



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월12일
(11) 등록번호 10-2646969
(24) 등록일자 2024년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/02 (2020.01) C01B 39/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/026 (2013.01)
C01B 39/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7015849
(22) 출원일자(국제) 2018년11월23일
심사청구일자 2021년11월18일
(85) 번역문제출일자 2020년06월02일
(65) 공개번호 10-2020-0096525
(43) 공개일자 2020년08월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/082304
(87) 국제공개번호 WO 2019/110322
국제공개일자 2019년06월13일
(30) 우선권주장
17205799.4 2017년12월07일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR100460363 B1
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
에보닉 오퍼레이션스 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 슈트라쎬 1-11
(72) 발명자
슈미트 프란츠
독일 60386 프랑크푸르트 미텔제슈트라쎬 34
안톤 요한
독일 46284 도르슈텐 텐더리히슈트라쎬 1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 김수미

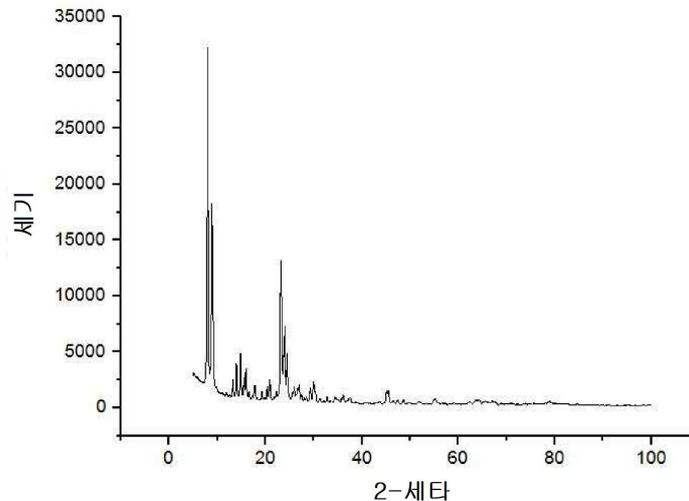
(54) 발명의 명칭 화염 분무 열분해에 의한 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조

(57) 요약

본 발명은

a) (A) 적어도 하나의 규소 공급원, (B) 적어도 하나의 금속 공급원 및 (C) 적어도 하나의 광화제를 포함하는 수성 혼합물에서의 열수 합성에 의해 반응 생성물로서 다공성 결정질 금속 실리케이트를 포함하는 수성 현탁액을
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



수득하는 단계; 및

b) 반응 생성물의 하소 단계

를 포함하는 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법으로서,

하소는 450-2200℃ 범위의 단일 연소 온도에서 화염 분무 열분해에 의해 수행되고, 단계 a) 에서 수득된 ≤ 70 중량% 의 고체 함량을 갖는 현탁액은 산소의 존재 하에 연료의 연소에 의해 생성된 화염에 분무되어 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트를 형성하는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
파스칼리 마티아스	JP2015511945 A
독일 48163 뮌슈터 암 블뤼텐하인 5아	CN106517919 B
하인르트 안드레아	US20190352189 A1
독일 60388 프랑크푸르트 암 레벤보른 1	US20200231438 A1
빌란트 슈테판	WO2018201054 A1
독일 63456 하나우 레오폴트-임그람-슈트라쎈 10	WO2020064401 A1
모렐 하이코	
독일 63110 로드가우 프란츠-카프카-슈트라쎈 16아	
크레쓰 페터	
독일 63791 칼슈타인 하우프트슈트라쎈 97	
하게만 미하엘	
중국 201702 상하이 칭 푸 디스트릭트 후 칭 평 로	
드 라인 1517 블록 385 레이크사이드 빌라	

명세서

청구범위

청구항 1

a) (A) 적어도 하나의 규소 공급원, (B) 적어도 하나의 금속 공급원 및 (C) 적어도 하나의 광화제를 포함하는 수성 혼합물에서의 열수 합성에 의해 반응 생성물로서 다공성 결정질 금속 실리케이트를 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계; 및

b) 반응 생성물의 하소 단계

를 포함하는 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법으로서,

하소는 450-2200°C 범위의 단열 연소 온도에서 화염 분무 열분해에 의해 수행되고, 단계 a) 에서 수득된 ≤ 70 중량% 의 고체 함량을 갖는 현탁액은 산소의 존재 하에 연료의 연소에 의해 생성된 화염에 분무되어 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트를 형성하는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 다공성 결정질 금속 실리케이트가 제올라이트 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 다공성 결정질 금속 실리케이트가 LTA, MFI, FAU, MOR, MEL 또는 MWW 유형의 결정 구조를 갖는 제올라이트 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 금속 공급원이 티타늄 (Ti), 알루미늄 (Al), 지르코늄 (Zr), 철 (Fe), 주석 (Sn), 게르마늄 (Ge), 인듐 (In) 및 붕소 (B) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소의 공급원인 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 연료가 수소, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 천연 가스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 단계 a) 에서 수득된 현탁액의 단계 b) 에서의 이의 전환에서 평균 체류 시간이 0.1 내지 10 s 범위인 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 DIN 18128:2002-12 에 따른 점화 손실이 5 중량% 미만인 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 단계 a) 에서의 수성 혼합물이 적합한 시드 결정을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 단계 a) 에서의 수성 혼합물이 아민, 4차 암모늄 화합물, 알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 템플레이트를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케

이트의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 단계 a) 가 내압 반응기에서 생성된 자생 압력 하에서 100 내지 250℃ 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 단계 a) 에서, 성분 (A) 및 성분 (B) 가 하나의 물질로 함께 존재하고 이 물질은 비정질 혼합 금속-산화규소, 금속 산화물로 도핑된 비정질 이산화규소, 금속으로 함침된 비정질 이산화규소, 금속 실리케이트, 금속-도핑된 테트라알킬 오르토실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 성분 (A) 가 금속 산화물로 도핑된 비정질 이산화규소, 금속으로 함침된 비정질 이산화규소, 또는 비정질 혼합 금속-산화규소인 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 단계 a) 에서, 성분 (A) 는 고체 형태이고 성분 (B) 는 액체 형태인 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 성분 (A) 가 발열성 이산화규소, 침전된 이산화규소, 졸-겔 방법에 의해 제조된 이산화규소 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 성분 (A) 가 침전에 의해 제조된 고순도 이산화규소 또는 발열성 이산화규소인 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 다음에 하기 단계를 포함하는 성형 단계 c) 가 이어지는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법:

- (1) 물을 첨가하여 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 수성 현탁액을 수득하는 단계,
- (2) 단계 (1) 의 현탁액을 과립화 보조제와 혼합하는 단계,
- (3) 압밀, 과립화, 분무 건조, 분무 과립화 또는 압출하여 미세 과립, 구체, 정제, 고체 실린더, 중공 실린더 또는 벌집 형태의 다공성 결정질 금속 실리케이트를 수득하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리케이트는 SiO₄ 사면체에 의해 형성된 화합물을 말하며, 사면체는 다양한 방식으로 서로 결합될 수 있다. 이러한 종류의 실리케이트 구조는 다른 원소, 예를 들어 금속을 함유할 수 있으며, 금속 실리케이트로 지칭된다. 이러한 금속 실리케이트의 중요한 예는 제올라이트의 그것이다.

- [0003] 제올라이트는 결정질 실리케이트, 예를 들어 알루미늄실리케이트로서, 실리케이트 사면체 (SiO_4^-) 및 다른 구조 단위 (예를 들어 AlO_4^- 사면체) 의 3차원 연결은 공동 및 공극을 갖는 규칙적인 구조를 발생시킨다. 다양한 유형의 제올라이트가 존재하며, 이는 구조 유형에 따라 명명된다. 제올라이트, 특히 알려진 제올라이트의 결정 구조 유형에 관한 일반 정보는 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Zeolites" chapter, published online on 15.04.2012, DOI: 10.1002/14356007.a28_475.pub2.] 에서 확인할 수 있다.
- [0004] 고유한 공극 구조로 인해 제올라이트는 흥미로운 촉매 특성을 가질 수 있으며, 예를 들어 산화 촉매로 사용될 수 있다.
- [0005] 합성 제올라이트는 종종 공극 구조 형성 템플레이트의 존재 하에 열수 합성에 의해 제조된다. CN 101348263 A 는 예를 들어 하기 공정 단계를 포함하는 50 내지 5000 의 Si/Al 비 및 30 내지 200 μm 의 입자 크기를 갖는 제올라이트의 제조 방법을 개시하고 있다: (1) 규소 공급원 및 알루미늄 공급원 및 금속 하이드록사이드를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계; (2) 가수분해 반응 단계; (3) 알루미늄실리케이트 미소 구조를 형성하는 혼합물의 후속 분무-건조 단계; (4) 160 내지 200°C 의 온도에서 물 및 유기 아민의 존재 하에 미리 제조된 미소 구조의 열수 반응 및 형성된 제올라이트의 결정화 단계; 및 (5) 세척 단계, (6) 건조 단계 및 (7) 350 내지 800 °C 의 온도에서 이의 하소 단계.
- [0006] US 4410501 A 는 티타늄 실리카라이트의 제조 방법을 개시하고 있다. 티타늄 실리카라이트는 (1) 175°C 에서 테트라-n-프로필암모늄 하이드록사이드의 존재 하에 가수 분해성 규소 화합물, 예를 들어 테트라에틸 오르토 실리케이트, 및 가수 분해성 티타늄 화합물로부터 진행하는 합성 겔의 형성, (2) 이 반응 혼합물의 후속 열수 합성, 가수분해 및 결정화에 의해 제조된다. 결정화가 종료된 후, 결정은 (3) 여과에 의해 제거되고, (4) 세척되고, (5) 건조되고, 마지막으로 (6) 550°C 에서 6 h 동안 하소된다.
- [0007] EP 814058 A1 은 상응하는 발열성 혼합 금속-산화규소로부터 다양한 제올라이트의 제조를 개시하고 있다. 혼합 금속-산화규소는 (1) 아민, 암모늄 화합물 및 알칼리 금속/알칼리 토금속 하이드록사이드로부터 선택되는 템플레이트의 존재 하에 100 내지 220°C 의 온도에서 열수 합성, 이어서 (2) 여과, (3) 물을 사용한 세척 및 (4) 예를 들어 4 시간 이내에 550°C 의 온도에서 하소에 의해 수득된다. 특정 구현예에서, 분무 건조에 의해, 예비 형성된, 템플레이트-함유 과립 혼합 옥사이드 재료가 제조되고, 이어서 열수 합성되고, 여과되고, 세척되고 하소된다.
- [0008] CN1482062 는 고체 실리카 겔이 무기 티타늄 공급원과 열수 반응되는 티타늄 실리카라이트-1 의 제조 방법을 개시하고 있다. 방법은 하기 단계를 포함한다: (1) 고체 실리카 겔의 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 로의 함침, (2) 하소, (3) 실리카 겔과 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{TPAOH} + \text{물}$ 의 열수 합성, (4) 여과, (5) 세척, (6) 건조, (7) 하소.
- [0009] 상기 기재된 모든 방법은 시간이 많이 걸리는 다단계 절차를 포함한다. 보다 구체적으로, 공-반응물 또는 미반응 반응물 등으로부터 생성되는 불순물을 제거하기 위해 형성된 제올라이트의 여과 및 세척이 필요하다. 이는 종종 수생 생물에 유해하고 처리가 어려운 물질, 예컨대 테트라알킬암모늄 염을 함유하는 상당한 양의 오수를 생성한다. 따라서, 종래의 방법보다 적은 수의 공정 단계를 가지며, 둘째로 생성물 폐기물의 처리와 관련된 문제를 해결하는 방법을 개발하는 것이 매우 바람직할 것이다.

발명의 내용

- [0010] 이러한 문제는
- [0011] a) (A) 적어도 하나의 규소 공급원, (B) 적어도 하나의 금속 공급원 및 (C) 적어도 하나의 광화제를 포함하는 수성 혼합물에서의 열수 합성에 의해 반응 생성물로서 다공성 결정질 금속 실리케이트를 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계; 및
- [0012] b) 반응 생성물의 하소 단계
- [0013] 를 포함하는 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법으로서,
- [0014] 하소는 450-2200°C 범위의 단일 연소 온도에서 화염 분무 열분해에 의해 수행되고, 단계 a) 에서 수득된 ≤ 70 중량% 의 고체 함량을 갖는 현탁액은 산소의 존재 하에 연료의 연소에 의해 생성된 화염에 분무되어 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트를 형성하는 것을 특징으로 하는, 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 제조 방법

에 의해 해결된다.

- [0015] 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 에서 제조된 금속 실리케이트 구조는 놀랍게도 단계 b) 에서 비교적 높은 온도에서 열처리 동안 보존되며; 이는 특히 제올라이트의 다공성 구조에 해당된다. 예를 들어 제올라이트의 정렬된 공극 구조는 상승된 온도에서 파괴되는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, [Advanced Materials Research Vol. 287-290, 2011, p. 317-321] 에 따른 티타늄 실리카라이트-1 은 650°C 에서도 비가역적인 구조적 변화를 겪으며, 이는 이러한 재료의 촉매 특성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트는 바람직하게는 제올라이트 구조를 갖는다.
- [0017] 제올라이트는 결정질 실리케이트, 예를 들어 알루미늄실리케이트로서, 산소 원자를 통한 실리케이트 사면체 (SiO_4^-) 및 다른 구조 단위 (예를 들어 AlO_4^- 사면체) 의 3차원 연결이 공동 및 공극을 갖는 규칙적인 구조를 발생시킨다. 다양한 유형의 제올라이트가 존재하며, 이는 구조 유형에 따라 명명된다. 제올라이트, 특히 알려진 제올라이트의 결정 구조 유형에 관한 일반 정보는 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Zeolites" chapter, published online on 15.04.2012, DOI: 10.1002/14356007.a28_475.pub2 에서 확인할 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트는 바람직하게는 LTA, MFI, FAU, MOR, MEL 또는 MWW 유형의 결정 구조를 갖는 제올라이트 구조를 갖는다. 가장 바람직하게는, 금속 실리케이트는 MFI 및 MEL 유형의 결정 구조를 갖는다. 각각의 결정 구조 유형은 X-선 회절 (XRD) 에 의한 구조 분석에 의해 결정될 수 있다. 미세 및 메조다공성 재료의 구조 유형은 국제 제올라이트 협회 (IZA, www.iza-online.org) 에서 정하고 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 방법에 의해 접근 가능한 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트는 바람직하게는 미세 및 메조 공극을 갖는다. IUPAC 정의에 따르면, 미세 공극은 2 nm 미만의 직경을 갖는 것들을 의미하고 메조 공극은 2 내지 50 nm 의 직경을 갖는 것들을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0020] 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 일반적인 조성은 전형적으로 하기이다:
- [0021] $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{A}_m\text{O}_n)_x$,
- [0022] A 는 Ti, Al, Zr, Fe, Sn, Ge, In 및 B 로 이루어진 군으로부터의 원자가 p 의 금속이고; m 및 n 은 원자의 수이며, 여기서 $m \times p = 2n$ 이고; x 는 0.0001 내지 0.25, 바람직하게는 0.001 내지 0.2, 특히 0.005 내지 0.1 의 수이다. 다수의 상이한 금속 A 의 경우에, x 는 모든 금속 산화물의 총합에 상응하여 관련된다. A 는 바람직하게는 원소 티타늄 (Ti), 알루미늄 (Al), 지르코늄 (Zr), 철 (Fe), 주석 (Sn) 및 붕소 (B), Ge (게르마늄), In (인듐) 이며, 특히 바람직하게는 티타늄 (Ti) 이다.
- [0023] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트는 바람직하게는 티타늄 실리케이트, 붕소 실리케이트, 지르코늄 실리케이트, 알루미늄실리케이트 또는 철 실리케이트일 수 있다. 티타늄 실리케이트, 특히 티타늄 실리카라이트-1 (MFI 구조) 또는 티타늄 실리카라이트-2 (MEL 구조) 가 특히 바람직하다.
- [0024] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 규소 공급원은 원칙적으로 이산화규소 또는 규소-함유 혼합 옥사이드를 함유하거나, 또는 산화 또는 열적 및/또는 가수 분해의 결과로 이를 형성할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 그러나, 비정질 이산화규소 또는 비정질 규소-함유 혼합 옥사이드를 함유하거나 또는 산화 또는 열적 및/또는 가수 분해에 의해 이를 형성할 수 있는 화합물이 바람직하다. 이러한 규소 공급원은 예를 들어 발열성 이산화규소, 침전된 이산화규소, 졸-겔 방법에 의해 제조된 이산화규소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0025] 발연 실리카로도 지칭되는 발열성 이산화규소는 화염 가수분해 또는 화염 산화에 의해 제조된다. 이는 일반적으로 수소/산소 화염에서의 가수 분해성 또는 산화성 출발 물질의 산화 또는 가수 분해를 수반한다. 발열성 방법에 사용될 수 있는 출발 물질은 유기 및 무기 물질을 포함한다. 규소 테트라클로라이드가 특히 적합하다. 이렇게 수득된 친수성 실리카는 비정질이다. 발연 실리카는 일반적으로 응집된 형태이다. "응집된" 은 생성 동안 처음에 형성된 1차 입자라고 지칭되는 것이 반응의 추가 과정에서 3차원 네트워크를 형성하기 위해 강한 상호 연결을 만드는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 1차 입자는 실질적으로 공극이

전혀 없고 그 표면에 유리 하이드록실 기를 갖는다.

- [0026] 침전에 의해 제조된 이산화규소 (침전된 실리카) 는 예를 들어 워터글래스 용액 (소듐 실리케이트) 과 무기 산의 반응에서 형성된다.
- [0027] 졸-겔 방법은 졸로 지칭되는 콜로이드 분산액으로부터 비금속 무기 또는 하이브리드-중합체성 재료를 제조하는 방법이다.
- [0028] 졸 합성을 위한 출발 물질은 종종 규소 또는 금속의 알콕사이드이다. 이러한 출발 물질의 가수분해 및 형성되는 반응성 종 사이의 축합은 졸-겔 방법에서 필수적인 기본 반응이다. 졸-겔 방법에 적합한 규소 공급원은 특히 알킬이 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 테트라알킬 오르토실리케이트이다. 가장 바람직한 테트라알킬 오르토실리케이트는 테트라에틸 오르토실리케이트이다.
- [0029] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 금속 공급원은 금속 산화물 또는 금속-함유 혼합 옥사이드를 함유하거나, 또는 산화 또는 열적 및/또는 가수 분해의 결과로서 상응하는 금속 산화물 또는 혼합 옥사이드를 형성할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 본 발명의 맥락에서 사용되는 금속 공급원은 원소 티타늄 (Ti), 알루미늄 (Al), 지르코늄 (Zr), 철 (Fe), 주석 (Sn), 게르마늄 (Ge), 인듐 (In) 및 붕소 (B) 의 공급원이며, 티타늄이 특히 바람직하다.
- [0030] 당업자는 규소 및 금속의 적합한 공급원을 자유롭게 선택할 수 있다. 원칙적으로, 당업자는 다음 조합 중에서 선택한다: a) 규소 공급원 및 금속 공급원은 액체 형태이다, b) 규소 공급원은 고체 형태이고 금속 공급원은 액체 형태이다, c) 규소 공급원 및 금속 공급원은 하나의 물질로 함께 존재한다.
- [0031] 본원에서 "액체 형태" 는 규소 공급원 및/또는 금속 공급원이 액체 또는 용액 형태임을 의미한다.
- [0032] 고체 형태의 규소 공급원은 예를 들어 발열성 이산화규소, 침전된 이산화규소, 졸-겔 방법에 의해 제조된 이산화규소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 침전에 의해 제조된 고순도 이산화규소 또는 발열성 이산화규소가 바람직하다.
- [0033] 침전에 의해 제조된 고순도 이산화규소는 침전에 의해 제조되고 다음과 같은 함량을 갖는 이산화규소이다:
- [0034] a. 1 ppm 이하의 알루미늄
- [0035] b. 0.1 ppm 이하의 붕소
- [0036] c. 0.3 ppm 이하의 칼슘
- [0037] d. 0.6 ppm 이하의 철
- [0038] e. 0.5 ppm 이하의 니켈
- [0039] f. 0.1 ppm 이하의 인
- [0040] g. 1 ppm 이하의 티타늄
- [0041] h. 0.3 ppm 이하의 아연
- [0042] 여기서 상기 언급된 원소 및 또한 소듐 및 포타슘의 총계는 5 ppm 미만이다. 이러한 고순도 이산화규소는 WO 2010/037702 에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있다. WO 2010/037702 의 내용은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0043] 규소 공급원 및 금속 공급원은 다양한 방식으로 하나의 물질로 함께 존재할 수 있다. 이러한 물질의 예는 혼합 금속-산화규소, 금속 산화물-도핑된 이산화규소, 금속-함침된 이산화규소, 금속 실리케이트, 금속-도핑된 테트라알킬 오르토실리케이트 및 이들의 혼합물이다. 이러한 종류의 물질은 바람직하게는 비정질이다. 바람직하게는, 이러한 물질은 금속 산화물로 도핑된 비정질 이산화규소, 금속으로 함침된 비정질 이산화규소, 또는 비정질 혼합 금속-산화규소이다.
- [0044] "혼합 금속-산화규소" 는 SiO₂ 뿐만 아니라 바람직하게는 GeO₂, In₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, B₂O₃, SnO₂, ZrO₂ 또는 Fe₂O₃ 의 군으로부터의 하나 이상의 금속 산화물을 함유한다. 혼합 금속-산화규소는 임의의 적합한 방법, 예를 들어 화염 열분해, 공침전, 졸-겔 방법에 의해 제조될 수 있다. 혼합 금속-산화규소는 예를 들어 EP0814058 또는 DE102007049742 에 공지되어 있다.

- [0045] "금속 산화물-도핑된 이산화규소" 는 임의의 공지된 공정, 예를 들어 화염 열분해 또는 후속 하소가 있는 합침 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0046] "금속-합침된 이산화규소" 는 임의의 공지된 합침 공정, 예를 들어 "초기 습윤" 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 단계 a) 에서, 성분 (A) 및 성분 (B) 는 하나의 물질로 함께 존재하고 이 물질은 비정질 혼합 금속-산화규소, 금속 산화물로 도핑된 비정질 이산화규소, 금속으로 합침된 비정질 이산화규소, 금속 실리케이트, 금속-도핑된 테트라알킬 오르토실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 여기서 성분 (A) 는 금속 산화물로 도핑된 비정질 이산화규소, 금속으로 합침된 비정질 이산화규소, 또는 비정질 혼합 금속-산화규소이다.
- [0048] 본 발명에 따른 방법의 추가의 바람직한 구현예에서, 단계 a) 에서, 성분 (A) 는 고체 형태이고 성분 (B) 는 액체 형태이다. 보다 바람직하게는, 여기서 성분 (A) 는 발열성 이산화규소, 침전된 이산화규소, 졸-겔 방법에 의해 제조된 이산화규소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 여기서 성분 (A) 는 침전에 의해 제조된 고순도 이산화규소 또는 발열성 이산화규소이다.
- [0049] 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트에 대한 열수 합성은 그 자체로 공지되어 있다. 제올라이트, 특히 금속 실리케이트의 열수 합성에도 동일하게 적용된다. 따라서, 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 는 특정 파라미터로 제한되지 않는다. 대신, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 열수 합성에 대해 당업자에게 공지된 모든 반응물 및 파라미터가 또한 여기에서 적합하다.
- [0050] 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 에서, (A) 적어도 하나의 규소 공급원, (B) 적어도 하나의 금속 공급원 및 (C) 적어도 하나의 광화제를 포함하는 수성 혼합물에서의 열수 합성에 의해, 다공성 결정질 금속 실리케이트를 포함하는 수성 현탁액이 반응 생성물로서 수득된다. 열수 결정 성장으로도 지칭되는 열수 합성은 100°C 초과 내지 약 300°C 의 온도 및 약 100 bar 이하의 상승된 압력에서 수성 혼합물로부터 결정화이다. 이는 수성 혼합물로부터의 성장이 일반적으로 거의 용해되지 않는 물질에 사용될 수 있음을 의미한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 는 내압 반응기, 예를 들어 오토클레이브에서 생성된 자생 압력 하에서 100 내지 250°C, 보다 바람직하게는 100 내지 200°C 의 온도에서 수행된다. 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 에서 열수 합성에서 확립된 압력은 1.05 내지 50 bar 범위일 수 있다. 바람직하게는, 압력은 1.5 내지 30 bar 범위이고; 보다 바람직하게는, 압력은 2 내지 20 bar 범위이다.
- [0051] 상기 언급된 본 발명에 따른 방법의 조건 하에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 의 수행 지속 기간은 통상적으로 12 시간 미만이다. 바람직하게는, 단계 a) 의 수행 시간은 0.1 내지 6 시간 범위이고; 보다 바람직하게는 0.5 내지 4 시간 범위이다.
- [0052] 대부분의 경우에서 사용되는 광화제는 HF 또는 유기 또는 무기 염기, 예컨대 4차 암모늄 하이드록사이드, 예를 들어 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 또는 무기 하이드록사이드, 예컨대 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드, 암모늄 하이드록사이드 또는 칼슘 하이드록사이드이다. 이들은 규소 공급원 및 금속 공급원의 더 나은 용해를 제공하고 결정 형성을 위한 이상적인 pH 를 달성할 수 있게 한다. 뿐만 아니라, 또한, 광화제로서 금속 공급원 및 규소 공급원과 착물을 형성할 수 있는 화합물을 사용할 수도 있다. 열수 합성은 전형적으로 7 을 초과하는 pH 에서 염기성 배지에서 수행된다. 바람직하게는, pH 는 8 내지 14 의 범위; 보다 바람직하게는 9 내지 13 의 범위이다.
- [0053] 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 의 최적 성능을 위해, 수성 혼합물은 적합한 시드 결정을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 종류의 시드 결정은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 방법에서, 단계 a) 에서의 수성 혼합물은 아민, 4차 암모늄 화합물, 알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 템플레이트를 추가로 포함할 수 있다. 템플레이트는 열수 합성 동안 생성물의 결정 격자 내 혼입에 의해 형성된 금속 실리케이트의 결정 구조를 결정하는 화합물이다. 적합한 아민의 예는 하기이다: 트리(n-프로필)아민, 디(n-프로필)아민, n-프로필아민, 디(n-부틸)아민, 에틸렌디아민, 프로판올아민, 에탄올아민, 퀴누클리딘 및 이의 치환된 유도체, 암모니아, 암모늄 염, 모르폴린, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 디프로필렌트리아민, 디헥사메틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디에틸렌트리아민, 1-알킬-4-아조바이시클로[2.2.2]옥탄 4-옥사이드 할라이드. 적합한 알코올의 예는 하기이다: 글리세롤, 헥산디올, 펜탄디올.
- [0055] 예를 들어 티타늄 실리카라이트-1 (MFI 구조) 의 제조에, 예를 들어 티타늄 실리카라이트-2 (MEL 구조) 의 제조

에, 테트라알킬암모늄 화합물, 예컨대 테트라알킬암모늄 하이드록사이드, 특히 테트라-n-프로필암모늄 하이드록사이드 (TPAOH), 테트라-n-부틸암모늄 하이드록사이드, 및 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 4차 암모늄 화합물은 바람직하게는 수용액의 형태로 사용된다.

[0056] 사용된 규소의 양에 대한 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 에서 사용된 템플레이트의 몰비는 원칙적으로 제한되지 않는다. 바람직하게는, $0.12 \leq \text{템플레이트의 mol/규소의 mol} < 0.20$ 이다.

[0057] 용어 "화염 분무 열분해" 는 당업자에게 잘 알려져 있으며 산소의 존재 하에 연료의 연소에 의해 생성된 화염에서 현탁액 또는 분무에 의해 기체 스트림에 미세하게 분포된 액체 재료의 열적 산화 전환 방법에 관한 것이다.

화염 분무 열분해는 예를 들어 WO 2017/001366 A1 및 US 2002/0041963 A1 에 기재되어 있는 금속 산화물의 제조를 위해 확립된 방법이다. 예를 들어, WO 2017/001366 A1 은 화염 분무 열분해에 의해 금속 산화물 분말을 제조하기 위한 이러한 종류의 방법으로서, 실록산-함유 에어로졸이 반응기에서 화염에 바로 도입되고, 반응기에서 이산화규소로 전환되는 방법을 개시하고 있다.

[0058] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서 사용되는 연료의 예는 수소, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 천연 가스 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들은 바람직하게는 단계 b) 의 수행에 적합한 반응기에 기체 상태로 공급된다.

[0059] 산소는 임의의 산소 기체 형태로 공급될 수 있다. 공기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0060] 단열 연소 온도는 적어도 하나의 연료 및 산화제의 연소 공정의 특성화를 위한 전문가 분야에서 표준 파라미터이며, 그 상태는 연소 개시 전에 공지되어 있다. 따라서, 예를 들어 상응하는 반응기에서의 단열 연소 온도는 공지된 방법 파라미터, 예컨대 예열 온도, 질량 유량 등으로부터 당업자에게 공지된 방식으로 계산될 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 의 수행 동안 단열 연소 온도는 450 내지 2200°C 범위이다. 단열 연소 온도는 특히 바람직하게는 450 내지 1600°C 범위, 보다 바람직하게는 500 내지 1400°C 범위, 추가로 바람직하게는 500 내지 1200°C 범위, 추가로 바람직하게는 550 내지 1000°C 범위, 가장 바람직하게는 600 내지 900°C 범위이다.

[0062] 측정 위치에 따라, 화염에서 실제로 생성되는 온도는 비교적 넓은 범위 내에서 달라진다. 예를 들어, 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서, 점화 위치 1.5 m 아래에서 측정된 온도는 적어도 300°C 일 수 있으며; 바람직하게는, 점화 위치 1.5 m 아래의 온도는 400 내지 800°C 범위이다.

[0063] 단계 b) 의 수행을 위한 반응기에서의 단계 a) 에서 수득된 현탁액의 평균 체류 시간은 1 ms 내지 100 s 일 수 있다. 바람직하게는, 평균 체류 시간은 0.1 내지 10 s 범위; 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 s 범위이다. 상기 언급된 반응기에서의 평균 체류 시간 ($\langle t \rangle$, [s]) 의 계산은 단위 시간 당 반응기에 공급된 기체의 총 부피 (V_t , [m³/s (STP)]) 및 반응기 부피 (V_R , [m³]) 를 사용하여 수행된다.

[0064] $\langle t \rangle = V_R/V_t$

[0065] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서의 상기 언급된 온도 및 평균 체류 시간은 바람직하게는 유기 템플레이트의 산화적 분해가 이 단계에서 발생하지만, 수득된 생성물의 다공성 구조가 매우 높은 온도에서 손상되지 않도록 선택된다. 따라서, 지속적인 적용의 경우에서, 금속 실리케이트의 공극 구조에 비가역적인 변화를 야기할 수 있는 비교적 높은 화염 온도가 설정되는 경우, 화염에서의 비교적 짧은 체류 시간을 선택하는 것이 유리하다.

[0066] 단계 a) 에서 수득된 수성 현탁액의 고체 함량 w_{FT} (wt.%) 은 이 현탁액의 총 질량 (M_S) 및 이 현탁액 중 물의 질량 (M_{H_2O}) 으로부터 계산될 수 있다:

[0067] $w_{FT} = (M_S - M_{H_2O})/M_S * 100\%$

[0068] 단계 a) 에서 수득된 현탁액의 고체 함량은 ≤ 70 중량% 이다. 바람직하게는, 고체 함량은 10 중량% 내지 70 중량% 범위이고; 보다 바람직하게는 10 중량% 내지 60 중량% 범위이고; 가장 바람직하게는 20 중량% 내지 50 중량% 범위이다. 70 중량% 초과인 고체 함량은 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서 분무 및 화염 분무 열분해에 기술적 어려움을 야기할 것이며, 10 중량% 미만의 보다 낮은 고체 함량은 과도하게 많은 양의 물을 증발시키기 때문에 본 발명의 방법의 경제성에 악영향을 미칠 것이다. 당업자는 고체 함량을 조정하는 방법을 알고 있다; 예를 들어, 반응물은 적합한 농도로 사용될 수 있거나 또는 현탁액은 상응하게 희석될 수 있다.

- [0069] 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 에서 수득된 수성 분산액 중 금속 실리케이트 입자의 중앙 입자 직경 (d50) 은 바람직하게는 500 nm 미만, 보다 바람직하게는 400 nm 미만이다. 금속 실리케이트 입자의 중앙 입자 직경은 동적 레이저 광 산란 (DLS) 에 의해 결정될 수 있다.
- [0070] 점화 손실 (중량%) 은 샘플 중 유기 물질의 비율로서 DIN 18128:2002-12 에 의해 정의된다. 애싱(ashing) 은 샘플에서 유기 성분을 제거하고; 예를 들어, 존재하는 탄소는 산화되고 이산화탄소로 빠져 나간다. 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트의 DIN 18128:2002-12 에 따른 점화 손실 은 바람직하게는 5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 3 중량% 미만, 가장 바람직하게는 2 중량% 미만이다.
- [0071] 템플레이트가 사용되는 경우, 바람직하게는 템플레이트의 적어도 부분적인 열적 및/또는 산화적 분해가 본 발명 에 따른 방법의 단계 b) 에서 발생한다. 보다 바람직하게는, 사용된 템플레이트는 여기서 70 중량% 초과 의 정도, 가장 바람직하게는 90 중량% 초과 의 정도로 분해된다.
- [0072] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 미분, 다공성 결정질 금속 실리케이트는 $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 30 내지 $800 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 바람직하게는 50 내지 $700 \text{ m}^2/\text{g}$, 가장 바람직하게는 70 내지 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가질 수 있다. 간단히 BET 표면적으로도 지칭되는 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller 방법에 따라 질소 흡착에 의 해 DIN 9277:2014 에 따라 결정된다.
- [0073] 탈착된 누적 질소 공극 부피는 BJH (BARRETT, JOYNER and HALENDA, *Journal of the American Chemical Society*, 73:373-380, 1951) 에 따라 결정된다.
- [0074] 본 발명에 따른 방법은 분말 형태의 다공성 결정질 금속 실리케이트를 제공한다. 산화 촉매로서 사용을 위 해, 이들은 분말 촉매를 성형하는 공지된 공정, 예를 들어 압밀, 과립화, 분무 건조, 분무 과립화 또는 압출에 의해 예를 들어 미세 과립, 구체, 정제, 고체 실린더, 중공 실린더 벌집 형태의 사용에 적합한 형태로 원하는 대로 전환될 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 방법의 추가의 구현예에서, 단계 b) 다음에 하기 단계를 포함하는 성형 단계 c) 가 이어진다:
- [0076] (1) 물을 첨가하여 다공성 결정질 금속 실리케이트의 수성 현탁액을 수득하는 단계,
- [0077] (2) 단계 (1) 의 현탁액을 과립 보조제와 혼합하는 단계,
- [0078] (3) 압밀, 과립화, 분무 건조, 분무 과립화 또는 압출하여 미세 과립, 구체, 정제, 고체 실린더, 중공 실린더 또는 벌집 형태의 다공성 결정질 금속 실리케이트를 수득하는 단계.
- [0079] 이러한 성형체의 입자 크기는 바람직하게는 0.1 내지 10 mm 범위이다.
- [0080] 혼합 및 성형을 위해, 공지된 모든 혼합 및 성형 장치 및 공정을 사용할 수 있고 모든 표준 과립화 보조제를 사 용할 수 있다. 이러한 종류의 공지된 성형 장치는 예를 들어 Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th edition, volume 2, page 295 ff., 1972 에 기재되어 있다. 일축 및 이축 압출기 또는 압출 프레스를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 예를 들어 고체 실린더, 중공 실린더, 벌 등과 같은 수많은 공지된 기하 구조를 제조할 수 있다. 그러나, 벌집 형태를 제조할 수도 있다.
- [0081] 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b) 의 수행 동안 분무되며, 즉 주변 기체에 미 세하게 분포되므로, 에어로졸, 기체와 여기에 미세하게 분포된 액체 액적으로 이루어진 삼상 고체/액체/기체 혼 합물을 형성하며, 이는 고체 입자를 포함한다. 수성 현탁액의 분무에 사용되는 기체는 산소 및/또는 상기 열거된 연료 중 적어도 하나 및/또는 적어도 하나의 불활성 기체, 예를 들어 질소를 포함할 수 있다. 분무 를 위해, N_2 , H_2 또는 공기를 사용하는 것이 바람직하며, 공기가 특히 바람직하다.
- [0082] 수성 현탁액의 분무에서 단계 a) 에서 형성된 에어로졸은 바람직하게는 2 mm 이하, 보다 바람직하게는 1 mm 이 하, 가장 바람직하게는 0.5 mm 이하의 수 평균 액적 직경을 갖는 액체 액적을 포함한다. 이러한 에어로졸 중 액체 액적의 수 평균 입자 크기는 예를 들어 당업자에 의해 계산될 수 있고 사용된 장치의 치수, 상응하는 유량, 액체 및 기체 특성, 및 다른 파라미터로부터의 결과이다. 대안적으로, 단계 a) 에서 형성된 에어로졸 의 수 평균 입자 크기는 레이저 회절 방법에 의해 바로 측정될 수 있다. 수득된 측정된 액적 크기 분포는 중앙 d_{50} 로 정의되며, 이는 수 평균 입자 크기로서 모든 입자의 50% 를 초과하지 않는 액적 크기를 반영한다.
- [0083] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서 발생하는 수성 현탁액의 분무는 이 목적을 위해 당업자에게 공지된 상이한

장치 및 기구에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 디스크 아토마이저, 회전 아토마이저, 초음파 아토마이저, 1-상, 2-상 또는 다중상 노즐, 및 다양한 인젝터 시스템 또는 유사한 시스템을 사용할 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서 수성 현탁액은 적어도 하나의 노즐을 통해 화염에 분무된다.

[0084] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 에서 사용된 산소는 여러 위치에서 화염 분무 열분해 반응기에 공급될 수 있다.

예를 들어, 사용된 현탁액은 공기를 포함하는 제 1 기체 스트림에 분무될 수 있고, 대부분의 공기 (1차 공기) 는 공급된 분무된 현탁액의 흐름 방향에 평행한 제 2 기체 스트림으로서 화염에 공급되고, 제 3 기체 스트림 (2차 공기) 은 예를 들어 재료 침착을 피하기 위해 접선으로 (공급된 분무된 현탁액의 흐름 방향에 직각으로) 공급될 수 있다. 마찬가지로, 예를 들어 생성된 화염의 안정화를 위해, 예를 들어 메인 스트림 (1차 연료 스트림) 을 1차 공기 스트림 및 2차 스트림 (2차 연료 스트림, 외부 연료) 와 함께, 여러 위치에서 반응기에 연료를 공급하는 것이 유리할 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 의 수행에서, 산소의 양이 반응 혼합물의 모든 가연성 성분의 총량에 비해 과량인 경우가 특히 유리하다.

반응 혼합물은 여기서 단계 b) 에서 사용된 기체 성분과 함께 단계 b) 에서 전환된 현탁액을 의미하는 것으로 이해된다. 이 반응 혼합물의 가연성 성분은 예를 들어, 사용된 템플레이트 및 연료를 포함한다. 지수 λ (람다) 는 반응 혼합물에 존재하는 산소의 양을 반응 혼합물의 모든 가연성 성분의 완전 연소에 필요한 산소의 양으로 나눈 비이다 (각각 mol/h). 바람직하게는, λ 는 1 내지 10 으로 설정되고; 보다 바람직하게는, 2 내지 6 의 λ 가 선택된다.

[0086] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 의 수행에 사용되는 산소 및 연료는 예열된 형태로 도입될 수 있다.

여기서 적합한 온도 범위는 50 내지 400°C 이다. 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 에서 생성된 현탁액은 또한 50 내지 300°C 의 온도로 예열된 화염에 도입될 수 있다. 보다 바람직하게는, 이 현탁액은 냉각 없이 단계 a) 에서 제조 직후 단계 b) 에서 사용될 수 있다.

[0087] 사용된 수성 현탁액의 양 (kg) 에 대한 단계 b) 에서 사용된 총 기체 부피 (표준 입방 미터) 의 비는 바람직하게는 0.1 내지 100 m³ (STP)/kg, 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 m³ (STP)/kg, 가장 바람직하게는 1 내지 10 m³ (STP)/kg 이다.

[0088] 본 발명에 따른 방법에 의해, 보다 바람직하게는 과산화수소와의 산화 반응에서 촉매로서 사용될 수 있는 티타늄 실리카라이트-1 및 티타늄 실리카라이트-2 유형의 티타늄-함유 제올라이트를 수득할 수 있다.

보다 특히, 수성 과산화수소에 의한 올레핀의 에폭시화에서 촉매로서 이러한 티타늄-함유 제올라이트를 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0089] 실시예

[0090] 실시예 1: 열수 합성에 의한 미가공 현탁액의 제조

[0091] 티타늄 실리카라이트-1 제올라이트 (TS-1; MFI 구조 유형) 의 합성은 3 m³ 압력 반응기에서 수행되었으며 EP 0814058 B1 의 실시예 1 의 상응하는 방법을 따랐다.

사용된 규소 공급원은 비정질, 고순도 이산화규소 (제조사: Evonik Industries) 였으며, 사용된 티타늄 공급원은 19.0 중량% 의 TiO₂ 함량을 갖는 티타늄-테트라프로필 암모늄 하이드록사이드 수용액 (Ti-TPA 용액) 이었다. Ti-TPA 용액은 다음과 같이 제조되었다:

[0092] 90.1 kg 의 탈이온수, 167.3 kg 의 40% 수성 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 용액 (제조사: Sachem) 및 141.6 kg 의 테트라에틸 오르토티타네이트 (제조사: Connect Chemicals GmbH) 를 40°C 에서 1 시간 동안 닫힌 용기에서 혼합하였다.

반응의 발열은 온도를 약 25°C 상승시켰다. 이어서, 80°C 에서 형성된 에탄올을 30 l/h 의 증류 속도로 증류 제거하였다. 생성된 Ti-TPA 용액의 목표 값은 19.0 중량% 의 TiO₂ 함량이었다.

냉각 후, Ti-TPA 용액을 TS-1 합성에 사용하였다.

[0093] 먼저 압력 반응기에 500 kg 의 고순도 이산화규소 (Evonik Industries), 382 kg 의 40% 수성 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 용액 (제조사: Sachem), 193 kg 의 Ti-TPA 용액, 10 kg 의 실리카라이트-1 시드 결정 및 1800 kg 의 탈이온수를 충전하였다.

혼합물을 170°C 에서 3 h 동안 50 rpm 의 교반기 속도로 닫힌 압력 반응기에서 교반하였다. 170°C 로의 가열 시간은 180 min 이었으며; 150 min 의 냉각 시간 후, 합성을 종료하였다. 교반은 50 rpm 의 교반기 속도로 합성 시작부터 끝까지 계속하였다.

[0094] 실리카라이트-1 시드 결정은 압력 반응기에서 500 kg 의 고순도 이산화규소 (Evonik Industries), 400 kg 의 40% 수성 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 용액 (제조사: Sachem) 및 1800 kg 의 탈이온수의 열수 합성에 의해 제조되었다. 혼합물을 160°C 에서 3 h 동안 50 rpm 의 교반기 속도로 닫힌 압력 반응기에서 교반하였다. 160°C 로의 가열 시간은 180 min 이었으며; 150 min 의 냉각 시간 후, 합성을 종료하였다. 교반은 50 rpm 의 교반기 속도로 합성 시작부터 끝까지 계속하였다.

[0095] **비교예 1: 열수 합성 후 종래의 워크업**

[0096] 아세트산 (60 중량%) 을 실시예 1 에 기재된 미가공 현탁액에 pH = 7 까지 첨가하고, 형성된 침전물을 필터 프레스에서 여과하고 증류수로 세척하였다. 수득된 고체를 입구 온도 420°C 및 아토마이저 속도 1700 min⁻¹ 으로 분무 건조하여 건조시켰다 (출구 온도 110°C). 이어서, 부분적으로 건조된 분말을 회전 튜브에서 2 h 동안 최대 650°C 에서 하소시켰다. 이렇게 수득된 생성물은 470 m²/g 의 BET 표면적 및 0.65% 의 점화 손실 (550°C 에서 측정) 을 가졌다. XRD 분석 (도 1) 은 생성물이 TS-1 의 결정 구조 (ICDD 참조 코드: 01-089-8099) 를 갖는다는 것을 보여주었다. BJH 에 따른 질소에 의한 공극 분석은 0.23 ml/g 의 공극 부피를 제공하였다.

[0097] **실시예 2: 열수 합성 후 분무 하소 (600°C)**

[0098] 실시예 1 에 기재되어 있는 미가공 현탁액 (15 kg/h) 을 내부 직경이 2 mm 이고 갭(gap)이 1 mm 인 2-상 노즐을 통해 분무하기 위해 18 m³/h 의 질소가 있는 과일렛 플랜트에서 분무하였다. 수소/공기 화염은 10 m³/h 의 수소 및 45 m³/h 의 1차 공기와 함께 조작되었다. 재료 침착을 피하기 위해, 25 m³/h 의 2차 공기가 접선 방향으로 주입되었다. 점화 위치 1.5 m 아래에서 측정된 온도는 약간의 수소 변화에 의해 600°C 로 조정되었다. 반응기에서의 단열 연소 온도는 약 680°C 였다. 반응기에서의 체류 시간은 약 1.1 s 였다. 하소된 제올라이트를 포함하는 오프가스는 직경 100 mm 및 길이 6 m 의 물로 냉각되는 냉각 구역 (냉각제 온도: 25°C) 을 통해 안내된 후 최대 250°C 에서 필터 캔들에서 수집되었다. 필터 캔들을 순차적으로 세척함으로써, 하소된 생성물 (4.35 kg/h) 을 수집할 수 있었다. 이렇게 수득된 생성물은 499 m²/g 의 BET 표면적 및 1.35% 의 점화 손실 (550°C 에서 측정됨) 을 가졌다. XRD 분석 (도 2) 은 생성물이 TS-1 의 결정 구조 (ICDD 참조 코드: 01-089-8099) 를 갖는다는 것을 보여주었다. BJH 에 따른 질소에 의한 공극 분석은 0.3 ml/g 의 공극 부피를 제공하였다.

[0099] **비교예 2 (네거티브 실시예): 열수 합성 후 분무 하소 (400°C)**

[0100] 실시예 1 에 기재된 미가공 현탁액 (15 kg/h) 을 내부 직경이 2 mm 이고 갭이 1 mm 인 2-상 노즐을 통해 분무하기 위해 18 m³/h 의 질소가 있는 과일렛 플랜트에 분무하였다. 수소/공기 화염은 8 m³/h 의 수소 및 45 m³/h 의 1차 공기와 함께 조작되었다. 점화 위치 1.5 m 아래에서 측정된 온도는 약간의 수소 변화에 의해 400°C 로 조정되었다. 반응기에서의 단열 연소 온도는 약 544°C 였다. 반응기에서의 체류 시간은 1.35 s 였다. 하소된 제올라이트를 포함하는 오프가스는 직경 100 mm 및 길이 6 m 의 물로 냉각되는 냉각 구역 (냉각제 온도: 25°C) 을 통해 안내된 후 최대 250°C 에서 필터 캔들에서 수집되었다. 필터 캔들을 순차적으로 세척함으로써, 하소된 생성물 (4.4 kg/h) 을 수집할 수 있었다. 이렇게 수득된 생성물은 240 m²/g 의 BET 표면적 및 9.0% 의 점화 손실 (550°C 에서 측정됨) 을 가졌다. 높은 점화 손실로 인해, 수득된 생성물은 최종 생성물을 제공하기 위한 추가 가공 및 HPP0 시험 반응에서의 사용에 적합하지 않다.

[0101] **실시예 3: 열수 합성 후 분무 하소 (700°C)**

[0102] 실시예 1 에 기재된 미가공 현탁액 (30 kg/h) 을 내부 직경이 2 mm 이고 갭이 1 mm 인 2-상 노즐을 통해 분무하기 위해 18 m³/h 의 공기가 있는 과일렛 플랜트에 분무하였다. 수소/공기 화염은 9.1 m³/h 의 수소 및 27 m³/h 의 1차 공기와 함께 조작되었다. 점화 위치 1.5 m 아래에서 측정된 온도는 약간의 수소 변화에 의해 700°C 로 조정되었다. 반응기에서의 단열 연소 온도는 약 750°C 였다. 반응기에서의 체류 시간은 약 1.1 s 였다. 하소된 제올라이트를 포함하는 오프가스는 직경 100 mm 및 길이 6 m 의 급냉 기체로 냉각되는 냉각 구역 (10 l/h 의 H₂O, 4 m³/h 의 공기) 을 통해 안내된 후 최대 250°C 에서 필터 캔들에서 수집되었다. 필터 캔들을 순차적으로 세척함으로써, 하소된 생성물 (8.7 kg/h) 을 수집할 수 있었다. 이렇게 수득된 생성물은 506 m²/g 의 BET 표면적 및 1.1% 의 점화 손실 (550°C 에서 측정됨) 을 가졌다. XRD 분석 (도 3) 은 생성물이 TS-1 의 결정 구조 (ICDD 참조 코드: 01-089-8099) 를 갖는다는 것을 보여주었다. BJH 에 따른 질소에 의한 공극 분석은 0.3 ml/g 의 공극 부피를 제공하였다.

[0103] **실시예 4: 열수 합성 후 분무 하소 (800℃)**

[0104] 실시예 1 에 기재된 미가공 현탁액 (14 kg/h) 을 내부 직경이 2 mm 이고 갭이 1 mm 인 2-상 노즐을 통해 분무하기 위해 18 m³/h 의 질소가 있는 파일럿 플랜트에 분무하였다. 수소/공기 화염은 12.2 m³/h 의 수소 및 40 m³/h 의 1차 공기와 함께 조작되었다. 점화 위치 1.5 m 아래에서 측정된 온도는 약간의 수소 변화에 의해 800℃ 로 조정되었다. 반응기에서의 단일 연소 온도는 약 830℃ 였다. 반응기에서의 체류 시간은 0.85 s 였다. 하소된 제올라이트를 포함하는 오프가스는 직경 100 mm 및 길이 6 m 의 물로 냉각되는 냉각 구역 (냉각제 온도: 25℃) 을 통해 안내된 후 최대 250℃ 에서 필터 캔들에서 수집되었다. 필터 캔들을 순차적으로 세척함으로써, 하소된 생성물 (4.2 kg/h) 을 수집할 수 있었다. 이렇게 수득된 생성물은 4477 m²/g 의 BET 표면적 및 0.87% 의 점화 손실 (550℃ 에서 측정됨) 을 가졌다. XRD 분석 (도 4) 은 생성물이 TS-1 의 결정 구조 (ICDD 참조 코드: 01-089-8099) 를 갖는다는 것을 보여주었다. BJH 에 따른 질소에 의한 공극 분석은 0.3 ml/g 의 공극 부피를 제공하였다.

[0105] **비교예 3: 비교예 1 의 제올라이트 분말의 성형**

[0106] 비교예 1 의 분말 (1200 g) 을 75 g 의 메틸 하이드록시에틸 셀룰로오스 (Tylose MH1000), 75 g 의 Licowax C, 1000 g 의 실리카 졸 용액 (Koestrosol 0830 AS) 및 350 g 의 탈이온수와 Eirich 혼합기에서 혼합하였다. 수득된 물질을 직경 3.2 mm 의 친공된 플레이트를 통해 압출기 (HB-Feinmechanik LTW 63) 로 압출하였다. 이어서, 압출물을 80℃ 에서 1 시간 동안 건조 캐비닛에서 건조시키고 570℃ 에서 12 h 동안 머플 퍼니스에서 하소시켰다.

[0107] **실시예 5: 실시예 2 의 제올라이트 분말의 성형**

[0108] 실시예 2 의 분말 (1200 g) 을 75 g 의 메틸 하이드록시에틸 셀룰로오스 (Tylose MH1000), 75 g 의 Licowax C, 1000 g 의 실리카 졸 용액 (Koestrosol 0830 AS) 및 350 g 의 탈이온수와 Eirich 혼합기에서 혼합하였다. 수득된 물질을 직경 3.2 mm 의 친공된 플레이트를 통해 압출기 (HB-Feinmechanik LTW 63) 로 압출하였다. 이어서, 압출물을 80℃ 에서 1 시간 동안 건조 캐비닛에서 건조시키고 570℃ 에서 12 h 동안 머플 퍼니스에서 하소시켰다.

[0109] **실시예 6: 실시예 3 의 촉매를 사용하는 촉매 시험**

[0110] 과산화수소 (60%) 에 의한 프로펜의 에폭시화는 2 개의 고정층 반응기에서 수행되었으며, 반응기 각각은 압출물의 형태의 비교예 3 의 촉매 9 g 을 함유하였다. 반응기를 직렬로 배열하고 (반응기 1 → 반응기 2) 상향 유동으로 작동시켰다. 메탄올, 과산화수소 및 물로 이루어진 제 1 공급 스트림을 20 g/h 의 총 유량으로, 및 20 g/h 의 프로펜으로 이루어진 제 2 공급 스트림을 제 1 반응기에 공급하였다. 반응 압력은 제 2 반응기의 하류에 있는 압력 유지 밸브에 의해 25 bar 로 유지하였다. 제 2 고정층 반응기로부터 나오는 반응 혼합물을 주위 압력으로 팽창시켰다. 수득된 기체 상을 프로펜, 프로필렌 옥사이드 및 산소에 대해 분석하고, 수득된 액체 상을 프로필렌 옥사이드 및 과산화수소에 대해 분석하였다. 23 h 의 반응 실행 시간 후 프로필렌 옥사이드에 대한 초기 선택성은 91.1% 였다. 480 h 후, 프로필렌 옥사이드에 대한 선택성은 97.7% 였다.

[0111] **실시예 7: 실시예 5 의 촉매를 사용하는 촉매 시험**

[0112] 프로펜의 촉매적 에폭시화는 실시예 6 에 따라, 그러나 실시예 5 에서 제조된 촉매를 사용하여 수행되었다.

[0113] 25 h 의 반응 실행 시간 후 프로필렌 옥사이드에 대한 초기 선택성은 93.5% 였다. 480 h 후, 프로필렌 옥사이드에 대한 선택성은 98.6% 였다.

표 1

표 1: 촉매 시험 반응의 결과 비교

	S(PO), % 480 h 후	공간-시간 수율, kg PO/kg cat-h
실시예 6: 통상적으로 제조된 촉매 (비교예 3)	97.7	0.21
실시예 7: 본 발명의 촉매 (실시예 5)	98.6	0.21

[0114]

[0115]

비교예 1 과 비교하여 실시예 2-4 에 보이는 바와 같이, 본 발명에 따른 방법은 종래의 방법보다 훨씬 적은 방법 단계를 함유한다. 또한, 이는 열수 합성 후 생성물의 여과 및 세정 동안 전형적으로 발생하는 폐수의 폐기 문제를 제거한다. 놀랍게도, 화염 분무 열분해 후 수득된 티타늄 실리카라이트는 통상적으로 제조된 티타늄 실리카라이트와 유사한 다공성을 갖는다.

[0116]

실시예 6 및 7 및 표 1 로부터 명백한 바와 같이, 통상적으로 제조된 촉매 (비교예 3) 및 본 발명에 따라 제조된 금속 실리카이트로부터 수득된 촉매 (실시예 5) 둘 모두는 프로필렌의 프로필렌 옥사이드 (PO) 로의 에폭시화에서 480 h 의 작동 시간 후에 매우 활성이고 선택적이다. 본 발명에 따라 제조된 금속 실리카이트로부터 수득된 촉매는 실질적으로 공간-시간 수율과 비교하여 종래의 촉매보다 0.9% 높은 프로필렌 옥사이드에 대한 선택성을 나타낸다. 본 발명에 따라 제조된 티타늄 실리카라이트로부터 수득된 촉매를 사용하여, 단위 시간 및 반응기 부피를 기준으로, 프로필렌 옥사이드의 생성물 수율을 현저하게 증가시킬 수 있다.

[0117]

티타늄 티타늄 실리카라이트-1의 결정학 데이터 (출처: ICDD 데이터베이스)

[0118]

참조 코드: 01-089-8099

[0119]

화합물 명칭: 규소 티타늄 옥사이드

[0120]

ICSD 코드: 88413

[0121]

참고문헌: Lamberti, C., Bordiga, S., Zecchina, A., Carati, A., Fitch, A.N., Artioli, G., Petrini, G., Salvalaggio, M., Marra, G.L., *J. Catal.*, **183**, 222, (1999)

[0122] 반사의 목록:

번호	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	0	1	1	11.17140	7.908	100.0
2	1	0	1	11.17140	7.908	100.0
3	2	0	0	10.07340	8.771	33.7
4	0	2	0	9.97825	8.855	36.2
5	1	1	1	9.74800	9.065	17.1
6	2	1	0	8.99270	9.828	1.3
7	2	0	1	8.05720	10.972	0.5
8	1	2	1	7.44190	11.882	1.1
9	2	1	1	7.44190	11.882	1.1
10	2	2	0	7.08909	12.476	0.3
11	0	0	2	6.71210	13.180	4.1
12	1	0	2	6.36799	13.896	8.3
13	1	1	2	6.06662	14.589	1.0
14	3	0	1	6.00599	14.738	9.2
15	0	3	1	5.96048	14.851	6.0
16	1	3	1	5.71559	15.491	5.5
17	0	2	2	5.58570	15.853	5.7
18	2	0	2	5.58570	15.853	5.7
19	2	1	2	5.36799	16.501	1.9
20	1	2	2	5.36799	16.501	1.9
21	2	3	1	5.14575	17.219	0.8
22	3	2	1	5.14575	17.219	0.8
23	4	0	0	5.03670	17.594	2.4
24	0	4	0	4.98912	17.764	3.4
25	4	1	0	4.88356	18.151	0.4
26	2	2	2	4.88356	18.151	0.4
27	4	0	1	4.71570	18.803	0.1
28	3	1	2	4.61852	19.202	2.4
29	1	4	1	4.55547	19.470	0.3
30	4	2	0	4.49635	19.729	0.2
31	2	4	0	4.45787	19.901	0.5
32	3	3	1	4.45787	19.901	0.5
33	0	1	3	4.36632	20.322	3.0
34	1	0	3	4.36632	20.322	3.0
35	4	2	1	4.26355	20.818	5.0
36	1	1	3	4.26355	20.818	5.0
37	2	0	3	4.08941	21.715	1.1
38	4	3	0	4.01553	22.119	1.9
39	2	1	3	4.01553	22.119	1.9
40	4	1	2	3.94894	22.497	0.3

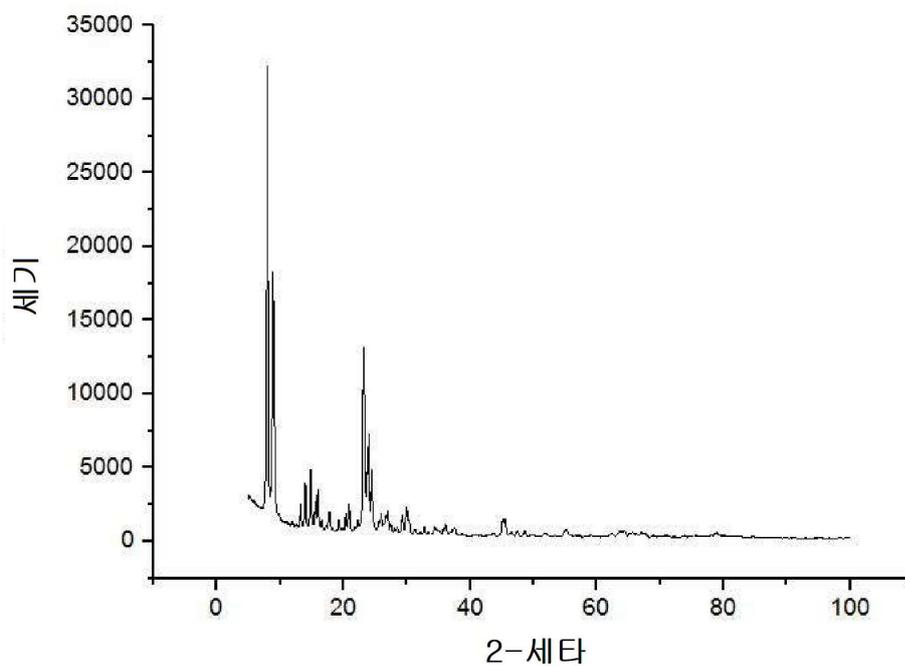
[0123]

41	4	3	1	3.85926	23.027	30.6
42	5	0	1	3.85926	23.027	30.6
43	3	4	1	3.82578	23.231	23.6
44	0	5	1	3.82578	23.231	23.6
45	1	5	1	3.75861	23.652	10.4
46	3	0	3	3.72380	23.877	15.6
47	0	3	3	3.72380	23.877	15.6
48	3	1	3	3.65139	24.357	12.3
49	1	3	3	3.65139	24.357	12.3
50	5	2	1	3.59942	24.714	1.2
51	4	4	0	3.54454	25.103	0.1
52	3	2	3	3.48877	25.511	1.8
53	2	3	3	3.48877	25.511	1.8
54	4	3	2	3.44594	25.834	4.1
55	3	4	2	3.44594	25.834	4.1
56	5	1	2	3.40404	26.157	1.0
57	1	5	2	3.38191	26.332	0.8
58	0	0	4	3.35780	26.524	2.2
59	6	0	0	3.35780	26.524	2.2
60	5	3	1	3.34523	26.626	1.1
61	4	0	3	3.34523	26.626	1.1
62	0	6	0	3.32608	26.782	2.1
63	3	5	1	3.32608	26.782	2.1
64	6	1	0	3.31043	26.911	3.6
65	1	0	4	3.31043	26.911	3.6
66	5	2	2	3.26581	27.286	0.6
67	1	1	4	3.26581	27.286	0.6
68	6	0	1	3.25744	27.357	0.7
69	3	3	3	3.24744	27.443	1.2
70	2	5	2	3.24744	27.443	1.2
71	6	1	1	3.21490	27.726	0.1
72	2	0	4	3.18399	28.001	0.7
73	6	2	0	3.18399	28.001	0.7
74	4	2	3	3.17173	28.111	0.4
75	1	2	4	3.14203	28.383	1.2

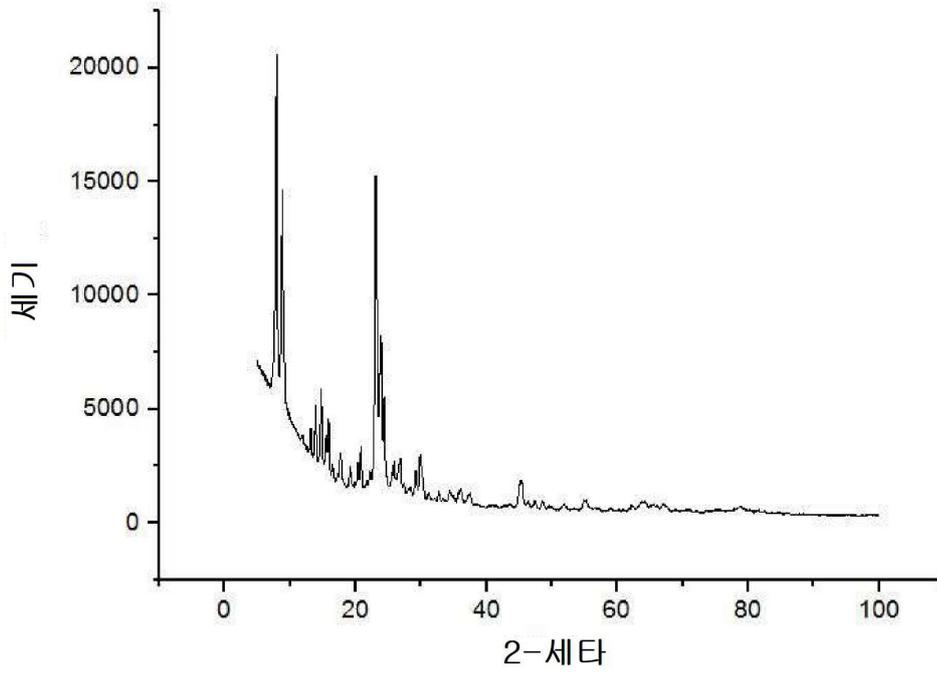
[0124]

도면

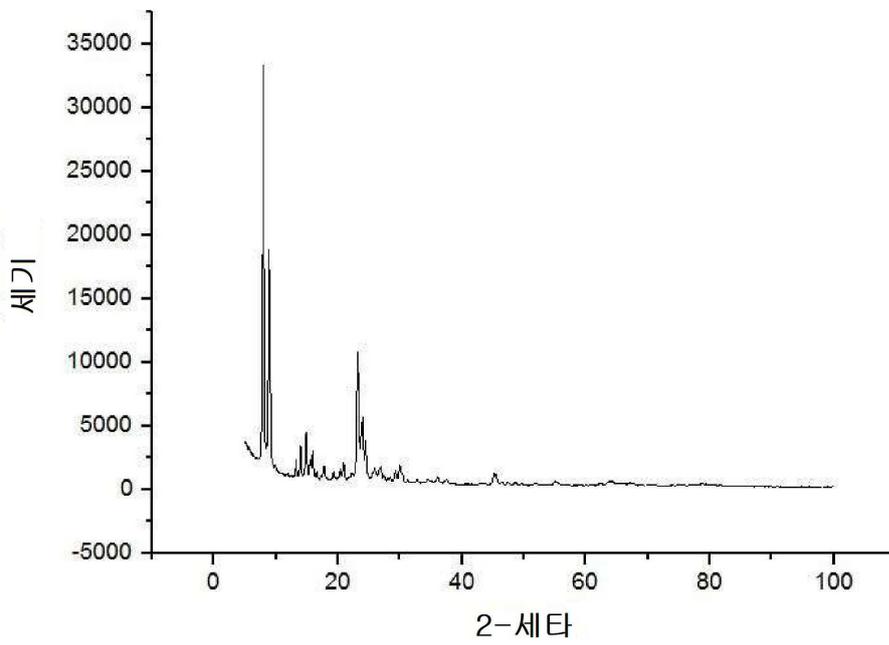
도면1



도면2



도면3



도면4

