(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C07D 301/04 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년04월03일
(11) 등록번호 10-0567231
(24) 등록일자 2006년03월28일

(21) 출원번호 10-2000-7009632
(22) 출원일자 2000년08월31일
번역문 제출일자 2000년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/001468
국제출원일자 1999년03월08일
(65) 공개번호 10-2001-0041475
(43) 공개일자 2001년05월25일
(87) 국제공개번호 WO 1999/46255
국제공개일자 1999년09월16일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도, 가나, 감비아, 짐바브웨, 세르비아 앤 몬테네그로,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 09/037,399 1998년03월10일 미국(US)

(73) 특허권자
아르코 케미컬 테크날러쥐. 엘.피.
미합중국, 델라웨어주 19807, 그린빌, 케네트 파이크 4001, 슈트 238,투 그린빌 크로싱

(72) 발명자
죤스,씨.,앤드류
미합중국,펜실바니아19073,뉴타운스퀘어,프라이차드플레이스912

그레이,로저
미합중국,펜실바니아19382,웨스트체스터,파이드몬트로드111

(74) 대리인
최홍순
조성욱
박세걸
특허법인세신

심사관 : 임혜준

(54) 지지화 금 촉매를 이용한 에폭시화물 제조방법

요약

본 발명은 프로필렌과 같은 올레핀을 해당 에폭시화물로 전환하는 방법에 관한 것으로서, 지르코니아와 같은 지르코늄-함유 지지체상의 금을 포함하는 촉매와 올레핀, 수소 및 산소를 접촉시킨다.

색인어

프로필렌, 지르코늄, 금, 촉매

명세서

기술분야

본 발명은 지르코늄을 함유하는 지지체상의 금을 포함하는 촉매를 이용하여, 수소의 존재하에서 산소에 의해 올레핀을 산화하여 올레핀을 해당 에폭시화물로 전환하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

에틸렌의 에틸렌 산화물로의 직접 산화는 지지화 은 촉매를 이용하여 상업적으로 실시된다. 그러나, 프로필렌과 같은 알릴형 수소를 함유하는 올레핀의 직접 산화는 부반응 때문에 일반적으로 상당히 저하된 에폭시화물에 대한 선택도를 나타낸다. 에틸렌 산화에 이용되는 타입의 지지화 은 촉매와 관련된 문제의 측면에서, 최근에 고가의 올레핀에 이용되는 대체적인 촉매 시스템이 개발되고 있다.

예를 들어, 미합중국 특허 제 5,623,090호는

분자성 산소, 불포화 탄화수소 및 산소를 포함하는 혼합물을 티타늄 디옥시드 캐리어 및 상기 캐리어상에 퇴적된 초미세 금 입자를 포함하는 촉매 층을 통과시켜 불포화 탄화수소로부터 에폭시화물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 특허에 따르면, "금과 티타늄 디옥시드의 조합을 이용하는 것이 필수적이다." 상기 특허의 발명자들은 TiO_2 이외의 금속 산화물상에 지지화된 금의 이용은 프로필렌의 부분적 산화를 발생시키지 않는다고 보고하였다 (Hayashi 등, 불균일 탄화수소 산화에 대한 심포지움, Petroleum Chemistry, Inc.국에 제출, 211th National Meeting, American Chemical Society, New Orleans, LA, 3월 24-29, 1996). 지지화 금 촉매에 대한 다른 문헌들도, 활성 올레핀 에폭시화 반응 촉매를 얻기 위하여 는 지지체내에 티타늄이 함유되어 있어야 한다는 절대적 필요성을 강조하고 있다. 예컨대, WO 97/34692, WO 98/00413, WO 98/00414, 및 WO/00415.

발명의 상세한 설명

본 발명은 지르코늄을 함유하는 지지체상의 금을 포함하는 촉매 및 수소의 존재하에서 올레핀을 산소와 접촉시키는 단계를 포함하는 에폭시화물의 제조방법을 제공한다. 티타늄이 부재된 또는 필수적으로 부재된 지르코늄-함유 지지체상의 금이 올레핀을 해당 에폭시화물로 선택적으로 전환할 수 있다는 본 발명의 결과는, 티타늄이 지지체상에 존재하지 않는 경우에는 에폭시화 반응 활성을 얻을 수 없다는 당업계의 일반적인 확신의 관점에서 매우 경이로운 것이다.

본 발명의 제조방법에는 어떠한 올레핀도 이용할 수 있으나, 본 발명의 제조방법은 알릴형 수소를 함유하는 비교적 저가의 에틸렌성 불포화 화합물의 에폭시화 반응에 특히 적합하다. 두개 또는 그 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 디엔과 같은 화합물이 이용될 수 있으나, 모노올레핀이 바람직하다. 올레핀은 단지 탄소와 수소 원자를 포함하는 탄화수소일 수 있고, 하나 또는 그 이상의 할리드, 에테르, 에스테르 또는 알코올 등에 의해 치환될 수도 있다. C_3-C_6 올레핀의 이용이 특히 바

람직하고, 본 발명의 방법이 증기상에서 실시되는 경우에 특히 그러하다. 적합한 올레핀의 비-제한적 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 부타디엔, 알릴 알코올, 알릴 클로리드, 스틸렌, 시클로헥센 등을 포함한다. 가장 바람직하게는, 올레핀은 프로필렌이다.

본 발명의 방법에 이용되는 올레핀의 양은 광범위에 걸쳐 다양하고, 특별하게 임계성을 갖지 않는다. 올레핀의 최적 양은 반응기 디자인, 수소, 산소 및 선택적 희석제의 상대적 양, 반응 온도 등과 같은 다수의 반응 변수에 의해 결정되나, 통상적인 실험에 의해 용이하게 확인할 수 있다. 일반적으로, 에폭시화물의 생산성을 개선하기 위하여 올레핀을 산소와 비교하여 몰적으로 과량으로 하여 본 발명의 방법을 실시하는 것이 바람직하다. 전형적인 올레핀 농도는 올레핀, 산소, 수소 및 선택적 희석제의 총몰에 기초하여 약 5 내지 85 몰%이다.

본 발명의 방법에 필요한 산소는 공기 또는 필수적으로 순수한 분자성 산소와 같은 어떠한 적합한 공급원으로부터도 얻을 수 있다. 오존 및 질소 산화물과 같은 산소의 공급으로 기능할 수 있는 다른 화합물도 이용할 수 있으나, 경제적인 이유로 분자성 산소가 바람직하다. 소망하는 에폭시화물을 생성하는 데에 필요한 최소의 충분 산소가 있으나, 산소의 양은 광범위에 걸쳐 다양하며 최적의 농도는 통상적인 실험에 의해 용이하게 결정할 수 있다. 상술한 바와 같이, 올레핀대 산소의 몰비를 1 이상으로 하여 본 발명의 방법을 실시하는 것이 일반적으로 바람직하다. 연소 또는 이산화탄소와 같은 과산화 생성물을 생성하는 경향이 감소되기 때문에, 소망하는 에폭시화물에 대한 선택도는 개선될 수 있다. 전형적으로, 산소의 양은 올레핀, 수소, 산소 및 선택적 희석제의 총몰에 기초하여 1 내지 25 몰%이다.

본 발명의 방법에 필요한 수소는 예컨대, 알칸 또는 알코올 탈수소에 의해 얻어지는 분자성 수소와 같은 어떤 적합한 공급원으로부터 공급될 수 있다. 상기 탈수소 반응은 에폭시화 반응기 자체내에서 실시될 수 있으므로 *인 시투*로 필요한 수소를 형성시킬 수 있다. 수소는 올레핀을 해당 에폭시화물로 전환하는 데 효과적인 양으로 이용되고, 전형적으로 수소의 농도는 올레핀, 수소, 산소 및 선택적 희석제의 총몰에 기초하여 0.1 내지 30 몰%이다.

희석제의 포함은 선택적이지만, 본 발명의 과정동안 발생하는 열을 제거 및 방산하는 수단으로서 도움이 된다. 증기상 과정에서, 희석제는 올레핀/산소/수소 혼합물을 비-화염성화하는 데 이용될 수도 있다. 소망하는 에폭시화 반응을 방해하지 않는 기체 또는 액체가 이용될 수 있고, 바람직하게는 에폭시화 반응 조건하에서 필수적으로 불활성 (비-반응성)인 것을 이용한다. 적합한 기체성 희석제는 촉매와 접촉할 때 반응물이 증기상인 경우에 바람직하고, 헬륨, 질소, 아르곤, 메탄, 에탄, 프로판, 스팀, 이산화탄소 및 이의 혼합물을 포함한다. 반응물이 액상에서 촉매와 접촉하는 경우에는, 희석제는 이용되는 온도 및 압력의 조건하에서 액상인 어떠한 화합물도 사용할 수 있다. 바람직하게는, 희석제 액체는 산화에 저항성이 있고, 열적으로 안정된 것이다. 적합한 액상 희석제의 예는 할로겐화 지방족 및 방향족 화합물과 같은 유기 용매 뿐만 아니라 물도 포함한다.

희석제가 존재하는 경우에, 그 양은 올레핀, 수소, 산소 및 희석제의 총몰에 기초하여 80 몰% 이하이다.

본 발명의 방법에 이용되는 촉매는 금 및 지르코늄-함유 지지체를 포함한다. 상술한 바와 같이, 상기 촉매는 어떠한 티타늄을 함유할 필요가 없다 (즉, 촉매는 필수적으로 티타늄이 부재되어 있다). 금의 입자 크기는 특별히 임계성이 있는 것은 아니지만, 전형적으로 평균 금 입자 크기는 1 내지 100 ㎚ 이다. 금은 필수적으로 금으로 구성된 한정된 입자 또는 선택적으로 금 및 1종 또는 그 이상의 다른 원소를 포함하는 한정된 입자로 존재할 수 있다. 금은 원자가가 0인 상태 (금속성) 또는 양의 원자가 상태 또는 상이한 원자가 상태의 조합으로 존재할 수 있다.

지지체내에 함유된 지르코늄은 다양한 형태로 존재할 수 있으나, 바람직하게는 양의 산화 상태로 존재하는 것이 바람직하다 (가장 바람직하게는 +3 및/또는 +4의 산화 상태). 지르코늄의 결정성 산화물 뿐만 아니라 무정형도 지지체로서 이용될 수 있다. 예를 들어, 지르코늄 디옥시드 (지르코니아)는 4종의 상이한 결정상 (모노클리닉, 테트라고날, 오르토롬빅 또는 큐빅 플루오리트)의 어떠한 상에서도 이용될 수 있다. 천연 미네랄 바델레이트 (baddeleyite)는 지르코늄 산화물의 공급원으로서 적합하다.

또한, 지르코네이트는 촉매 지지체로서 적합하게 이용될 수 있다. 지르코네이트는 결정성 또는 무정형일 수 있다. 후술되는 촉진제 원소의 지르코네이트는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족 금속, 악티늄족 금속의 지르코네이트로서 이용될 수 있다. 적합한 지르코네이의 특정한 예시적인 예는 마그네슘 지르코네이트, 칼슘 지르코네이트, 바륨 지르코네이트, 스트론튬 지르코네이트, 소듐 지르코네이트, 및 포타슘 지르코네이트를 포함한다.

또한, 결정성 및 무정형 지르코노실리케이트, 특히 다공성 구조를 갖는 것도 지지체로서 사용하기에 적합하다. 다공성 지르코노실리케이트의 비-제한적 예는 다공성 무정형 지르코노실리케이트, 다공성 적층 지르코노실리케이트 및 결정형 다

공성 지르코노실리케이트를 포함하고, 특히 실리콘 원자 대신에 지르코늄 원자가 대체된 제올라이트 또는 분자체 구조를 갖는 것이다. 미공성 및 중공성 결정형 지르코노실리케이트가 이용될 수 있고, ZSM-5, ZSM-11, 제올라이트 베타, ZSM-12, ZSM-48 및 MCM-41과 동형의 격자 구조를 갖는 물질을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서 지지체로서 이용될 수 있는 상이한 타입의 지르코노실리케이트을 개시하는 예시적인 간행물은 미합중국 특허 제 5,399,336호, 5,246,688호, 5,108,579호, 5,374,411호, 5,015,453호, 4,576,805호, 3,329,480호, 3,329,481호 및 3,329,482호, 유럽특허공개 제 466,545호 및 796,821호, Tuel 등 "중공성 실리카를 함유하는 지르코늄: 액상에서의 산화반응을 위한 신규 촉매," Chem. Commun. 651-652(1996), Wang 등, Stud. Surf. Sci. Catal. 83, 67-74(1994), Dongare 등, Zeolites 11, 690(1991)이 있고, 이들 각각은 본 명세서에 참조로서 삽입되어 있다.

본 발명에 이용되는 촉매에 적합한 다른 지지체는 실리카 또는 다른 규산질 물질상에 분산된 지르코늄을 포함한다. 지르코늄은 비조직 (무정형) 또는 조직 (결정형) 상, 또는 이의 조합내의 실리카 표면상에 분산될 수 있다. 활성 촉매 조성물을 얻을 수 있는 경우에는 어떠한 실리카 또는 다른 규산질 물질도 지지체내에서 이용될 수 있다. 결정형 실리카 및 무정형 실리카는 사용하기에 적합하고, 예컨대 훈증 실리카, 실리카겔, 침전 실리카, 침전 실리카겔, 실리칼리트 및 이의 혼합물을 포함한다. 실리카상에 로딩된 지르코늄은 실리카의 중량에 기초하여 전형적으로 약 0.05 내지 20 wt%이다. 실리카상에 지르코늄을 퇴적시키는 방법은 예컨대, 지르코늄 알콕시드, 지르코늄 설페이트, 지르코늄 할리드 또는 지르코늄 카복실레이트와 같은 지르코늄 화합물의 용액을 이용하여 실리카를 함침시키고, 건조시킨 다음, 선택적으로 하소하여 실시된다. 실리카상에 지르코늄 화합물을 흡착시키는 것은 실리카의 존재하에서 지르코늄 알콕시드를 용매화 분해하여 실시될 수도 있다. 또한, 지르코늄 할리드 또는 지르코늄 알콕시드와 같은 휘발성 지르코늄 화합물을 포함하는 기체 스트림에 실리카를 바람직하게는 승온에서 노출시키는 것과 같은 기체상 기술을 이용하여 지르코늄을 실리카상에 퇴적시킬 수 있다.

본 발명에 적합한 지지체의 다른 타입은 촉진제 원소의 실리케이트상에 분산된 지르코늄를 포함한다. 실리케이트는 무정형 또는 결정형일 수 있고, 예컨대 마그네슘 실리케이트, 칼슘 실리케이트, 바륨 실리케이트 등과 같은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족 희토류 금속 또는 악티늄족 금속의 실리케이트일 수 있다.

지르코늄-함유 지지체상에 로딩된 금은 촉매에 소망하는 수준의 촉매 활성을 부여하기 위하여 충분히 고농도이어야 하고, 이는 금이 부재한 경우에는 본 발명의 조건하에서 올레핀의 해당 에폭시화물로의 상당한 전환이 관찰되지 않기 때문이다. 금의 최적 양은 선택된 다른 반응 변수에 의해 결정되며, 지지체의 총 중량에 기초하여 약 0.01 내지 20 wt%가 효과적이다.

상기 금은 고상의 지지체에 금속을 퇴적시키는 방법으로 당업계에 공지된 기술에 의해 지르코늄-함유 지지체상에 침전시킬 수 있고, 예컨대 함침, 공동-침전, 화학적 증기 퇴적, 이온-교환 및 침전에 의한 퇴적을 포함한다.

티타늄 디옥시드와 같은 다른 금속 산화물상에 금을 퇴적시키는 방법들은 본 발명에서 이용되는 지르코늄-함유 지지체에 용이하게 채용될 수 있다. 상기한 방법들은 다음과 같은 간행물에 상술되어 있고, 이들 각각은 본 명세서에 참조로서 삽입되어 있다: WO 98/00413; WO 98/00414; WO 98/00415; WO 97/34692; Haruta 등, J. Catal., 115, pp. 301-309 (1989); Tsubota 등, "촉매 V의 제조", Stud. Surf. Sci. Catal., 63, G. Poncelet 등, eds, Elsevier, pp. 695-704(1991); Kobayashi 등, Sensors and Actuators, B1, pp. 222-225(1990); 미합중국 특허 제 5,623,090호; Haruta 등, J. Catal., 144, 175(1993); 미합중국 특허 제 4,839,327호, 4,937,219호, 5,051,394호; Tsubota 등, "촉매 VI의 제조", G. Poncelet 등, eds, Elsevier, pp. 227-235(1995); Okumura 등, Solid State Ionics, 95, 143(1997); 미합중국 특허 제 4,698,324호.

본 발명의 방법에 적합한 촉매를 제조하는 적합한 방법은 지르코늄-함유 지지체의 표면상에 히드록시드 형태로 금을 퇴적시키고 침전시키는 과정을 포함한다. 예를 들어, 수용성 금 히드록시드 화합물의 수용액 (예컨대, 산성의 금 화합물 용액의 pH를 알칼리 금속 히드록시드와 같은 염기를 이용하여 중성 또는 약 염기성으로 조절하여 얻어짐)은 지지체상에 고정화된 금 히드록시드 화합물을 갖는 지지체의 현탁액을 얻기 위하여 지르코니아와 같은 지르코늄-함유 지지체와 화합시킬 수 있다. 이어, 상기 지지체를 여과, 디캔테이션, 원심분리 또는 다른 수단을 이용하고, 선택적으로

물과 같은 적합한 세척 용매의 일부분 또는 그 이상의 부분으로 세척하고, 건조 및/또는 하소 (예컨대, 공기 또는 불활성 대기하에서 300℃ 이상의 온도에서 가열)하여 현탁액으로부터 분리한다.

1종 또는 그 이상의 촉진제는 본 발명의 작용을 개선시키기 위하여 촉매내로 삽입될 수 있다. 촉매 활성 또는 에폭시화물에 대한 선택도를 증가시키거나 또는 촉매의 유용한 수명을 연장시켜 촉매의 생산성을 강화하는 촉진제는 특히 바람직하다. 바람직하게는, 상기 촉진제는 리튬, 소듐, 포타슘, 루비듐 또는 세슘과 같은 주기율표에서의 I족으로부터 선택되는 알

칼리 금속, 또는 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨과 같은 주기율표에서의 II족으로부터 선택되는 알칼리 토금속일 수 있다. 또한, 란탄족 희토류 금속 및/또는 악티늄족 금속도 촉진제로서 이용될 수 있다. 전형적으로, 지르코늄-함유 지지체상에 퇴적되는 촉진제의 양은 촉매의 총 중량에 기초하여 약 0.1 내지 10 wt%이다. 상기 지지체 물질이 지르코네이트 또는 실리케이트 촉진제를 포함하는 경우에는, 촉진제의 양은 10 wt%보다 상당하게 클 수도 있다.

선택적으로, 본 발명의 촉매는 지르코늄-함유 지지체와 상이한 화학적 조성을 갖는 이차 지지체로 사출 성형되거나, 상기 이차 지지체에 결합 또는 지지화될 수 있다. 상기 이차 지지체는 촉매의 물성 (강도 또는 내모성)과 같은 촉매의 특성을 개선하기 위하여 이용될 수 있고, 또는 촉매 입자를 붙들기 위한 바인더로서 이용될 수 있다. 이차 지지체로서 유용한 물질의 예는 실리카, 알루미나, 티타니아, 알루미나실리케이트, 클레이, 마그네시아, 탄소 등 및 이의 혼합물을 포함한다. 최종적인 촉매는 불균일 촉매에 통상적으로 이용되는 어떠한 형상으로도 형성시킬 수 있고, 예컨대 분말, 펠렛, 구, 모노리스, 그래뉼, 사출물 등을 포함한다.

본 발명의 방법은 예컨대, 배치, 고정층, 운반층, 유동층, 동층, 쉘 튜브, 버블 컬럼 및 트릭클층 반응기를 포함하는 증기상 또는 액상 과정에 적합한 통상적인 반응기내에서 실시될 수 있다. 상기 반응기는 연속적, 간헐적, 또는 스윙 플로우로 작동될 수 있다. 본 발명의 방법은 발열반응이기 때문에, 촉매 활성도 및 선택도를 최적화하기 위하여 발생된 열을 제거 또는 제어하는 데 필요한 적합한 수단이 제공되어야 한다.

반응물을 촉매와 약 20℃ 내지 250℃에서 접촉시키는 것이 일반적으로 바람직하고, 촉매의 종류, 올레핀, 반응물 비율 및 통상적인 실험에 의해 용이하게 확정되는 다른 변수에 의해 최적 온도가 결정된다. 압력은 전형적으로 대략 대기압으로부터 약 34473.8 kPa (5000 psig)이다. 본 발명의 방법이 증기상에서 실시되는 경우에는, 반응기를 통한 공급 기체 (올레핀, 수소, 산소, 선택적 희석제(들))의 공간 속도는 일반적으로 100 내지 10,000 hr^{-1} ㎖/g 촉매이다.

촉매 조성 및 반응 조건은 연장된 기간동안 만족할만한 고생산성으로 본 발명 방법이 작동되도록 선택될 수 있지만, 촉매는 궁극적으로 활성 및/또는 에폭시화물 선택도가 감소되므로, 연속적 작동은 경제적으로 유리하지 않다. 이러한 시점에서 촉매는 대체되거나 또는 재생될 수 있다. 적합한 재생 방법은, 예컨대 수소 및/또는 산소를 포함하는 기체 스트림 (불활성 기체 또는 물이 존재할 수도 있고; 바람직하게는 재생 과정은 올레핀 또는 다른 반응성 물질의 부재하에서 실시된다)내에서 소모된 촉매를 승온에서 가열하는 단계를 포함한다.

실시예

실시예 1

촉매를 다음과 같은 퇴적-침전 방법에 의해 제조하였다. 클로로오르산 (0.252 g)을 400 ㎖의 탈이온수에 용해하였다. 결과 용액의 온도를 70℃까지 증가시킨 다음, 용액의 pH를 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 7.5로 조정하였다. 이어, 지르코니아 (10 g)를 용액에 첨가하고, 결과 현탁액을 1시간 동안 교반하였다. 수용액으로부터 여과에 의해 고체를 분리하고, 탈이온수 1 ℓ로 세척한 다음, 다시 한번 여과하였다. 상기 세척 및 여과 과정을 두번 더 반복하였다. 이렇게 하여 수득된 세척된 고체를 실온에서 16시간 동안 진공-건조한 다음, 공기중에서 4시간 동안 100℃에서 건조하고, 최종적으로 공기중에서 4시간 동안 400℃에서 하소하였다. 이렇게 하여 수득된 촉매는 원소분석에 따르면, 1.0 wt% Au, 0.02 wt% Ti, 0.03 wt% Na, 및 0.01 wt% Cl의 조성을 갖었다. 촉매의 표면적은 43.6 ㎡/g이었다.

상술한 촉매의 1.6 g (2 ㎖)을 관형 반응기에 로딩하였다. 이어, 다수의 런 (A-G)을 실시하였고, 수소, 산소, 프로필렌 및 질소를 포함하는 공급 스트림은 촉매층을 통과하였으며, 반응기에서 나오는 기체성 생성물은 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 또한, 각각의 런의 말단에서 촉매를 분석하여 런 동안에 촉매에 축적된 비휘발성 고체의 양을 결정하였다. 상기한 과정은 질소로 퍼징하고, 질소내 2.5% 산소의 혼합물을 촉매에 약 4시간 동안 400℃에서 통과시켜 실시된다. 반응기로부터의 배출물을 수집하고, 기체 크로마토그래피로 분석하여 이산화탄소의 농도를 결정하였다. 이어, 모든 탄소는 촉매 재생 과정 동안 CO_2로 전환된다는 가정에 기초하여 CO_2 측정치로부터 촉매의 탄소 함량을 계산하였다. 피드스트림 조성, 온도 및 압력의 변화가 야기하는 효과는 다음 표 1과 같다.

[표 1]

런	A	B	C	D	E	F	G
온도(℃)	50	37	50	40	40	40	40
압력(kPa (psig))	103.4 (15)	103.4 (15)	103.4 (15)	344.7 (50)	586.1 (85)	586.1 (85)	586.1 (85)
피드스트림							
H_2, %	9	9	8	9	9	14	11
O_2, %	4.2	4.1	4.2	4.2	4.3	3.6	3.4
C_3H_6, %	8	9	9	9	8	15	21
GHSV(hr-1)	1320	1320	660	1320	1320	780	1620
런 시간(hr)	15	4	5	15	3	15	17
누적 결과							
C_3H_6, 전환율(%)	0.4	0.6	1.2	0.4	1.3	0.4	0.2
선택도 (%)							
프로필렌 옥시드	8	6	6	20	11	27	30
프로판	0	3	6	5	3	5	11
CO_2	7	5	9	4	4	2	2
아세톤	3	3	4	10	6	22	15
비휘발성 고체	82	83	75	61	76	44	42
기체상 분포 (몰%)							
프로필렌 옥시드	44	35	24	51	46	48	52
프로판	0	18	24	13	13	9	19
CO_2	39	29	36	10	17	4	3
아세톤	17	18	16	26	25	39	26

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 수소 및 (b) 지지체와 상기 지지체 상에 침전된 (deposited) 금을 포함하는 촉매의 존재하에서, C_3-C_6 올레핀을 산소와 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 지지체는 지르코늄의 산화물, 지르코네이트, 지르코노실리케이트, 실리카상에 분산된 지르코늄 및 실리케이트상에 분산된 지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 C_3-C_6 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 부타디엔, 알릴알코올, 알릴 클로리드, 스틸렌 및 시클로헥센으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 지지체는 지르코늄의 산화물을 포함함을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 0.05 내지 5.0 wt%의 금을 포함함을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 접촉 단계는 20℃ 내지 250℃에서 실시됨을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 지지체는 실리카상에 분산된 지르코늄을 포함함을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 지지체는 지르코노실리케이트를 포함함을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 접촉 단계는 증기상에서 실시됨을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 접촉 단계는 액상에서 실시됨을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족 희토류 금속, 악티늄족 금속 및 이의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 촉진제를 추가적으로 포함함을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 상기 접촉 단계에 희석제가 추가적으로 포함됨을 특징으로 하는 에폭시화물의 제조방법.