



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년03월05일  
(11) 등록번호 10-1369619  
(24) 등록일자 2014년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 23/50 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)  
C07D 301/10 (2006.01) B01J 23/66 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7000379  
(22) 출원일자(국제) 2008년06월06일  
심사청구일자 2011년06월02일  
(85) 번역문제출일자 2008년01월07일  
(65) 공개번호 10-2008-0026157  
(43) 공개일자 2008년03월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/021903  
(87) 국제공개번호 WO 2006/133183  
국제공개일자 2006년12월14일  
(30) 우선권주장  
60/688,245 2005년06월07일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20030162984 A1  
전체 청구항 수 : 총 34 항

(73) 특허권자  
셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이  
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 만 부란트란 30  
(72) 발명자  
게르데스, 윌리엄, 헤르만  
미국 오하이오 44236 허드슨 라넷 애버뉴 7799  
룩마이어, 존, 로버트  
미국 텍사스 77479 슈가 랜드 스톤니 미스트 드라이브 3403  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
차윤근

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 산화올레핀, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민의제조방법, 이를 위한 촉매, 이 촉매의 제조방법

**(57) 요약**

1.3m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적, 0.8μm보다 큰 정중 소공 직경(median pore diameter) 및, 총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하고, 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지 10μm의 소공에 속하는 소공 크기 분포(pore size distribution)를 보유하는 담체, 및 상기 담체 상에 침착된 은을 함유하는 촉매; a) 정중 입자 크기(d<sub>50</sub>)가 5 내지 100μm인 제1 α-알루미나 미립자, 50 내지 95 중량%; b) d<sub>50</sub>이 제1 α-알루미나 미립자의 d<sub>50</sub> 미만이고, 1 내지 10μm 범위인 제2 α-알루미나 미립자, 5 내지 50중량%; 및 c) 알칼리 토금속 규산염 결합제(상기 중량%는 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량을 기초로 한 것이다)를 함유하는 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 연소하여 담체를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된 담체 상에 은을 침착하는 단계를 포함하는, 촉매의 제조방법; 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 상기 촉매의 존재 하에 반응시키는 단계를 포함하는, 올레핀의 에폭시화 방법; 및 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민의 제조방법.

(72) 발명자

**레무스, 도널드, 제임스**

미국 오하이오 44224 스토우 웨스포드 블러바드  
2901

**스지만스키, 토마스**

미국 오하이오 44236 허드슨 블루 헤론 드라이브  
2705

**에이츠, 랜달, 클레이튼**

미국 텍사스 77478 슈가 랜드 메이플 다운스 라인  
16310

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

담체, 및 상기 담체 상에 침착된 은을 함유하는, 올레핀의 에폭시화 촉매로서,

상기 담체는

85중량% 이상의 α-알루미나를 함유하고,

1.3m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적 및 0.8μm보다 큰 정중 소공 직경(median pore diameter)을 보유하며,

총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하고, 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지 10μm의 소공에 속하는 소공 크기 분포(pore size distribution)를 보유하는,

올레핀의 에폭시화 촉매.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 담체가, 총 소공 부피의 90% 이상이 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하고; 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 90% 이상이 직경 0.3 내지 10μm 범위의 소공에 속하며; 직경 0.3 μm 미만의 소공이 총 소공 부피의 10% 미만을 나타내는 소공 크기 분포를 보유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 직경이 10μm보다 큰 소공이 총 소공 부피의 8% 이하를 나타내며; 직경이 0.3μm 미만인 소공이 총 소공 부피의 3% 이하를 나타내는 것이 특징인 촉매.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체가, 2μm 이하의 정중 소공 직경(median pore diameter), 0.25 내지 0.8ml/g의 총 소공 부피, 5m<sup>2</sup>/g이하의 표면적을 보유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 5**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체의 총 소공 부피가 0.6ml/g 이하인 것이 특징인 촉매.

**청구항 6**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체가 95중량% 이상의 α-알루미나를 함유하고, 상기 담체가 0.9 내지 1.8μm 범위의 정중 소공 직경, 0.3 내지 0.7g/g 범위의 수분 흡수도 및 1.4m<sup>2</sup>/g 내지 2.5m<sup>2</sup>/g 범위의 표면적을 보유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 7**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체의 수분 흡수도가 0.6g/g 이하인 것이 특징인 촉매.

**청구항 8**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체 상에 은이, 촉매의 총 중량 대비 10 내지 500g/kg의 양으로 침착된 것이 특징인 촉매.

**청구항 9**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체가 알루미나 및 결합제(bond material)를 함유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 담체의 α-알루미나 함량이 95중량% 이상이고, 상기 결합제가 알칼리 토금속 규산염 결합

제를 포함하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 결합체가 추가로 알루미늄 수화물(hydrated alumina), 지르코늄 성분 및 티타늄 성분에서 선택된 1 이상의 추가 성분을 함유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 12**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 은 이외에, 질소, 황, 인, 붕소, 플루오르, IA족 금속, IIA족 금속, 레늄, 몰리브덴, 텅스텐, 크롬, 티타늄, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 망간, 탈륨, 토륨, 탄탈, 니오브, 갈륨 및 게르마늄 및 이들의 혼합물의 그룹에서 선택된 1 이상의 추가 원소가 담체 상에 침착된 것이 특징인 촉매.

**청구항 13**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 은 이외에, 레늄, 몰리브덴, 텅스텐, IA족 금속, 및 질산염- 또는 아질산염-형성 화합물 중 1 이상이 상기 담체 상에 침착된 것이 특징인 촉매.

**청구항 14**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 은 이외에, 레늄이 담체 상에 침착되어 있거나, 은 이외에, 황, 인, 붕소, 및 이들의 화합물 중 1 이상에서 선택된 레늄 공-촉진제와 레늄이 담체 상에 침착된 것이 특징인 촉매.

**청구항 15**

제12항에 있어서, 상기 IA족 금속이 리튬, 칼륨, 루비듐 및 세슘 중 1 이상인 것이 특징인 촉매.

**청구항 16**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체가, 직경 0.1 내지 10 $\mu$ m 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 75% 이상이 직경 0.4 내지 10 $\mu$ m 범위의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 17**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체가, 직경 0.1 내지 10 $\mu$ m 범위의 소공이 총 소공 부피의 90% 이상을 나타내고 직경 0.1 내지 10 $\mu$ m 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 15% 이상이 직경 5 내지 10 $\mu$ m 범위의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 18**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체가 1250 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 연소된 성형 몸체의 형태로 존재하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 19**

a) 85중량% 이상의  $\alpha$ -알루미나를 함유하고, 1.3m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적 및 0.8 $\mu$ m보다 큰 정중 소공 직경을 보유하며, 총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지 10 $\mu$ m 범위의 소공에 속하고 직경 0.1 내지 10 $\mu$ m 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지 10 $\mu$ m의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유하는 담체를 선별하는 단계, 및

b) 상기 담체에 은을 침착시키는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 제조방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 담체가,

a) 정중 입자 크기(d<sub>50</sub>)가 5 내지 100 $\mu$ m인 제1  $\alpha$ -알루미나 미립자, 50 내지 95중량%;

b) d<sub>50</sub>이 제1  $\alpha$ -알루미나 미립자의 d<sub>50</sub> 미만이고, 1 내지 10 $\mu$ m 범위인 제2  $\alpha$ -알루미나 미립자, 5 내지 50중량

%; 및

c) 알칼리 토금속 규산염 결합제(상기 중량%는 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량을 기초로 한 것이다)를 함유하는 혼합물을 형성하는 단계 및, 상기 혼합물을 연소하여 담체를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서,

- 상기 담체의 α-알루미나 함량이 95중량%이고,
- 상기 혼합물은:

a) 정중 입자 크기( $d_{50}$ )가 10 내지 40 $\mu\text{m}$ 인 제1 α-알루미나 미립자, 혼합물 내 α-알루미나의 총 중량 대비 60 내지 90중량%;

b) 정중 입자 크기( $d_{50}$ )가 2 내지 8 $\mu\text{m}$ 인 제2 α-알루미나 미립자, 혼합물 내 α-알루미나의 총 중량 대비 10 내지 40중량%;

c) 혼합물 내 α-알루미나의 총 중량 대비 알칼리 토금속 산화물 및  $\text{SiO}_2$ 로서 규산염의 총 중량으로 계산할 때, 0.2 내지 2중량%의 알칼리 토금속 규산염 결합제; 및

d) 혼합물 내 α-알루미나의 총 중량 대비  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로서 계산할 때, 0.5 내지 5중량%의 알루미나 수화물을 함유하며,

- 혼합물을 성형된 몸체로 성형하고 성형된 몸체를 1250 $^\circ\text{C}$  내지 1550 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 연소시키는 단계를 포함하는 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

**청구항 22**

제20항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 결합제가 규산마그네슘을 함유하는 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

**청구항 23**

제20항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 결합제가, 마그네슘 대 규소의 원자비가 0.9 내지 1.2 범위이도록 마그네슘 화합물 및 실리카(silica) 화합물을 함유하는 것이 특징인, 촉매의 제조방법.

**청구항 24**

올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을

i) 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 촉매의 존재 하에, 또는

ii) a) 85중량% 이상의 α-알루미나를 함유하고, 1.3 $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 표면적 및 0.8 $\mu\text{m}$ 보다 큰 정중 소공 직경을 보유하며, 총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지 10 $\mu\text{m}$  범위의 소공에 속하고 직경 0.1 내지 10 $\mu\text{m}$  범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지 10 $\mu\text{m}$ 의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유하는 담체를 선별하는 단계, 및

b) 상기 담체에 은을 침착시키는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 제조방법에 의해 수득된 촉매의 존재 하에,

반응시키는 단계를 포함하는, 올레핀의 에폭시화 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 상기 올레핀은 에틸렌인 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

**청구항 26**

제24항에 있어서, 상기 공급물이 추가적으로 유기 할로젠화물, 유기 질소 화합물, 산화질소, 하이드라진(hydrazine), 하이드록실아민(hydroxylamine) 및 암모니아에서 선택된 반응 조절제(reaction modifier)를 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

**청구항 27**

제24항에 있어서, 상기 공급물이 추가적으로 총 공급물 대비 1mol% 초과 농도로 이산화탄소를 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

**청구항 28**

제24항에 있어서, 상기 공급물이 추가적으로 총 공급물 대비 1mol% 이하의 농도로 이산화탄소를 함유하는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

**청구항 29**

제24항에 있어서, 상기 산화 올레핀이 1 시간에 촉매 1m<sup>3</sup> 당 산화올레핀 0.5 내지 10kmol 범위의 작업률로 형성되는 것이 특징인, 올레핀의 에폭시화 방법.

**청구항 30**

제24항에 기재된 올레핀의 에폭시화 방법에 의해수득된 산화올레핀을 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민으로 전환시키는 단계를 포함하는, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민의 제조방법.

**청구항 31**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 담체가 0.85 내지 1.9μm 범위의 정중 소공 직경, 0.3 내지 0.7ml/g 범위의 총 소공 부피, 1.3 내지 3m<sup>2</sup>/g 범위의 표면적을 보유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 32**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체 상에 은이, 촉매의 총 중량 대비 50 내지 400g/kg의 양으로 침착된 것이 특징인 촉매.

**청구항 33**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체 상에 은이, 촉매의 총 중량 대비 50 내지 350g/kg의 양으로 침착된 것이 특징인 촉매.

**청구항 34**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체가, 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.4 내지 10μm 범위의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유하는 것이 특징인 촉매.

**청구항 35**

삭제

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 산화올레핀, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민의 제조방법, 이를 위한 촉매, 및 이 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0001]

- [0002] 올레핀의 에폭시화(epoxidation)에 있어서, 올레핀 및 산소 공급원을 함유하는 공급물이 에폭시화 조건 하에서 촉매와 접촉한다. 올레핀은 산소와 반응하여 산화올레핀을 형성한다. 수득된 생성 혼합물은 산화올레핀 및 전형적으로 미반응 공급물 및 연소 생성물을 함유한다.
- [0003] 산화올레핀은 물과 반응하여 1,2-디올을, 알콜과 반응하여 1,2-디올 에테르를 또는 아민과 반응하여 알칸올아민을 형성한다. 따라서, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 및 알칸올아민은 초기의 올레핀 에폭시화에 이어서, 형성된 산화올레핀을 물, 알콜, 또는 아민으로 전환시키는 다단계 공정에서 생성될 수 있다.
- [0004] 올레핀의 에폭시화 촉매는 일반적으로 1 이상의 추가적 원소가 침착된 담체 상의 은 성분을 함유한다. 담체는 전형적으로 알파-알루미나와 같은 내화성 물질로 형성된다. 일반적으로, 고순도의 알파-알루미나가 보다 양호한 성능과 관계가 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 담체 내에 소량의 불순물, 예컨대 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 및 몇몇 형태의 실리카(silica)의 존재가 유리한 효과를 가질 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- [0005] 직관적으로, 담체의 표면적이 넓을 수록 은의 침착에 이용할 수 있는 공간이 더 많아지고, 이로써 담체 상에 은의 침착이 더 효과적일 수 있다고 생각될 수 있다. 그러나, 이는 일반적으로 그렇지 않은 것으로 밝혀졌으며, 현재 촉매 있어서는 상대적으로 낮은 표면적, 예컨대 1.3m<sup>2</sup>/g 또는 심지어 1m<sup>2</sup>/g 미만의 표면적을 보유한 담체를 이용하는 것이 추세이다.
- [0006] US 2003/0162984 A1은 1m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적을 보유하는 담체를 개시하고 있다. 주어진 실시예는 직경이 0.2 내지 10μm인 소공이 총 부피의 적어도 70%를 나타내는 담체를 기반으로 한 에폭시화 촉매의 개선된 초기 선택성 및 활성을 나타내고 있다.
- [0007] 촉매 성능은 선택성, 활성 및 작동 안정성을 기초로 평가될 수 있다. 선택성은 원하는 산화올레핀을 생성하는 전환된 올레핀의 분획(fraction)이다. 촉매가 노화됨에 따라, 정상적으로 전환된 올레핀의 분획은 시간이 지나면서 감소되고, 일정한 수준의 산화올레핀 생성물을 유지하기 위해서 반응의 온도가 증가된다. 그러나, 이는 원하는 산화올레핀으로의 전환에 대한 선택성에 불리한 영향을 미친다. 게다가, 이용되는 장치는 특정한 수준까지만의 온도를 견딜 수 있어서, 반응 온도가 반응에 부적절한 수준에 도달할 경우 반응이 종결될 필요가 있다. 따라서, 보다 장기간 동안 높은 수준으로 선택성이 유지될 수 있고 에폭시화가 적절하게도 낮은 온도에서 수행될 수록, 보다 장기간 동안 반응기 내에 촉매 적재량이 유지될 수 있고, 더 많은 생성물이 수득된다. 장기간 동안 선택성을 유지하는 것에 있어서 상당히 온화한 개선이 공정 효율의 견지에서는 막대한 이익을 산출한다.

**발명의 상세한 설명**

**[0008] 발명의 개요**

- [0009] 본 발명은 담체 및 상기 담체에 침착된 은을 함유하는 촉매를 제공하는데, 상기 담체는 1m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적 및, 총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하고, 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지 10μm의 소공에 속하는 소공 크기 분포(pore size distribution)를 보유한다.
- [0010] 본 발명은 또한 하기의 단계를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공한다:
- [0011] a) 1m<sup>2</sup>/g 이상의 표면적 및, 총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하고, 직경 0.1 내지 10μm 범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지 10μm의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유하는 담체를 선별하는 단계, 및
- [0012] b) 상기 담체에 은을 침착시키는 단계.
- [0013] 본 발명은 또한 담체에 은을 침착하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공하는데, 이때 담체는 하기의 성분을 함유하는 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 연소하여 담체를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된다:
- [0014] a) 정중 입자 크기(d<sub>50</sub>)가 5 내지 100μm인 제1 α-알루미나 미립자, 50 내지 95중량%;
- [0015] b) d<sub>50</sub>이 제1 α-알루미나 미립자의 d<sub>50</sub> 미만이고, 1 내지 10μm 범위인 제2 α-알루미나 미립자, 5 내지 50중량%;

- [0016] c) 알칼리 토금속 규산염 결합제(bond material);
- [0017] 이때, 중량%는 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량을 기초로 한 것이다.
- [0018] 추가적으로, 본 발명은 올레핀의 에폭시화 방법을 제공하는데, 상기 방법은,  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상의 표면적 및, 총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위의 소공에 속하고, 직경 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지  $10\mu\text{m}$ 의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유한 담체 및 이 담체에 침착된 은을 함유하는 촉매의 존재 하에, 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0019] 본 발명은 또한, 올레핀의 에폭시화 방법을 제공하는데, 상기 방법은,
- [0020] a) 정중 입자 크기( $d_{50}$ )가 5 내지  $100\mu\text{m}$ 인 제1 α-알루미나 미립자, 50 내지 95중량%;
- [0021] b)  $d_{50}$ 이 제1 α-알루미나 미립자의  $d_{50}$  미만이고, 1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 제2 α-알루미나 미립자, 5 내지 50중량 %;
- [0022] c) 알칼리 토금속 규산염 결합제(중량%는 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량을 기초로 한 것이다)를 함유하는 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 연소하여 담체를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된 담체 상에 은을 침착하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된 촉매의 존재 하에 올레핀 및 산소를 함유하는 공급물을 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0023] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 올레핀의 에폭시화 방법에 의해 수득된 산화올레핀을 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민으로 전환시키는 단계를 포함하는 1,2-디올, 1,2-디올 에테르 또는 알칸올아민의 제조방법을 제공한다.
- [0024] **상세한 설명**
- [0025] 본 발명의 교시에 따르면, 특히 표면적이 넓은 담체의 직경이 0.3 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공의 개수를 최대화함으로써, 특히 직경이  $0.3\mu\text{m}$  미만인 소공의 소공 부피를 최소화함으로써, 담체를 기반으로 한 촉매가 직경이  $0.3\mu\text{m}$  미만인 소공의 실질적 소공부피를 보유하는 담체로 제조된 촉매보다 유리한 효과를 갖는다. 특히, 본 발명에 따라 제조된 촉매는 훌륭한 활성 및 선택성을 나타내고, 이들은 상업적 작업 조건 하에서 유의적으로 개선된 안정성을 제공할 것으로 여겨진다. 이는 종래에 공지된 기술의 관점에서는 명백하지 않았다. US2003/0162984 A1은 표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상이고, 총 소공 부피의 70% 이상이 직경이 0.2 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공에 속하는 것인 담체를 기반으로 한 촉매의 개선된 성능을 교시하고 있다. US2003/0162984호의 교시는 특히, 당해 기술분야에서 숙련된 자(이하, '당업자'라 한다)가 직경이  $10\mu\text{m}$ 보다 큰 소공의 개수를 최소화한 담체를 이용하는 것이다. 이 참고문헌은 0.2 내지  $10\mu\text{m}$ 의 소공 직경 범위 내에 소공 크기 분포에 관한 교시를 포함하지 않고 있으며, 예컨대 상업적 실시의 조건 하에서 촉매의 안정성에 관한 교시를 포함하지 않고 있다.
- [0026] 본 명세서에서 "표면적"은 문헌[Journal of the American Chemical Society 60(1938) pp. 309-316]에 기재된 바와 같은 질소 BET(브루нау어, 에메트 및 텔러) 방법에 의해 측정된 표면적을 의미한다.
- [0027] 본 명세서에서, 수분 흡수도(water absorption)는 ASTM C393에 따라 측정된 것으로 간주되며, 수분 흡수도는 담체의 중량 대비, 담체의 소공에 흡수될 수 있는 수분의 중량으로서 표현된다.
- [0028] 소공 크기 분포는 수은이 담체의 소공에 강제 압입되는 종래의 수은 압입 공극측정기(mercury intrusion porosimetry device)로 측정될 수 있다. 보다 작은 소공에 수은을 압입하기 위해서는 보다 큰 압력이 필요하고, 압력 증분의 측정값은 수은이 압입된 소공의 부피의 증분과 상응하며, 따라서 증가된 부피의 소공 크기와 상응하게 된다. 본 명세서에서, 소공 크기 분포, 정중 소공 직경(median pore diameter) 및 소공 부피는 Micromeritics Autopore 9200 모델(접촉각  $130^\circ$ , 수은 표면장력  $0.480\text{N/m}$ , 및 적용된 수은 압축은 보정)을 이용하여 압력을  $2.1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 로 한 수은 압입 공극측정기에 의해 측정된 것이다. 본 명세서에서, 정중 소공 직경은 총 소공 부피의 절반은 직경이 보다 큰 소공에 속하는 것이고 총 소공 부피의 절반은 보다 작은 직경의 소공에 속하는 것인 소공 직경이다.
- [0029] 본 명세서에서 " $d_{50}$ "으로서 나타난 정중 소공 크기는 Horiba LA900 입자 크기 분석기에 의해 측정된 것이며, 나타난 정중 입자 크기보다 큰 입자 및 작은 입자의 동등한 구형의 당량의 부피를 갖는 입자 직경을 나타낸다. 이 방법은 초음파 처리로써, 제2의 입자를 제1 입자로 파쇄함으로써 입자를 분산시키는 것을 포함한다. 이러한 초

음과 처리는  $d_{50}$  값에 추가적인 변화가 관찰되지 않을 때까지 계속되며, Horiba LA900 입자 크기 분석기를 이용할 경우, 전형적으로 5분의 초음파 처리가 소요된다.

- [0030] 본 명세서에서, 소공 부피( $\text{ml/g}$ ), 표면적( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 및 수분 흡수도( $\text{g/g}$ )는 달리 언급이 없는 한 담체의 중량에 대비하여 정의한 것이다.
- [0031] 본 발명에 따르면, 총 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위의 소공에 속하고, 직경 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위의 소공에 속하는 소공 부피의 80% 이상이 직경 0.3 내지  $10\mu\text{m}$ 의 소공에 속하는 소공 크기 분포를 보유한 담체가 이용된다. 바람직하게는 소공 크기 분포는 직경이 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공이 총 소공 부피의 85% 이상, 특히 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상을 나타내는 분포이다. 전형적으로 소공 크기 분포는 직경이  $0.1\mu\text{m}$  미만인 소공이 총 소공 부피의 10% 미만, 보다 전형적으로는 7% 이하, 특히 5% 이하, 보다 특히 1% 이하, 또는 0.5% 이하 또는 0.1% 이하를 나타내는 분포이다. 전형적으로, 소공 크기 분포는 직경이  $10\mu\text{m}$ 보다 큰 소공이 총 소공 부피의 10% 미만, 특히 8% 이하, 보다 특히 6% 이하를 나타내는 분포이다.
- [0032] 빈번하게는, 소공 크기 분포는 직경이 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공이 총 소공 부피의 99.9% 미만, 보다 빈번하게는 99% 미만, 가장 빈번하게는 98% 미만을 나타내는 분포이다. 빈번하게는, 직경이  $10\mu\text{m}$ 보다 큰 소공이 총 소공 부피의 0.1% 이상, 보다 빈번하게는 0.5% 이상을 나타내는 분포이다. 본 발명은 직경이  $0.1\mu\text{m}$  미만인 소공이, 도달하지 않는다면, 총 소공 부피의 0%에 근접하는 것도 포함한다.
- [0033] 전형적으로, 소공 크기 분포는 직경이 0.3 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공이, 직경이 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공에 속하는 소공 부피의 85% 이상, 특히 90% 이상, 보다 특히 95% 이상을 나타내는 분포이다.
- [0034] 전형적으로 소공 크기 분포는 직경이  $0.3\mu\text{m}$ 미만인 소공이 총 소공 부피의 15% 미만, 보다 전형적으로는 10% 이하, 특히 5% 이하, 보다 특히 3% 이하가 되는 분포이다. 빈번하게는, 소공 크기 분포는 직경이  $0.3\mu\text{m}$  미만인 소공이 총 소공 부피의 0.01% 이상, 보다 빈번하게는 총 소공 부피의 0.1% 이상이 되는 분포이다.
- [0035] 또 다른 구체예에 있어서, 소공 크기 분포는 직경이 0.4 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공이, 직경이 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공에 속하는 소공 부피의 75% 이상, 특히 80% 이상을 나타내는 분포이다. 또 다른 구체예에서, 소공 부피 분포는 직경이 0.5 내지  $10\mu\text{m}$  범위 내인 소공이, 직경이 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공에 속하는 소공 부피의 60% 이상, 특히 65% 이상을 나타내는 분포이다.
- [0036] 또 다른 구체예에서, 소공 크기 분포는 직경이 2 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공이, 직경이 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공에 속하는 소공 부피의 20% 이상, 보다 전형적으로는 30% 이상, 특히 40% 이상이 되게 하는 분포이다. 또 다른 구체예에서, 소공 크기 분포는 직경이 5 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공이, 직경이 0.1 내지  $10\mu\text{m}$  범위인 소공에 속하는 소공 부피의 15% 이상, 보다 전형적으로는 20% 이상이 되게하는 분포이다.
- [0037] 담체의 정중 소공 직경은  $0.8\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는  $0.85\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는  $0.9\mu\text{m}$  이상이다. 전형적으로, 정중 소공 직경은  $2.1\mu\text{m}$  이하, 보다 전형적으로는  $2\mu\text{m}$  이하, 특히  $1.9\mu\text{m}$  이하이다. 바람직하게는, 정중 소공 직경은 0.85 내지  $1.9\mu\text{m}$  범위이고, 보다 바람직하게는 0.9 내지  $1.8\mu\text{m}$ 이다.
- [0038] 담체의 총 소공 부피는 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다. 전형적으로 총 소공 부피는  $0.25\text{ml/g}$  이상, 특히  $0.3\text{ml/g}$  이상, 보다 특히  $0.35\text{ml/g}$  이상이다. 전형적으로, 총 소공 부피는  $0.8\text{ml/g}$  이하, 보다 전형적으로는  $0.7\text{ml/g}$  이하, 특히  $0.6\text{ml/g}$  이하이다.
- [0039] 담체의 표면적은  $1.3\text{m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다. 전형적으로는, 표면적은  $5\text{m}^2/\text{g}$  이하이다. 바람직하게는 표면적은 1.3 내지  $3\text{m}^2/\text{g}$  범위이고, 보다 바람직하게는 1.4 내지  $2.5\text{m}^2/\text{g}$  범위이며, 가장 바람직하게는 1.5 내지  $2.2\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 예컨대 1.5 내지  $2\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0040] 담체의 수분 흡수도는 전형적으로  $0.3\text{g/g}$  이상, 보다 전형적으로는  $0.35\text{g/g}$  이상이다. 빈번하게는, 수분 흡수도는  $0.8\text{g/g}$  이하, 보다 빈번하게는  $0.7\text{g/g}$  이하, 또는  $0.6\text{g/g}$  이하, 또는  $0.55\text{g/g}$  이하이다. 바람직하게는, 담체의 수분 흡수도는 0.3 내지  $0.7\text{g/g}$  범위, 특히 0.35 내지  $0.55\text{g/g}$  범위이다. 담체 상에 함침에 의한 은 및 만일 존재한다면 추가적인 원소의 보다 효율적인 침착이라는 견지에서, 보다 높은 수분 흡수도 및 보다 높은 총 소공 부피가 더 바람직하다. 그러나, 높은 수분 흡수도 및 보다 높은 총 소공 부피에서, 담체 또는 상기 담체로 제조된 촉매는 파쇄 강도가 낮을 수 있다.
- [0041] 본 발명의 특정 구체예에서, 담체는 비-판상(non-platelet) 형태를 나타낸다. 본 명세서에서, "비-판상 형태"라

는 용어는 2000배 배율에서 주사전자현미경(scanning electron microscopy)에 의해 이미지화 될 경우 담체의 형태를 의미하는 것이고, 실질적으로 평편한 표면을 보유하는 구조의 이미지가 실질적으로 존재하지 않는 것을 의미한다. "실질적으로 평편하다"는 것은 표면 만곡부의 반경이 표면의 가장 큰 부분의 길이의 2배 이상이라는 것을 의미한다. 실질적으로 평편한 표면을 보유하는 구조는 전형적으로 종횡비가 4:1 이하인데, 구조의 종횡비란 구조 중 가장 큰 길이 대 가장 작은 길이의 비율을 말한다. "구조"라는 용어는 담체를 형성하기 위해 함께 융합 또는 결합된 담체 물질의 개개 입자를 나타내도록 지정될 수 있는 담체 내에 구조적 존재를 의미한다.

[0042] 담체는 다양한 범주의 물질을 기초로 할 수 있다. 그러한 물질은 천연 또는 인공의 무기 물질일 수 있고, 이들에는 내화성 물질, 탄화규소(silicon carbide), 점토, 제올라이트, charcoal 및 알칼리 토금속 탄산염, 예컨대 탄산칼슘이 포함될 수 있다. 바람직한 물질은 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아 및 실리카와 같은 내화성 물질이다. 가장 바람직한 물질은  $\alpha$ -알루미나이다. 전형적으로, 담체는 적어도 85중량%, 보다 전형적으로는 90중량%, 특히 95중량%의  $\alpha$ -알루미나를 함유할 수 있으며, 빈번하게는 99.9중량%의  $\alpha$ -알루미나를 함유할 수 있다.

[0043] 담체는 일반적으로 입자가 함께 소결될 때까지 승온에서 입자 성분을 연소시켜 제조될 수 있다. 일반적으로, 연소는 입자의 첨가된 결합제에서 유래한 본드 포스트(bond post)의 형성에 의해 또는 소결화를 통해 입자가 함께 결합될 때까지 계속될 수 있으나, 바람직하게는 담체의 수분 흡수도가 감소되는 지점 이하로는 계속되지 않는다.

[0044] 번아웃(burnout) 물질이 연소 공정이 이용될 수도 또는 이용되지 않을 수도 있다. 번아웃 물질은 당업계에 잘 알려져 있다(참고, 예컨대 문헌[F F Y Wang(Ed.), "Treatise on Materials Science and Technology", Volume 9, (New York, 1976), pp. 79-81]; 또는 문헌[J S Reed, "Introduction to the Principles of ceramic Processing", (New York, 1988), pp. 152ff]). 번아웃 물질은 담체의 제조의 그린(green), 즉 비연소 시기, 예컨대 성형된 몸체가 예컨대 압출에 의해서 생성되는 시기 동안에 구조의 보존성을 증대시키는데 이용될 수 있다. 번아웃 물질은 연소 동안에 제거된다. 번아웃 물질의 이용은 또한 담체의 수분 흡수도에 대한 과도한 감축 없이도 보다 완전한 소결을 가능하게 한다. 전형적으로 번아웃 물질은 전형적으로 가능한 한 작은 잔류물로서 이탈하는, 휘발성 또는 연소성의 미세하게 분쇄된 고체 유기 물질이다.

[0045] 결합제, 즉 입자를 함께 결합하는데 적용되는 소결 시간의 길이를 감축시키는 물질이 또한 일반적인 첨가제이다. 결합제는 또한 담체 표면의 적어도 일부분 상에 코팅을 형성하는데, 이는 담체 표면이 보다 수용력이 있게 만든다. 결합제는 결정성 실리카-함유 조성물의 형성을 억제하는 결정화 억제제를 함유한 실리카-함유 조성물을 기반으로 한다.

[0046] 결합제로서 이용하기 위한 실리카-함유 조성물은 알칼리 금속 규산염 결합제, 또는 바람직하게는 알칼리 토금속 규산염 결합제를 함유할 수 있다. 결합제는 추가적으로, 알루미늄 수화물(hydrated alumina) 및 경우에 따라 티타늄 성분 및/또는 지르코늄 성분을 함유할 수 있다.

[0047] 적절하게도, 본 발명에 이용되는 알루미늄 담체는,

[0048] a)  $d_{50}$ 이 5 내지 100 $\mu\text{m}$ , 특히 8 내지 60 $\mu\text{m}$ , 보다 특히 10 내지 40 $\mu\text{m}$ 인 제1  $\alpha$ -알루미나 미립자, 50 내지 95중량%;

[0049] b)  $d_{50}$ 이 제1  $\alpha$ -알루미나 입자의  $d_{50}$  미만이고, 1 내지 10 $\mu\text{m}$ , 특히 2 내지 8 $\mu\text{m}$ 인 제2  $\alpha$ -알루미나 미립자, 5 내지 50중량%; 및 바람직하게는 추가적으로,

[0050] c) 알칼리 토금속 규산염 결합제(이때 중량%는 혼합물 내의  $\alpha$ -알루미나의 총 중량을 기초로 한다)를 함유하는 혼합물을 형성하는 단계; 및 이후 상기 혼합물을 성형된 몸체로 형성하고 성형된 몸체를 전형적으로 온도 1250 내지 1550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 연소하여 담체를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0051] 알루미늄 담체를 제조하는 본 방법은  $\alpha$ -알루미나 성분의 큰 입자 및 작은 입자의 신중한 조화의 견지에서, 본 발명에 이용하기 위한 담체를 생산하기 위해 양호하게 개조되었다. 알루미늄 입자는 용이하게 상업적으로 입수 가능하거나, 보다 굵은 물질을 분쇄 및 체선별(sieving) 작업을 하여 용이하게 제조될 수 있다. 일 구체예에서, 보다 작은 입자는 분쇄에 의해 보다 큰 입자에서 제조되고, 분말화된 입자 및 비-분말화된 입자가 혼합된다. 또 다른 구체예에서, 입자의 혼합물이 원하는 2모드형 입자 크기 분포를 갖게 하는 범위로 상대적으로 큰 입자를 분쇄하여, 큰 입자 및 작은 입자의 원하는 혼합물이 형성될 수 있다.

[0052] 전형적으로, 제1  $\alpha$ -알루미나 미립자는 혼합물 내에  $\alpha$ -알루미나의 총량 대비, 60 내지 90중량%의 양으로 이용

된다. 전형적으로 제2 α-알루미나 미립자는 혼합물 내에 α-알루미나의 총량 대비, 10 내지 40중량%의 양으로 이용된다.

[0053] 일 구체예에서, 본 발명의 담체는 상기 "제1미립자" 및 "제2미립자"로 지정된 알루미나 분말을 이용하여 제조되며, 이들은 하기의 성질을 갖는다. 제1미립자 분말은  $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $15\mu\text{m}$ 의  $d_{50}$  정중 입자 크기, 직경이  $0.3\mu\text{m}$  미만 및 바람직하게는  $0.2\mu\text{m}$  미만인 소공이 제1 미립자 분말의 총 소공 부피의 4% 미만으로 기여하는 소공 크기 분포를 갖는다. 제2미립자 분말은  $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $3.1\mu\text{m}$ 의  $d_{50}$  정중 입자 크기, 직경이  $0.3\mu\text{m}$  미만 및 바람직하게는  $0.2\mu\text{m}$  미만인 소공이 제1미립자 분말의 총 소공 부피의 4% 미만으로 기여하는 소공 크기 분포를 갖는다. 제1 및 제2 분말의 소공 크기 분포 및 소공 부피는 수은 압입 공극측정기를 이용하여 2413Pa에서 시작하고, 이후 Micromeritics Model 9520 Autopore IV(접촉각  $130^\circ$ , 수은의 표면 장력  $0.480\text{N/m}$ , 및 적용된 수은 압축은 보정됨)를 이용하여  $4.1 \times 10^7\text{Pa}$  까지 상승시켜 측정될 수 있다. 담체를 제조하는데 이용하기 위해 선택된 알루미나 분말은 소공 크기 분포 및 총 소공 부피와 같은 담체의 물리적인 특성에 영향을 줄 수 있다.  $0.3\mu\text{m}$  미만의 소공이 기여하는 제1 및 제2 알루미나 분말의 소공 부피의 백분율을 감소시키는 것은 작은 소공이 기여하는 총 소공 부피의 최소량을 보유한 담체를 수득하게 하는 것으로 생각된다.

[0054] 알칼리 토금속 규산염 결합체는 알칼리 토금속 규산염, 예컨대 규산칼슘 또는 규산마그네슘을 함유할 수 있다. 알칼리 토금속 규산염에 대안적으로 또는 알칼리 토금속 이외에도, 알칼리 토금속 규산염 결합체는 알칼리 토금속 화합물과 실리카 화합물의 합성물(combination)을 함유할 수도 있다. 그러한 화합물에 있어서, 알칼리 토금속 대 규소는 전형적으로 0.5 내지 2 범위, 보다 전형적으로는 0.8 내지 1.4 범위, 및 가장 전형적으로는 0.9 내지 1.2이다. 적절한 알칼리 토금속 화합물은 알칼리 토금속 염, 예컨대 질산염 또는 황산염이고, 구체적으로 질산마그네슘 또는 황산마그네슘이다. 적절한 실리카 화합물은 실리카졸, 습식 실리카(precipitated silica), 무정형 실리카, 무정형 알칼리 금속 실리카, 또는 무정형 알칼리 금속 알루미늄 규산염이다. 무정형 실리카 화합물이 바람직하다. 알칼리 토금속 규산염 결합체의 양은 적절하게는, 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량 대비, 알칼리 토금속 및  $\text{SiO}_2$ 로서 규산염의 총 중량으로서 계산하여, 0.2 내지 10중량%, 보다 적절하게는 0.2 내지 2중량%, 특히 0.5 내지 2중량% 범위이다.

[0055] 알칼리 토금속 규산염 결합체는 추가 성분으로서, 알루미나 수화물을 함유할 수 있거나, 함유하지 않을 수 있다. 적절한 알루미나 수화물은, 예컨대, 기브사이트(gibbsite), 베이어라이트(bayerite) 또는 다이아스포어(diaspore)이다. 바람직한 알루미나 수화물은 보에마이트(boehmite)이다. 알루미나 수화물의 적절한 양은 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량 대비, 산화알루미늄,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 중량으로서 계산하여 0.1 내지 15 중량% 범위, 0.2 내지 10중량% 범위, 또는 0.5 내지 5중량% 범위일 수 있다.

[0056] 알칼리 토금속 규산염 결합체는 추가 성분으로서 지르코늄 성분을 고형 성분 또는 액상 성분으로서 함유할 수도 또는 함유하지 않을 수도 있다. 적절한 지르코늄 성분은 산화 지르코늄 및 연소 시에 이산화 지르코늄으로 전환되는 지르코늄 화합물이다. 그러한 지르코늄 화합물은 질산 지르코닐(zirconyl nitrate), 황산 지르코닐 또는 염기성 탄산 지르코닐과 같은 염일 수 있다. 지르코늄 성분의 양은 적절하게는 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량 대비, 이산화 지르코늄,  $\text{ZrO}_2$ 의 중량으로서 계산하여, 0 내지 10중량% 범위, 보다 적절하게는 0.2 내지 5 중량% 범위일 수 있다.

[0057] 알칼리 토금속 규산염 결합체는 추가성분으로서 티타늄 성분을 함유할 수도 또는 함유하지 않을 수도 있다. 적절한 티타늄 성분은 이산화 티타늄, 황산 티타닐(titanyl sulfate), 옥살산 티타닐, 염화 티타닐, 유기 티탄산염(organo titanate) 및 연소시에 이산화 티타늄으로 전환되는 기타 화합물이다. 알루미나 수화물은 어떤 경우에 티타늄 화합물로 오염될 수 있고, 티타늄 성분의 공급원으로서 작용할 수 있다. 티타늄 성분의 양은 적절하게는 혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량에 대비, 이산화 티타늄,  $\text{TiO}_2$ 의 양으로 계산하여, 0 내지 5 중량%, 보다 적절하게는 0 내지 1 중량%, 보다 더 적절하게는 0.01 내지 0.5 중량%, 특히 0.1 내지 0.3중량% 범위일 수 있다.

[0058] 일 구체예에서, 알칼리 금속 규산염 결합체는 알칼리 금속 규산염, 예컨대 무정형 규산나트륨 또는 규산리튬을 함유할 수 있다.

[0059] 번아웃 물질은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 탄화수소, 검, 가루(flour), 단백질, 리그닌, 수지(resin), 왁스, 알콜, 및 에스테르의 그룹에서 선택될 수 있다. α-알루미나 담체를 제조할 경우, 번아웃 물질의 양은 적절하게도

혼합물 내에 α-알루미나의 총 중량 대비, 0.2 내지 10중량% 범위, 보다 적절하게는 0.5 내지 5중량% 범위일 수 있다. 번아웃 물질의 선별은 본 발명에 대하여 결정적인 것은 아니다. 또한 α-알루미나 담체를 이용하는 본 발명의 실시예에 있어서, 담체의 제조에 번아웃 물질이 이용되지 않을 수도 있다.

[0060] 담체 입자가 성형된 몸체의 형태로 제조되는 것이 또한 바람직하며, 담체 입자의 크기는 일반적으로 이들이 침착되는 에폭시화 반응기의 규모에 의해 결정된다. 그러나, 일반적으로 분말, 사다리꼴 몸체, 실린더형, 안장형, 구형, 도우넛형, 및 이의 유사체의 형태로 성형된 몸체와 같은 입자를 이용하는 것이 용이한 것으로 밝혀졌다. 실린더형은 솔리드(solid) 실린더 또는 중공 실린더, 직선형 또는 굽은형일 수 있고, 이들은 약 동일 및 5 내지 10mm의 길이 및 횡단면 크기를 보유할 수 있다.

[0061] 성형된 몸체는 분사, 분사 건조, 응집화(agglomeration) 또는 프레스링(pressing)과 같은 임의의 편리한 성형 공정에 의해 혼합물로부터 성형될 수 있으나, 바람직하게는 혼합물의 압출에 의해 형성된다. 이용가능한 방법을 위해, 예컨대 US-A-5145824, US-A-5512530, US-A-5384302, US-A-5100859 및 US-A-5733842를 참고할 수 있으며, 이들은 본원에 참고인용되어 있다. 그러한 몰딩(molding) 공정, 특히 압출을 용이하게 하기 위하여, 혼합물은 적절하게도 압출 보조제 및/또는 유기 결합제를 혼합물의 중량을 기초로, 약 30중량% 이하 및 바람직하게는 2 내지 25중량%까지 함유할 수 있다. 압출 보조제(또한 "공정 보조제(processing aid)"라고도 함) 및 유기 결합제는 당해 기술 분야에 공지되어 있다(참고, 예컨대 문헌["Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4<sup>th</sup> edition, Volume 5, pp. 610 ff.]). 적절한 예는 와셀린(petroleum jelly), 경화유(hydrogenated oil), 합성 알콜, 합성 에스테르, 글리콜, 전분, 산화 폴리올레핀 또는 폴리에틸렌 글리콜일 수 있다. 봉산이 혼합물에 또한 첨가될 수 있는데, 예컨대 혼합물의 중량을 기초로, 0.5중량% 이하의 양, 보다 전형적으로는 0.01 내지 0.5중량%의 양으로 존재할 수 있다. 봉산의 존재는 연소 후에 담체 내 여과성 알칼리 금속 이온의 함량을 감축시키는 효과를 줄 수 있다. 충분한 물이 혼합물에 첨가되어 혼합물이 압출 가능하도록 만들 수 있다(본 명세서에서, "혼합물의 중량"이란 용어는 총 혼합물의 중량을 의미하나, 임의의 첨가된 물은 제외된 것이다).

[0062] 성형된 몸체는 알루미나 입자가 소결 작용 및/또는 혼합물질이 혼합물 내에 혼입되어 있다면 결합제에서 형성된 본드 포스트의 형성에 의해 함께 결합하는 것을 보장하기에 충분히 높은 온도에서 건조 및 연소된다. 일반적으로 건조는 20 내지 400°C 사이 및 바람직하게는 30 내지 300°C 사이에서, 전형적으로는 100 시간 이하 및 바람직하게는 5분 내지 50시간 동안 일어날 수 있다. 전형적으로, 건조는 혼합물이 2중량% 미만의 수분을 함유하게 하는 기간까지 수행된다. 일반적으로, 연소는 1250°C 이상, 바람직하게는 1250 내지 1550°C 사이, 전형적으로는 1300 내지 1530°C 사이, 특히 1300 내지 1520°C사이의 온도에서, 전형적으로는 약 8시간 이하 및 바람직하게는 2 내지 6 시간 동안 일어날 수 있다. 건조 및 연소는 공기, 질소, 또는 헬륨, 또는 이의 혼합물과 같은 임의의 대기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 성형된 몸체가 유기 금속을 함유할 경우, 연소는 산소-함유 대기 내에서와 같은 산화성 대기 내에서 적어도 부분적으로 또는 전체적으로 수행될 수 있다.

[0063] 촉매의 성능은, 담체 상에 다른 촉매 성분을 침착하기 이전에 담체를 세척하여 용해성 잔류물을 제거하면 증강될 수 있다. 한편, 세척되지 않은 담체도 또한 성공적으로 이용될 수 있다. 담체를 세척하는 유용한 방법은 배출수의 전기 도전성이 추가적으로 감소하지 않을 때까지, 고온의 탈미네랄 수(demineralised water)로 연속식으로 담체를 세척하는 단계를 포함한다. 탈미네랄 수의 적절한 온도는 80 내지 100°C, 예컨대 90°C 내지 95°C이다. 본원에 참고인용된 WO-00/15333호 및 US-B-6368998호를 참고할 수 있다.

[0064] 일반적으로, 본 발명의 촉매는 촉매적 활성 금속으로서 은을 함유한다. 인지할 수 있는 촉매적 활성은 촉매의 중량 대비, 10g/kg 이상, 특히 50g/kg 이상의 촉매 중 은 함량을 이용함으로써 수득된다. 촉매의 제조는 당해 기술분야에 공지되어 있고, 공지된 방법은 본 발명의 촉매의 제조에 이용할 수 있다. 촉매를 제조하는 방법은 은 화합물에 담체를 함침시키고, 환원을 수행하여 금속성 은 입자를 형성하는 단계를 포함한다. 상대적으로 높은 은 함량을 보유하는 촉매는 다중 함침, 예컨대 2중 또는 3중 함침에 의해 제조될 수 있다. 본원에 참고 인용된, US-A-5380697, US-A-5739075, US-B-6368998, US-2002/0010094 A1, EP-A-266015, WO-00/15333, WO-00/15334 및 WO-00/15335호를 참고할 수 있다.

[0065] 함침 단계는 pH가 12 이상, 예컨대 13 또는 13.2 이상의 용액으로 함침하는 단계를 포함할 수 있다. 이는 함침 용액에 염기, 예컨대 수산화리튬, 수산화세슘 또는 수산화 테트라메틸암모늄 또는 수산화 테트라에틸암모늄과 같은 수산화 테트라알킬암모늄을 충분히 첨가하여 달성될 수 있다. 함침 용액의 조성에 따라, 20 내지 70mmol/kg(담체) 범위, 예컨대 30, 40, 50, 또는 60mmol/kg(담체) 범위의 양이 충분히 높은 pH를 달성하는데 충분할 수 있다.

[0066] 양이온성 은을 금속성 은으로 환원하는 것은 촉매가 건조되는 단계 동안에 달성될 수 있고, 결국 그러한 환원은

별도의 공정 단계를 필요로 한다. 이는 합침 용액이 환원제, 예컨대 하기의 실시예에 기술되어 있는 바와 같은 옥살산염을 함유하는 경우일 수 있다.

[0067] 촉매는 바람직하게는 은, 및 추가 원소 또는 이의 화합물을 함유할 수 있다. 가능한 추가 원소는 질소, 황, 인, 붕소, 플루오르, IA족 금속, IIA족 금속, 레늄, 몰리브덴, 텅스텐, 크롬, 티타늄, 하프늄, 지르코늄, 바나듐, 망간, 탈륨, 토륨, 탄탈, 니오브, 갈륨 및 게르마늄 및 이들의 혼합물의 그룹에서 선택될 수 있다. 바람직한 IA족 금속은 리튬, 칼륨, 루비듐 및/또는 세슘에서 선택된다. 가장 바람직하게는 IA족 금속은 리튬, 칼륨 및/또는 세슘이다. 바람직하게는 IIA족 금속은 칼슘 및 바륨에서 선택된다. 가능하다면, 추가 원소는 적절하게는 예컨대 황산염, 붕산염, 과레늄산염(perrhenate), 몰리브덴산염 또는 질산염과 같은 염 또는 산 형태의 옥시음이온(oxyanion)으로서 제공될 수 있다.

[0068] 고선택성의 촉매를 제조하는데 있어서 본 발명의 담체를 이용하는 것이 바람직하다. 고선택성의 은-기반 촉매는 은 이외에도, 레늄, 몰리브덴, 텅스텐, IA족 금속 및 질산염- 또는 아질산염-형성 화합물을 함유할 수 있는데, 이들은 각각 총 촉매 상에 원소(레늄, 몰리브덴, 텅스텐, IA족 금속 또는 질소)로서 계산하여 0.01 내지 500mmol/kg의 양으로 존재할 수 있다. 질산염- 또는 아질산염-형성 화합물 및 질산염- 또는 아질산염-형성 화합물의 구체적인 선별은 하기에 정의한 바와 같다. 질산염- 또는 아질산염-형성 화합물은 구체적으로 IA족 금속 질산염 또는 IA족 금속 아질산염이다. 레늄, 몰리브덴, 텅스텐 또는 질산염- 또는 아질산염-형성 화합물은 적절하게도, 옥시음이온으로서, 예컨대 과레늄산염, 몰리브덴산염, 텅스텐산염 또는 질산염의 염 또는 산 형태로 제공될 수 있다.

[0069] 은과 함께 레늄을 함유한 고선택성 촉매가 특히 바람직하다. 그러한 촉매는 EP-A-266015, US-A-4761394 및 US-A-4766105에 공지되어 있으며, 이들은 본원에 참고인용되어 있다. 광범위하게도, 이들은 은, 레늄, 또는 이들의 화합물, 레늄 이외의 추가 원소(상기 정의된 바와 같은, 구체적으로 텅스텐, 몰리브덴 및/또는 IA족 금속, 특히 리튬 및/또는 세슘), 및 경우에 따라 레늄 공-촉진제를 함유한다. 레늄 공-촉진제는 황, 인, 붕소, 및 이들의 화합물에서 선택될 수 있다.

[0070] 촉매의 중량 대비 원소로서 계산했을 때, 촉매 성분의 양은 하기와 같다:

[0071] - 은 10 내지 500g/kg,

[0072] - 만일 존재한다면, 레늄 0.01 내지 50mmol/kg,

[0073] - 만일 존재한다면, 추가 원소 또는 원소들, 각각 0.1 내지 500mmol/kg, 및

[0074] - 만일 존재한다면, 레늄 공-촉진제 0.1 내지 30mmol/kg.

[0075] 은에 대하여, 이 금속은 50 내지 500g/kg, 보다 바람직하게는 50 내지 400g/kg, 특히 50 내지 350g/kg, 또는 105g/kg, 또는 120g/kg, 또는 191g/kg, 또는 200g/kg, 또는 250g/kg, 또는 290g/kg, 또는 310g/kg의 양으로 존재한다. 레늄은 바람직하게는 0.1 내지 10mmol/kg, 예컨대 2mmol/kg, 또는 3mmol/kg, 또는 5mmol/kg의 양으로 존재할 수 있다. 추가 원소 또는 원소들은 각각 0.5 내지 100mmol/kg의 바람직한 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 텅스텐은 전형적으로 0.5 내지 20mmol/kg 범위의 양, 예컨대 1mmol/kg, 또는 1.5mmol/kg, 또는 5mmol/kg, 또는 15mmol/kg의 양으로 존재할 수 있고; 몰리브덴은 전형적으로 1 내지 40mmol/kg, 예컨대 2.3mmol/kg, 또는 12mmol/kg, 또는 25mmol/kg 범위의 양으로 존재할 수 있으며; 알칼리 금속은 각각 5 내지 100mmol/kg의 양으로 존재할 수 있다. 리튬에 대한 적절한 양은 예컨대, 5mmol/kg, 또는 10mmol/kg, 또는 22.2mmol/kg, 또는 30mmol/kg, 또는 40mmol/kg, 또는 50mmol/kg이다. 세슘의 적절한 양은 예컨대, 5mmol/kg, 또는 5.3mmol/kg, 또는 5.4mmol/kg, 또는 6.1mmol/kg, 또는 6.2mmol/kg, 또는 6.4mmol/kg, 또는 7.2mmol/kg, 또는 7.5mmol/kg, 또는 10mmol/kg, 또는 15mmol/kg, 또는 33mmol/kg, 또는 47mmol/kg이다.

[0076] 당해 에폭시화 방법이 다양한 방법으로 수행될 수 있다고 할지라도, 기체상(gas phase) 방법, 즉, 공급물이 고체 물질, 전형적으로는 패킹된 베드로서 존재하는 촉매와 기체상으로 접촉하는 기체상 방법으로서 수행되는 것이 바람직하다. 일반적으로 이 방법은 연속식 방법으로서 수행된다.

[0077] 당해 에폭시화 방법에 이용하기 위한 올레핀은 공액 방향족 올레핀, 예컨대 스티렌 또는 공액 여부와는 상관 없는 디-올레핀, 예컨대 1,9-데카디엔 또는 1,3-부타디엔과 같은 임의의 올레핀일 수 있다. 올레핀의 혼합물이 이용될 수 있다. 전형적으로, 올레핀은 모노올레핀, 예컨대 2-부텐 또는 이소부텐이다. 바람직하게는, 올레핀은 모노- $\alpha$ -올레핀, 예컨대 1-부텐 또는 프로필렌이다. 가장 바람직한 올레핀은 에틸렌이다.

[0078] 공급물 내에 올레핀 농도는 넓은 범위 내에서 선택될 수 있다. 전형적으로, 공급물 내 올레핀 농도는 총 공급물

대비, 80mol% 이하일 것이다. 바람직하게는 공급물 내 올레핀 농도는 동일한 기준에서 0.5 내지 70mol% 범위, 특히 1 내지 60mol% 범위이다. 본 명세서에서, 공급물은 촉매와 접촉하는 조성물인 것으로 여겨진다.

- [0079] 당해 에폭시화 공정은 공기-기반 또는 산소-기반일 수 있으며, 이에 대해서는 문헌["Kirk-Othmer Encyclopedea of Chemical Technology", 3<sup>rd</sup> edition, Volume 9, 1980, pp. 445-447]을 참조하길 바란다. 공기-기반 공정에 있어서, 공기 또는 산소가 풍부한 공기가 산화제의 공급원으로서 이용되며, 반면에 산소-기반 공정에서는 고-순도(적어도 95mol%)의 산소가 산화제의 공급원으로서 이용된다. 현재 대부분의 에폭시화 공장은 산소-기반이며, 이것이 본 발명의 바람직한 구체예이다.
- [0080] 공급물 내 산소 농도는 넓은 범위 내에서 선택될 수 있다. 그러나, 실제로는 산소는 일반적으로 화염상황(flammable regime)은 회피하는 농도로 이용된다. 전형적으로 이용되는 산소의 농도는 총 공급물의 1 내지 15mol%, 보다 전형적으로는 총 공급물의 2 내지 12mol%이다.
- [0081] 화염상황 밖에서 존재하기 위해서는, 공급물 내의 산소의 농도는 올레핀의 농도가 증가됨에 따라 감소될 수 있다. 실질적인 안전 작업 범위는 공급물 조성과 함께 반응 온도 및 압력과 같은 반응 조건에도 좌우된다.
- [0082] 반응 조절제(reaction modifier)가 선택성을 증가시키고, 원하는 산화올레핀의 형성에 비하여 올레핀 또는 산화올레핀의 이산화탄소 및 물로의 바람직하지 않은 산화를 억제시키기 위하여 공급물 내에 존재할 수 있다. 다양한 유기 화합물, 특히 유기 할로겐화물 및 유기 질소 화합물이 반응 조절제로서 이용될 수 있다. 산화질소, 하이드라진(hydrazine), 하이드록시아민 또는 암모니아가 또한 이용될 수 있다. 올레핀의 에폭시화 작업 조건 하에서, 질소 함유 반응 조절제로서 질산염 또는 아질산염의 전구체, 즉 소위 질산염-형성 또는 아질산염-형성 화합물이 종종 고려된다(참고, 예컨대 EP-A-3642 및 US-A-4822900, 이들은 본원에 참고인용되어 있음).
- [0083] 유기 할로겐화물, 특히 유기 브롬화물 및 보다 특히 유기 염화물이 바람직한 반응 조절제이다. 바람직한 유기 할로겐화물은 염화탄화수소 또는 브롬화탄화수소이다. 보다 바람직하게는 이들은 염화메틸, 염화에틸, 이염화에틸렌, 이브롬화에틸렌, 염화비닐, 또는 이들의 혼합물의 그룹에서 선택된다. 가장 바람직한 반응 조절제는 염화에틸 및 이염화에틸렌이다.
- [0084] 적절한 산화질소의 일반식은 NO<sub>x</sub>이고, 이때 x는 1 내지 2 범위이며, 예컨대 NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 포함된다. 적절한 유기 질소 화합물은 니트로 화합물, 니트로소 화합물, 아민, 질산염 및 아질산염, 예컨대 니트로메탄, 1-니트로프로판 또는 2-니트로프로판이다. 바람직한 구체예에서, 질산염- 또는 아질산염-형성 화합물, 예컨대 산화질소 및/또는 유기 질소 화합물은 유기 할로겐화물, 특히 유기 염화물과 함께 이용된다.
- [0085] 반응 조절제는 일반적으로 공급물 내에 낮은 농도, 예컨대 총 공급물 대비 0.1mol% 이하, 예컨대 0.01×10<sup>-4</sup> 내지 0.01mol%의 낮은 농도로 이용될 경우에 효과적이다. 구체적으로, 올레핀이 에틸렌일 경우, 반응 조절제가 공급물 내에 총 공급물 대비 0.1×10<sup>-4</sup> 내지 50×10<sup>-4</sup> mol%, 특히 0.3×10<sup>-4</sup> 내지 30×10<sup>-4</sup> mol%의 농도로 존재한다.
- [0086] 올레핀, 산소 및 반응 조절제 이외에도, 공급물은 1 이상의 선택적 성분, 예컨대 이산화탄소, 비활성 기체 및 포화 탄화수소를 함유할 수 있다. 이산화탄소는 에폭시화 공정에서의 부산물이다. 그러나, 이산화탄소는 일반적으로 촉매 활성화에 역효과를 갖는다. 전형적으로, 공급물 내에 총 공급물 대비 25mol%를 초과하는, 바람직하게는 10mol%를 초과하는 이산화탄소의 농도는 회피된다. 총 공급물 대비 1mol% 이하만큼 낮은 이산화탄소의 농도가 이용될 수 있다. 적절한 이산화탄소의 농도는 총 공급물 대비 0.2 내지 0.8mol% 범위, 예컨대 0.5mol%일 수 있다. 비활성 기체, 예컨대 질소 또는 아르곤이 30 내지 90mol%, 전형적으로는 40 내지 80mol%의 농도로 공급물 내에 존재할 수 있다. 적절한 포화 탄화수소는 메탄 및 에탄이다. 만약 포화 탄화수소가 존재한다면, 이들은 총 공급물 대비 80mol% 이하의 양으로, 특히 75mol% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 빈번하게는 이들은 30mol% 이상의 양, 보다 빈번하게는 40mol% 이상의 양으로 존재한다. 포화 탄화수소는 산소 연소한계(flammability limit)를 증가시키기 위해 공급물에 첨가될 수 있다.
- [0087] 에폭시화 공정은 넓은 범위에서 선택된 반응 온도를 이용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 반응 온도는 150 내지 325℃ 범위, 보다 바람직하게는 180 내지 300℃ 범위이다.
- [0088] 에폭시화 공정은 바람직하게는 1000 내지 3500kPa 범위의 반응기 유입구 압력에서 수행된다. "GHSV" 또는 시간당 기체 공간 속도는 정상 온도 및 정상 압력(0℃, 1atm, 즉 101.3kPa)에서 1시간 당 패킹된 촉매의 단위 부피상을 통과하는 기체의 단위 부피이다. 바람직하게는 에폭시화 공정이 패킹된 촉매 베드를 포함하는 기체상 공정일 경우에, GHSV는 1500 내지 10000NI/(1.h)이다. 바람직하게는, 공정은 1시간 당 촉매 1m<sup>3</sup>에서 생성된 산화올

레핀 0.5 내지 10kmol 범위, 특히 1시간 당 촉매  $1m^3$ 에서 생성된 산화올레핀 0.7 내지 8kmol 범위, 예컨대 1시간 당 촉매  $1m^3$ 에서 생성된 산화올레핀 5kmol의 작업율(work rate)로 수행된다. 본 명세서에서, 작업율은 시간 당 촉매의 단위 부피에서 생성된 산화올레핀의 양이며, 선택성은 전환된 올레핀의 몰량(molar quantity)에 대비하여 형성된 산화올레핀의 몰량이다.

[0089] 생성된 산화올레핀은 당해 기술분야에 알려진 방법을 이용하여, 예컨대 반응기 배출구 스트림 유래한 물 내의 산화올레핀을 흡수하고, 경우에 따라 증류에 의해 수용액으로부터 산화올레핀을 회수하여 반응 혼합물에서 회수될 수 있다. 산화올레핀을 함유하는 적어도 일부의 수용액은 산화올레핀을 1,2-디올 또는 1,2-디올 에테르로 전환시키는 후속 공정에 이용될 수 있다.

[0090] 에폭시화 공정에서 생성된 산화올레핀은 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 또는 알칸올아민으로 전환될 수 있다. 본 발명이 산화올레핀의 생성을 위한 보다 효과적인 방법을 유도하기 때문에, 동시에 본 발명에 따라 산화 올레핀을 생성하는 단계 및 후속적으로 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 및/또는 알칸올아민을 제조하는데 수득된 산화 올레핀을 이용하는 것을 포함하는 보다 효과적인 방법이 유도된다.

[0091] 1,2-디올 또는 1,2-디올 에테르로의 전환은 예컨대, 적절하게는 산성 또는 염기성 촉매를 이용하면서 산화올레핀을 물과 반응시키는 단계를 포함한다. 예를 들어, 1,2-디올을 우세하게 생성하고, 1,2-디올 에테르를 적게 생산하기 위해서, 산화올레핀은 액상 반응에서 50-70°C 및 1절대 바(bar absolute)에서 산성 촉매, 예컨대 총 반응 혼합물을 기초로 황산 0.5 - 1중량%의 존재 하에 10배 물 과량의 물과 반응될 수 있거나, 또는 기체상 반응에서는 130-240°C 및 20-40 절대 바에서, 바람직하게는 촉매의 부존재 하에 10배 물 과량의 물과 반응될 수 있다. 물의 비율이 낮아지게 되면, 반응 혼합물 내의 1,2-디올 에테르의 비율은 증가된다. 따라서, 1,2-디올 에테르는 디-에테르, 트리-에테르, 테트라-에테르 또는 후속의 에테르일 수 있다. 대안적인 1,2-디올 에테르는 적어도 일부의 물을 알콜로 대체함으로써, 산화올레핀을 알콜, 특히 메탄올 또는 에탄올과 같은 1차 알콜로 전환시켜 제조될 수 있다.

[0092] 알칸올아민으로의 전환은 예컨대, 산화올레핀을 암모니아와 반응시키는 단계를 포함한다. 무수물 또는 수성 암모니아가 이용될 수 있으나, 전형적으로는 모노알칸올아민의 생성에 유리한 무수 암모니아가 이용된다. 산화올레핀을 알칸올아민으로 전환하는데 이용할 수 있는 방법은, 예컨대 US-A-4845296호를 참조할 수 있으며, 이는 본원에 참고인용되어 있다.

[0093] 1,2-디올 및 1,2-디올 에테르는 다양한 산업적 용도, 예컨대 식품, 음료, 담배, 화장품, 열가소성 폴리머, 경화성 수지 시스템, 세제, 열전달 시스템의 분야에 이용될 수 있다. 예를 들어, 알칸올아민은 천연가스의 처리("감미(sweetening)")에 이용될 수 있다.

[0094] 달리 특정하지 않는 한, 본 명세서에 언급한 저분자량의 유기 화합물, 예컨대 올레핀, 1,2-디올, 1,2-디올 에테르, 알칸올아민 및 반응 조절제의 탄소수는 전형적으로 40개 이하, 보다 전형적으로는 20개 이하, 특히 10개 이하, 보다 특히 6개 이하이다. 본 명세서에서, 탄소 원자의 개수(즉, 탄소수)의 범위에는 범위의 한계에 대하여 특정된 수를 포함한다.

[0095] 본 발명을 일반적으로 설명하였지만, 하기의 실시예를 참고로 본 발명이 추가적으로 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 달리 특정되지 않는 한 오직 예증적인 목적이지만 제한적인 의도는 아니다.

### 실시예

#### [0096] 실시예 1 - 담체의 제조

[0097] 하기의 성분을 혼합하여 담체(이하 "담체 A"이라 함)를 제조했다:

[0098] 1.  $d_{50}$ 이  $21\mu m$ 인  $\alpha$ -알루미나 75.8 중량부(pbw);

[0099] 2.  $d_{50}$ 이  $3\mu m$ 인  $\alpha$ -알루미나 20pbw;

[0100] 3.  $Al_2O_3$ 로서 계산한, 보에마이트 3pbw;

[0101] 4.  $MgSiO_3$ 로서 계산한 규산마그네슘 0.2pbw; 및

[0102] 5. 산화 지르코늄 1pbw.

- [0103] 이 혼합물에 혼합물 중량 대비 10중량%의 와셀린 및 혼합물 중량 대비 8중량%의 전분 및 혼합물 중량 대비 0.1 중량%의 붕산을 첨가했다. 이후, 혼합물을 압출 가능하게 하는 양으로 첨가했으며, 이후, 이 혼합물을 압출하여 직경 약 6mm 및 길이 6mm의 중공 실린더의 형태로 성형된 몸체를 성형했다. 그 다음, 이들을 공기 중에서 5시간 동안 1480℃의 화로에서 건조 및 연소시켜 담체 A를 생성했다. 본 담체에의 제조에 있어서, 수행된 절차에 관하여는 US 2003/0162984-A1을 참조했다.
- [0104] 제2 담체(이하 "담체 B"라 한다)를 담체 A와 동일한 절차로 제조했는데, 단 d<sub>50</sub>이 21 $\mu$ m인  $\alpha$ -알루미나 대신에 d<sub>50</sub>이 15 $\mu$ m인  $\alpha$ -알루미나 75.8중량부(pbw)를 이용했다.
- [0105] 제3 담체(이하 "담체 C"라 한다)를 담체 A와 동일한 절차로 제조했는데, 단:
- [0106] - 이산화 지르코늄은 이용하지 않았고;
- [0107] - d<sub>50</sub>이 21 $\mu$ m인  $\alpha$ -알루미나 대신에 d<sub>50</sub>이 15 $\mu$ m인  $\alpha$ -알루미나 76.8중량부(pbw)를 이용했으며;
- [0108] - 연소는 1480℃ 대신에 1510℃에서 5시간 동안 수행했다.
- [0109] 비교 목적으로, 제4 담체(이하 "담체 D"라 한다)를 US2003/0162984의 실시예의 "담체 A"에 대하여 기술된 방법에 따라 제조했다.
- [0110] 비교 목적으로, 제5 담체(이하 "담체 E"라 한다)를 담체 A와 동일한 절차로 제조했는데, 단:
- [0111] - 보에마이트는 이용하지 않았고;
- [0112] - d<sub>50</sub>이 21 $\mu$ m인  $\alpha$ -알루미나 대신에 d<sub>50</sub>이 31 $\mu$ m인  $\alpha$ -알루미나 68.8중량부(pbw)를 이용했으며;
- [0113] - d<sub>50</sub>이 3 $\mu$ m인  $\alpha$ -알루미나는 20중량부(pbw) 대신 30pbw를 이용했고;
- [0114] - 연소는 1480℃ 대신에 1450℃에서 5시간 동안 수행했다.
- [0115] 제시된 담체의 특성은 표 I에 나타낸 바와 같다. 소공 크기 분포는 총 소공 부피에 대비하여, 특정 범위(<0.1 $\mu$ m, 0.1-10 $\mu$ m, 0.1-0.3 $\mu$ m, 0.2-0.3 $\mu$ m, 0.3-10 $\mu$ m, 5-10 $\mu$ m, 및 >10 $\mu$ m)의 직경을 보유한 소공의 부피 분획(부피%)으로서 특정된다. "소공 부피"는 총 소공 부피를 나타낸다. "D<sub>50</sub>"은 정중 소공 직경을 나타낸다.

**표 I**

담체	표면적 (m <sup>2</sup> /g)	수분 흡수도 (g/g)	소공 부피 (ml/g)	D <sub>50</sub> ( $\mu$ m)	소공 크기 분포 (부피 %)*						
					<0.1 $\mu$ m	0.1-10 $\mu$ m	0.1-0.3 $\mu$ m	0.2-0.3 $\mu$ m	0.3-10 $\mu$ m	>10 $\mu$ m	5-10 $\mu$ m
A	1.68	0.50	0.50	1.8	<1	94	2	2	92	6	23
B	1.72	0.50	0.50	1.0	<1	97	2	1	95	3	8
C	1.55	0.43	0.42	1.0	<1	97	2	2	95	3	5
D**)	2.00	0.42	0.41	2.2	<1	97	22	17	75	3	13
E**)	1.95	0.45	0.43	2.8	<1	93	23	18	70	6	25

\*) 총 소공 부피에 대비한 부피 %  
\*\*) 비교예

- [0116]
- [0117] **실시예 2 - 촉매의 제조**
- [0118] 은-아민-옥살산염 스톡(stock) 용액을 하기의 절차에 따라 제조했다:
- [0119] 시약-등급의 수산화나트륨 415g을 탈이온수 2340ml에 용해시키고 온도를 50℃로 조절했다.
- [0120] 고순도의 "스펙트로퓨어(Spectropure)" 질산은(silver nitrate) 1699g을 탈이온수 2100ml에 용해시키고 온도를 50℃로 조절했다.

- [0121] 수산화나트륨 용액을 질산은 용액에 서서히 첨가하면서, 동시에 교반하고, 그 동안 용액 온도는 50℃로 유지했다. 이 혼합물을 15분간 교반하고, 이후 온도를 40℃로 낮추었다.
- [0122] 혼합 단계에서 형성된 침전물에서 수분을 제거하고, 나트륨 및 질산염 이온을 함유하는 물의 도전성을 측정했다. 제거된 양과 동일한 양의 새로운 탈이온수를 다시 은 용액에 첨가했다. 용액을 40℃에서 15분간 교반했다. 이 공정을 제거된 물의 도전성이 90 μmho/cm 미만이 될 때까지 반복했다. 이후, 새로운 탈이온수 1500ml를 첨가했다.
- [0123] 고순도의 옥살산 이수화물(dihydrate)을 대략 100g 증분으로 첨가했다. 온도는 40℃에서 유지했고, pH는 7.8이상으로 유지했다.
- [0124] 이 혼합물에서 물을 제거하여 고도로 농축된 은-함유 슬러리를 수득했다. 옥살산은(silver oxalate) 슬러리는 30℃로 냉각했다. 최종 용액을 촉매를 제조하기 위한 은 함침 스톱 용액으로서 이용했다.
- [0125] 실시예 1에 따라 제조한 담체 A, B, C, D, 및 E를 이용하여 은 촉매를 하기와 같이 만들어서 촉매 A(본 발명에 따름), 촉매 B(본 발명에 따름), 촉매 C(본 발명에 따름), 촉매 D(비교 목적), 및 촉매 E(비교 목적)를 각각 형성했다. 은 및 세슘 실제 적재량은 하기의 표 II에 나타났다. 촉매 A, B, C, D, 및 E는 또한 촉매 1kg 당 레늄 2.8mmol, 촉매 1kg 당 리튬 12mmol, 및 촉매 1kg 당 텅스텐 0.6mmol을 함유했다.
- [0126] 촉매 A(본 발명에 따름):
- [0127] 촉매 A를 2단계의 함침으로 제조했다.
- [0128] 비중이 1.548g/ml인 스톱 함침 용액 191g에 물 13.0g을 첨가하여, 비중이 1.496g/ml인 용액을 수득했다. 담체 A 120g을 함유하는 용기를 20mmHg까지 1분 동안 탈기하고 함침 용액을 진공 하에서 담체 A에 첨가한 후, 진공을 해제했으며, 담체가 액체와 3분 동안 접촉하게 했다. 이후, 함침된 담체 A를 500rpm에서 2분 동안 원심분리하여 과량의 액체를 제거했다. 함침된 담체 A 펠릿을 진동 교반기에 위치시키고 250℃에서 5.5분 동안 16.2Nl/h의 속도로 흐르는 공기 내에서 건조시켰다. 수득된 건조 촉매 전구체는 대략 17.2중량%의 은을 함유했다.
- [0129] 이후, 1:1(w/w) 에틸렌디아민/물 2g 내에 과레늄산암모늄 0.2980g, 1:1 암모니아/물 2g에 용해된 메타텅스텐산 암모늄 0.0594g, 및 물에 용해된 질산리튬 0.3283g의 용액과 비중이 1.548g/ml인 은 스톱 용액 191.0g을 혼합하여 제조한 제2용액에 건조된 촉매 A 전구체를 함침시켰다. 추가로 물을 첨가하여 용액의 비중을 1.496g/ml로 조절했다. 그렇게 도핑된 용액 50g을 46.07중량% 수산화세슘 용액 0.1830g과 혼합했다. 이 최종 함침 용액을 이용하여 촉매 A를 제조했다. 촉매 A 전구체 30g을 함유한 용기를 1분간 20mmHg로 탈기한 후, 최종 함침 용액을 진공 하에서 첨가했으며, 이후 진공을 해제하고, 전구체를 액체와 3분 동안 접촉하게 했다. 이후, 함침된 전구체를 500rpm에서 2분간 원심분리하여 과량의 액체를 제거했다. 촉매 A 펠릿을 진동 교반기에 위치시키고 250℃에서 5.5분 동안 16.2Nl/h의 속도로 흐르는 공기 내에서 건조시켰다.
- [0130] 촉매 B(본 발명에 따름):
- [0131] 담체 B 120g을 이용하여 촉매 B를 촉매 A와 동일한 방식으로 제조했다. 제1함침 단계에서 함침 용액의 비중은 1.563이었다. 이후, 1:1(w/w) 에틸렌디아민/물 2g 내에 과레늄산암모늄 0.3160g, 1:1 암모니아/물 2g에 용해된 메타텅스텐산암모늄 0.0629g, 및 물에 용해된 질산리튬 0.3481g의 용액과 비중이 1.563g/ml인 은 스톱 용액 194.0g을 혼합하여 제조한 제2용액에 건조된 촉매 B 전구체를 함침시켰다. 추가로 물을 첨가하여 용액의 비중을 1.521g/ml로 조절했다. 첨가된 물은 모두 10.0g이었다. 그렇게 도핑된 용액 50g을 46.07중량% 수산화세슘 용액 0.1827g과 혼합했다. 이러한 최종 함침 용액을 이용하여 촉매 B를 제조했다.
- [0132] 촉매 C(본 발명에 따름):
- [0133] 담체 C 120g을 이용하여 촉매 C를 촉매 A와 동일한 방식으로 제조했다. 제1함침 단계에서 함침 용액의 비중은 1.552였다. 이후, 1:1(w/w) 에틸렌디아민/물 2g 내에 과레늄산암모늄 0.4077g, 1:1 암모니아/물 2g에 용해된 메타텅스텐산암모늄 0.0812g, 및 물에 용해된 질산리튬 0.4491g의 용액과 비중이 1.552g/ml인 은 스톱 용액 232g을 혼합하여 제조한 제2용액에 건조된 촉매 C 전구체를 함침시켰다. 추가로 물을 첨가하여 용액의 비중을 1.511g/ml로 조절했다. 첨가된 물은 모두 11.9g이었다. 그렇게 도핑된 용액 50g을 46.07중량% 수산화세슘 용액 0.2534g과 혼합했다. 이러한 최종 함침 용액을 이용하여 촉매 C를 제조했다.
- [0134] 촉매 D(비교예):
- [0135] 담체 D 120g을 이용하여 촉매 D를 촉매 A와 동일한 방식으로 제조했다. 제1함침 단계에서 함침 용액의 비중은

1.529g/ml였다. 이후, 1:1(w/w) 에틸렌디아민/물 2g 내에 과레늄산암모늄 0.3370g, 1:1 암모니아/물 2g에 용해된 메타텡스텐산암모늄 0.0671g, 및 물에 용해된 질산리튬 0.3713g의 용액과 비중이 1.548g/ml인 은 스톡 용액 199.3g을 혼합하여 제조한 제2용액에 건조된 촉매 D 전구체를 함침시켰다. 추가로 물을 첨가하여 용액의 비중을 1.529g/ml로 조절했다. 첨가된 물은 모두 4.7g이었다. 그렇게 도핑된 용액 50g을 46.07중량% 수산화세슘 용액 0.2435g과 혼합했다. 이러한 최종 함침 용액을 이용하여 촉매 D를 제조했다.

[0136] 촉매 E(비교예):

[0137] 담체 E 120g을 이용하여 촉매 E를 촉매 A와 동일한 방식으로 제조했다. 제1함침 단계에서 함침 용액의 비중은 1.527g/ml였다. 이후, 1:1(w/w) 에틸렌디아민/물 2g 내에 과레늄산암모늄 0.3218g, 1:1 암모니아/물 2g에 용해된 메타텡스텐산암모늄 0.0641g, 및 물에 용해된 질산리튬 0.3545g의 용액과 비중이 1.548g/ml인 은 스톡 용액 199.0g을 혼합하여 제조한 제2용액에 건조된 촉매 E 전구체를 함침시켰다. 추가로 물을 첨가하여 용액의 비중을 1.527g/ml로 조절했다. 첨가된 물은 모두 5.0g이었다. 그렇게 도핑된 용액 50g을 46.07중량% 수산화세슘 용액 0.2093g과 혼합했다. 이러한 최종 함침 용액을 이용하여 촉매 E를 제조했다.

표 II

촉매	세슘 함량 (mmol/kg)	은 함량 %w
A *)	6.4	29.0
B *)	6.2	30.7
C *)	6.5	27.0
D **)	7.5	26.8
E **)	6.8	28.0
*) 발명		
**) 비교예		

[0138]

[0139] 실시예 3 - 촉매 시험

[0140] 촉매들을 이용하여 에틸렌 및 산소에서 산화에틸렌을 생성했다. 이를 수행하기 위하여, 파쇄된 촉매를 스테인리스 강 U자형 튜브에 적재했다. 이 튜브를 용융 금속조(가열 매체)에 침지시키고, 튜브의 단부들을 기체 유동 시스템에 연결시켰다. 이용된 촉매의 중량 및 유입구 기체의 유속(0.28Nl/min)을 파쇄되지 않은 촉매에 대하여 계산할 때, 시간당 기체 공간 속도가 3300Nl/(1.h)가 되도록 조절했다. 유입구 기체 압력은 1550kPa(절대압력)이었다.

[0141] 개시단계를 포함하여 전체 시험 동안에, "관류(once-through)" 작업에서 촉매 베드를 통과한 기체 혼합물은 에틸렌 30.0부피%, 산소 8.0부피%, 이산화탄소 5.0부피%, 질소 57부피% 및 염화에틸 1.0 내지 6.0부피백만분율(ppmv)을 함유했다.

[0142] 초기 반응기 온도는 180℃였고, 이는 시간 당 10℃의 속도로 225℃까지 증가시켰고, 염화 에틸 농도 1.3ppmv에서 배출구 기체 스트림내에 3.1부피%의 일정한 산화에틸렌 함량을 달성하도록 조절했다. 상기 전환율 수준에서 성능 데이터를 일반적으로 초기 피이크(peak) 선택성에 대하여 수득했다. 이용된 촉매 및 올레핀 에폭시화 공정의 변수에 따라, 공정의 초기 단계에 도달되는 최고 선택성인 초기 피이크 선택성에 도달하는데 요구되는 시간은 다양할 수 있다. 예를 들어, 공정의 초기 피이크 선택성은 단지 작동 1일 또는 2일 후에 달성될 수도 있거나, 또는 예컨대 작동 1개월만큼 오랜 기간 후에 도달될 수 있다. 촉매 A, B, C, D, 및 E의 시험에 있어서, 연속 작업 시에 활성 및 선택성을 또한 측정했다. 0.5kton/m<sup>3</sup>(촉매) 및 1kton/m<sup>3</sup>(촉매)의 산화에틸렌 누적 생산 후에 수득된 결과를 또한 표 III에 나타냈다.

[0143] 본 발명의 유리한 효과는 본 발명에 따라 제조된 촉매가 동일한 산화에틸렌 생산 수준에서 증가된 초기 선택성을 나타낸다는 것이다. 또한, 본 발명은 개선된 안정성도 나타낸다.

표 III

촉매	선택성 (%)	온도 (°C)
A *) , 초기	88.0	247
0.5 kton/m <sup>3</sup> 에서	87.6	253
1 kton/m <sup>3</sup> 에서	86.2	257
B *) , 초기	87.6	251
0.5 kton/m <sup>3</sup> 에서	87.6	253
1 kton/m <sup>3</sup> 에서	86.1	263
C *) , 초기	89.1	251
0.5 kton/m <sup>3</sup> 에서	88.7	254
1 kton/m <sup>3</sup> 에서	87.9	257
D **) , 초기	85.7	247
0.5 kton/m <sup>3</sup> 에서	84.8	251
1 kton/m <sup>3</sup> 에서	83.5	255
E **) , 초기	86.8	255
0.5 kton/m <sup>3</sup> 에서	85.2	257
1 kton/m <sup>3</sup> 에서	82.7	267
*) 발명		
**) 비교예		

[0144]