



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0010625
 (43) 공개일자 2011년02월01일

(51) Int. Cl.
C07D 301/10 (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7027305
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월05일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년12월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/042765
 (87) 국제공개번호 WO 2009/137427
 국제공개일자 2009년11월12일
 (30) 우선권주장
 61/051,348 2008년05월07일 미국(US)

(71) 출원인
셀 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
 네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
 (72) 발명자
매츄스, 마렉
 미국 텍사스 77084 휴스턴 미팅 레인 14515
매칼리스트, 폴, 마이클
 미국 텍사스 77008 휴스턴 울스톤 1422
 (74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 에폭시화 방법의 스타트업 방법, 산화에틸렌, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민의 생산방법

(57) 요약

(a) 고선택성 에폭시화 촉매를 함유하는 촉매 베드를, 에틸렌, 산소 및 유기 클로라이드를 함유하는 공급물과, 반응기 출구 기체 또는 재순환 기체 루프에서 적어도 1×10^{-5} mol%의 비닐 클로라이드(총 기체 혼합물 대비 비닐 클로라이드의 몰로 계산했을 때), 바람직하게는 2×10^{-5} mol%의 비닐 클로라이드의 증가가 검출될 때까지 일정 시간 동안 접촉시키는 단계; 및 (b) 이어서 공급물 중의 유기 클로라이드의 함량을 실질적으로 최적의 선택성에서 산화에틸렌을 생산하기에 충분한 값으로 조정하는 단계를 포함하는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업(start-up) 방법이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 고선택성 에폭시화 촉매를 함유하는 촉매 베드를, 에틸렌, 산소 및 유기 클로라이드를 함유하는 공급물과, 반응기 출구 기체 또는 재순환 기체 루프에서 적어도 1×10^{-5} mol%의 비닐 클로라이드(총 기체 혼합물 대비 비닐 클로라이드의 몰로 계산했을 때), 바람직하게는 2×10^{-5} mol%의 비닐 클로라이드의 증가가 검출될 때까지 일정 시간 동안 접촉시키는 단계; 및

(b) 이어서 공급물 중의 유기 클로라이드의 함량을 실질적으로 최적의 선택성에서 산화에틸렌을 생산하기에 충분한 값으로 조정하는 단계를 포함하는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업(start-up) 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응기 출구 기체 또는 재순환 기체 루프에서 비닐 클로라이드의 증가가 최대 1×10^{-4} mol%, 더욱 특히 최대 7.5×10^{-5} mol%, 가장 특히 최대 5×10^{-5} mol%(총 기체 혼합물 대비 비닐 클로라이드의 몰로 계산했을 때)인, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (a)에서 촉매와 접촉되는 유기 클로라이드의 함량이 촉매 kg당 클로라이드 1 내지 12 mmol 당량 범위인, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업 방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 촉매와 접촉되는 유기 클로라이드의 함량이 최대 6 mmol 당량/kg 촉매, 특히 최대 5.5 mmol 당량/kg 촉매, 더욱 특히 최대 5 mmol 당량/kg 촉매일 수 있는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 초기 스타트업 단계 동안 공급물 중의 유기 클로라이드의 함량은 총 공급물 대비 적어도 1.5×10^{-4} mol%, 특히 적어도 2×10^{-4} mol%일 수 있는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업 방법.

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서, 초기 스타트업 단계 중에 유기 클로라이드의 함량은 총 공급물 대비 클로라이드의 몰로 계산했을 때, 최대 0.1 mol%, 바람직하게는 최대 0.01 mol%, 더욱 바람직하게는 최대 0.001 mol%일 수 있는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 추가로 단계 (a) 이후 에틸렌, 산소 및 유기 클로라이드를 함유하는 공급물과 촉매를 접촉시키되, 이 공급물 중에 존재하는 유기 클로라이드의 함량이 단계 (a)의 공급물에 존재하는 유기 클로라이드 함량의 최대 80%인 중간 단계를 포함하는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 유기 클로라이드가 단계 (a)에서 촉매 베드에 1 내지 15시간, 바람직하게는 2 내지 10시간, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 8시간의 기간 동안 공급되는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업 방법.

청구항 9

제1항에 기재된 방법에 의해 제조된 산화에틸렌을 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민으로 변환시키는 단계를 포함하여, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 은을 기반으로 한 고 선택성 에폭시화 촉매를 이용하는, 에틸렌 에폭시화 방법의 스타트업(start-up) 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 스타트업 방법을 포함하여, 산화에틸렌, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민을 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 은을 기반으로 한 촉매 상에서 대응하는 산화올레핀을 산출하는 올레핀의 촉매적 에폭시화는 예전에 알려졌다. 종래의 은-기반 촉매는 아주 낮은 선택성으로 산화올레핀을 제공했다. 예를 들어, 에틸렌의 에폭시화에 통상의 촉매를 사용할 때, 변환된 에틸렌의 비율로 표현한 산화에틸렌으로의 선택성은 6/7 또는 85.7 mol% 한계를 넘지 못한다. 따라서, 이 한계는 하기 반응식의 화학량론에 기초한 이 반응의 이론적인 최대 선택성인 것으로 오랫동안 생각되어왔다.

[0003] $7 C_2H_4 + 6 O_2 \Rightarrow 6 C_2H_4O + 2 CO_2 + 2 H_2O$

[0004] [Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 9, 1980, p.445].

[0005] 선택성은 에폭시화 방법의 경제적 매력을 주로 결정한다. 예컨대, 에폭시화 방법의 선택성 향상은 더 적은 올레핀을 사용하여 동량의 산화올레핀을 생산하여 대규모 산화에틸렌 플랜트의 가동 비용을 줄이거나, 동량의 올레핀으로부터 더 많은 산화올레핀을 생산하여 수익을 증가시킬 수 있다.

[0006] 에폭시화 방법에 의해 생산된 산화올레핀은 물과 반응하여 1,2-디올을 형성하고, 이산화탄소와 반응하여 1,2-카보네이트를 형성하며, 알콜과 반응하여 1,2-디올 에테르를 형성하고, 또 아민과 반응하여 알칸올아민을 형성할 수 있다. 따라서, 1,2-디올, 1,2-카보네이트, 1,2-디올 에테르 및 알칸올아민은 먼저 올레핀 에폭시화 및 이어서 형성된 산화올레핀의 물, 이산화탄소, 알콜 또는 아민에 의한 변환을 포함하는 다단계 방법으로 생산할 수 있다. 또한, 에폭시화 방법의 임의의 향상은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민의 향상된 생산 방법을 초래할 수 있다.

[0007] 현대의 은을 기반으로 한 에폭시화 촉매는 산화올레핀 생산쪽으로 매우 선택적이다. 에틸렌의 에폭시화에 현대의 촉매를 사용할 때, 산화에틸렌쪽으로의 선택성은 상기 언급한 6/7 또는 85.7 mol% 한계값을 넘을 수 있다. 이러한 고 선택성 촉매의 예는 은 및 레늄 조촉매를 함유하는 촉매이며, 예컨대 US-A-4761394 및 US-A-4766105를 참조한다.

[0008] 에폭시화 방법에서 고 선택성 촉매의 선택성을 증가시키기 위해 반응 개질제, 예컨대 유기 할라이드를 공급물에 첨가할 수 있다(예컨대, 본 발명에 참고인용된 EP-A-352850, US-A-4761394 및 US-A-4766105 참조). 반응 개질제는 지금까지 설명되지 않은 기전에 의해, 바람직하지 않은 산화올레핀의 형성에 비해, 올레핀이나 산화올레핀의 이산화탄소 및 물로의 바람직하지 않은 산화를 억제한다. EP-A-352850은 일정한 산소 변환 수준과 주어진 반응 조건 세트에서 공급물에 존재하는 유기 할라이드 함량의 함수로서 선택성에 최적조건이 있음을 교시한다.

[0009] US-B2-7102022는 고 선택성 촉매가 이용되는 에폭시화 방법의 스타트업에 관한 것이다. 이 문헌에는, 고 선택성 촉매가 이 고 선택성 촉매의 정상적인 작업 온도(즉, 260°C 이상)보다 높은 온도에서 산소 함유 공급물과 촉매를 접촉시키는 열 처리로 처리되는 향상된 스타트업 절차가 개시되어 있다.

[0010] US-A1-2004/0049061은 은 밀도가 낮은 고 선택성 촉매의 선택성을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 이 문헌에는 고 선택성 촉매가 이 고 선택성 촉매의 일반 작업 온도(즉, 250°C 이상)보다 높은 온도에서 산소 함유 공급물과 촉매를 접촉시키는 것을 포함하는 열 처리로 처리되는 방법이 개시되어 있다.

[0011] US-A-4874879는 고 선택성 촉매를 이용하는 에폭시화 방법의 스타트업에 관한 것이다. 이 문헌에는 고 선택성 촉매를 먼저 유기 클로라이드 조정제 및 에틸렌을 함유하는 공급물 및 경우에 따라 벨러스트 기체와 촉매의 일반 작업 온도 이하의 온도에서 접촉시키는 향상된 스타트업 절차가 개시되어 있다.

[0012] EP-B1-1532125는 고 선택성 촉매가 이용되는 에폭시화 방법의 스타트업에 관한 것이다. 이 문헌에는 고 선택성 촉매를 먼저 유기 할라이드를 함유하는 공급물의 존재 하에 예비-침지 단계로 처리하고, 그 다음 유기 할라이드가 없는 공급물 또는 유기 할라이드를 소량으로 함유할 수 있는 공급물의 존재 하에 스트리핑(stripping) 단계

로 처리하는 향상된 스타트업 절차가 개시되어 있다. 이 스트리핑 단계는 16시간 이상, 200시간 이하의 기간 동안 지속하도록 교시한다.

[0013] 물론, 스타트업 기간을 단축시키고 촉매가 최소 지연과 높은 선택성으로 작업하게 만드는 것이 경제적 혜택이 있음은 말할 것도 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명에 따르면, 고 선택성 촉매를 이용한 에폭시화 방법의 스타트업은 본 발명에 따른 스타트업 방법을 이용하여 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따른 스타트업 방법은 스타트업 방법의 시간을 단축시킬 수 있다. 또한, 몇 시간 내에 촉매는 스타트업 과정 후 일반 작업 조건 하에 촉매가 "라인 아웃(line out)"한 후 체험하는 선택성 또는 선택성 부근에서 산화에틸렌을 생산할 수 있다. 촉매의 선택성은 빠르게 증가하기 때문에 산화에틸렌은 추가 생산된다. 또한, 스타트업 과정 동안 보통 산화에틸렌 생산 시에 사용되는 촉매 온도보다 높은 촉매 온도에서 작업할 필요가 없고, 이는 촉매 수명을 향상시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 당해의 에폭시화 방법은 다양한 방식으로 수행할 수 있지만, 기상법(gas phase process), 즉 보통 충전 베드에 고체 물질로 존재하는 촉매와 공급물을 기상 중에서 접촉시키는 방법으로 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 본 방법은 연속 방법으로 수행된다. 반응기는 일반적으로 촉매를 가열하거나 냉각하기 위해 열교환 설비를 구비한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 공급물은 촉매와 접촉하는 조성물로 간주한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 촉매 온도 또는 촉매 베드의 온도는 촉매 입자의 중량평균온도인 것으로 생각한다.

[0016] 플랜트 �utdown(shut-down)으로 인해 장기 셧인(shut-in) 기간 동안 처리된 노화 촉매뿐 아니라 새 촉매가 에폭시화 방법에 이용될 때, 몇몇 경우에는 스타트업 방법을 수행하기 전에 승온에서 스위핑 기체를 촉매 상으로 통과시켜 촉매를 전처리하는 것이 유용할 수 있다. 스위핑 기체는 일반적으로 불활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤, 또는 질소 및/또는 아르곤을 함유하는 혼합물이다. 승온은 촉매 제조에 사용되었을 수 있는 유기 질소 화합물의 상당부를 질소 함유 기체로 변환하고, 이 기체는 기체 스트림 중에서 청소되어 촉매로부터 제거된다. 또한, 임의의 수분은 촉매로부터 제거될 수 있다. 일반적으로, 촉매가 반응기에 부하되면, 냉매 히터를 이용하여 촉매의 온도를 최고 200 내지 250℃, 바람직하게는 210 내지 230℃로 만들고 이 촉매 위로 기류를 이동시킨다. 이러한 전처리에 대한 추가 세부사항은 본 발명에 참고인용된 US-A-4874879에서 찾아볼 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 촉매는 에틸렌, 산소 및 유기 클로라이드를 함유하는 공급물과 촉매를 접촉시키는 초기 단계를 수반하는 스타트업 방법으로 처리한다. 오직 명료성을 위해 이 방법 단계는 이후부터 "초기 스타트업 단계"라는 용어로 나타낼 것이다. 초기 스타트업 단계 동안 촉매는 스타트업 방법 후 일반 초기 작업 조건 하에서 "라인 아웃(line out)"한 후 체험하는 선택성에서 또는 선택성 부근에서 산화에틸렌을 생산할 수 있다. 특히, 초기 스타트업 단계 동안, 선택성은 일반 초기 작업 조건에서의 최적 선택성 성능의 3 mol% 이내, 더욱 특히 2 mol% 이내, 가장 특히 1 mol% 이내일 수 있다. 선택성은 초기 스타트업 단계 동안 86.5 mol% 초과, 특히 87 mol% 이상, 더욱 특히 87.5 mol% 이상에 이르고 유지될 수 있는 것이 적당하다. 촉매의 선택성은 빠르게 증가하기 때문에 산화에틸렌이 유리하게 추가 생산된다.

[0018] 초기 스타트업 단계에서, 촉매는 반응기 출구 또는 재순환 기체 루프에서 적어도 1×10^{-5} mol%의 비닐 클로라이드의 증가(총 기체 혼합물 대비 비닐 클로라이드의 몰로 계산 시)가 검출될 때까지 일정 시간 동안 유기 클로라이드와 접촉시킨다. 비닐 클로라이드 외에 다른 유기 클로라이드를 이용할 때, 출구 또는 재순환 루프에서 검출되는 비닐 클로라이드는 촉매에 존재하는 은 위에 표면 흡수된 클로라이드와 공급물에 존재하는 탄화수소의 반응에 의해 생성되는 것으로 생각되지만, 이러한 이론에만 국한하고 싶지는 않다. 촉매는 반응기 출구 또는 재순환 기체 루프에서 적어도 2×10^{-5} mol%, 특히 최대 1×10^{-4} mol%, 더욱 특히 최대 7.5×10^{-5} mol%, 가장 특히 최대 5×10^{-5} mol%(총 기체 혼합물 대비 비닐 클로라이드의 몰로 계산 시)의 증가가 검출될 때까지 일정 시간 동안 유기 클로라이드와 접촉시키는 것이 바람직하다. 촉매와 접촉되는 유기 클로라이드의 함량은 촉매 1kg당 클로라이드 1 내지 12 밀리몰(mmol) 당량 범위일 수 있다. 클로라이드의 mmol 당량은 유기 클로라이드의 mmol을

유기 클로라이드 분자에 존재하는 클로라이드 원자 수로 곱해서 측정하며, 예컨대 에틸렌 디클로라이드 1 mmol 은 2 mmol 당량의 클로라이드를 제공한다. 유기 클로라이드는 1 내지 15 시간, 바람직하게는 2 내지 10 시간, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 8 시간의 기간 동안 촉매 베드에 공급될 수 있다. 촉매와 접촉하는 유기 클로라이드의 함량은 최대 6 mmol 당량/kg 촉매, 특히 최대 5.5 mmol 당량/kg 촉매, 더욱 특히 최대 5 mmol 당량/kg 촉매인 것이 적당하다. 초기 스타트업 단계 동안 공급물 중의 유기 클로라이드의 함량은 총 공급물 대비 클로라이드 몰로 계산 시, 적어도 1.5×10^{-4} mol%, 특히 적어도 2×10^{-4} mol%일 수 있다. 초기 스타트업 단계 동안 유기 클로라이드의 함량은 총 공급물 대비 클로라이드의 몰로 계산 시, 최대 0.1 mol%, 바람직하게는 0.01 mol%, 더욱 바람직하게는 최대 0.001 mol%일 수 있다. 바람직하게는, 초기 스타트업 공급물은 유기 클로라이드의 양이 일반 산화에틸렌 생산의 초기 기간 동안 사용된 최적 양 이상의 양으로 유기 클로라이드를 포함할 수 있다.

[0019] 초기 스타트업 단계 동안 공급물은 또한 유기 할라이드가 아닌 다른 반응 개질제, 예컨대 본 명세서에 기술된 바와 같이 질산염 형성 또는 아질산염 형성 화합물을 함유할 수 있다.

[0020] 초기 스타트업 단계 중에 공급물은 또한 에틸렌을 함유한다. 에틸렌은 총 공급물 대비 적어도 10 mol%, 바람직하게는 적어도 15 mol%, 더욱 바람직하게는 적어도 20 mol%의 함량으로 초기 스타트업 공급물에 존재할 수 있다. 에틸렌은 초기 스타트업 공급물에 총 공급물 대비 최대 50 mol%, 바람직하게는 최대 45 mol%, 더욱 바람직하게는 최대 40 mol%의 함량으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌은 초기 스타트업 공급물에 일반 산화에틸렌 생산에 이용될 때와 동일한 함량 또는 실질적으로 동일한 함량으로 존재할 수 있다. 이것은 초기 스타트업 단계와 스타트업 후 일반 산화에틸렌 생산 단계 사이에 에틸렌 농도가 조정될 필요가 없어 방법을 더욱 효율적이게 한다는 추가 장점을 제공한다.

[0021] 또한, 초기 스타트업 단계 동안 공급물은 산소를 함유한다. 산소는 초기 스타트업 공급물에 총 공급물 대비 적어도 1 mol%, 바람직하게는 적어도 2 mol%, 더욱 바람직하게는 적어도 2.5 mol%의 함량으로 존재할 수 있다. 산소는 초기 스타트업 공급물에 총 공급물 대비 최대 15 mol%, 바람직하게는 최대 10 mol%, 더욱 바람직하게는 최대 5 mol%의 함량으로 존재할 수 있다. 초기 스타트업 공급물 중의 산소 함량은 일반 산화에틸렌 생산 중인 방법 후반의 공급 조성물에 비해 적게 적용하는 것이 바람직할 수 있는데, 그 이유는 공급물 중의 낮은 산소 함량이 촉매의 열점을 더 잘 피할 수 있고 방법이 더욱 쉽게 조절가능하도록 산소 변환 수준을 감소시킬 것이기 때문이다.

[0022] 초기 스타트업 단계 동안 공급물은 또한 이산화탄소를 함유할 수 있다. 이산화탄소는 초기 스타트업 공급물에 총 공급물 대비 최대 5 mol%, 바람직하게는 최대 4 mol%의 함량으로 존재할 수 있다.

[0023] 한 양태에서, 초기 스타트업 단계는 또한 총 공급물 대비 2 mol% 미만, 바람직하게는 1.5 mol% 미만, 더욱 바람직하게는 1.2 mol% 미만, 가장 바람직하게는 1 mol% 미만, 특히 최대 0.75 mol%의 이산화탄소를 함유한다. 본 발명의 일반적인 실행에서 반응기 공급물에 존재하는 이산화탄소의 함량은 총 공급물 대비 적어도 0.1 mol%, 적어도 0.2 mol%, 또는 적어도 0.3 mol%이다. 이산화탄소는 일반 산화에틸렌 생산 중에 이용된 양과 동일한 함량 또는 실질적으로 동일한 함량으로 초기 스타트업 공급물에 존재하는 것이 적당하다.

[0024] 초기 스타트업 단계 중에 공급물의 나머지는 불활성 및/또는 포화 탄화수소를 추가로 포함할 수 있다. 불활성 및 포화 탄화수소는 이하에 설명된다.

[0025] 초기 스타트업 단계 동안, 촉매 온도는 스타트업 방법 이후 일반 작업 조건 하에 예폭시화 방법이 "라인 아웃"된 후 일반 초기 촉매 작업 온도와 실질적으로 동일한 온도인 것이 바람직하다. 본 명세서에 사용된 "실질적으로 동일한 온도"란 용어는 스타트업 방법 이후 일반 작업 조건 하에 예폭시화 방법이 "라인 아웃"된 후 일반 초기 촉매 작업 온도의 +/- 5°C 내의 촉매 온도를 포함하는 것을 의미한다. 촉매 온도는 바람직하게는 250 °C 미만, 바람직하게는 최대 245°C이다. 촉매 온도는 적어도 200°C, 바람직하게는 적어도 220°C, 더욱 바람직하게는 적어도 230°C일 수 있다. 반응기 입구 압력은 최대 4000 kPa 절대압, 바람직하게는 최대 3500 kPa 절대압, 더욱 바람직하게는 최대 2500 kPa 절대압일 수 있다. 반응기 입구 압력은 적어도 500 kPa 절대압일 수 있다. 이하 정의되는 기체공간속도 또는 "GHSV"는 500 내지 10000 Nl/(l.h) 범위일 수 있다.

[0026] 초기 스타트업 단계 동안, 촉매는 먼저 에틸렌과 경우에 따라 포화 탄화수소, 특히 에틸렌과 경우에 따라 메탄을 함유하는 공급물과 접촉할 수 있다. 그 다음, 공급물에 유기 클로라이드를 첨가할 수 있다. 산소는 공급물에 유기 클로라이드를 1차 첨가할 때 동시에 공급물에 첨가하거나 1차 첨가 직후 공급물에 첨가할 수 있다. 산소를 첨가한 후 수분 내에, 예폭시화 반응은 시작할 수 있다. 이산화탄소 및 추가 공급물 성분은 임의의 시간에, 바람직하게는 초기 스타트업 공급물에 산소를 1차 첨가함과 동시에 또는 1차 첨가 직후에 첨가할 수 있다. 앞에서

논한 바와 같이, 초기 스타트업 단계 동안, 촉매는 스타트업 방법 이후 일반 초기 작업 조건 하에 촉매가 "라인 아웃"된 후 체형하는 선택성에서 또는 선택성 부근에서 산화에틸렌을 생산할 수 있다. 초기 스타트업 단계 동안, 촉매는 일반 산화에틸렌 생산 동안 목표 생산 수준의 45 내지 75%인 수준, 특히 동일 기준에서 50 내지 70%인 수준으로 산화에틸렌이 생산되게 하는 조건 하에 작업한다.

[0027] 경우에 따라, 초기 스타트업 단계 후, 촉매는 초기 스타트업 공급물 대비 유기 클로라이드의 함량이 감소된 공급물과 접촉시킬 수 있다. 오직 명료함을 위해, 이러한 방법 단계는 "중간 스타트업 단계"로 이하에 나타낼 것이다. 중간 스타트업 공급물은 바람직하게는 일반 산화에틸렌 생산의 초기 기간 동안 사용된 최적화된 함량 이하의 함량으로 유기 클로라이드를 함유할 수 있다. 유기 클로라이드의 최적 함량에 관한 논의는 참고인용된 EP-A-352850, US-A-4761394 및 US-A-4766105를 참조한다.

[0028] 중간 스타트업 단계 동안 중간 스타트업 공급물 중의 유기 클로라이드의 함량은 초기 스타트업 공급물에 존재하는 유기 클로라이드 함량의 최대 80%, 바람직하게는 최대 75%, 더욱 바람직하게는 최대 70%일 수 있다. 중간 스타트업 단계 동안 중간 스타트업 공급물에 존재하는 유기 클로라이드의 함량은 초기 스타트업 공급물에 존재하는 유기 클로라이드 함량의 적어도 45%, 바람직하게는 적어도 50%, 더욱 바람직하게는 적어도 55%일 수 있다. 중간 스타트업 단계 동안 중간 스타트업 공급물에 존재하는 유기 클로라이드의 함량은 총 공급물 대비 클로라이드의 몰로 계산했을 때 1×10^{-4} mol% 초과, 특히 적어도 1.2×10^{-4} mol%, 더욱 특히 적어도 1.4×10^{-4} mol%일 수 있다.

[0029] 중간 스타트업 단계 동안 추가 공급물 성분은 초기 스타트업 단계 동안 공급물에 사용되는 것으로 기술한 성분들을 포함할 수 있다. 유기 클로라이드의 함량만이 감소될 수 있고, 공급물 중의 다른 성분들은 초기 스타트업 공급물에서와 실질적으로 동일한 것이 바람직하다.

[0030] 중간 스타트업 단계 동안, 촉매 온도는 스타트업 방법 이후 일반 작업 조건 하에 예폭시화 방법이 "라인 아웃"된 후 일반 초기 촉매 작업 온도와 실질적으로 동일한 온도인 것이 바람직하다. 촉매 온도는 바람직하게는 250 °C 미만, 바람직하게는 최대 245°C일 수 있다. 촉매 온도는 적어도 200°C, 바람직하게는 적어도 220°C, 더욱 바람직하게는 적어도 230°C일 수 있다. 반응기 입구 압력은 최대 4000 kPa 절대압, 바람직하게는 최대 3500 kPa 절대압, 더욱 바람직하게는 최대 2500 kPa 절대압일 수 있다. 반응기 입구 압력은 적어도 500 kPa 절대압이다. 이하 정의되는 기체 공간속도 또는 "GHSV"는 촉매 충전 베드를 수반하는 기상 방법이 이용될 때 500 내지 10000 NI/(1.h)의 범위일 수 있다. 중간 스타트업 단계의 기간은 72 시간 이하, 특히 1 내지 36시간, 더욱 특히 2 내지 24시간, 예컨대 3 내지 10시간일 수 있다. 중간 스타트업 단계 동안 촉매는 산화에틸렌이 일반 산화에틸렌 생산 동안 목표 생산 수준의 90 내지 100% 범위인 수준, 특히 동일 기준에서 95 내지 100% 범위인 수준으로 생산되게 하는 조건 하에 작업할 수 있다.

[0031] 초기 스타트업 단계 후, 또는 경우에 따라 중간 스타트업 단계 후, 공급물 중의 유기 클로라이드의 함량은 실질적으로 최적 선택성에서 산화에틸렌을 생산하는데 실용적인 값으로 조정하고, 특히 일반 초기 산화에틸렌 생산 조건 하에 최적 선택성을 산출하는 유기 클로라이드 최적 함량의 25% 이내인 함량, 더욱 특히 최적 함량의 10% 이내, 가장 특히 일반 초기 산화에틸렌 생산 조건 하에 최적 선택성을 산출하는 유기 클로라이드의 최적 함량으로 조정한다. 오직 명료함을 위해, 이러한 예폭시화 방법의 단계, 즉 유기 클로라이드가 일반 초기 산화에틸렌 생산을 위해 최적 수준의 선택성을 수득하도록 조정되는 스타트업 방법 단계는 "스타트업 조정 단계"란 용어로 이하에 나타낼 것이다.

[0032] 스타트업 방법이 중간 스타트업 단계를 포함하지 않는다면, 조건은 촉매가 일반 산화에틸렌 생산 동안 목표 생산 수준의 90 내지 100% 수준, 특히 동일 기준 하에 95 내지 100% 수준으로 산화에틸렌이 생산되게 하는 조건 하에 작업하도록 조정 단계 동안 변경될 수 있다.

[0033] 스타트업 방법이 중간 스타트업 단계를 포함한다면, 유기 클로라이드의 함량은 증가시킨다. 공급물 중에 유기 클로라이드 함량의 증가는 총 공급물 대비 염화물 mol로 계산했을 때 적어도 2×10^{-5} mol%, 적당하게는 적어도 3×10^{-5} mol%, 특히 적어도 5×10^{-5} mol%일 수 있다.

[0034] 당해의 예폭시화 방법은 공기-기반 또는 산소-기반일 수 있다["Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, Volume 9, 1980, pp. 445-447]. 공기 기반 방법에서는 공기 또는 산소 농축 공기가 산화제의 급원으로 이용되는 반면, 산소 기반 방법에서는 고순도(적어도 95mol%) 또는 초고순도(적어도 99.5mol%)의 산소가 산화제의 급원으로 이용된다. 산소 기반 방법의 추가 설명은 참고인용한 US-6040467을 참조

할 수 있다. 현재, 대부분의 에폭시화 플랜트는 산소 기반인 바, 이 방법이 본 발명의 바람직한 양태이다.

- [0035] 당해 방법에 사용되는 유기 클로라이드는 클로로하이드로카본일 수 있다. 유기 클로라이드는 메틸 클로라이드, 에틸 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 비닐 클로라이드 또는 이의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 반응 개질제는 에틸클로라이드, 비닐 클로라이드 및 에틸렌 디클로라이드이다.
- [0036] 에틸렌, 산소 및 유기 클로라이드 외에, 일반 에폭시화 방법 동안 생산 공급물은 하나 이상의 선택 성분, 예컨대 질소 함유 반응 개질제, 이산화탄소, 불활성 기체 및 포화 탄화수소를 함유할 수 있다.
- [0037] 질소 산화물, 유기 니트로 화합물, 예컨대 니트로메탄, 니트로에탄 및 니트로프로판, 하이드라진, 하이드록실아민 또는 암모니아는 에폭시화 방법에서 반응 개질제로 이용될 수 있다. 에틸렌 에폭시화의 작업 조건 하에 질소 함유 반응 개질제는 질산염 또는 아질산염의 전구체인 것으로 종종 생각되며, 즉 소위 질산염 또는 아질산염-형성 화합물이다. 질소 함유 반응 개질제에 대한 추가 설명은 참고인용한 EP-A-3642 및 US-A-4822900을 참조할 수 있다.
- [0038] 적당한 질소 산화물은 화학식이 NO_x 이고, 여기서 x 는 1 내지 2.5의 범위이고, 예컨대 NO , N_2O_3 , N_2O_4 및 N_2O_5 를 포함한다. 적당한 유기 질소 화합물은 니트로 화합물, 니트로소 화합물, 아민, 질산염 및 아질산염, 예컨대 니트로메탄, 1-니트로프로판 또는 2-니트로프로판이다.
- [0039] 이산화탄소는 에폭시화 방법의 부산물이다. 하지만, 이산화탄소는 일반적으로 촉매 활성화에 악영향을 미치고, 따라서 고농도의 이산화탄소는 일반적으로 피한다. 일반 에폭시화 방법 동안 전형적인 에폭시화 반응기 공급물은 총 공급물 대비 최대 10 mol%, 바람직하게는 총 공급물 대비 최대 5 mol%의 이산화탄소 함량을 공급물 중에 함유할 수 있다. 총 공급물 대비 3 mol% 미만, 바람직하게는 2 mol% 미만, 더욱 바람직하게는 1 mol% 미만의 이산화탄소 함량이 이용될 수 있다. 상업적 작업에서, 총 공급물 대비 적어도 0.1 mol%, 특히 적어도 0.2 mol%의 이산화탄소 함량이 공급물에 존재할 수 있다.
- [0040] 불활성 기체는 예컨대 질소 또는 아르곤, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 적당한 포화 탄화수소는 프로판 및 사이클로프로판, 특히 메탄 및 에탄이다. 포화 탄화수소는 산소 인화성 범위를 증가시키기 위해 공급물에 첨가할 수 있다.
- [0041] 일반 산화에틸렌 생산 단계에서, 본 발명은 에폭시화 방법 기술분야에 공지된 방법을 이용하여 실행할 수 있다. 이러한 에폭시화 방법에 대한 더 상세한 설명은 참고인용한 US-A-4761394, US-A-4766105, US-B1-6372925, US-A-4874879 및 US-A-5155242를 참조할 수 있다.
- [0042] 일반 산화에틸렌 생산 단계에서, 방법은 다양한 범위 중에서 선택되는 반응 온도를 이용하여 실행할 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 150 내지 325 °C 범위, 더욱 바람직하게는 180 내지 300 °C 범위이다.
- [0043] 일반 산화에틸렌 생산 단계에서, 공급물 중의 성분들의 농도는 후술되는 바와 같이 다양한 범위 중에서 선택할 수 있다.
- [0044] 생산 공급물에 존재하는 에틸렌의 함량은 다양한 범위 중에서 선택할 수 있다. 공급물에 존재하는 에틸렌의 함량은 총 공급물 대비 최대 80 mol%일 것이다. 동일 기준에서 0.5 내지 70 mol%, 특히 1 내지 60 mol% 범위인 것이 바람직하다. 생산 공급물 중의 에틸렌의 함량은 스타트업 방법에 사용된 함량과 실질적으로 동일한 것이 바람직하다. 원한다면, 에틸렌 농도는 촉매 수명 동안 증가시킬 수 있고, 이에 따라 촉매가 노화된 작업 단계에서 선택성이 향상될 수 있다[방법을 참고인용한 US-B1-6372925 참조].
- [0045] 생산 공급물에 존재하는 산소의 함량은 다양한 범위 내에서 선택할 수 있다. 하지만, 실제로 산소는 인화성 상황을 피하는 함량으로 일반적으로 적용한다. 적용한 산소 함량은 총 공급물의 4 내지 15 mol% 범위, 더욱 일반적으로 5 내지 12 mol% 범위 내일 것이다.
- [0046] 비-인화성 상황을 유지하기 위해, 에틸렌 함량이 증가하면 공급물에 존재하는 산소의 함량은 감소시킬 수 있다. 실제 안전한 작업 범위는, 공급물 구성에 따라, 또한 반응 온도 및 압력과 같은 반응 조건에 따라 달라진다.
- [0047] 유기 클로라이드는 일반적으로 생산 공급물에 소량으로 사용될 때, 예컨대 총 생산 공급물 대비, 클로라이드의 몰로 계산했을 때 0.1 mol% 이하, 예컨대 총 생산 공급물 대비, 클로라이드의 몰로 계산했을 때 0.01×10^{-4} 내지 0.01 mol% 일 때 반응 개질제로서 일반적으로 효과적이다. 특히, 유기 클로라이드는 총 생산 공급물 대비, 클로라이드의 몰로 계산했을 때 1×10^{-4} 내지 50×10^{-4} mol%, 특히 1.5×10^{-4} 내지 25×10^{-4} mol%, 더욱 특히

1.75 x 10⁻⁴ 내지 20 x 10⁻⁴ mol%의 함량으로 공급물에 존재할 수 있는 것이 바람직하다. 질소 함유 반응 개질제가 적용될 때, 이것은 공급물에 소량, 예컨대 총 생산 공급물 대비, 질소의 몰로 계산했을 때 0.1 mol% 이하, 예컨대 총 생산 공급물 대비, 질소의 몰로 계산했을 때 0.01 x 10⁻⁴ 내지 0.01 mol%의 함량으로 존재할 수 있다. 특히, 질소 함유 반응 개질제는 총 생산 공급물 대비, 질소의 몰로 계산했을 때 0.05 x 10⁻⁴ 내지 50 x 10⁻⁴ mol%, 특히 0.2 x 10⁻⁴ 내지 30 x 10⁻⁴ mol%, 더욱 특히 0.5 x 10⁻⁴ 내지 10 x 10⁻⁴ mol%의 함량으로 공급물에 존재하는 것이 바람직하다.

[0048] 일반 산화에틸렌 생산 단계 중에 어떤 시기에서든지, 생산 공급물 중의 유기 염화물의 함량은 산화에틸렌 형성 쪽으로 최적의 선택성을 달성하도록 조정할 수 있다.

[0049] 불활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤은 생산 공급물에, 총 공급물 대비 0.5 내지 90 mol%의 함량으로 존재할 수 있다. 공기 기반의 방법에서, 불활성 기체는 30 내지 90 mol%, 전형적으로 40 내지 80 mol%의 함량으로 생산 공급물에 존재할 수 있다. 산소-기반 방법에서, 불활성 기체는 0.5 내지 30 mol%, 전형적으로 1 내지 15 mol%의 함량으로 생산 공급물에 존재할 수 있다. 포화 탄화수소가 존재한다면, 이는 총 생산 공급물 대비 80 mol% 이하의 함량, 특히 동일 기준 대비 75 mol% 이하의 함량으로 존재할 수 있다. 빈번하게, 이 탄화수소는 적어도 30 mol%의 함량, 더욱 빈번하게 동일 기준에서 적어도 40 mol%의 함량으로 존재한다.

[0050] 일반 산화에틸렌 생산 단계에서, 에폭시화 방법은 1000 내지 3500 kPa 범위의 반응기 입구 압력에서 바람직하게 수행된다. "GHSV" 또는 기체공간속도는 시간당 충전된 촉매의 단위 부피를 통과하는, 일반 온도 및 압력(0°C, 1 atm, 즉 101.3 kPa)에서 기체의 단위 부피이다. 에폭시화 방법이 충전된 촉매 베드를 수반하는 기상 방법일 때, GHSV는 1500 내지 10000 NI/(1.h) 범위인 것이 바람직하다. 당해 방법은 시간당 촉매 m³당 생산되는 산화에틸렌이 0.5 내지 10 kmol 범위, 특히 시간당 촉매 m³당 생산되는 산화에틸렌이 0.7 내지 8 kmol 범위, 예컨대 시간당 촉매 m³당 생산되는 산화에틸렌이 5 kmol인 작업률로 수행되는 것이 바람직하다. 여기에 사용된, 작업률은 시간당 촉매 단위 부피당 생산되는 산화에틸렌의 양이며, 선택성은 변환된 에틸렌의 몰 함량 대비 형성된 산화에틸렌의 몰 함량이다. 당해 방법은 혼합 산물 중에 산화에틸렌 부분압이 5 내지 200 kPa 범위, 예컨대 11 kPa, 27 kPa, 56 kPa, 77 kPa, 136 kPa 및 160 kPa인 조건 하에 수행하는 것이 적당하다. 여기서 사용된 "혼합 산물"이란 용어는 에폭시화 반응기의 출구에서 회수되는 산물을 의미하는 것으로 이해한다.

[0051] 일반적으로, 에폭시화 촉매는 담지 촉매(supported catalyst)이다. 담체는 다양한 재료 중에서 선택될 수 있다. 이러한 담체 재료는 천연 또는 합성 무기 재료일 수 있고, 예컨대 탄화규소, 점토, 부식, 제올라이트, 차콜 및 알칼리 토금속 탄산염, 예컨대 탄산칼슘을 포함한다. 내화성 담체 재료, 예컨대 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아, 실리카 및 이의 혼합물이 바람직하다. 가장 바람직한 담체 재료는 α-알루미나이다.

[0052] 담체의 표면적은 담체의 중량 대비 적당하게는 적어도 0.1 m²/g, 바람직하게는 적어도 0.3 m²/g, 더욱 바람직하게는 적어도 0.5 m²/g, 특히 적어도 0.6 m²/g일 수 있고, 표면적은 담체의 중량 대비 적당하게는 최대 20 m²/g, 바람직하게는 최대 10 m²/g, 더욱 바람직하게는 최대 6 m²/g, 특히 최대 4 m²/g일 수 있다. 여기서 사용된 "표면적"은 문헌[Journal of American Chemical Society 60 (1938) pp. 309-316]에 기술된 바와 같은 B.E.T.(Brunauer, Emmett and Teller) 방법에 의해 측정되는 표면적에 관한 것으로 이해한다. 표면적이 큰 담체는, 특히 이들이 경우에 따라 추가로 실리카, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 성분을 함유하는 알파 알루미나 담체일 때, 성능의 향상 및 작업 안정성을 제공한다.

[0053] 담체의 흡수량은 적당하게는 적어도 0.2 g/g, 바람직하게는 적어도 0.25 g/g, 더욱 바람직하게는 적어도 0.3 g/g, 가장 바람직하게는 적어도 0.35 g/g일 수 있고; 흡수량은 적당하게는 최대 0.85 g/g, 바람직하게는 최대 0.7 g/g, 더욱 바람직하게는 최대 0.65 g/g, 가장 바람직하게는 최대 0.6 g/g일 수 있다. 담체의 흡수량은 0.2 내지 0.85 g/g 범위, 바람직하게는 0.25 내지 0.7 g/g 범위, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.65 g/g 범위, 가장 바람직하게는 0.42 내지 0.52 g/g 범위일 수 있다. 높은 흡수량은 함침에 의해 금속 및 조촉매가 담체 상에 더 효율적으로 침착된다는 점에서 유리할 것이다. 하지만, 높은 흡수량에서, 담체 또는 이로부터 제조된 촉매는 파쇄 강도가 저하될 수 있다. 본 명세서에 사용된, 흡수량은 ASTM C20에 따라 측정된 것으로 간주하며, 흡수량은 담체의 중량 대비 담체의 기공에 흡수될 수 있는 물의 중량으로 표현된다.

[0054] 담체는 촉매 성분이 담체에 침착하기 전에 용해성 잔류물을 제거하기 위해 세척할 수 있다. 또한, 담체 형성에 사용된 재료, 예컨대 번아웃 재료는 세척하여 용해성 잔류물을 제거할 수 있다. 이러한 담체는 참고인용된 US-B-6368998 및 WO-A2-2007/095453에 기술되어 있다. 한편, 미세척 담체도 성공적으로 사용되기도 한다. 담체의

세척은 일반적으로 담체로부터 용해성 및/또는 이온화성 물질의 대부분을 제거하기에 효과적인 조건 하에 실시한다.

- [0055] 세척 액체는 예컨대 물, 하나 이상의 염을 함유하는 수용액 또는 수성 유기 희석제일 수 있다. 수용액에 포함되기에 적당한 염은 예컨대 암모늄 염을 포함할 수 있다. 적당한 암모늄 염은 예컨대 질산암모늄, 옥살산암모늄, 플루오르화암모늄 및 카르복시산암모늄, 예컨대 아세트산암모늄, 구연산암모늄, 암모늄 하이드로겐시트레이트, 포름산암모늄, 젖산암모늄 및 타르타르산암모늄을 포함할 수 있다. 적당한 염은 또한 질산염의 다른 종류, 예컨대 알칼리 금속 질산염, 예를 들어 질산리튬, 질산칼륨 및 질산세슘을 포함할 수 있다. 수용액에 존재하는 총 염의 적당한 양은 적어도 0.001 w%, 특히 적어도 0.005 w%, 더욱 특히 적어도 0.01 w% 및 최대 10 w%, 특히 최대 1 w%, 예컨대 0.03 w%일 수 있다. 적당한 유기 희석제는 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며, 그 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디메틸포름아미드, 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤 중 하나 이상이다
- [0056] 은 촉매의 제법은 당업계에 공지되어 있고, 공지된 방법은 본 발명의 실행에 사용할 수 있는 촉매의 제조에 적용할 수 있다. 담체에 은을 침착시키는 방법은 양이온 은 및/또는 착물화된 은을 함유하는 은 화합물로 담체 또는 담체 바디를 함침시키는 단계 및 환원을 수행하여 금속성 은 입자를 형성시키는 단계를 포함한다. 이러한 방법의 더 상세한 설명은 본 발명에 참고인용된 US-A-5380697, US-A-5739075, US-A-4766105 및 US-B-6368998을 참조할 수 있다. 적당하게는 은 분산액, 예컨대 은 졸(silver sol)을 이용하여 담체에 은을 침착시킬 수 있다.
- [0057] 양이온성 은의 금속성 은으로의 환원은 촉매를 건조하는 단계 중에 달성될 수 있어, 환원 자체는 별도의 방법 단계를 필요로 하지 않는다. 이것은 은 함유 함침 용액이 환원제, 예컨대 옥살산염, 젖산염 또는 포름알데하이드를 함유하는 경우에 일어날 수 있다.
- [0058] 인식할 수 있는 촉매 활성은 촉매의 중량 대비 적어도 10g/kg의 촉매의 은 함량을 이용하여 수득한다. 촉매는 은을 바람직하게는 10 내지 500 g/kg 범위, 더욱 바람직하게는 50 내지 450 g/kg 범위, 예컨대 105 g/kg, 또는 120 g/kg, 또는 190 g/kg, 또는 250 g/kg, 또는 350 g/kg의 함량으로 함유한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 다른 언급이 없는 한, 촉매의 중량은 담체와 촉매성 성분의 중량을 포함하는 촉매의 총 중량인 것으로 간주한다.
- [0059] 한 양태에서, 촉매는 촉매의 중량 대비 적어도 150 g/kg의 촉매의 은 함량을 이용한다. 촉매는 바람직하게는 150 내지 500 g/kg의 함량, 더욱 바람직하게는 170 내지 450 g/kg, 예컨대 190 g/kg, 또는 250 g/kg 또는 350 g/kg의 함량으로 은을 함유한다.
- [0060] 본 발명에 사용되는 촉매는 추가로 레늄 조촉매(promoter) 성분을 함유한다. 레늄 조촉매가 담체 위에 침착될 수 있는 형태는 본 발명에 중요하지 않다. 예를 들어, 레늄 조촉매는 산화물 또는 옥시음이온, 예컨대 레네이트 또는 퍼레네이트로서, 염 형태 또는 산 형태로 제공되는 것이 적당하다.
- [0061] 레늄 조촉매는 촉매의 중량 대비로, 원소의 총 함량으로 계산했을 때, 적어도 0.01 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 0.1 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 적어도 0.5 mmol/kg, 가장 바람직하게는 적어도 1 mmol/kg, 특히 적어도 1.25 mmol/kg, 더욱 특히 적어도 1.5 mmol/kg의 함량으로 존재할 수 있다. 레늄 조촉매는 촉매의 중량 대비 원소의 총 함량으로 계산했을 때 최대 500 mmol/kg, 바람직하게는 최대 50 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 최대 10 mmol/kg의 함량으로 존재할 수 있다.
- [0062] 한 양태에서, 레늄 조촉매는 촉매의 중량 대비 원소의 총 함량으로 계산했을 때, 적어도 1.75 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 2 mmol/kg의 함량으로 존재한다. 레늄 조촉매는 촉매의 중량 대비 원소의 총 함량으로 계산했을 때 최대 15 mmol/kg, 바람직하게는 최대 10 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 최대 8 mmol/kg의 함량으로 존재할 수 있다.
- [0063] 한 양태에서, 촉매는 추가로 담체 위에 침착된 칼륨 조촉매를 함유할 수 있다. 칼륨 조촉매는 촉매의 중량 대비 침착된 칼륨 원소의 총 함량으로 계산했을 때 적어도 0.5 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 1 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 적어도 1.5 mmol/kg, 가장 바람직하게는 적어도 1.75 mmol/kg의 함량으로 침착될 수 있다. 칼륨 조촉매는 동일 기준 하에, 최대 20 mmol/kg, 바람직하게는 최대 15 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 최대 10 mmol/kg, 가장 바람직하게는 최대 5 mmol/kg의 함량으로 침착될 수 있다. 칼륨 조촉매는 동일 기준 하에 0.5 내지 20 mmol/kg, 바람직하게는 1 내지 15 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 7.5 mmol/kg, 가장 바람직하게는 1.75 내지 5 mmol/kg의 함량으로 침착될 수 있다. 본 발명에 따라 제조한 촉매는 특히 반응 공급물이 소량의 이산화탄소를 함유하는 조건 하에 작업했을 때 촉매의 선택성, 활성 및/또는 안정성의 향상을 나타낼 수 있다.

- [0064] 본 발명에 사용되는 촉매는 추가로 레늄 공-조촉매(co-promoter)를 함유할 수 있다. 레늄 공-조촉매는 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 황, 인, 붕소 및 이의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0065] 레늄 공-조촉매는 촉매의 중량 대비 원소(즉, 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 황, 인 및/또는 붕소의 총합)로 계산했을 때, 적어도 0.1 mmol/kg, 더욱 전형적으로 적어도 0.25 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 0.5 mmol/kg의 총 함량으로 존재할 수 있다. 레늄 공-조촉매는 동일 기준 하에 최대 40 mmol/kg, 바람직하게는 최대 10 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 최대 5 mmol/kg의 총 함량으로 존재할 수 있다. 레늄 공-조촉매가 담체 위에 침착될 수 있는 형태는 본 발명에 중요하지 않다. 예컨대, 적당하게는 산화물 또는 옥시음이온, 예컨대 황산염, 붕산염, 몰리브덴산염으로서, 염 또는 산 형태로 제공될 수 있다.
- [0066] 한 양태에서, 촉매는 레늄 조촉매 대 텅스텐의 몰 비가 2 초과, 더욱 바람직하게는 적어도 2.5, 가장 바람직하게는 적어도 3인 비로 레늄 조촉매와 텅스텐을 함유한다. 레늄 조촉매 대 텅스텐의 몰 비는 최대 20, 바람직하게는 최대 15, 더욱 바람직하게는 최대 10일 수 있다.
- [0067] 한 양태에서, 촉매는 레늄 조촉매와 추가로 제1 공-조촉매 성분 및 제2 공-조촉매 성분을 함유한다. 제1 공-조촉매는 황, 인, 붕소 및 이의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 특히, 제1 공-조촉매는 원소로서 황을 함유하는 것이 바람직하다. 제2 공-조촉매 성분은 텅스텐, 몰리브덴, 크롬 및 이의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 특히, 제2 공-조촉매 성분은 원소로서 텅스텐 및/또는 몰리브덴, 특히 텅스텐을 함유하는 것이 바람직하다. 제1 공-조촉매 및 제2 공-조촉매 성분이 담체 위에 침착될 수 있는 형태는 본 발명에 중요하지 않다. 예를 들어, 제1 공-조촉매 및 제2 공-조촉매 성분은 산화물 또는 옥시음이온, 예컨대 염 형태 또는 산 형태의 텅스테이트, 몰리브데이트 또는 실페이트로 적당하게 제공될 수 있다.
- [0068] 한 양태에서, 제1 공-조촉매는 촉매의 중량 대비 원소(즉, 황, 인 및/또는 붕소의 총합)의 총량으로 계산했을 때, 적어도 0.2 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 0.3 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 적어도 0.5 mmol/kg, 가장 바람직하게는 적어도 1 mmol/kg, 특히 적어도 1.5 mmol/kg, 더욱 특히 적어도 2 mmol/kg의 총량으로 존재할 수 있다. 제1 공-조촉매는 촉매의 중량 대비 원소의 총량으로 계산했을 때, 최대 50 mmol/kg, 바람직하게는 최대 40 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 최대 30 mmol/kg, 가장 바람직하게는 최대 20 mmol/kg, 특히 최대 10 mmol/kg, 더욱 특히 최대 6 mmol/kg의 총량으로 존재할 수 있다.
- [0069] 이러한 양태에서, 제2 공-조촉매 성분은 촉매의 중량 대비 원소의 총량(즉, 텅스텐, 몰리브덴 및/또는 크롬의 총합)으로 계산했을 때, 적어도 0.1 mmol/kg, 바람직하게는 적어도 0.15 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 적어도 0.2 mmol/kg, 가장 바람직하게는 적어도 0.25 mmol/kg, 특히 적어도 0.3 mmol/kg, 더욱 특히 적어도 0.4 mmol/kg의 총량으로 존재할 수 있다. 제2 공-조촉매는 촉매의 중량 대비 원소의 총량으로 계산했을 때 최대 40 mmol/kg, 바람직하게는 최대 20 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 최대 10 mmol/kg, 가장 바람직하게는 최대 5 mmol/kg의 총량으로 존재할 수 있다.
- [0070] 한 양태에서, 제1 공-조촉매 대 제2 공-조촉매의 몰비는 1보다 클 수 있다. 이러한 양태에서, 제1 공-조촉매 대 제2 공-조촉매의 몰 비는 바람직하게는 적어도 1.25, 더욱 바람직하게는 적어도 1.5, 가장 바람직하게는 적어도 2, 특히 적어도 2.5일 수 있다. 제1 공-조촉매 대 제2 공-조촉매의 몰 비는 최대 20, 바람직하게는 최대 15, 더욱 바람직하게는 최대 10일 수 있다.
- [0071] 한 양태에서, 레늄 조촉매 대 제2 공-조촉매의 몰비는 1보다 클 수 있다. 이러한 양태에서, 레늄 조촉매 대 제2 공-조촉매의 몰 비는 바람직하게는 적어도 1.25, 더욱 바람직하게는 적어도 1.5일 수 있다. 레늄 조촉매 대 제2 공-조촉매의 몰 비는 최대 20, 바람직하게는 최대 15, 더욱 바람직하게는 최대 10일 수 있다.
- [0072] 한 양태에서, 촉매는 촉매의 중량 대비 1 mmol/kg을 초과하는 함량으로 레늄 조촉매를 함유하고, 제1 공-조촉매와 제2 공-조촉매가 담체 위에 침착되어 있는 총량은 촉매의 중량 대비 원소의 총량(즉, 황, 인, 붕소, 텅스텐, 몰리브덴 및/또는 크롬의 총합)으로 계산했을 때, 최대 3.8 mmol/kg일 수 있다. 이러한 양태에서, 제1 공-조촉매와 제2 공-조촉매의 총량은 바람직하게는 촉매의 최대 3.5 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 최대 3 mmol/kg일 수 있다. 이러한 양태에서, 제1 공-조촉매와 제2 공-조촉매의 총량은 바람직하게는 촉매의 적어도 0.1 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 적어도 0.5 mmol/kg, 가장 바람직하게는 적어도 1 mmol/kg일 수 있다.
- [0073] 촉매는 바람직하게는 담체에 침착된 추가 원소를 추가로 함유할 수 있다. 적당한 추가 원소는 질소, 불소, 알칼리 금속, 알칼리토금속, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 탈륨, 토륨, 탄탈, 니오븀, 갈륨 및 게르마늄 및 이의 혼합물 중 하나 이상일 수 있다. 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및/또는 세슘 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 알칼리 토금속은 칼슘, 마그네슘 및 바륨 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 추가 원소는 촉

매의 중량 대비 원소의 총량으로 계산했을 때, 0.01 내지 500 mmol/kg, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 100 mmol/kg의 총량으로 촉매에 존재할 수 있다. 추가 원소는 임의의 형태로 제공될 수 있다. 예컨대, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염 또는 수산화물이 적당하다. 예컨대, 리튬 화합물은 수산화리튬 또는 질산리튬일 수 있다.

- [0074] 한 양태에서, 촉매는 추가 원소로서 세습을 촉매의 중량 대비 원소의 총량으로 계산했을 때 3.5 mmol/kg 초과, 특히 적어도 3.6 mmol/kg, 더욱 특히 적어도 3.8 mmol/kg의 함량으로 함유할 수 있다. 이러한 양태에서, 촉매는 촉매의 중량 대비 원소의 총량으로 계산했을 때 최대 15 mmol/kg, 특히 최대 10 mmol/kg의 함량으로 세습을 함유할 수 있다.
- [0075] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 다른 언급이 없는 한, 촉매에 존재하는 알칼리 금속의 함량 및 담체에 존재하는 수 침출성 성분의 함량은 100 °C에서 탈이온수에 의해 촉매 또는 담체로부터 추출될 수 있는 범위 내의 함량인 것으로 간주한다. 추출 방법은 탈이온수 20ml 부에서 촉매 또는 담체의 10g 표본을 100 °C에서 5분 동안 가열하여 3회 추출하는 단계 및 합한 추출물에서 공지의 방법, 예컨대 원자흡수분광법을 이용하여 관련 금속을 측정하는 단계를 수반한다.
- [0076] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 다른 언급이 없는 한, 촉매에 존재하는 알칼리토금속의 함량 및 담체에 존재하는 산 침출성 성분의 함량은 100 °C에서 탈이온수 중의 10w% 질산에 의해 촉매 또는 담체로부터 추출될 수 있는 범위 내의 함량인 것으로 간주한다. 추출 방법은 촉매 또는 담체 10g 표본을 10w% 질산 100ml 부와 30분(1 atm., 즉 101.3 kPa) 동안 비등가열하여 촉매 또는 담체 표본을 추출하는 단계 및 합한 추출물에서 공지의 방법, 예컨대 원자흡수분광법으로 관련 금속을 측정하는 단계를 수반한다. 이에 대해 본원에 참고인용된 US-A-5801259를 참조한다.
- [0077] 생산된 산화에틸렌은 당업계에 공지된 방법, 예컨대 반응기 출구 스트림 유래의 산화에틸렌을 물에 흡수시키고, 경우에 따라 그 수용액으로부터 증류에 의해 산화에틸렌을 회수하여 혼합 산물로부터 회수할 수 있다. 산화에틸렌을 함유하는 수용액의 적어도 일부는 산화에틸렌을 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민, 특히 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 에테르, 에틸렌 카보네이트 또는 알칸올아민으로 변환시키는 후속 방법에 적용할 수 있다.
- [0078] 에폭시화 방법에서 생산된 산화에틸렌은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 또는 알칸올아민으로 변환될 수 있다. 본 발명은 산화에틸렌의 생산에 더욱 매력적인 방법을 초래하기 때문에, 이와 동시에 본 발명에 따른 산화에틸렌을 생산하는 단계 및 수득된 산화에틸렌을 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 1,2-카보네이트 및/또는 알칸올아민의 제조에 후속해서 사용하는 단계를 포함하는 더욱 매력적인 방법도 초래한다.
- [0079] 1,2-디올(즉, 에틸렌 글리콜) 또는 1,2-디올 에테르(즉, 에틸렌 글리콜 에테르)로의 변환은 예컨대 산화에틸렌을, 적당하게는 산성 또는 염기성 촉매를 이용하여 물과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 주로 1,2-디올을 제조하고 소량의 1,2-디올 에테르를 제조하기 위해, 산화에틸렌은 총 반응 혼합물을 기준으로 0.5 내지 1.0 w% 황산과 같은 산 촉매의 존재 하에 50 내지 70°C, 1bar 절대압에서 액상 반응으로 10배 물 과량의 물과 반응시키거나, 또는 130 내지 240°C, 20 내지 40 bar 절대압에서, 바람직하게는 촉매의 부재 하에 기상 반응으로 반응시킬 수 있다. 이러한 다량의 물의 존재는 1,2-디올의 선택적 형성에 유리할 수 있고 반응 발열반응의 싱크(sink)로서 작용하여 반응 온도의 조절을 도울 수 있다. 물의 비율이 저하되면, 반응 혼합물 내의 1,2-디올 에테르의 비율이 증가한다. 대안적으로, 1,2-디올 에테르는 물의 적어도 일부를 알콜로 대체하여 알콜, 특히 1차 알콜, 예컨대 메탄올 또는 에탄올로 산화에틸렌을 변환시켜 제조할 수 있다.
- [0080] 산화에틸렌은 이산화탄소와 산화에틸렌을 반응시켜 대응하는 1,2-카보네이트로 변환시킬 수 있다. 필요하다면, 에틸렌 글리콜은 이어서 1,2-카보네이트를 물 또는 알콜과 반응시켜 글리콜로 제조할 수 있다. 적용가능한 방법에 대해서는 참고인용한 US-6080897을 참조한다.
- [0081] 알칸올아민으로의 변환은 예컨대 산화에틸렌을 암모니아와 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 모노알칸올아민의 생산에는 일반적으로 무수 암모니아를 사용하는 것이 유리하다. 산화에틸렌을 알칸올아민으로 변환시키는데 적용할 수 있는 방법에 대해서는 참고인용된 US-A-4845296을 참조할 수 있다.
- [0082] 1,2-디올 및 1,2-디올 에테르는 매우 다양한 산업적 용도, 예컨대 식품, 음료, 담배, 화장품, 열가소성 중합체, 경화성 수지 시스템, 청정제, 열전달시스템 등의 분야에 이용할 수 있다. 1,2-카보네이트는 회석제로, 특히 용매로 이용할 수 있다. 알칸올아민은 천연 기체의 처리("감미") 등에 이용할 수 있다.