 수 있다. 표면적(B.E.T)으로 고려할 때 가능한 한 높은 한계치는 예를들어 약0.6-0.8ml/g이다.

본 발명의 촉매는 그외의 금속에서 선택된 촉진제 및 용해성 및/또는 화합물 형태의 레늄이 은의 부착에 앞서거나 동시에 또는 뒤이어서 촉매 및/또는 지지체상의 부착되는 기법에 의해서 제조된다. 이외의 금속은 하나의 공정 단계에서 부착될 수 있고 레늄은 여러 단계 또는 단계들에서 부착될 수 있다. 은의 부착 전 및/또는 후에 그외의 금속 및 레늄을 개별적으로 또는 동시에 부착시켜 적당한 촉매를 생산한다고 생각되지만 바람직한 방법은 지지체 위에 동시에, 즉 단일 함침 단계로 은, 그외의 금속 및/레늄을 부착시키는 것이다.

그외의 금속이 순수한 금속 상태로 존재하지만, 이들은 사용하기 적당한 형태가 아니다. 함침시킬 목적으로 적당한 용매에 용해시킨 금속이온 또는 염 또는 화합물을 사용한다. 은 이온, 염(들), 복합체(들) 및/또는 화합물(들)의 함침 또는 부착이 일어나는 동시에 또는 전 또는 후에 다공성 담체를 금속 촉진제인 이온, 염(들)/또는 화합물(들) 용액에 함침시킨다. 금속 은으로 환원이 일어나 후에 그외의 금속 촉진제가 담체위에 균일하게 부착될 수 있다. 사용된 촉진량의 그외의 금속은 각종 변수, 예컨대 사용된 담체의 표면적과 공극 구조 및 표면적의 화학 성질, 촉매의 은 함량과 그외의 금속 양이온 또는 레늄과 함께 사용된 특정 이온 및 레늄의 존재양에 의존할 것이다. 지지체 위에 부착된 또는 촉매 위에 존재하는 그외의 금속 촉진제의 양은 총 촉매 백만 중량부당 일반적으로는 10-3000중량부, 바람직하게는 15-2000중량부 및 더욱 바람직하게는 20-1500중량부(금속으로 계산)이다. 가장 바람직한 양은 총 촉매 백만 중량부당 50-1000중량부의 범위이다. 앞서 한정된 한계내에서 얻은 잇점은 특성 및 특색 예컨대 반응 조건, 촉매 제조기법, 이용된 촉매의 표면적과 공극 구조 및 표면의 화학성질 및 함침 용액으로부터 남아 있는 그외의 금속 또는 레늄 또는 화합물과 함께 첨가된 이온과 같은 그외의 금속 이온에 더한 그밖의 다른 화합물, 양이온 또는 음이온 존재에 의존하여 변화하고 앞서 한정된 제한으로부터 가능한 한 광범위하게 변화시키기 위해 성질 및 특색을 선택했다. 이러한 변화의 달성은 실험으로 쉽게 결정했다. 그외의 금속 촉진제는 과도하게 활성이 있는 유리된(free) 금속으로 보다는 양이온 또는 화합물이나 복합체 또는 표면 화합물이나 표면 복합체의 형태로 촉매상에 존재한다. 본 발명의 범위를 제한할 의도없이 그 외의 금속 촉진제는 산화 화합물로 존재한다고 생각된다. 더욱 특히, 그외의 금속 화합물은 함침 용액으로부터의 반응 혼합물(예컨대 염화물 또는 탄산염 또는 잔류 종류)로부터 형성된 또는 포함된 종과 가능하면 함께, 표면산화물 또는 이중 표면 산화물 또는 복합체 표면 산화물과, 지지체의 알루미늄 및/또는 촉매의 은을 혼합시킨 형태일 것이라 생각된다.

상기로부터 본 발명의 촉매는 여러 유형의 촉매제와 관련이 있는데, 첫 번째는 레늄이고 두 번째는

그외의 금속 화합물이다. 언급한 첫번째와 두번째의 순서는 에틸렌 옥사이드 촉매의 성능을 향상시키는 것에 관한 공헌의 중요성을 언급하는 것은 아니다. 이 중요성은 반대로 될 수도 있다. 즉, 두 번째 촉진제의 촉매 선택도를 향상시키는 기여도가 레늄의 그것보다 중요하게 더 클 수 있다.

본 발명에서, 각종 그외의 금속 촉진제의 더 큰 범위는 몰리브덴, 텅스텐, 크롬, 티탄, 하프늄, 토륨, 지르코늄, 바나듐, 탈륨, 탄탈, 니오븀, 갈륨 및 게르마늄 등과 같은 금속을 포함하는 적당한 두 번째의 촉진제를 포함한다. 몰리브덴, 텅스텐 또는 크롬 화합물은 다른 금속으로부터 선택된 그외의 금속 촉진제에 대한 보조 촉진제로 행할 능력을 갖는다.

바람직한 두 번째 촉진제는 마그네슘, 바륨 및 칼슘(특별한 흥미가 있음)과 함께 알칼리 토금속군으로부터 선택된다. 더욱 바람직한 것은 알칼리 금속, 특히 칼륨, 루비듐, 세슘(가장 훌륭한 선택임) 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것들이다. 이것의 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속은 고급 알칼리 금속을 포함한다. 여기에서 사용한 바와 같이 고급 알칼리 금속이라는 용어와 그 동족은 칼륨, 루비듐, 세슘 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 알칼리 금속을 가르킨다. 여기에서 사용한 바와 같이, 알칼리 금속 혼합물 또는 고급 알칼리 금속 혼합물이라는 용어와 이들 용어의 동족은 둘 또는 그 이상의 알칼리 또는 고급 알칼리 금속을 사용하여 적당하게 촉진 효과를 제공하는 것을 가르킨다. 비-제한적인 실시예들은 세슘+루비듐, 세슘+칼륨, 세슘+나트륨, 세슘+리튬, 세슘+루비듐+나트륨, 세슘+칼륨+나트륨, 세슘+리튬+나트륨, 세슘+루비듐+칼륨+나트륨, 세슘+루비듐, 칼륨+리튬, 세슘+칼륨+리튬과 그밖의 같은 것들을 포함한다. 알칼리 금속이 고급 알칼리 금속 혼합물을 포함할 때 칼륨, 루비듐 또는 세슘중 최소한 둘을 사용한다. 그러므로 예컨대 고급 알칼리 금속을 칼륨, 루비듐, 세슘 또는 이들 혼합물을 포함하는 바람직한 실시양태에서 칼륨은 세슘과 함께 사용할 수 있거나 또는 3개 모두를 함께 사용할 수 있다. 그런 까닭에, 예를 들면 칼륨과 세슘을 함께 사용할 때, 칼륨과 세슘의 중량 백분비는 20/80, 50/50, 75/25등과 같은 것을 모두 사이에 포함하는 0/100-100/0의 범위이고, 유사한 관계를 다른 혼합물에 적용할 것이다. 특히 바람직한 알칼리 금속 촉진제는 세슘이다.

촉매상의 알칼리 금속 촉진제의 양이 반드시 촉매내의 이들 금속 존재의 총량이 아님은 분명하다. 이들은 적당한 알칼리 금속의 이온, 염 및/또는 화합물 및/또는 복합체를 함침시킴에 의해 촉매에 첨가된 양이다. 이들 함량은 소결에 의해 지지체에 고정되거나 또는 물 또는 저급 알카놀 또는 아민 또는 그의 혼합물과 같은 적당한 용매속에서 추출할 수 없는, 알칼리 금속의 양을 포함하지 않고, 촉진 효과를 제공하지 않는다. 또한 촉매를 함침시키는데 사용되는 이온, 염 및/또는 화합물 형태의 알칼리 금속 촉진제의 원(source)이 담체일 수 있음은 물론이다. 즉, 담체는 물 또는 저급 알카놀과 같은 적당한 용매로 추출할 수 있는 알칼리 금속의 추출량을 포함할 수 있어 알칼리 금속의 이온, 염 및/또는 화합물로부터 함침 용액을 제조한 것을 지지체에 부착시키거나 재부착시킬 수 있다.

여기에서 사용한 바와 같이, 화합물이라는 용어는 특정 원소와 하나 또는 그 이상의 다른 원소가 표면 및/또는 화학결합(예컨대 이온, 및/또는 공유 및/또는 배위결합)에 의한 결합물을 가르킨다. 이온성 또는 이온이라는 용어는 전기적으로 하전된 화학성분을 가르키며 ; 양이온성 또는 양이온은 양으로 하전된 것이고 음이온성 또는 음이온은 음이온으로 하전된 화학성분이다. 이온은 진공상에서 존재하기 않지만 전하가 균형을 이룬 반(反, counter)이온과 결합물로 발견됨은 물론이다. 산화이라는 용어는 당해 원소의 표면에 산소 및 하나 또는 그 이상의 다른 원소들이 결합되거나 당해 원소에 산소 및 하나 또는 그 이상의 다른 원소들이 화학결합(예컨대 이온 및/또는 공유 및/또는 배위결합)에 의해 결합되어 하전되거나 중성인 종을 가리키는데 사용된다. 그러므로, 산화 화합물은 또한 혼합물, 이중 또는 복합체의 표면 산화물일 수 있는 산소-함유 화합물이다. 비제한적 실시예에 의한 예증적인 산화 화합물은 산화물(두번째 원소로 오직 산소만을 함유함), 수산화물, 질산염, 황산염, 카르복실산염, 탄산염, 중탄산염, 옥시할로겐화물 등 뿐 아니라, 본건의 원소가 기질 또는 표면의 돌출 하나에서 산소와 직접 또는 간접으로 결합한 표면종을 포함한다.

여기에서 사용한 바와 같이, 촉매성분의 촉진양이라는 용어는 상기 성분을 함유하지 않은 촉매와 비교시에, 그 촉매의 하나 또는 그 이상의 촉매 성질을 효과적으로 향상시키는 성분의 함량을 가르킨다. 촉매성질의 예로는 그중에서도 실제사용성(이탈에 대한 저항성), 선택도, 활성, 전환성, 안정성 및 수율을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 개별 촉매성질은 촉진양에 의해 증진될 수 있지만 반면에 그밖의 다른 촉매성질은 증진되거나 또는 증진되지 않을 수 있으며, 또한 감소될 수조차 있다는 것은 당분야 숙련된 자들은 이해한다. 더욱더 다른 촉매 성질도 다른 작동조건하에서 증진될 수 있다고 이해한다. 예를 들면, 일련의 작동 조건하에서 증진된 선택도를 갖는 촉매가 선택도 보다는 오히려 활성도에서 증진을 보이는 다른 일련의 조건하에서 작동될 수 있으며, 에틸렌 옥사이드 공장의 조작자는 원료 비용, 에너지 비용, 부산물 제거 비용 등을 고려하여 이익을 최대로 얻기 위해서 다른 촉매 성질을 희생하더라도 특정 촉매 성질을 이용할 수 있도록 계획적으로 작동 조건을 변화시킬 것이다. 본 발명은 은, 지지체, 알칼리 금속 및 레늄의 특정 결합은 은, 지지체 및 레늄과 알칼리 금속으로부터 선택된 촉진제가 없거나 있는 동일한 결합에서 보다 하나 또는 그 이상의 촉매성질에서 증가를 나타낸다. 또한 은, 지지체 및 촉진량의 레늄을 함유하지 않는 것을 제외한 버금가는 촉진제의 동일한 결합에서 보다 더욱 바람직한 증가를 나타낸다.

여기에서 사용한 바와 같이, 은의 촉매적으로 효과적인 양이라는 용어는 에틸렌과 산소가 에틸렌 옥사이드로 축적할 수 있는 전환을 제공하는 은의 양을 가르킨다.

본 발명의 바람직한 실시양태는 앞서 정의한 바와 같은 에틸렌 옥사이드 생산에서 a) 20%의 산소전환 양에서 최소한 20% 또는 b) 40%의 산소 전환 양에서 최소한 10%의 선택도를 제공할 수 있는 촉매에 관한 것이다. 촉매의 성능을 시험하는 적당한 방법은 하기 실시예 1에서 나타내고, 다른 아닌 이 시험 방법에서 나타낸 결정적인 성능은 본 발명의 상기 바람직한 실시양태에 속한 촉매를 한정하기 위한 척도로 사용할 수 있다.

본 발명의 또다른 바람직한 실시양태는, 레늄 및/또는 그밖의 다른 촉진 금속의 양에 관해 이 명세서에서 사용한 바와 같은 효과적인 촉진 양이라는 용어를 좁혀 촉매의 성능수준의 향상이 선택도, 전환성 또는 안정성이든지에 관계없이 촉매의 성능수준을 향상시키는 양으로 한정하는 것에 관한 것이

다. 여기에서 또다시, 촉매를 시험하는 적당한 방법은 실시예 1에 나타난 방법이고 바로 그 방법의 조건하에 촉매를 시험할 때 나타난 향상을, 마지막으로 언급한 바람직한 촉매군(群)에 속한 촉매제를 한정하는 지표로 사용할 수 있다. 예견된 향상은, 지지체 및 레늄과 그외의 금속으로부터 선택된 촉진제가 있거나 없는 동일한 결합의 동일한 반응 조건하에서 나타난 성능과 비교하여 볼 때 얻어지는 향상임이 분명하다.

더욱 바람직한 향상은 레늄을 포함하지 않는 그외의 금속 촉진 화합물과 은과 지지체와 동일한 결합으로 같은 반응 조건에서 나타난 성능과 비교하여 레늄 포함 촉매로 얻은 향상이다.

이 군안에서 가장 바람직한 촉매는 바람직하게는 최소한 0.1포인트, 특히 최소한 0.6포인트의 선택도 향상을 얻을 수 있다는 것이다. 가장 바람직한 또다른 촉매군은 선택도와 안정성 모두 또는 선택도와 안정성이 균형 잡힌 향상을 이룰 수 있다는 것을 포함한다.

또한 레늄 이온, 염(들), 화합물(들), 및/또는 복합체(들)에 담체를 함침시킨다. 알칼리 금속 촉진제를 첨가하는 동시에 전 또는 후에 ; 또는 은을 첨가하는 동시에, 전 또는 후에 이것을 행할 수 있다. 비록 다른 용액에 존재하는 레늄, 알칼리 금속 및 은이 여전히 적당한 촉매를 제공한다고 믿어지지만 그것들이 동일한 함침 용액에 존재하는 것이 바람직하다. 담체 또는 촉매위에 부착 또는 존재하는 금속으로 계산한 레늄의 양은 총 촉매 킬로그램당 바람직하게는 0.01-15mmol이고 더욱 바람직하게는 0.2-5mmol이고 가장 바람직하게는 0.3-3.5mmol의 범위이다. 앞서 한정된 한계내에서 얻은 잇점은 특성 및 특색 예컨대 반응 조건, 촉매제조조건, 이용한 담체의 표면적, 공극구조 및 표면의 화학성질, 촉매의 은 및 알칼리 또는 그외의 금속 함량과 함침 기법으로부터 남아있는 알칼리 금속 또는 레늄 또는 화합물과 함께 첨가된 이온과 같은 레늄 또는 알칼리금속을 포함한 것 곁에 존재하는 그밖의 다른 화합물, 음이온 또는 양이온의 존재에 따라 다양할 것이고 앞서 한정된 제한으로부터 가능한한 광범위하게 성질과 특색을 변화시키기 위해 선택했다. 이러한 변화는 실험에 의해 쉽게 결정된다. 편리함을 위해, 촉매상에 존재하는 레늄의 양은 그것에 존재하는 레늄의 양은 그것이 존재하는 형태와 관계없이 금속으로 측정한다.

레늄이 제공한 촉진 효과는 다수의 변수 예컨대 반응조건, 촉매 제조 기법, 지지체의 표면적과 공극구조, 및 표면이 화학성질, 촉매의 은 및 그외의 금속함량, 혼자거나 또는, 함침용액으로부터 남아있는 알칼리 금속 또는 레늄 또는 화합물과 함께 첨가된 이온과 같은, 알칼리 금속 및/또는 레늄과 결합한 그밖의 다른 화합물, 양이온 및 음이온의 존재에 의해 영향을 받을 수 있다. 또한 그밖의 다른 활성화제, 안정화제, 촉진제, 증진제 또는 그밖의 다른 촉매 향상제의 존재도 레늄의 효과를 촉진시키는데 영향을 미칠 수 있다.

그밖의 다른 양이온 및/또는 음이온 또는 어떤 그외의 활성화제, 촉진제, 증진제, 안정화제 또는 그외의 촉매 향상제를 포함하고, 촉진효과를 제공하는, 더욱 바람직하게는, 일정한 전환 양에서 에틸렌 옥사이드로의 더 높은 에틸렌 산화 선택도를 제공하는, 가장 바람직하게는 촉진량의 레늄을 함유하지 않은 동일한 촉매를 갖고 동일한 반응조건하에서 얻은 것보다 더 높은 초기 에틸렌 산화 선택도를 제공하는 레늄양을 포함하는 지지된 은-기체의 알칼리 금속 촉진 에틸렌 옥사이드가 본 발명과 특허 청구범위안에 있음은 물론이다.

본 발명의 촉매제조에 사용한 레늄 화합물, 염 및/또는 복합체는 적당한 용매에 용해될 수 있는 레늄 화합물, 염 및/또는 복합체이다. 바람직하게는 용매는 물함유 용매이다. 더욱 바람직하게는 용매는 은과 알칼리 금속촉진제를 부착시키는데 사용한 동일한 용매이다. 레늄 화합물의 예를 들면, 할로겐화 레늄, 옥시할로겐화레늄, 레늄산염, 과레늄산염, 바람직하게는 과레늄산 암모늄이다.

그러나, 과레늄산 알칼리 금속, 과레늄산 알카리토금속, 과레늄산은, 그 밖의 다른 과레늄산 염 및 헬트산화 레늄이 또한 적당하게 이용될 수 있다. 물속에 용해될 때 헬트산화 레늄(ReO)은 과레닌산(HReO) 또는 과레닌산 수소로 가수분해된다. 그러므로 이 명세서의 목적을 위해 헬트산화 레늄은 과레닌산염 즉 ReO일 수 있다록 생각할 수 있다. 또한 물 그자체에 용해되지 않는 많은 레늄 화합물이 있음은 물론이다. 그러나, 이들 화합물은 각종 산, 염기, 과산화물, 알콜 등을 이용하여 용해시킬 수 있다. 용해후에 이들 화합물을 예컨대 적당한 양의 물 또는 다른 적당한 용매와 함께 사용하여 담체를 함침시킬 수 있다. 물론, 이들 화합물의 대부분이 용해된 후에는 원래 화합물이 더 이상 존재하지 않는 것은 분명하다. 예를 들면, 레늄 금속은 물속에 용해되지 않는다. 그러나 이것은 과산화수소 용액 뿐 아니라 진한 질산에 용해된다. 그러므로 적당한 반응 용매를 사용함으로써 레늄 금속을 사용하여 용해시킨 레늄 함유 함침용액을 제조할 수 있다.

본 발명의 현재 바람직한 양상은 촉매위에 존재하는 레늄이 희석 수성 염기 용액 속에서 추출가능한 형태로 존재하는 것이다. 이러한 규격을 목적으로, 표준 용액으로 20밀리몰의 수성 수산화나트륨 용액이 선택되어 촉매상의 레늄의 추출성을 시험하기 위해 사용된다. 다른 염기뿐 아니라 수산화나트륨의 다른 농도가 레늄의 추출성을 시험하기 위해 사용될 수 있다는 것을 본 분야의 숙련인들은 알 것이다. 그리하여, 본 분야이 숙련인들은 수용액을 추출하기 위해 적절한 용매속에 적절히 녹는 예를 들어 다른 수산화 알칼리 금속들, 다른 수산화 알칼리 토금속들 수산화 암모늄 및 유기 염기 등과 같은 다른 염기들을 사용할 수 있으며, 이곳에 사용된 20밀리몰의 수성 수산화나트륨 용액과 비교함으로써 다른 염기 용액에서의 레늄 추출성이 20밀리몰 수산화나트륨 용액과 비교함으로써 다른 염기 용액에서의 레늄 추출성이 20밀리몰의 수산화나트륨 용액에서의 추출성과 같을 수 있는 지를 결정할 수 있다.

상기에 지시된 현재 바람직한 실시양태에서, 레늄은 유리 금속 상태로 존재하지 않으며, 오히려 화합물 착물이나 이온으로서 존재한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 촉매 위의 레늄은 희석 염기 용액 특히 이곳에 기술된 20밀리몰의 희석 수산화나트륨 용액으로 추출 가능하다. 염기 추출 기법은 새로운 촉매상에서 사용될 수 있다. 즉 촉매는 모든 적절한 예비기법을 통해서는 존재하지 않으며 에틸렌 옥사이드 반응기속 또는 사용된 촉매위에 놓일 준비가 되어 있는, 즉, 촉매는 에틸렌 옥사이드를 생산하기 위해 사용된 후 반응기로부터 제거된다. 이곳에 사용된 전형적인 시험 공정에서 새로운 또는 반응기속에서 시험된 촉매 1-10g의 견본을 100°C에서 10분간 20밀리몰의 수성 수산화나트륨 용액 10-50밀리리터로 추출한다. 냉각된 추출물의 분취액내 레늄의 양은 v.w.멜로케 일동., 분석화

학 29, 527(1957)의 공정을 따라 스펙트로포토미터로 측정된다. 이 공정에서, 알파 푸릴디옥심으로 착색된 레늄 착물은 광량의 알파-푸릴디옥시를 함유한 희석 염산 용액속에서 염화 주석(II)으로 레늄종을 환원시킴으로써 형성된다.

일반적으로, 담체를 수성 용액속에 녹인 은염, 은 화합물이나 은 착물과 접촉시켜 산 수성 용액으로 함침시킨 이후에 함침된 담체를 수성 용액으로부터 원심분리나 여과 등으로 분리시킨 후에 건조시킨다. 그리하여 얻어진 함침된 담체를 수성 용액으로부터 원심분리나 여과 등으로 분리시킨 후에 건조시킨다. 그리하여 얻어진 함침된 담체를 은을 금속으로 환원시키기 위해 가열한다. 은염, 착물이나 화합물을 금속 은으로 환원시키고 담체의 표면, 외표면과 공급 표면에 모두 결합된 미분은의 층을 형성하기에 충분한 시간동안 50°C-600°C로 가열하는 것이 통상적이다. 공기나 다른 산소 함유 기체, 환원기체, 비활성 기체 및 그 혼합물이 가열 단계 동안에 담체위를 통과할 수 있다.

은을 담체나 지지체위에 첨가하기 위한 몇 가지 공지된 방법이 있다. 담체를 용해된 질산은을 함유한 수성 용액으로 함침시킨 후 건조시킬 수 있으며, 건조단계 이후에 질산은을 수소나 히드라진으로 환원시킨다. 또한 담체를 옥살산은이나 탄산은의 암모니아성 용액으로 함침시킨 후 건조시킬 수 있으며 건조단계 이후에 옥살산은 혹은 탄산은을 약600°C정도로 가열함으로써 금속은을 환원시킨다. 가용화제 및 환원제를 함유한 은염의 특정 용액들을 근사 알카놀아민, 알킬렌디아민 및 암모니아의 조합물 등으로 또한 사용할 수 있다.

은염 용액의 그러한 예중 하나로 하기 A-C로 이루어진 함침용액이 있다 ;

A. 카르복실산의 은염, B. 유기 아민 알칼리 가용화/환원제, C. 수성 용매, 적절한 카르복실산 은염에는 탄산은과 약16개 이하의 탄소원자를 갖는 일- 및 다염기 카르복실 및 히드록실 카르복실산이 은염이 있다. 탄산은 및 옥살산은이 특히 유용한 은염이며 옥살산은이 가장 바람직하다.

유기 아민 가용화/환원제는 함침 용액속에 존재한다. 적절한 유기 아민은 가용화/환원제로서는 1-5개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬렌디아민, 1-5개의 탄소원자를 갖는 저급 알카놀아민과 1-5개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬렌디아민이 혼합물 및 암모니아와 1-5개의 탄소원자를 갖는 저급 알카놀아민이나 저급 알킬렌디아민의 혼합물이 있다. 유기 아민 가용화/환원제의 4가지 군이 특히 유용하다.

그것들은 다음과 같다 :

A. 2-4개의 탄소원자를 갖는 근사 알킬렌디아민 ; B. 2-4개의 탄소원자를 갖는 근사 알카놀아민과 2-4개의 탄소원자를 갖는 근사 알킬렌디아민의 혼합물 ; C. 2-4개의 탄소원자를 갖는 근사 알킬렌디아민과 암모니아의 혼합물 ; 및 D. 2-4개의 탄소원자를 갖는 근사 알카놀아민과 암모니아의 혼합물.

이들 가용화/환원제는 존재하는 은의 몰당 0.1-10몰의 양으로 첨가된다.

특히 바람직한 가용화/환원제는 하기와 같다 :

A. 에틸렌디아민, B. 에탄올아민과 조합으로 에틸렌아민, C. 암모니아와 조합으로 에틸렌디아민, 및 D. 암모니아와 조합으로 에탄올아민.

에틸렌아민이 가장 바람직하다. 에틸올아민과 조합으로 에틸렌디아민은 비교되는 결과를 제공하나, 특정 상업적으로 구입가능한 에탄올 아민 제조시 존재하는 불순물들이 일치하지 않는 결과들을 제공할 수 있는 것으로 믿어진다.

에틸렌디아민이 유일한 가용화/환원제로서 사용될 때, 은의 몰당 0.1-5.0몰의 에틸렌디아민 범위안에서 아민의 양을 첨가하는 것이 필요하다.

에틸렌디아민과 에탄올아민이 함께 가용화/환원제로서 사용된다면 은의 몰당 0.1-3.0몰의 에틸렌디아민과 은이 몰당 0.1-2.0몰의 에탄올아민을 사용하는 것이 적절하다.

에틸렌아민이나 에탄올아민이 암모니아와 함께 사용되면, 은의 몰당 약2몰의 암모니아를 첨가하는 것이 일반적으로 유용하며 은의 몰당 약2-약10몰의 암모니아를 첨가하는 것이 매우 적절하다. 그 후에 사용되는 에틸렌디아민이나 에탄올아민의 양은 은의 몰당 0.1-2.0몰이 적절하다.

은-함유 촉매의 한가지 제조방법은 이곳에 참고로 포함시킨 US-A 3,702,259호에서 발견할 수 있다. 은-함유 촉매의 다른 제조 방법들은 이곳에 참고로 포함시킨 US-A 4,010,115호 ; 제4,356,312호 ; 3,962,136호 및 US-A 4,012,425호에서 발견할 수 있다.

담체나 촉매의 표면위에 존재하거나 부착된 알칼리나 다른 금속 촉진제의 바람직한 양은 전체 촉매 물질을 기준으로 계산된 10-3000, 바람직하게는 15-2000, 보다 바람직하게는 20-1500중량ppm의 알칼리 금속의 양이 일반적이다. 50-1000ppm의 양이 가장 바람직하다. 알칼리 금속이나 다른 금속의 적절한 화합물에는 예를 들어 용액, 바람직하게는 수성 용액속에 첨가된 질산염, 탄산염, 중탄산염, 옥살산염, 카르복실산염이나 수산화물이 있다. 가장 바람직한 알칼리 촉진제는 세슘, 바람직하게는 용해된 질산세슘이나 수산화세슘을 갖는 수성 용액이다. 선택도, 특히 초기 선택도를 고려할 때 고급 알칼리 금속이 가장 충분한 효과를 제공하지만, 증가되거나 다른 효과를 제공하기 위해 고급 알칼리 금속(들)외에 본 발명의 바람직한 실시양태의 영역내에서 리튬 및/또는 나트륨이 역시 존재할 수 있다고 생각된다.

담체위에 은과 동시에 촉진제를 적용하는 공지된 우수한 방법이 존재한다. 적절한 알칼리 금속염은 일반적으로 은-함침 액상에 용해성인 것이 일반적이다. 상기 언급된 화합물외에 질산염 ; 불화물, 염화물, 요오드화물, 브롬화물과 같은 할로겐화물 ; 옥시할로겐화물 ; 중탄산염 ; 붕산염 ; 황산염 ; 아황산염 ; 중황산염 ; 아세트산염 ; 주석산염 ; 유산염 및 이소프로폭사이드 등과 같은 것들이 언급될 수 있다. 용액속에서 은 이온과 반응하는 이온을 갖는 레늄이나 알칼리 금속 염의 사용은 피하는 것이 바람직한데, 예를 들어 약간이 염화 은이 미리 침전하므로 수성 용액속에 질산은과 함께 염화세슘을 사용하는 것이다. 예를 들어, 여기서 염화세슘 대신에 질산세슘을 사용하는 것이 권할만하다. 그러나 이후에 염화은이 용액으로부터 미리 침전하지 않으므로, 염화세슘을 수성용액속에 은

염-아민-착물과 함께 사용할 수 있다.

촉진제를 사용된 특별한 함침기법과 순서에 따라 담체나 촉매위에 부착시킬 수 있다. 이 명세서와 특허청구의 범위에 사용된, 촉진제 및/또는 보조-촉진제의 존재나 부착과 관련있을 때 용어 촉매위에 서란 담체(지지체) 및 은의 배합물로 이루어진 촉매에 관한 것이다. 그리하여 촉진제, 즉 알카리 금속 및 레늄은 촉매상, 지지체상 또는 촉매와 지지체상에서 개별적으로 또는 그 혼합물로 발견될 수 있다. 예를 들어, 그것들은 촉매상에서 알카리 금속 및 레늄 ; 지지체상에서 알카리 금속 및 레늄 ; 지지체상에서 알카리 금속 및 레늄 및 촉매상에서 알카리 금속 ; 지지체상에서 알카리금속과 레늄의 혼합물 및 촉매상에서 알카리금속과 레늄의 혼합물 ; 지지체상에서 알카리금속과 레늄의 혼합물 및 촉매상에서 알카리금속 ; 및 지지체상에서 알카리금속 및 레늄의 혼합물 및 촉매상에서 레늄일 수 있다. 예를 들어 메탄올이나 에탄올과 같은 적절한 용매로 과량의 촉진제 물질을 씻어냄으로써 특정 한계내에서 다공성 담체나 촉매상에 알카리 금속 및/또는 레늄 촉진제의 양을 조절할 수 있다.

특히 바람직한 담체를 함침시키는 방법은 담체를 응해된 카르복실산의 은염, 유기 아민, 세슘의 염 및 과레늄산 암모늄을 함유한 수성 용액으로 함침시키는 것이다. 옥살산 은은 바람직하게는 은염이다. 산화은(물속의 슬러리)를 (a)에틸렌디아민과 옥살산의 혼합물이나 (b)옥살산, 그 다음에 에틸렌디아민(후자가 바람직하다)과 반응시켜 옥살산은-에틸렌디아민 착물의 수성 용액을 얻고 그 용액에 특정량의 세슘 화합물 및 과레늄산을 첨가함으로써 제조될 수 있다. 옥살산을 첨가하기 전에 산화은에 아민을 첨가하는 것이 가능하긴 하지만, 용액이 불안정하거나 심지어 자연에서 폭발할 수 있으므로 바람직하지 못하다. 에탄올아민과 같은 다른 디아민과 다른 아민들이 또한 첨가될 수 있다. 또한 세슘-함유 옥살산은 용액은 옥살산 세슘 및 질산은의 용액으로부터 옥살산 은을 침전시키고 원하는 세슘 함량이 얻어질 때까지 정착된 세슘 염을 제거하기 위해서 얻어진 옥살산 은을 물이나 알코올로 행궁으로써 얻어진다. 그후에 세슘-함유 옥살산은 은을 물속의 암모니아 및/또는 아민으로 용해시키고 과레늄산 암모늄을 첨가한다. 루비듐-, 칼륨-, 칼슘-, 리튬- 및 알카리 금속을 함유한 용액의 혼합물들도 역시 이러한 방법으로 제조할 수 있다. 그후에 함침된 담체를 50°C-600°C, 바람직하게는 70°C-400°C로 가열하여 액체를 증발시키고 금속은을 생성한다.

일반적인 개념에서, 함침 공정은 은, 그외의 금속 및 레늄을 함유하는 하나 이상의 용액으로 지지체를 함침시키는 것으로 구성된다. 본 명세서와 특허청구의 범위에 사용된대로, 은, 그외의 금속 및/또는 레늄을 함유하는 하나 이상의 용액으로 지지체를 함침시킨다란 전문용어 및 유사하거나 동족의 전문용어는 지지체를 은, 그외의 금속 예를 들어 알카리 금속 및 레늄을 함유한 한가지 용액을 이용해 단일 또는 수회 함침으로 함침시키거나 ; 수회 함침에서 상이한 양의 레늄, 그외의 금속 및 은을 함유한 두가지 이상의 용액을 이용해 함침시키거나 ; 수회 함침에서 은, 그외의 금속 및 레늄의 모든 성분들이 한가지 이상의 용액에서 개별적으로 발견될 것이라는 단서하에 은, 그외의 금속 및 레늄으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 각기 용액이 함유하는 두가지 이상의 용액으로 수회 함침시킨다. 단일 함침이 용될 때 은-함유 용액에서 은의 농도(금속으로서 측정된)는 1g/l-용액내 은의 용해도 한계, 바람직하게는 10g/l-용해도 한계이 범위일 것이다. 단일 함침이 이용될 때 그외의 금속의 농도(금속으로서 측정된)는 1×10g/l-12g/l, 바람직하게는 10×10g/l-12g/l의 범위일 것이다. 단일 함침 단계가 이용될 때, 레늄의 농도(금속으로서 측정된)는 약 5×10g/l-약 20g/l, 바람직하게는 약 50×10g/l-약 20g/l이다. 상기의 범위내에서 선택된 농도는 촉매의 공극 부피, 최종 촉매내에 원하는 최종 양 및 함침단계가 단일인지 수회인지에 따른다. 적절한 농도는 통상적인 실험으로 쉽게 결정할 수 있다.

은이 담체상에 침전하기 전에 용액속에 존재하는 형태와 상관없이 그 사이에 종종 가열로 분해가 일어나지만 금속은으로 환원이란 용어가 사용된다는 것이 발견되었다. 양이온 전하를 띤 Ag이온이 금속 Ag원자로 전환되므로 환원이란 용어를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 은 촉매는 에틸렌과 분자산소를 에틸렌 옥사이드로 직접 산화시킬 때 에틸렌옥사이드에 대해 특히 높은 초기 선택도를 갖는다는 것이 나타났다. 본 발명에 따라 은 촉매의 존재시에 그러한 산화반응을 수행하는 조건은 종래 분야에 이미 기재된 조건을 대체로 포함한다. 이러한 것은 예를들어 적절한 온도, 압력, 체류 시간, 질소, 이산화탄소, 증기, 아르곤, 메탄이나 다른 포화 탄화수소 등과 같은 희석물질, 1, 2-디클로로에탄, 염화 비닐이나 염소화 폴리페닐 화합물과 같은 촉매 활성을 조절하는 조절체의 존재, 에틸렌 옥사이드의 수율을 증가시키기 위해 다른 반응기에서 연속적인 전환을 적용하거나 재순환 조작의 사용의 바람직함 및 에틸렌 옥사이드를 제조하기 위한 공정에서 선택될 수 있는 다른 특정 조건들을 적용한다. 대기압-35바아의 압력이 일반적으로 사용된다. 그러나 그보다 높은 압력도 결코 배제되진 않는다. 반응제로서 사용된 분자산소는 통상적인 급원으로부터 얻어질 수 있다. 적절한 산소 충전물은 본질적으로 비교적 순수한 산소, 질소 및 아르곤과 같은 하나 이상의 희석제 소량과 다량의 산소를 함유하는 농 산소 흐름이나 공기와 같이 또 다른 산소 함유 흐름으로 이루어진다. 그리하여 에틸렌 산화 반응에서 본 은 촉매의 사용은 효과적인 것으로 알려진 것 조건 중에서 특별한 조건의 사용을 조금도 한정짓지 않는다는 것이 분명하다. 단지 설명의 목적으로 제공된, 표2는 통상적으로 시판되는 에틸렌 옥사이드 반응기 단위로 종종 사용될 수 있는 조건의 범위를 나타낸다.

## [표 2]

* GHVV	1500-10,000
유입압	150-400psig
유입 압력	
에틸렌	1-40%
O <sub>2</sub>	3-12%
CO <sub>2</sub>	2-40%
에탄	0-3%
아르곤 및/또는 메탄 및/또는 질소 회석제 클로로히드로카arbon 조절제	0.3-20ppmv(전체)
냉각수 온도	180-315°
촉매 온도	180-325°C
O <sub>2</sub> 전환수준	10-60%
EO 생산(작업율)	2-16lbs. EO/cu. ft. 촉매/hr.

\*표준 온도와 압력에서 충전된 촉매 11에 걸쳐 통과한 시간당 가스의 리터

본 발명은 은 촉매의 바람직한 적용에서, 산소-함유 기체를 본 촉매의 존재시에 180-330°C 바람직하게는 20-325°C에서 에틸렌과 접촉시켰을 때 에틸렌옥사이드가 생성된다.

다른 바람직한 실시양태에서, 촉매는 첫 번째(레늄) 및 두 번째(그 외의 금속) 촉진제외에 또다른 촉진(보조 촉진)첨가제로서 황을 함유한다.

촉매상 보조 촉진제의 정확한 형태는 알려지지 않다. 보조 촉진제는 이온, 염, 화합물 및/또는 착물의 형태로 촉매에 적용되며 은을 금속으로 환원시키기 위해 일반적으로 사용되는 환원 조건들은 일반적으로 황을 원소형태로 환원시키기에 충분하지 못하므로 촉매상에서 보조 촉진제는 원소 형태로 존재하지 않는다고 믿어진다. 지지체 상에 부착되거나 촉매상에 존재하는 보조촉진제는 화합물 형태, 가장 가능하게는 산소-함유 화합물의 형태일 것이라고 믿어진다. 현재 바람직한 실시양태에서, 보조-촉진제는 촉매에 산소 음이온, 즉 산소를 함유하는 음이온이나-이온 형태로 적용된다. 적절하게 적용될 수 있는 황의 음이온으로는 황산염, 아황산염, 중아황산염, 중황산염, 설펜산염, 티오화산염, 디티온산염, 디아티온산염 등이 있다. 적용될 수 있는 바람직한 화합물로는 황산 암모늄 및 황산 알칼리 금속 등이 있다. 또한 몰리브덴, 텅스텐 및 크롬의 화합물들이 상기에서와 같이 보조-촉진제로서 사용될 수 있다. 적절한 화합물로는 다음과 같은 것이 있다 ; 몰리브덴산염, 디몰리브덴산염, 파라몰리브덴산염, 다른 이소 및 헤테로-폴리몰리브덴산염등 ; 텅스텐산염, 파라텅스텐산염, 메타텅스텐산염 등 음이온이 다양한 반대 이온을 제공한다. 바람직한 것은 암모늄, 알칼리 금속 및 수소(산형태)이다. 음이온은 금속의 할로겐화물, 옥시할로겐화물, 히드록시 할로겐화물, 수산화물, 황화물과 같은 다른 물질들뿐 아니라, SO, S<sub>2</sub>, MoO, WO, CrO 등과 같은 산화물과 같은 다양한 비-음이온성 물질을 반응성 용해시켜 제조될 수 있다.

담체를 레늄 보조-촉진제 이온, 염(들), 화합물(들) 및/또는 착물(들)로 함침시킨다. 이것은 다른 성분들이 첨가되는 것과 동시에 때로는 및/또는 후에 행해질 수 있다. 상이한 용액속에 존재해도 여전히 적절한 촉매를 제공할 것으로 믿어지지만, 황, 몰리브덴이나 크롬 보조 촉진제, 레늄, 알칼리 금속 및은이 동일한 함침 용액속에 있는 것이 바람직하다.

지지체나 촉매상에 부착되거나 존재하는 황 보조 촉진제 화합물의 바람직한 양은 전체 촉매의 kg당 0.1-10밀리몰, 바람직하게는 0.2-5밀리몰(원소로 측정된)이 범위이다. 바람직한 보조 촉진제 화합물은 보조 촉진제 원소의 옥시 음이온성 화합물, 바람직하게는 황산암모늄, 황산칼륨, 크로산세슘, 텅스텐사 루비듐, 몰리브덴산 암모늄, 황산, 리튬, 텅스텐산나트륨, 크로산리튬 등과 같은 암모늄 및 알칼리 금속 옥시음이온산염이다.

본 발명의 신규 촉매중 하나의 존재시에 산소를 함유하는 가스 혼합물이나 산소와 에틸렌을 반응시킴으로써 산화 에틸렌을 생성하기 위한 방법이 또한 본 발명의 영역내에 포함된다.

다른 면에서, 본 발명은 다공성 지지체, 1-30중량%의 은, 0.01-15mmol/kg cat.의 레늄 및 10-3000ppm의 그외의 금속이나 금속화합물을 함유하는 에틸렌 옥사이드 촉매에 관한 것이다.

나중의 촉매에서, 바람직한 지지체, 지지체의 바람직한 공극 부피 및 표면적, 레늄 촉진제, 그외의 금속 촉진제, 임의적으로 황 보조 촉진제 및 은의 바람직한 비율은 상기에 실린 바와 같다. 촉매의 나중의 금속에서 우선적인 것은 은 및 지지체와 레늄 및 그외의 금속이나 금속 화합물로부터 선택된 촉진제가 없거나 하나있는 동일한 배합물내에서 동일한 반응 조건하에서 얻어진 것보다 제공된 산화 전환 수준에서 보다 높은 선택도로 수행될 수 있는 촉매를 제공하는 것이다.

은, 지지체 및 레늄을 제외한 그외의 금속의 동일한 배합물로 동일한 반응 조건하에서 얻어지 것보다 제공된 산소 전환 수준에서 높은 선택도로 수행 될 수 있는 촉매들이 더욱더 바람직하다.

선택도 성능을 시험하기 위한 반응 조건은 실시예 1에 제공된 것이 바람직하다.

실시예 1

하기의 설명적인 실시양태는 본 발명의 촉매( 및 비교촉매)를 제조하기 위한 통상적인 예비 기법과 이 촉매들의 성질을 측정하기 위한 통상적인 기법들을 기술한다.

제A부 : 촉매 제조에 사용하기 위한 원료 옥살산은/에틸렌디아민 용액의 제조

1) 2340ml의 탈이온수속에 415g의 시약용 NaOH를 녹인다. 50°C로 온도를 조절한다.

2) 2100ml의 탈이온수속에 1699g의 스펙트로퓨어(Spectropure)(고순도)의 AgNO를 녹인다. 50°C로 온도를 조절한다.

3) 50°C로 유지한채 휘저어 섞으면서 AgNO용액에 NaOH 용액을 가한다. 완전히 첨가된 후에 15분간 휘저어 섞은 후 온도를 40°C로 낮춘다.

4) 나트륨 및 질산염이온을 제거하기 위해 깨끗한 여과막대를 넣어 단계(3)에서 생성된 침전물로부터 가능한 한 많은 물을 제거한다. 제거된 물의 전도율을 측정하고 여과막대로 제거된 만큼의 많은 새로운 탈이온 수를 다시 첨가한다. 40°C에서 15분간 휘저어 섞는다. 제거된 물의 전도율이 90Ω/cm 이하가 될 때까지 공정을 반복한다. 그 후에 1500ml의 탈이온수를 다시 첨가한다.

5) 약 100g의 증가량으로 630g의 고순도 옥살산 이수화물을 가한다. 온도를 40°C로 유지하고 격렬하게 섞는다. 마지막 분량의 옥살산 이수화물을 서서히 가하고 pH가 7.8이하로 떨어지지 않도록 pH를 감시한다. 8.0-8.4의 pH중점으로 조절한다. 이 중점을 얻기 위해 필요하다면 고순도의 산화은을 가한다.

6) 고도로 농축된 은-함유 슬러리를 얻기 위해 깨끗한 여과 막대를 사용하여 혼합물로부터 가능한 한 많은 물을 제거한다. 옥살산은 슬러리를 30°C로 식힌다.

7) 699g의 92중량% 에틸렌디아민(8% 탈이온수)을 가한다. 첨가하는 동안에 온도가 30°C를 초과하지 않도록 한다.

상기 공정으로 약 27-30중량%의 Ag를 함유한 용액을 얻는다.

제B부 : 촉매 함침 공정

표 1에 기재된 실시예 B의 촉매 지지체가 본 발명을 위해 바람직한 지지체이며 다른 지시가 없는 한 하기 실시예와 설명적인 실시양태에 사용된다.

처리되지 않은 함침 용액을 하기와 같이 제조한다 : 제A부의 원료 옥살산 Ag/에틸렌디아민 용액을 탈이온수로 희석시키는 것이 바람직하거나, 달리는 모노에탄올아민 혹은 탈이온수 및 모노에탄올아민의 혼합물로 희석시켜 약 27.6중량%의 Ag 농도를 얻을 수 있다. 원용액을 희석시키기 위해 모노에탄올아민이나 모노에탄올아민+물을 사용하면 물을 사용하여 얻어진 것들에 필적하는 촉매를 제공하는 것으로 믿어진다. 그러나 모노에탄올아민에 존재하는 특정 불순물들은 모노에탄올아민으로 만들어진 촉매에서 일치하지 않는 결과를 야기시킬 수 있는 것으로 믿어진다. 그리하여 물은 바람직하며 이곳에 제공된 모든 실시예에 사용된다.

처리되지 않은 함침 용액의 제조는 하기와 같다 : 촉매 A(Cs 만) : 46mg의 수성 CsOH 용액(50.7중량%의 Cs)을 직접적으로 50g의 처리되지 않은 함침 용액에 가한다.

촉매 B(Cs-Re) : 50/50(중량/중량) 에틸렌디아민/탈이온수의 최소부피 속에 NHReO 55.0mg을 녹여 50g의 처리되지 않은 함침 용액에 가한다. 그후에 84.7mg의 수성 CsOH 용액(50.7중량%의 Cs)를 동일한 함침 용액에 가한다.

촉매(Cs-Re-S) : 50/50(중량/중량) 에틸렌디아민/탈이온수의 최소부피속에 22.4mg의 NHReO+13.5mg의 (NH)SO를 녹이고 50g의 처리되지 않은 함침용액에 가한다. 그 후에 82.7mg의 수성 CsOH 용액(50.7중량%의 Cs)를 동일한 함침 용액에 가한다.

본 및 하기의 설명적인 실시양태에서 촉매 제조를 위해 사용된 수성 수산화세슘 용액을 최종 촉매상의 세슘 수준이 방사성 트레이서 분석으로 쉽게 탐지될 수 있도록 방사성 동위원체 세슘(134Cs)로 처리한다.(선택적으로는, 최종 촉매상에 세슘 및 다른 알카리 촉진제들의 수준을 하기의 물 침출로 탐지할 수 있다) 트리가(TRIGA)반응기, 오레크(Ortec) 고순도 게르마늄 모델 BA-GEM-25185 탐지기 및 트레이크 노덴(Tracor Northern) 모델 4000 다중채널 분석기를 사용해 뉴클레어 사이언스 센터(Nuclear Science Center), 텍사스 AM 유니버시티, 칼리지 스테이션, 텍사스에서 중성자 활성화 분석에 의해 이 수성 방사성 표지된 세슘 수산화물을 용액에서 세슘의 농도는 50.7중량%로 측정된다. 이곳 및 하기 설명적인 실시양태에서 촉매에 있어서 기록된 모든 목적 및 실제 세슘 수준은 원료, 방사성 표지된 세슘 수산화물 용액에서 50.7중량%의 세슘 농도를 기초로 한다. 그러나, 이와 같은 세슘 수산화물용액이 SCIX엘란 250 기구를 사용해 유도적으로 결합된 플라즈마 제트-질량 스펙트로메트리에 의해 계속적으로 분석되며, 세슘 농도는 45중량%로 측정된다. 만약에 이 용액에서 세슘 농도에 대한 후자의 값이 실제 값에 보다 가까우면, 그 후에 이곳 및 하기 설명적인 실시양태에 기재된 촉매에 있어서의 세슘의 절대적인 수준은 기록된 것보다 낮은 약 11.2%이다.

제C부 : 촉매 함침 및 경화

약 30g의 운반체 B를 25mm 진공하 실온에 3분간 놓는다. 그후에 운반체를 잠길 수 있게 하기 위해 약 50g의 처리된 함침 용액을 도입시키고 부가 3분간 25mm의 진공을 유지시킨다. 이 기간의 말기에, 진공을 방출하고 500rpm에서 2분간 원심분리시켜 운반체로부터 과량의 함침 용액을 제거한다. 함침 용액이 모노에탄올아민 없이 제조된다면, 그후에 함침된 운반체는 250°C의 약 7.62-12.7cm(3-5인치)의 정사각형의 횡단면을 가로질러 흐르는 300cu.ft/hr의 공기 스트림속에서 5분간 연속적으로 흔들므로써 경화된다. 함침 용액속에 상당한 모노에탄올아민이 존재한다면, 그후에 250°C의 300cu.ft/hr의 공기 스트림, 그 다음에 270°C의 100cu.ft/hr의 공기 스트림속에서 연속적으로 흔들어 줌으로써 함침된 운반체는 경화된다. (모두 7.62-12.7cm(3-5인치)의 정사각형의 횡단면에 걸쳐),

그 후에 경화된 촉매를 시험할 준비를 한다. 이 공정은 하기 시험 조건하에서 지지체와 거의 최적인 제공된 은 및 레늄에 대한 세습, 황수준과 하기 근사한 도펀트(Dopant)수준을 갖는 약 13.5중량%의 은을 함유한 이러한 지지체 상에서 촉매를 생성할 것이다.

	Cs, ppmw	Re, ppmw	S, ppm
촉매 A	230	0	0
B	420	372	0
C	410	186	32

촉매의 실제적인 은 함량은 많은 표준, 공개된 공정중 하나에 의해 탐지될 수 있다. 상기 공정에 의해 제조된 촉매상의 루테늄 수준은 20mM의 수성 수산화나트륨으로 추출한 후 상기대로 추출물속에 루테늄을 분광광도 정량으로 검출한다. 촉매상의 세습이 실제 수준은 촉매 제조시 세습의 방사성 동위체로 표지화된 원료 수산화세습을 사용함으로써 검출할 수 있다. 그후에, 촉매의 세습 함량을 촉매의 방사능을 측정함으로써 탐지한다. 선택적으로 촉매의 세습 함량은 끓는 탈이온수로 촉매를 침출함으로써 측정될 수 있다. 추출공정에서, 5분간 물20ML내 10g의 전체 촉매를 끓이고, 2회 더 상기대로 반복하고 상기 추출물을 조합하고, 원자 흡수 스펙트로스코피(바리안테그트론 모델 1200이나 동등한 것을 사용해)를 사용하여 참조 알카리 금속의 표준 용액과 비교함으로써 존재하는 알카리 금속의 양을 검출함으로써, 촉매에서 추출로 다른 알카리 금속뿐 아니라 세습을 측정한다.

제0부 : 표준 마이크로 반응기 촉매 시험 조건/공정.

파쇄촉매 3-5g(14-20메쉬)을 0.635cm(1/4인치) 지름의 스테인레스강 U자형 튜브를 넣는다. U튜브를 용융된 금속 욕(열매체)에 담고, 튜브 끝을 기체 유동 시스템에 연결시킨다. 사용된 촉매 중량 및 내부 기체 유속을 기체 3300cc의 매시간마다의 기체 공간 속도당 촉매 cc당 시간에 맞추어 준다. 내부 기체 압력은 210psig이다. 모든 시험작동(시동을 포함)동안 촉매 베드(일회 작동을 통해)를 통해 보내지는 기체 혼합물은 30% 에틸렌, 8.5% 산소, 7% 이산화탄소, 54.5% 질소 및 4.4-5.6ppmw 염화비닐로 이루어진다.

초기 반응기 온도는 180°C이다. 이 초기 온도에서 1시간후에, 온도를 1시간 동안 190°C, 그 다음에 200°C(1시간), 210(1시간), 220°C(1시간), 227°C(2시간), 235°C(2시간) 및 242°C(2시간)로 올려준다. 그 다음 온도를 40%의 일정한 산소 전환 수준에 이르도록 맞추어준다. 이런 전환 수준에서의 성능 자료를 촉매가 총 16±4시간동안 흐름상에 있는 경우에 얻어지며 하기 실시예에서는 초기 성능 자료로서 언급하고 있다. 공급물 및 생성 기체 조성을 결정하기 위해 사용되는 공급 기체 조성에서의 약간의 차이, 기체 유속 및 분석적 기구의 눈금 때문에, 주어진 촉매의 측정된 선택도 및 활성은 하나의 시험 작업으로부터 다른 것에서 미소하게 변화할 수 있다. 다른 시간에서 시험된 촉매 성능을 의미있게 비교하기 위해, 여기와 하기의 예증적 실시양태에 기술된 모든 촉매를 촉매 A의 조성을 갖는 표준 촉매 또는 촉매A와 관련되어 표준화된 다른 촉매와 동시에 시험한다. 여기와 하기의 예증적 실시양태에서 보고된 모든 성능 자료를 촉매 A의 초기 평균 성능( $S_{40}=80.0\%$  ;  $T_{40}=242^\circ\text{C}$ )과 관련시켜 수정하여 정한다.

상기 처리에 대한 40% O<sub>2</sub> 전환율에서의 전형적인 초기 성능은 다음과 같다 :

촉매	선택도	온도
A	80.0%	242°C
B	81.9%	248°C
C	82.9%	253°C

## 실시예 2

실시예 1의 일반적 예비 기술을 이용하여, 표1에 기술된 담체 B를 사용하여 일련의 촉매를 제조한다. 모노에탄올아민을 사용하지 않고 촉매를 제조한다. 첫 번째 시리즈 촉매는 촉매 1kg당 2mmol의 레늄을 포함하고, 두 번째는 촉매 1kg당 1mmol의 레늄 및 1mmol의 황을 포함하고, 세 번째 시리즈의 촉매는 레늄 또는 황을 포함하지 않는 것을 제외하고는 동일한 유형으로 제조한다. 세 모든 시리즈에서 각각의 촉매 안의 세습의 농도는 다르다. 실시예 1에서 기술된 대로 촉매를 시험하고, 결과는 표 3에서 보여진다. 표 3에서 보고된 세습량은 실시예 1에 기술된 방사성 트레이서 분석 방법으로 얻어지며, 촉매 제조에 사용되는 방사 표지된 수산화세습 수용액에 대해 50.7%W 세습 농도를 추정한다. 또한, 초기 선택도 대 세습 농도의 형태에서 이런 시험의 결과가 도표 1에 기입되어 있다. 이 도면에서, 이들의 교차점의 오른쪽에 두 곡선 사이의 하이라이트화된 영역으로 나타내진 레늄의 유리한 효과를 볼 수 있다. 레늄의 사용은 최적 세습 농도에서 얻어진 초기 선택도의 절대값이 증가뿐만 아니라, 높은 세습 농도에서의 상당히 향상된 초기 선택도, 예컨대, 300ppm 세습 및 그 이상을 제공하고 있다는 것을 도면 1로부터 볼 수 있다. 도면 2에서도, 마찬가지로 초기 선택도 대 세습 농도가 기입되어 있다. 이 도면 2에서, 레늄+황의 유리한 효과가 이들의 교차점의 오른쪽에 두 곡선 A 및 C 사이의 하이라이트화된 영역에 의해 나타내지는 것을 볼 수 있다. 도면으로부터 레늄+황의 사용이 최적 세습 농도에서 얻어진 초기 선택도의 절대값에서의 증가뿐만 아니라 높은 세습 농도에서의 상당히 향상된 촉매의 초기 선택도, 예컨대, 3000ppm 세습 및 레늄을 전혀 포함하고 있지 않은 촉매와 비교시엔 그 이상을 제공한다는 것을 볼 수 있다. 황보조 촉진제의 첨가는 또한 보조촉진제를 전혀 사용하지 않은 경우에 비해 더 높은 초기 선택도를 제공한다.

## 실시예 3

명세서안의 표 1에 기술된 성질을 갖는 다른 당체들을 사용한 실시예 1에서 기술된 방법과 유사한 방식으로 촉매 시리이프를 제조한다. 모노에탄올아민을 사용하지 않고 촉매를 제조한다. 실시예 1에 기술된 대로 촉매를 시험하고, 결과는 아래 표4에서 보여진다. 달리 지시가 없는 한, 최적(가장 높은) 초기 선택도를 주는 세슘 량을 갖는 표4에 기술된 모든 촉매를 지시된 정도의 은 및 레늄을 갖는 지시된 당체상에서 제조된 촉매에 대한 이러한 조건하에서 얻는다. 표4에 보고된 세슘량은 실시예 1에 기술된 방사성 트레이서 분석 방법으로 얻어지며, 촉매 제조에 사용된 방사 표시된, 수산화 세슘 용액에 대해 50.7%w 세슘 농도로 추정하고 있다. 촉매 4-6을 촉매 4-5의 동일한 지지체를 사용하여 제조하는 것이 아니라, 표면적 0.44m<sup>2</sup>/g, 기공용적 0.42ml/g, 거의 50%를 넘는 물-침출성 나트륨 함량 및 거의 100%를 넘는 산-침출성 나트륨 함량을 갖는 다른 영역(lot)으로부터의 비교 가능한 지지체(이 지지체는 이후에는 C'로서 언급한다)를 사용한다.

#### 실시예 4

다른 레늄 및 황 농도를 사용하는 것을 제외하곤, 실시예 2에 기술된 지지체를 사용하여 실시예 1에 기술된 것과 유사한 방식으로 촉매 시리이프를 제조한다. 실시예 1에 기술된 대로 촉매를 시험하고, 결과는 아래 표 4에서 보여진다. 달리 지시가 없는 한, 최적(가장 높은) 초기 선택도를 주는 세슘 량을 갖는, 표 5에 기술된 모든 촉매는 지시된 정도의 은, 레늄 및 황을 갖는 이런 지지체상에서 제조된 촉매에 대한 이런 시험 조건하에서 얻어진다. 표5안에 기술된 세슘량은 실시예 1에 기술된 방사성 트레이서 분석 기술로 얻어지며, 촉매 제조에 사용된 방사 표시된, 수산화 세슘 수용액에 대해 50.7%w 세슘 농도로 추정하고 있다.

#### 실시예 5

실시예 2에 기술된 지지체를 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 유사한 방식으로 촉매 시리이프를 제조한다. 모노에탄올아민을 사용하지 않고 촉매를 제조한다. 이 시리이프에서, 알칼리 금속 수산화물로 다른 알칼리 금속들을 사용한다. 실시예 1에 기술된 대로 촉매를 시험하고, 결과는 아래 표6에서 보여진다. 달리 지시가 없다면, 최적(가능 높은) 초기 선택도를 주는 알칼리 수준을 갖는 표 6에 기술된 모든 촉매는 지시된 정도의 은, 레늄 및 황을 갖는 이런 지지체 상에서 지시된 알칼리 금속 수산화물로 만들어진 촉매에 대한 이런 시험 조건하에서 얻어진다. 나타내고 있는 알칼리 양은 목표 량을 나타낸다.

작업 6-19 및 6-20에 있어서, 목표 세슘 함량을 160ppm에 고정시키고, 루비듐 농도를 지시된 정도의 은 및 레늄에서 이러한 시험 조건하에서 가장 높은 초기 선택도를 제공하기 위해 최적화한다. 또한, 이러한 두 실시예에 있어서, 지지체 B에 달리 비교할 수 있는 지지체는 0.42m<sup>2</sup>/g 대신 0.45m<sup>2</sup>/g의 표면 및 약 10-15%의 보다 낮은 정도의 침출 가능한 나트륨을 갖는다(이 지지체는 지지체 B'로서 이후에 언급한다).

#### 실시예 6

최종 촉매안에 약 96중량ppm의 Mo를 제공하기 위한 충분한 양으로 몰리브덴산 암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)을 함침 용액에 첨가하는 것을 제외하곤 표 1의 지지물 견본 B를 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 유사한 방식으로 두 세트의 촉매를 제조한다. 모노에탄올아민을 사용하지 않고 촉매를 제조한다. 촉매는 지시된 정도의 은, 레늄 및 몰리브덴에서 실시예 1에 기술된 시험 조건하에 최적(가장 높은) 초기 선택도를 제공하는 칼륨(목표)량을 포함한다. 13.2%w의 은, 180ppm K(목표량) 및 96ppm Mo를 포함하며, 레늄을 포함하지 않는 촉매 견본 VI-1(지지체 B'를 사용하여 제조됨)은 77.0%의 S<sub>40</sub> 및 261°C의 초기 T<sub>40</sub>를 갖고, 14.5%w의 은, 186중량 ppm 레늄(목표량) 160ppm K(목표량) 및 96ppm Mo(목표량)를 포함하는 촉매 견본 VI-2는 81.1%의 S<sub>40</sub> 및 279°C의 초기 T<sub>40</sub>을 갖는다. 비교상의 목적을 위해, 레늄 또는 몰리브덴을 포함하지 않고, 달리 같은 조성을 갖는 촉매를 79.4%의 S<sub>40</sub> 및 240°C의 T<sub>40</sub>을 갖는다.

#### 실시예 7

표1의 지지체 견본 B를 사용하여 실시예 1에 기술된 바와 유사한 방식으로 두 촉매를 제조한다. 촉매 둘다 실시예 1에 기술된 시험 조건하에 가장 높은 초기 선택도를 제공하기 위해 최적화된 세슘 량을 포함한다. 두 촉매는 모두 모노에탄올아민을 사용하지 않고 제조한다.

각각 2μmols/g의 (NH<sub>4</sub>)REO<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용하여 촉매 VII-2를 제조한다. 실시예 1에 기술된 대로 촉매를 시험하고, 결과는 아래 기록된다.

촉매	%w Ag	Cs* ppmw	Na** ppmw	Re** μ몰/g	S <sub>40</sub>	T <sub>40</sub>
VII-1	12.8	513	0	2	81.7%	274°C
VII-2	13.5	424	92	2	83.9%	253°C

\*방사성 트레이서에 의해, 촉매 제조에 사용된 방사 표시된, 수산화세슘 수용액에 대해 50.7%w 세슘 농도가 추정된다.

\*\* 목표량

상기 결과로부터 알칼리 금속 촉진제로서 세슘 및 나트륨 혼합물을 포함하는 촉매가, 알칼리 금속 촉진제로서 세슘만을 포함하는 촉매보다 더 선택적이고 활성적인 것을 볼 수 있다.

#### 실시예 8

표 1의 지지체 견본 B를 사용하여 실시예 1(모노에탄올아민은 사용안함)에 기술된 바와 유사한 방식으로 세 촉매를 제조한다. 촉매는 실시예 1에 기술된 시험 조건하에 가장 높은 초기 선택도를 제공하기 위해 최적화된 세습량을 포함한다.  $1\mu\text{mole/g}$ 의  $\text{NH}_2\text{REO}_4$  및  $2\mu\text{moles/g}$ 의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  을 사용하여 촉매 VIII-1을 제조한다.  $1\mu\text{moles/g}$ 의  $\text{NH}_2\text{ReO}_4$  및  $2\mu\text{moles/g}$ 의  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  사용하여 촉매 VIII-2를 제조한다.  $1\mu\text{mole/g}$ 의  $\text{NH}_2\text{ReO}_4$  및  $2\mu\text{moles/g}$ 의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  를 사용하여 촉매 VIII-3을 제조한다. 실시예 1에 기술된 대로 촉매를 시험하고, 결과는 아래 기입된다.

촉매	%w Ag	Cs* ppmw	Li* ppmw	Na* ppmw	Re $\mu\text{mole/g}$	S <sub>∞</sub>	T <sub>∞</sub>
VIII-1	13.8	505	0	0	1	82.0%	273°C
VIII-2	13.9	398	28	0	1	83.1%	249°C
VIII-3	14.8	411	0	92	1	80.9%	248°C

\*방사성트레이서에 의해, 촉매 제조에 사용된, 방사표시된, 수산화세습 수용액에 대해 50.7%w 세습 농도가 추정된다.

#### \*\*목표량

상기 결과로부터 알카리 촉진제로서 세습+리튬 혼합물을 포함하는 촉매 VIII-2가, 알카리 촉진제로서 세습만을 갖는 촉매보다 더 선택적이고 활성적이라고 볼 수 있다. 이런 레늄량에서(실시예 7의 반), 알카리 촉진제로서 세습+나트륨 모두를 포함하는 촉매 VIII-3은 알카리 촉진제로서 세습만을 포함하는 비교할만한 촉매에 비해 선택되는 감소되는 반면 향상된 활성을 보여주고 있다.

#### 실시예 9

실시예 2에 기술된 지지체를 사용하여 실시예 1에 기술된 것과 유사한 방식으로 촉매 시리즈를 제조한다. 이 시리즈에선, 알카리 촉진제(들), 레늄 및 레늄 보조촉진제(들)의 다른 혼합물을 사용한다. 실시예 1에 기술된 대로 촉매를 시험하고, 결과는 아래 표7에서 보여진다.

달리 지시가 없다면, 최적(가장 높은) 초기 선택도를 주는 세습(또는 다른 알카리)량을 갖는 표7에 기술된 모든 촉매는 지시된 정도의 은, 레늄 및 레늄 보조촉진제(7) 및 (만일 첨가한다면)다른 알카리(들)를 갖는 이런 지지체상에서 제조된 촉매에 대해 이런 시험 조건하에서 얻어진다. 표7에 기록된 세습량은 실시예 1에 기술된 방사성트레이서에 의해 얻어지고, 촉매 제조에 사용되는, 방사 표시된, 수산화 세습 수용액에 대해 50.7%w 세습 농도가 추정된다. 표 7에 주어진 다른 알카리의 양은 목표량을 나타낸다. 촉매 7-31은 견본 B에 비교할 만한 지지체를 사용하지만,  $0.42\text{m}^2/\text{g}$  대신  $0.45\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 약 10-15%의 낮은 정도의 침출 가능한 나트륨을 갖는다.

#### 실시예 10

C 부분, 실시예 1에 기술된 방법에 유사한 음이온, 세습이온, 레늄을 포함하는 이온 및 황을 포함하는 이온으로 이루어진 용액에, 표1의 담체 B에 유사한 담체를 함침시키므로써 촉매를 제조한다. 촉매는 약 13.5%은, 500ppm세습(방사성트레이서 분석으로 측정) 260ppm 레늄 및 35ppm S를 포함한다. 이 촉매를 실시예 1의 D 부분에서 기술된 것과 유사한 작업 조건하에, U-튜브 반응기에서 약2달간 걸쳐 시험한다. 결과(냉각수 온도로서 측정된 최대 선택도 및 이에 상응하는 활성)는 표8에 나와있다.

시간(일)	선택도, %	냉각수 온도, °C
1	86.1	249
8	86.1	250
20	86.5	251
30	86.4	252
39	86.2	253
47	86.6	254
59	86.1	256

#### 실시예 11

담체 위에 2mmoles/kg의 바륨을 제공하기 위해 아세트산 바륨과 함께 담체를 함침시킨다. 뒤이어 함침 시킨 담체를 건조시키고 3시간동안 약 800°C에서 소성시킨다. 실시예 1에 기술된 것과 유사한 방법에 의해 촉매를 제조하기 위해 이런 바륨처리된 담체를 사용한다. 촉매는 약 14.8% Ag : 2mmoles/kg Ba : 1mmoles/kg Re, 1mmoles/kg S, 및 549ppm Cs(방사성트레이서분석)을 포함한다. 바륨처리 없이 담체 D를 사용하여 비교 촉매를 제조한다. 이 촉매는 약 14.5% Ag : 1mmole/kg Re : 1mmole/kg S, 및 570ppm Cs(방사성트레이서분석)을 포함한다. 실시예 1의 D 부분에 기술된 것과 유사한 방법에 의해 에틸렌 옥사이드 합성에 대해 이런 촉매를 시험한다. 바륨을 포함하지 않는 촉매는 바륨을 포함하는 촉매보다, 에틸렌 옥사이드로의 40% 산소 전환율에서 더 높은 초기 선택도를 갖는 반면, 바륨을 포함하는 촉매는 바륨을 포함하지 않는 촉매보다 약 0.5% 더 높은 선택도를 나타낸다.

[표 3]

CS단 : CS/RE : 및 CS/RE+S 축매상에서의 CS취적화

실험 No.	%w Ag	Re 목표량 ppmw	S 목표량 ppmw	Cs,ppmw(방사성 트레이서 분석)	초기 S <sub>90</sub> , %	초기 T <sub>90</sub> , °C
3-1***	13.6	0	0	0	74.6	229
3-2***	13.6	0	0	104	77.6	232
3-3	14.3	0	0	236	30.0	242
3-4	14.3	0	0	301	79.4	243
3-5***	13.6	0	0	416	77.0	259
3-6	14.3	372*	0	0	54.3	236
3-7	14.3	373	0	110	69.9	243
3-8	14.3	372	0	209	75.8	239
3-9	14.3	372	0	327	79.8	240
3-10	14.2	372	0	403	81.8	245
3-11	14.2	372	0	438	81.9	248
3-12	14.2	372	0	488	81.4	250
3-13	14.2	372	0	512	81.0	251
3-14	14.2	372	0	561	80.3	256
3-15***	13.8	186**	32	0	61.2	232
3-16***	13.8	186	32	101	70.5	235
3-17***	13.8	186	32	208	77.2	241
3-18***	13.8	186	32	303	80.8	247
3-19	12.7	186	32	372	82.4	250
3-20***	13.8	186	32	402	83.0	253
3-21	12.7	186	32	421	82.9	253
3-22	12.7	186	32	450	82.7	255
3-23**	13.8	186	32	515	81.7	261

2.0 μ물/g

1.0 μ물/g

축매가 32±4시간 동안 흐름위에 있을 때 얻어진 40%산소 전환시 성능자료

[표 4]

RE/S가 있고, 있는 다른 담체상에서 CS-취적화 축매

실험 번호	%w Ag	담체	Cs,ppmw(방사성 트레이서 분석)	Re 목표량 ppmw	S 목표량 ppmw	초기 S <sub>90</sub> , %	초기 T <sub>90</sub> , °C
4-1	10.3	A	162	0	0	80.1	248
4-2	10.6	A	234	93*	16*	82.9	262
4-3	14.3	B	236	0	0	30.3	240
4-4	12.7	B	421	186**	32**	82.9	253
4-5	14.1	C	256	0	0	80.3	240
4-6	14.4	C	395	186	32	83.4	255
4-7	15.0	D	309	0	0	80.9	240
4-8	14.9	D	482	186	32	84.1	260
4-9	14.6	E	386	0	0	80.0	241
4-10	14.1	E	540	186	32	83.3	264
4-11	19.0	F	637	0	0	80.4	235
4-12	18.2	F	899***	186	32	81.2	241

\* 0.5 μ물/g

1.0 μ물/g

Cs와 관련되어 완전하게 최적화될수 없음.

[표 5]

세슘으로 최적화된 촉매 성능상의 RE 및 S의 다른 상대량 및 절대량의 영향

실험 번호	%w Ag	Cs,ppmw(방사성 트레이서 분석)	Re 목표량 ppmw	S 목표량 ppmw	초기 S <sub>40</sub> , %	초기 T <sub>40</sub> , °C
5-1	14.3	236	0	0	80.0	242
5-2	13.8	297	93(0.5)	0	80.4	246
5-3	13.9	360	186(1.0)	0	80.6	241
5-4	14.2	438	372(2.0)	0	81.9	248
5-5	14.5	486	465(2.5)	0	82.3	248
5-6	14.1	567	558(3.0)	0	82.5	248
5-7	14.0	634	744(4.0)	0	80.2	248
5-8	14.2	341	0	32(1.0)	80.8	243
5-9	12.7	421	186(1.0)	32(1.0)	82.9	254
5-10	14.1	552	372(2.0)	32(1.0)	84.3	254
5-11	13.8	505	186(1.0)	64(2.0)	82.0	273
5-12	12.8	513	372(2.0)	64(2.0)	81.7	274

[표 6]

RE 및 RE+S가 있고, 없는 다른 알칼리토의 최적화

실험 No.	%w Ag	알칼리 리도판트	목표 ppmw 알칼리	Re 목표량, ppmw	S량 ppmw	목표 초기 S <sub>40</sub> , %	초기 T <sub>40</sub> , °C
6-1	13.6	없음	0	0	0	74.6	229
6-2	14.3	없음	0	372*	0	54.3	236
6-3	13.8	없음	0	186**	32***	61.2	232
6-4	14.3	Cs	230	0	0	80.0	242
6-5	14.2	Cs	420	372	0	81.0	248
6-6	12.7	Cs	410	186	32	82.9	253
6-7	14.0	Rb	170	0	0	19.4	238
6-8	14.6	Rb	305	372	0	80.0	246
6-9	14.3	Rb	325	186	32	81.2	248
6-10	14.6	K	130	0	0	79.4	240
6-11	14.5	K	200	372	0	78.1	239
6-12	14.1	K	250	186	32	78.6	241
6-13	14.4	Na	207	0	0	76.5	234
6-14	14.7	Na	92	372	0	74.3	246
6-15	14.5	Na	253	186	32	75.9	241
6-16	13.9	Li	40	0	0	74.8	233
6-17	14.2	Li	120	372	0	63.5	239
6-18	13.7	Li	100	186	32	68.2	234
6-19	13.2	Cs+Rb	160+110			79.4	245
6-20	13.2	Cs+Rb	160+195			81.3	256

2.0 μ moles/g

1.0 μ moles/g

1.0 μ moles/g

[표 7]

속기 성능상 여러 레늄 보조 속진제의 영향

시험 No.	9Cr-4Al	알칼리금속 <sup>a)</sup> ppmw	Re 목표량 <sup>b)</sup> ppmw ( $\mu\text{mole/g}$ )	Re 보조속진제 (입계)	보조속진제 실적 목표량 <sup>c)</sup> ppmw ( $\mu\text{mole/g}$ )	표기 S <sub>0</sub> , %	표기 T <sub>0</sub> , °C
7-1	14.3	236Cs	0	없음	0	80.0	242
7-2	15.9	350Cs	186(1.0)	없음	0	80.6	241
7-3	14.2	438Cs	372(2.0)	없음	0	81.6	248
7-4	13.3	405Cs <sup>d)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	83.1	259
7-5	13.7	392Cs	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	82.9	250
7-6	12.7	421Cs	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	82.9	253
7-7	13.8	505Cs	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	82.0	273
7-8	13.7	419Cs	186(1.0)	P-톨루엔 실온산	S.32(1.0)	83.6	256
7-9 <sup>e)</sup>	13.1	394Cs	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cr.52(1.0)	82.9	289
7-10	13.9	393Cs	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Mo.90(1.0)	83.3	297
7-11 <sup>f)</sup>	14.1	389Cs	186(1.0)	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	W.184(1.0)	83.0	239
7-12	13.5	338Cs	186(1.0)	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Mn.55(1.0)	80.8	242
7-13	13.6	391Cs	186(1.0)	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Cl.25.5(1.0)	80.6	244
7-14	14.3	463Cs	186(1.0)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	V.31(1.0)	79.3	277
7-15	13.8	375Cs	186(1.0)	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	P.31(1.0)	80.4	262
7-16	14.5	160K	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mo.96(1.0)	81.1	278
7-17	14.1	200K	186(1.0)	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	W.184(1.0)	79.8	260
7-18	14.4	160K	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cr.52(1.0)	78.9	273
7-19	14.6	138Na	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mo.96(1.0)	78.3	257
7-20	14.3	285Rb	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mo.96(1.0)	82.8 <sup>g)</sup>	299 <sup>g)</sup>
7-21 <sup>h)</sup>	14.1	138Cs+120K	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mo.96(1.0)	82.6	270
7-22	12.9	384Cs+46Na <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.64(2.0)	83.3	290
7-23	13.3	383Cs+46Na <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cr.52(1.0)	83.0	269
7-24	13.6	404Cs+46Na <sup>o)</sup>	186(1.0)	H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	W.184(1.0)	83.8	290
7-25	13.4	394Cs+78K <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.64(2.0)	83.1	258
7-26	14.7	387Cs+78K <sup>o)</sup>	186(1.0)	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	W.184(1.0)	83.8	266
7-27	14.3	293Cs+71L <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	82.4	245
7-28	13.7	407Cs+71L <sup>o)</sup> +46Na <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.64(2.0)	84.9	259
7-29	13.9	380Cs+28L <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cr.52(1.0)	83.6	272
7-30	13.6	380Cs+71L <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	83.6	253
7-31	13.3	384Cs+39K <sup>o)</sup>	372(2.0) <sup>p)</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	83.1	260
7-32	13.7	388Cs+14L <sup>o)</sup>	186(1.0)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S.32(1.0)	83.8	257

다른 언급이 없다면, Cs에 대한 방사성 트레이서, 다른 알칼리 금속 목표량, 수산화물로서 첨가된 알칼리.

달리 지시가 없다면 NHReO로서 용액을 함침시키기 위해 첨가된 레늄.

38% 전환자료.

황산염으로서

질산염으로서

1  $\mu\text{mole/g}$  각각의 NHReO 및 KReO

LiBO로서

함침시킨 용액에 CsOH가 아닌 CsMO를 사용함 ; 목표량이 지시됨.

세슘과 관련되어 완전하게 최적화 될 수 없음.

칼륨과 관련되어 완전하게 최적화 될 수 없음.

(57) 청구의 범위

청구항 1

에틸렌 및 산소로부터 에틸렌 옥사이드를 촉매적으로 제조하는데 적합한 촉진양의 레늄이나 그 화합물 및 촉진양의 하나 이상이 그외의 금속이나 그 화합물로 구성되는 은 및 표면적 20 $\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 지지체를 포함하는 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 그외의 금속이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 몰리브덴, 텅스텐, 크롬, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 탈륨, 토륨, 탄탈륨, 니오븀, 갈륨 및 게르마늄으로부터 선택되는 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 그외의 금속이 알칼리 토금속인 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 그외의 금속이 마그네슘, 바륨 또는 칼슘인 촉매.

청구항 5

제2항에 있어서, 그외의 금속이 알칼리 금속인 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서, 그외의 금속이 칼륨, 루비듐이나 세슘인 촉매.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 그외의 금속이 세슘인 촉매.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 지지체가 0.01-10<sup>m</sup>/g의 표면적을 갖는 촉매.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 지지체가 0.05-5<sup>m</sup>/g의 표면적을 갖는 촉매.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 지지체가 0.1-3<sup>m</sup>/g의 표면적을 갖는 촉매.

**청구항 11**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 지지체가 알파-알루미나인 촉매.

**청구항 12**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 1-30중량%의 은을 함유하는 촉매.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 5-20중량%의 은을 함유하는 촉매.

**청구항 14**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 촉매 1kg당 0.01-158밀리몰의 레늄을 함유하는 촉매.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 촉매 1kg당 0.2-5밀리몰의 레늄을 함유하는 촉매.

**청구항 16**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 촉매의 중량을 기준으로 금속으로서 계산된 10-3000ppm의 그외의 금속이나 금속 화합물을 함유하는 촉매.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 촉매의 중량을 기준으로 금속으로서 계산된 50-1000ppm의 그외의 금속이나 금속 화합물을 함유하는 촉매.

**청구항 18**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 황이나 황 화합물을 부가로 함유하는 촉매.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 황 함량이 촉매 1kg당 0.2-5밀리몰인 촉매.

**청구항 20**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 은, 레늄 및 세슘을 함유하는 촉매.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 은, 레늄, 세슘 및 황을 함유하는 촉매.

**청구항 22**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 은, 레늄 및 루비듐을 함유하는 촉매.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 은, 레늄, 루비듐 및 황을 함유하는 촉매.

**청구항 24**

제22항에 있어서, 세슘을 부가로 함유하는 촉매.

**청구항 25**

다공성 지지체, 1-30중량%의 촉매 1kg당 0.01-15밀리몰의 레늄이나 그 화합물 및 10-3000ppm의 그외의 금속이나 그 화합물로 이루어진 에틸렌 옥사이드 촉매.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 지지체가 0.01-10<sup>m</sup>/g의 표면적을 갖는 촉매.

**청구항 27**

제25항에 있어서, 제28항에 있어서, 그외의 금속이 알칼리 금속인 촉매.

**청구항 28**

제27항에 있어서, 그외의 금속이 세슘인 촉매.

**청구항 29**

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서, 은 지지체 그리고 한편으로는 레늄이나 그 화합물과 다른 한편으로는 그외의 금속이나 그 화합물로부터 선택된 촉진제가 없거나 하나 있는 동일한 결합으로서 동일한 반응 조건하에서 얻는 것보다 제공된 산소 전환 수준에서 에틸렌 옥사이드의 보다 높은 선택도를 제공하는 촉매.

**청구항 30**

제29항에 있어서, 은, 지지체, 그리고 레늄을 제외한 그외의 금속이나 그 화합물로부터 선택된 촉진제와 동일한 반응 조건하에서 얻은 것 보다 제공된 산소 전환 수준에서 에틸렌 옥사이드의 보다 높은 선택도를 제공하는 촉매.

**청구항 31**

제29항에 있어서, 은, 지지체, 레늄 및 세슘을 함유하며, 은 지지체 및 세슘의 동일한 결합으로서 동일한 반응 조건하에서 얻은 것 보다 제공된 산소 전환 수준에서 에틸렌 옥사이드로의 보다 높은 선택도를 제공하는 촉매.

**청구항 32**

에틸렌을 은, 지지체, 촉진양의 레늄 또는 그 화합물 및 촉진양의 하나 이상의 그외의 금속 또는 그 화합물로 구성되는 촉매의 존재하에 증기상에서 산소와 반응시켜 에틸렌 옥사이드를 생산하는 방법.

**청구항 33**

지지체에 적절한 양의 은, 레늄, 그외의 금속을 첨가하는 것으로 구성되는, 제1항 내지 제31항 중 어느 하나에 청구된 촉매를 제조하는 방법.

**청구항 34**

제 33항에 있어서, 함침 단계를 더 부가하는 방법.

**청구항 35**

제34항에 있어서, 함침 단계가 동시에 수행되는 방법.

**청구항 36**

제34항에 있어서, 함침 단계가 연차적인 단계로 실행되는 방법.

**청구항 37**

제36항에 있어서, 첫번째 단계가 은을 첨가하는 것으로 구성되는 방법.

**청구항 38**

제 37항에 있어서, 두번째 단계가 레늄과 그외의 금속을 동시에 첨가하는 것으로 구성되는 방법.

**청구항 39**

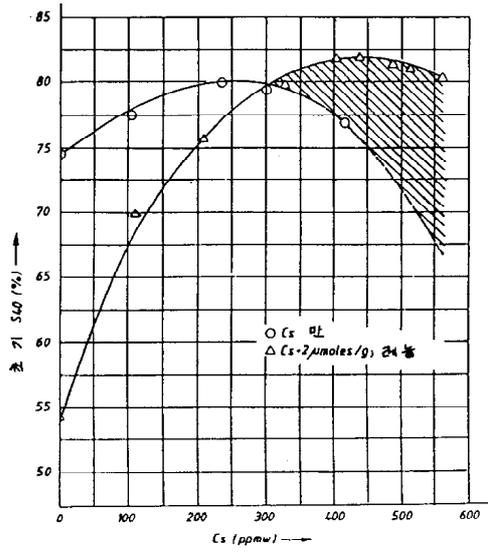
제37항에 있어서, 두번째 단계에서 레늄을 첨가하고, 세번째 단계에서 그외의 금속을 첨가하는 방법.

**청구항 40**

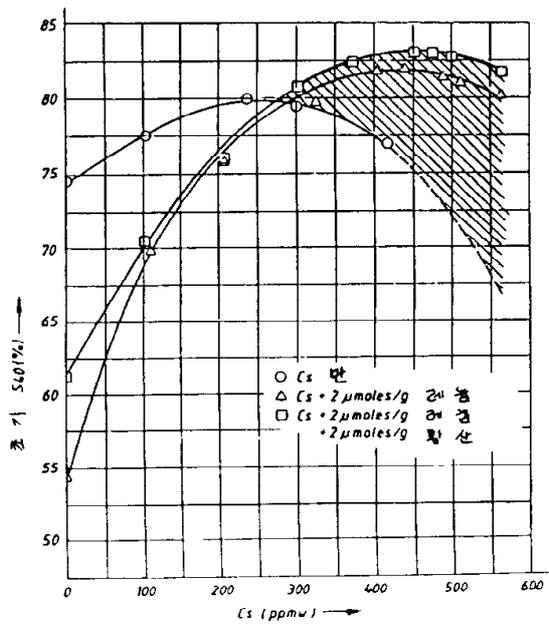
제33항에 있어서, 황을 첨가하는 것으로 구성되는 방법.

**도면**

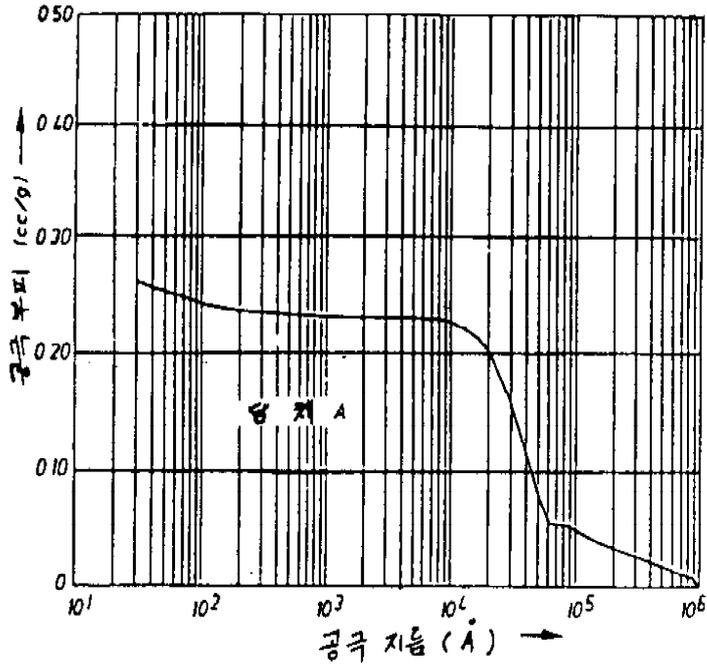
도면1



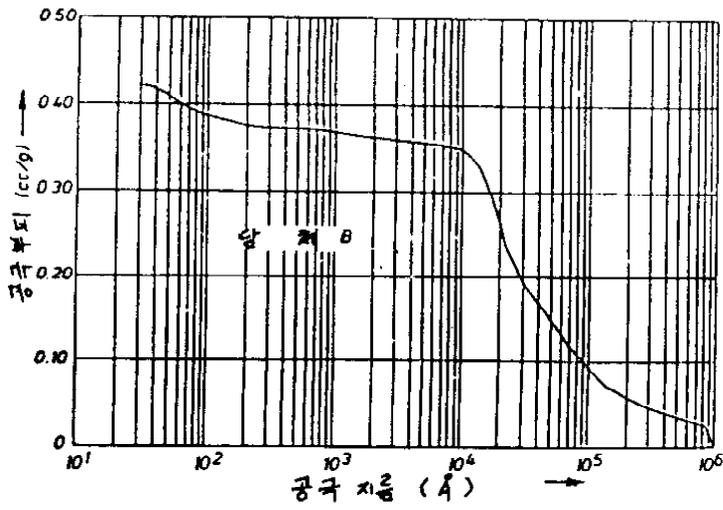
도면2



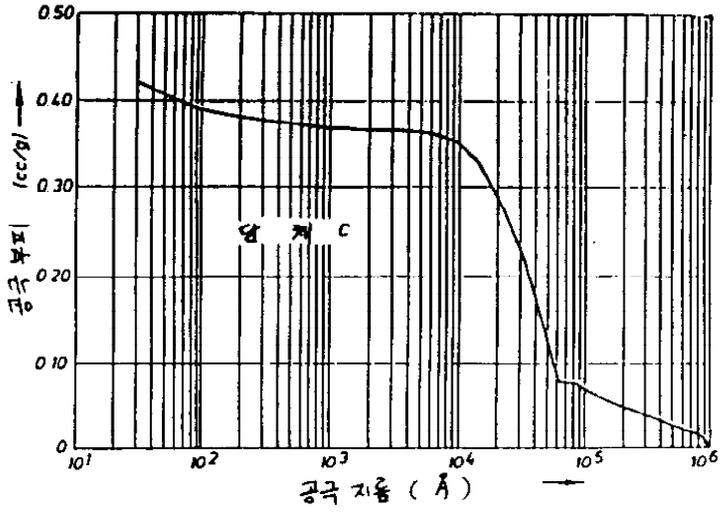
도면3



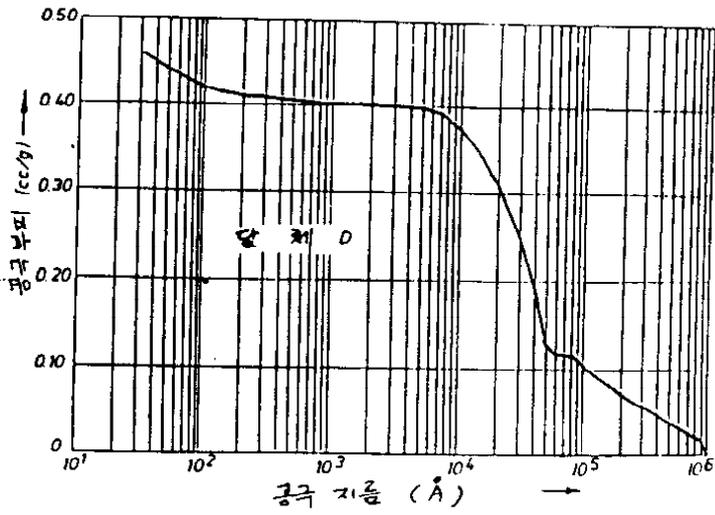
도면4



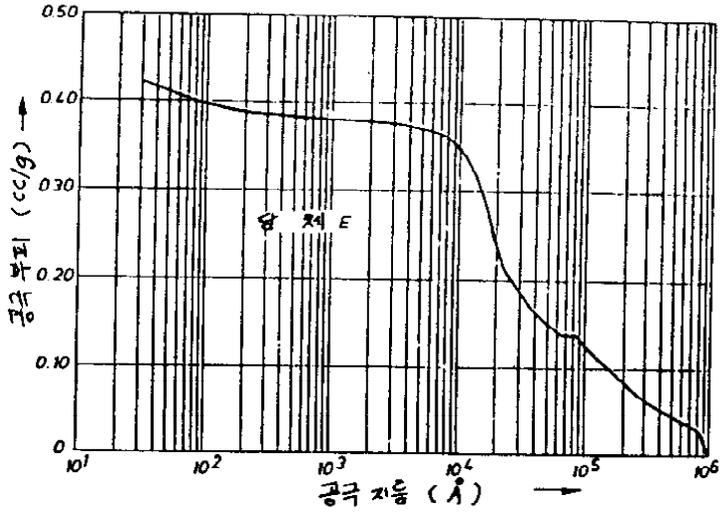
도면5



도면6



도면7



도면8

