



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월04일
(11) 등록번호 10-0887001
(24) 등록일자 2009년02월26일

(51) Int. Cl.
B01J 37/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7012519
(22) 출원일자 2003년09월26일
심사청구일자 2007년03월28일
번역문제출일자 2003년09월26일
(65) 공개번호 10-2004-0004564
(43) 공개일자 2004년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/009632
국제출원일자 2002년03월28일
(87) 국제공개번호 WO 2002/78843
국제공개일자 2002년10월10일
(30) 우선권주장
60/280,189 2001년03월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR100213843 B1*
KR1019930000159 A
US05777156 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
셀 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자
레만스키마이클프란시스
미국텍사스77024휴스턴테이머레인드라이브306
로크메이어존로버트
미국텍사스77479
슈가랜드스토티니미스트드라이브3403
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박종철

(54) 8족 금속을 함유한 촉매의 제조방법과 알케닐카르복실레이트 제조 시의 용도

(57) 요약

(a) 20℃에서 측정했을 때 적어도 pH 3인 수성 액체로 구성된 하나 이상의 수성 액체로 일련의 세척을 실시한 실리카계 운반체, 또는 상기 일련의 세척을 거친 하나 이상의 물질로부터 형성된 실리카계 운반체인 운반체를 선택하는 단계, (b) 8족 금속 화합물을 운반체에 침전시키는 단계, (c) 침전된 8족 금속 화합물을 금속종으로 전환하는 단계, 및 (d)(c)단계 전이나 후에, 8족 금속/운반체 조성물을 정제 처리하는 단계를 포함하는 촉매 제조방법; 이러한 제조방법으로 수득할 수 있는 촉매; 및 이러한 촉매 존재 하에 올레핀, 카르복시산 및 산소를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 알케닐 카르복실레이트 제조방법.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 오로지 20°C에서 측정했을 때 적어도 pH 3인 수성 액체로 구성된 하나 이상의 수성 액체로 일련의 세척을 실시한 실리카계 운반체, 또는 상기 일련의 세척을 거친 하나 이상의 물질로부터 형성된 실리카계 운반체인 운반체를 선택하는 단계,

(b) 8족 금속 화합물을 운반체에 침전시키는 단계,

(c) 침전된 8족 금속 화합물을 금속중으로 전환하는 단계, 및

(d) (c)단계 전이나 후에, 8족 금속/운반체 조성물을 하나 이상의 수성액체로 일련의 세척을 하는 것을 포함하는 정제 처리하는 단계를 포함하는 촉매 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 수성 액체가 물인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 세척의 정도가 전도성 시험에서 세척 운반체에 대해 측정된 전도성이 미세척 운반체에서 발견되는 값의 30% 미만인 되도록 하는 정도로서, 여기서 전도성 시험은 물 샘플을 미세척 운반체 및 세척 운반체 샘플과 접촉시키는 단계 및 95°C에서 각각의 운반체 샘플과 평형에 도달한 후 각 물 샘플의 전도성을 95°C에서 측정하는 단계를 포함하고, 물 샘플의 양은 운반체 샘플 g당 3g이며, 운반체 샘플과 접촉하기 전 물의 전도성은 98°C에서 1.5 μmho 이며, 전도성은 1.0/cm의 셀(cell) 상수를 갖는 전도성 측정 탐침을 사용하여 측정하는 전도성 시험인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 세척의 정도가 전도성 시험에서 세척 운반체에 대해 측정된 전도성이 미세척 운반체에서 발견되는 값의 20% 미만인 되도록 하는 정도인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 세척의 정도가 전도성 시험에서 세척 운반체에 대해 측정된 전도성이 75 μmho 미만인 되도록 하는 정도로서, 여기서 전도성 시험은 물 샘플을 세척 운반체 샘플과 접촉시키는 단계 및 95°C에서 운반체 샘플과 평형에 도달한 후 물 샘플의 전도성을 95°C에서 측정하는 단계를 포함하고, 물 샘플의 양은 운반체 샘플 g당 3g이며, 운반체 샘플과 접촉하기 전 물의 전도성은 98°C에서 1.5 μmho 이며, 전도성은 1.0/cm의 셀 상수를 갖는 전도성 측정 탐침을 사용하여 측정하는 전도성 시험인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 세척의 정도가 전도성 시험에서 세척 운반체에 대해 측정된 전도성이 50 μmho 미만인 되도록 하는 정도인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 운반체를 8족 금속 화합물 전구체 및 선택적 1b족 금속 화합물 전구체를 포함하는 하나 이상의 수용액으로 세공 함침하는 단계, 및 이어서 침전제를 사용하여 8족 금속 화합물 및 선택적 1b족 금속 화합물을 이러한 용액으로부터 운반체로 침전시키는 단계를 거쳐, 8족 금속 화합물 및 선택적인 추가 1b족 금속 화합물을 운반체 상에 침전시키는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 8족 금속 화합물 전구체 및 선택적 1b족 금속 화합물 전구체는 팔라듐 및 선택적 금의 수용성 산과 염 중에서 선택되고, 침전제는 리튬, 나트륨 및 칼륨의 수산화물, 중탄산염, 탄산염 및 실리케이트 중에서 선택되는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 침전된 8족 금속 화합물 및, 만약 존재한다면 침전된 1b족 금속 화합물을 환원제로서 수소를 사용하여 환원시킴으로써 금속종으로 전환하는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 알칼리 금속의 소스로 함침하는 (e)단계를 추가로 포함하는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항 따른 촉매 제조방법에 의해 수득되는, 알케닐 카르복실레이트 제조용 촉매.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 8족 금속으로서 팔라듐을 촉매 kg당 10 내지 500 mmol 범위의 양으로 포함하고, 추가로 1b족 금속으로서 금을 촉매 kg당 1 내지 200 mmol 범위의 양으로 포함하며, 알칼리 금속을 촉매 kg당 0.1 내지 5 mol 범위의 양으로 포함하는 것이 특징인, 알케닐 카르복실레이트 제조용 촉매.

청구항 14

제 12 항에 제시된 촉매 존재 하에 올레핀, 카르복시산 및 산소를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 알케닐 카르복실레이트 제조방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 촉매 제조방법, 본 발명의 방법으로 수득할 수 있는 촉매, 및 이러한 촉매 존재 하에 올레핀, 카르복시산 및 산소를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 알케닐 카르복실레이트 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 올레핀, 카르복시산 및 산소로부터 알케닐 카르복실레이트를 제조하기 위한 촉매는 당업계에 공지되어 있다. 이러한 촉매는 운반체 상에 촉매적으로 활성인 금속종으로서 존재하는 8족 금속을 주성분으로 한다. 이러한 촉매의 제조는 잘 기록되어 있다.

<3> 예를 들면, US-A-4048096의 촉매 제조방법은 운반체를 선택하는 단계, 8족 금속 화합물을 운반체에 침전시키는 단계, 침전된 8족 금속 화합물을 금속종으로 전환시키는 단계, 및 그 후에 물로 세척함으로써 촉매를 정제하는 단계를 포함한다.

<4> 유사한 촉매 제조 계획이 US-A-5179057 및 US-A-5189004에 공지되어 있다. 후자의 문서는 예컨대 침전된 8족 금속 화합물의 전구체(예를 들면 나트륨 테트라클로로팔라듐(II))의 일부분, 또는 8족 금속 화합물을 침전시키는 데 사용하는 침전제(예를 들면 나트륨 실리케이트 또는 수산화나트륨)의 일부분과 같은, 촉매 제조 동안에 도입된 나트륨 이온을 촉매로부터 제거하는 것을 강조한다. 두 문서 모두 나트륨 이온을 제거하면 촉매가 알케닐 카르복실레이트의 제조방법에 사용될 때 촉매 활성이 증가하고 선택성이 감소한다고 교시하고 있다.

<5> US-A-5250487 및 US-A-5422329는 올레핀, 카르복시산 및 산소로부터 알케닐 카르복실레이트를 제조하는 방법에 사용하는 8족 금속 촉매에 관한 것이다. 이러한 촉매는 하나 이상의 카르복시산의 염을 집합체로 압착시킨 운반체 입자를 주성분으로 한다. 지지체 입자로부터 집합체의 양이온을 제거하기 위해 운반체 입자를 산으로 세척한다. 산은 염산, 황산, 인산, 또는 질산과 같은 무기산일 수 있다. 클로라이드 및 황산염 음이온과 같은 산의 음이온이 촉매에 유해하다면, 초과량의 산을 증류수로 세척함으로써 제거할 수 있다. 이어지는 촉매 제조 동안에 사용되는 염이 클로라이드 또는 황산염과 같은 촉매에 유해한 성분을 함유하고 있다면, 촉매를 물로 세척한다.

- <6> 따라서, 8족 금속 촉매와 관련한 종래 기술 문서에서의 유의점은 운반체 또는 촉매 제조 동안에 계획적으로 도입된 특정 촉매 불순물의 유해한 효과 및 이들 불순물의 제거에 있다. 이러한 불순물은 전용 수단을 사용하여 제거할 수 있다. 예를 들면, 집합체의 양이온은 산으로 세척하여 제거한다.
- <7> WO-00/15333은 개선된 촉매, 구체적으로 에폭사이드의 증기상 제조를 위한 은 함침 알루미늄계 촉매의 제조를 교시한다. 개선점은 운반체의 표면에 존재하는 이온화가능종의 농도를 낮춤으로써 달성되는데, 구체적으로는 촉매 제조 전에 운반체를 비등수로 세척함으로써 달성된다.
- <8> 공지된 8족 금속 촉매는 올레핀, 카르복시산 및 산소로부터 알케닐 카르복실레이트를 제조하는 데 있어서 인지 가능한 활성 및 선택성을 갖지만, 이들 촉매의 추가 개선점, 구체적으로는 오랜 사용 기간 동안에 그들의 활성 및 선택성 수준을 유지하는 능력이 요구된다.
- <9> 발명의 개요
- <10> 이에 지속적인 연구 결과, 예기치 않게도 촉매 제조 전에 운반체를 물로 세척하면(물세척은 촉매 제조 과정 중에도 실시하지만) 알케닐 카르복실레이트의 제조에 있어서 개선된 촉매 성능을 갖는 8족 금속 촉매가 제조됨을 발견했다.
- <11> "개선된 촉매 성능"이란 용어는 적어도 하나의 촉매 성질이 개선됨을 의미하는데, 이러한 촉매 성질로는 촉매 활성, 선택성, 사용 기간 동안의 활성 또는 선택성 성능, 작동성(즉, 런-어웨이(run-away)에 대한 저항성), 전환 및 작업률이 있다. "선택성"이란 전환된 올레핀의 양을 근거로 하는 알케닐 카르복실레이트에 대한 선택성을 의미한다. 당해 개선점은 구체적으로 촉매가 오랜 사용 기간 동안에 그들의 활성 및 선택성 수준을 유지하는 능력에 관한 것이다.
- <12> 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같은, 8족 금속 촉매와 관련한 종래 교시의 관점에서는 예기치 못했던 것이다. 다시 말해서, 당업자는 이들 문서에서 교시한 바와 같이, 촉매 제조 과정 중의 세척이 운반체에 본질적으로 이미 존재하는 불순물을 또한 제거할 것이기 때문에, 운반체의 추가 세척, 즉 촉매 제조 전의 세척에서 기대되는 유리한 추가 효과는 없을 것으로 예상하고 있었다.
- <13> 촉매 제조 과정 중의 세척 외에, 운반체를 물로 세척하는 것의 이로운 효과는 앞서 언급한 WO-00/15333의 관점에서도 예기치 못했던 것이다. 다시 말해서, WO-00/15333은 임의의 후속 세척, 즉 촉매 제조 단계 또는 촉매 제조 후 단계로서의 세척을 교시하지 않았다.
- <14> 따라서, 본 발명은 다음과 같은 단계를 포함하는 촉매 제조방법을 제공한다:
- <15> (a) 20℃에서 측정했을 때 적어도 pH 3인 수성 액체로 구성된 하나 이상의 수성 액체로 일련의 세척을 실시한 실리카계 운반체, 또는 상기 일련의 세척을 거친 하나 이상의 물질로부터 형성된 실리카계 운반체인 운반체를 선택하는 단계,
- <16> (b) 8족 금속 화합물을 운반체에 침전시키는 단계,
- <17> (c) 침전된 8족 금속 화합물을 금속종으로 전환하는 단계, 및
- <18> (d)(c)단계 전이나 후에, 8족 금속/운반체 조성물을 정제 처리하는 단계.
- <19> 본 발명은 또한 다음 단계를 포함하는 촉매 제조방법을 제공한다:
- <20> (a) 20℃에서 측정했을 때 적어도 pH 3인 수성 액체로 구성된 하나 이상의 수성 액체로 실리카계 운반체를 세척하는 단계,
- <21> (b) 8족 금속 화합물을 운반체에 침전시키는 단계,
- <22> (c) 침전된 8족 금속 화합물을 금속종으로 전환하는 단계, 및
- <23> (d)(c)단계 전이나 후에, 8족 금속/운반체 조성물을 정제 처리하는 단계.
- <24> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 촉매 제조방법으로 수득할 수 있는 촉매를 제공한다.
- <25> 본 발명은 또한 본 발명의 촉매 존재 하에서 올레핀, 카르복시산 및 산소를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 알케닐 카르복실레이트 제조방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

- <26> 본 발명에 사용하는 실리카계 운반체는 임의의 종류일 수 있다. 예를 들면, 운반체는 알루미늄, 마그네시아, 지르코니아, 표토, 인공 및 천연 제올라이트, 및 이들의 배합물, 그 중에서도 알루미늄과 같은 추가 물질을 포함할 수 있다. 운반체의 실리카 성분은 운반체의 중량에 기초하여 전형적으로는 최소 50 wt%, 보다 전형적으로는 최소 90 wt% 이다. 빈번하게는 운반체의 실리카 성분은 동일 기준으로 최대 99.99 wt%, 보다 빈번하게는 최대 99.9 wt% 이다.
- <27> 전형적으로, 운반체는 바람직하게는 B.E.T. 방법으로 측정했을 때 최소 0.01 m²/g, 구체적으로는 0.05 내지 1000 m²/g 범위, 보다 구체적으로는 0.2 내지 1000 m²/g 범위의 비표면적을 갖고, 통상적인 물 흡수 기술로 측정했을 때 0.05 내지 3 ml/g, 구체적으로는 0.1 내지 2 ml/g의 물 흡수 용량을 갖는 다공성 운반체이다. 본원에서 언급되는 B.E.T. 방법은 에스. 브루노어(S. Brunauer), 피. 와이. 에멧(P.Y. Emmett) 및 이. 텔러(E. Teller)의 J. Am. Chem. Soc. 60, 309-16 (1938)에 상세히 기재되어 있다.
- <28> 특히 당해 실리카는 B.E.T. 방법으로 측정했을 때 10 내지 1000 m²/g, 구체적으로는 50 내지 500 m²/g 범위의 비표면적을 가진 것이 바람직하다.
- <29> 사용되는 운반체는 그 종류에 관계없이 입자, 덩어리, 조각 등의 형태일 수 있다. 바람직하게는, 관모양의 고정 베드 반응기에 사용하기 위해, 운반체는 둥근 모양, 예컨대 전형적으로 2 mm 내지 2cm 범위의 치수를 갖는 구, 펠릿, 원기둥, 고리 또는 알약의 형태이다.
- <30> 본 발명에 사용하기 위해, 운반체를 하나 이상의 수성 액체로 일련의 세척을 실시한다. 본원에서 일련의 세척은 단일 세척 단계 및 하나 이상의 세척액을 사용하는 연속적인 세척 단계의 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명에 따른 세척액은 20℃에서 측정했을 때 모두 적어도 pH 3인 수성 액체를 포함한다. 당업자는 수성 액체가 대기중 이산화탄소의 용해로 인해 적은 양의 산을 함유할 수 있으며, 그러므로 그들이 pH 7보다 약간 아래인, 예컨대 pH 3까지 낮아진 pH를 가질 수 있음을 인식하고 있을 것이다. 이러한 수성 액체는 산을 거의 함유하고 있지 않거나 그 산도 약산이기 때문에, 본질적으로 비산성 수성 액체로 간주된다.
- <31> 바람직하게는, 수성 액체는 20℃에서 측정했을 때 모두 최소 5, 구체적으로는 최소 6, 보다 구체적으로는 최소 7인 pH를 가진다. 전형적으로, 세척액은 20℃에서 측정했을 때 모두 최대 10, 구체적으로는 최대 9, 보다 구체적으로는 최대 8인 pH를 가진다.
- <32> 본원에서 사용되는 "pH"란 용어는 완충 용액을 사용하여 눈금조정된 통상적인 pH 측정 탐침으로 측정했을 때의 수성 액체 pH를 말한다.
- <33> 적절하게는 수성 액체의 많은 부분은 물이고, 상대적으로 적은 양의 기타 성분, 예컨대 에스테르, 에테르, 알콜 또는 케톤과 같은 유기물질, 또는 아세트산염, 탄산염, 질산염 또는 옥살산염 같은 염, 구체적으로는 리튬, 나트륨, 칼륨, 암모늄, 모노알킬암모늄, 디알킬암모늄, 트리알킬암모늄 및 테트라알킬암모늄 염과 같은 염을 포함할 수도 있고 포함하지 않을 수도 있다. 이러한 기타 성분은 촉매의 제조 또는 알케닐 카르복실레이트 제조 시의 촉매 성능에 유해하지 않을 수도 있다. 그렇지 않다면, 이러한 기타 성분은 세척 후 운반체에 남겨졌을 때 예를 들면 운반체의 추가 세척, 증발 또는 분해(즉, 하소)에 의해서 운반체로부터 제거될 수 있다.
- <34> 이론으로 한정시키고자 하는 것은 아니지만, 세척의 결과로 이온화가능종이 운반체, 또는 적어도 운반체 표면으로부터 제거되는 것으로 사료되는데, 이러한 이온화가능종은 침전 및/또는 금속종으로의 전환에 영향을 주어 알케닐 카르복실레이트 제조 시의 촉매 성능에 유리한 정도까지 촉매의 활성 표면 형태를 변화시킨다. 다음 이온화가능종이 이러한 효과와 관련될 수 있다: 실리케이트, 알루미늄실리케이트, 황산염, 클로라이드, 나트륨 염, 알루미늄 염, 칼슘 염, 마그네슘 염 등.
- <35> 전술한 염을 포함하는 수성 액체는 이온 교환 용액으로 칭할 수 있다. 수성 액체 내 염의 존재는 운반체에 단단하게 결합된 이온화가능종의 제거를 촉진시켜, 보다 짧은 시간 내에 또는 보다 낮은 온도에서 목적하는 결과를 이룰 수 있게 한다.
- <36> 적절하게는, 이온 교환 용액은 염을 최대 0.1 mol/l의 양으로 포함한다. 보다 적절하게는, 이온 교환 용액은 염을 최소 0.001 mol/l의 양으로 포함한다. 바람직하게는, 이온 교환 용액은 염을 0.002 내지 0.05 mol/l 범위의 양으로 포함한다. 용액의 나머지는 이후 설명할 탈이온화 액체일 수 있다.
- <37> 수성 액체의 물 함량은 특히 그들이 이온 교환 용액을 형성할 정도의 추가 염을 포함하지 않을 때, 수성 액체의 중량에 대해서 바람직하게는 최소 90 wt%, 보다 바람직하게는 최소 99 wt%, 특히 최소 99.9 wt%, 보다 특히 최소 99.99 wt% 이다. 빈번하게는, 물의 함량은 동일 기준으로 최대 99.999 wt% 이다. 바람직하게는, 수성 액체는

물이다.

- <38> 적절하게는, 수성 액체는 낮은 전도성을 가진다. 이러한 저전도성 수성 액체는 전형적으로 이온 교환 용액을 형성할 정도의 추가 염을 포함하지 않는다. 전도성은 98°C에서 측정했을 때, 적절하게는 최대 500 μmho (mho 는 Ω^{-1} 또는 지멘스, 또는 S), 보다 적절하게는 최대 100 μmho , 바람직하게는 최대 20 μmho , 특히 최대 5 μmho 이다. 전도성은 동일 기준에서 빈번하게는 최소 0.1 μmho , 보다 빈번하게는 최소 0.2 μmho 이다. 본원에서 전도성은 1.0/cm 의 셀(cell) 상수를 갖는 전도성 측정 탐침을 사용하여 측정된 전기 전도성으로 이해되어야 한다. 적절하게는 YSI Model 3401(상표명) 전도성 측정 탐침을 YSI Model 35(상표명) 전도계와 연결하여 사용한다. 이러한 저전도성 수성 액체는 전형적으로 탈이온화 수성 액체이다. 탈이온화 수성 액체는 이온 교환 수지와 같은 이온 교환 물질, 전형적으로는 산성형의 양이온 교환 물질, 또는 염기성형의 음이온 교환 물질을 사용하기도 하지만, 바람직하게는 산성(H^+)형의 양이온 교환 물질 및 염기성(OH^-)형의 음이온 교환 물질을 사용하여 탈이온화함으로써 취득할 수 있다.
- <39> 세척의 정도 및 유형은 본 발명에서 중요하지 않다. 세척은 연속적인 방식으로 실시할 수도 있고 또는 배취 방식으로 조작할 수도 있다. 1회 세척일 수도 있지만, 세척의 횟수는 2회, 또는 3회, 또는 그 이상, 예컨대 5회 또는 10회 이하가 될 수도 있다. 운반체 양에 비례하는 세척에 사용되는 수성 액체의 양 역시 본 발명에서 중요하지 않다. 세척은 10 내지 300°C 범위의 온도, 바람직하게는 50 내지 150°C 범위의 온도, 예컨대 약 100°C에서 실시될 수 있다. 그러나, 이온 교환 용액을 사용할 때, 온도는 20 내지 120°C 범위, 예컨대 약 70°C인 것이 바람직하다.
- <40> 세척은 전도성 시험을 적용함으로써 모니터링할 수 있는데, 이 전도성 시험은 물 샘플을 미세척 및 세척 운반체 샘플과 접촉시키는 단계, 및 95°C에서 각각의 운반체 샘플과 평형에 도달한 후 각 물 샘플의 전도성을 측정하는 단계를 수반한다. 이러한 전도성 시험에서 전도성은 95°C에서 측정되고, 물 샘플의 양은 운반체 g당 3g이며, 운반체 샘플과 접촉하기 전 물의 전도성은 98°C에서 1.5 μmho 이다. 전도성 시험에서 사용하기에 바람직한 물은 H^+ 형의 양이온 교환 물질 및 OH^- 형의 음이온 교환 물질을 사용하여 탈이온화시킨 물이다.
- <41> 전형적으로 운반체는 전도성 시험에서 세척 운반체에 대해 측정된 전도성이 미세척 운반체에서 발견되는 값의 50% 미만, 바람직하게는 30% 미만, 보다 바람직하게는 20% 미만이 되는 정도까지 세척된다. 빈번하게는, 운반체는 전도성 시험에서 측정된 전도성이 미세척 운반체에서 발견되는 값의 최소 1%, 보다 빈번하게는 최소 5%가 되는 정도까지 세척된다.
- <42> 전형적으로 운반체는 전도성 시험에서 세척 운반체에 대해 측정된 전도성이 200 μmho 미만, 보다 전형적으로는 75 μmho 미만, 바람직하게는 50 μmho 미만이 되는 정도까지 세척된다. 운반체는 전도성 시험에서 측정된 전도성이 되도록 낮아질 때까지 세척될 수 있다. 그러나, 실제로는 운반체는 전도성 시험에서 측정된 전도성이 2 μmho 초과, 보다 빈번하게는 3 μmho 초과가 되는 정도까지 세척될 수 있다.
- <43> 운반체 세척의 대안으로, 또는 이것 외에, 운반체를 형성하는 하나 이상의 물질을 전술한 바와 같이 그 정도까지 일련의 세척으로 처리할 수 있다. 그 후에, 통상적인 혼합 및/또는 성형 방법, 예컨대 압출에 의해 재료물질로부터 운반체를 형성할 수 있다.
- <44> 본 발명에 사용하는 8족 금속은 최소 44 및 최대 78의 원자번호를 갖는 것이 적절하다. 하나 이상의 8족 금속이 적용될 수 있다. 바람직하게는, 8족 금속은 팔라듐이다.
- <45> 바람직하게는, 촉매는 8족 금속 외에 1b족 금속을 주성분으로 한다. 하나 이상의 1b족 금속이 적용될 수 있다. 1b족 금속은 금인 것이 바람직하다.
- <46> 본원에서 사용되는 "8족 금속" 및 "1b족 금속"이란 용어는 각각 알 씨 웨스트(R C Weast) 편집으로 발행된 "화학 및 물리학 편람"(54판, CRC Press) 표지 안쪽의 원소주기율표에 나타난 8족 및 1b족 금속을 말한다.
- <47> 바람직한 구체예에서, 촉매는 8족 금속인 팔라듐 및 1b족 금속인 금을 주성분으로 한다.
- <48> 본원에 사용된 "8족 금속/운반체 조성물"이란 용어는 8족 금속이 8족 금속 화합물로서 존재하든지 8족 금속 화합물 전구체로서 존재하든지, 또는 금속종의 형태로 존재하든지에 상관없이, 운반체와 운반체 상에 분산된 8족 금속을 포함하는 임의의 조성물을 말한다.
- <49> 적절하게는 운반체를 8족 금속 화합물 전구체 및 선택적 1b족 금속 화합물 전구체를 포함하는 하나 이상의 수용액으로 세공 함침하는 단계 및 이어서 침전제를 사용하여 8족 금속 화합물 및 선택적 1b족 금속 화합물을 이리

한 용액으로부터 운반체로 침전시키는 단계를 거쳐, 8족 금속 화합물 및 선택적 1b족 금속 화합물을 운반체 상에 침전시킨다. 보다 상세한 내용인, 적절한 재료 및 방법은 본원에서 참조로 인용되는 US-A-4048096, US-A-5179057 및 US-A-5189004에 개시되어 있다.

- <50> 함침 용액의 부피는 바람직하게는 운반체의 물 흡수 용량의 최소 80%, 보다 바람직하게는 95 내지 100%에 해당한다.
- <51> 바람직한 8족 금속 화합물 전구체 및 1b족 금속 화합물 전구체는 예를 들면 수용성 산 및 염, 예컨대 클로라이드, 질산염, 아질산염 및 황산염이다. 이러한 바람직한 8족 금속 함유 산 및 염은 팔라듐(II) 클로라이드, 팔라듐(II) 질산염, 및 팔라듐(II) 황산염, 및 구체적으로는 나트륨 팔라듐(II) 테트라클로라이드이다. 또한 이러한 바람직한 1b족 금속 함유 산 및 염은 금(III) 클로라이드 및, 구체적으로는 테트라클로로금(III)산이다.
- <52> 침전제로는 예를 들면 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 중탄산염, 알칼리 금속 탄산염 및, 바람직하게는 알칼리 금속 실리케이트가 있다. 적절한 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨이다. 바람직한 침전제는 나트륨 실리케이트이다. 나트륨 실리케이트의 유용한 형태는 나트륨 메타실리케이트 펜타하이드레이트이다. 침전제는 적절하게는 8족 금속 및 선택적인 1b족 금속, 총합에 대해서 초과량으로 사용된다. 예를 들면, 침전제는 8족 금속 화합물 전구체의 몰(mol)당 1 내지 3 mol, 바람직하게는 1.5 내지 2.5 mol의 양으로 사용될 수 있다. 1b족 금속 전구체가 존재한다면 추가량의 침전제가 사용될 수 있는데, 예를 들면 1b족 금속 화합물 전구체의 몰당 2 내지 10 mol, 바람직하게는 2.5 내지 8 mol이다.
- <53> 침전제는 바람직하게는 수용액으로서 사용된다. 이 수용액은 전형적으로 함침된 습윤 운반체 입자를 피복시키는 데 충분한 부피이다. 대안적으로는, 8족 금속 화합물 전구체 및 선택적인 1b족 금속 화합물 전구체를 포함하는 하나 이상의 용액으로 함침한 후, 운반체 입자를 건조시킨 다음 침전제를 포함한 수용액으로 함침시킬 수 있다. 후자의 경우, 침전제의 수용액 부피는 전형적으로 운반체의 물 흡수 용량의 최소 80%, 바람직하게는 95 내지 100%에 해당한다.
- <54> 침전은 전형적으로 1 내지 100°C 범위, 보다 전형적으로는 5 내지 50°C 범위, 예컨대 약 20°C의 온도에서 실시될 수 있다. 침전 단계에 적용되는 반응 시간은 예를 들면 최소 2시간, 보다 바람직하게는 최소 3시간일 수 있고, 또한 예를 들면 최대 100시간일 수 있으며, 보다 전형적으로는 6 내지 40시간 범위, 예컨대 24시간이다. 침전 동안 입자는 정지상태이거나, 또는 침전제의 용액에 대해서나 서로에 대해서 이동시킬 수 있다. 예를 들면, 입자는 침전의 초기 단계, 예컨대 첫 15분, 또는 첫 30분, 또는 첫 1시간 동안 서로에 대해 상대적으로 이동시킬 수 있다. 침전이 완성되면, 침전 용액의 pH는 20°C에서 측정했을 때 바람직하게는 6.5 내지 11 범위, 예컨대 6.5 내지 9.5이지만, 보다 바람직하게는 7.5 내지 10 범위이고, 구체적으로는 7.5 내지 8이다. 최종 pH는 침전제 양의 변화에 의해서 조정될 수 있다.
- <55> 8족 금속 화합물 전구체의 양은 제조된 촉매 내 8족 금속의 함량이 전형적으로는 촉매 kg당 10 내지 500 mmol의 범위, 및 바람직하게는 촉매 kg당 20 내지 200 mmol의 범위, 예컨대 약 75 mmol/kg 또는 약 138 mmol/kg이 되는 정도일 수 있다.
- <56> 1b족 금속 화합물 전구체의 양은 제조된 촉매 내 1b족 금속의 함량이 전형적으로는 촉매 kg당 1 내지 200 mmol의 범위, 및 바람직하게는 촉매 kg당 5 내지 100 mmol의 범위, 예컨대 약 37.2 mmol/kg 또는 약 65 mmol/kg이 되는 정도일 수 있다.
- <57> 침전된 8족 금속 화합물 및, 만약 존재한다면 1b족 금속 화합물은 금속종으로 전환될 수 있다. 8족 금속 화합물 내 8족 금속 및, 만약 존재한다면 1b족 금속 화합물 내 1b족 금속은 그들의 원자가 상태가 0이 아니라면, 금속종으로의 전환은 환원에 의해서 이루어질 수 있다. 적절한 환원제 및 환원 방법은 본원에서 참조로 인용되는 US-A-4048096, US-A-5179057 및 US-A-5189004에 공지되어 있다.
- <58> 예를 들면, 환원은 디보란; 아민, 예컨대 암모니아 및 히드라진; 카르복시산 및 그 염, 예컨대 옥살산, 옥살산 칼륨, 포름산, 포름산칼륨, 구연산암모늄; 알데하이드, 예컨대 포름알데하이드, 아세트알데하이드; 과산화수소; 글루코스와 같은 환원당; 환원당 외의 알콜, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 폴리하이드릭 페놀, 예컨대 하이드로퀴논 및 카테콜; 수소; 일산화탄소; 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로펜 및 이소부텐; 또는 나트륨 보로하이드라이드를 환원제로 사용하여 이루어질 수 있다. 환원은 예를 들면 8족 금속 화합물에 존재하는 8족 금속 및, 만약 존재한다면 1b족 금속 화합물 내 1b족 금속의 몰당 환원제 최대 50 mol, 바람직하게는 최대 25 mol을 포함하는 수용액에서 실시될 수 있다. 이것은 종종 8족 금속 및, 만약 존재한다면 1b족 금속의 완전한 환원을 초래할 것이다. 적절하게는, 8족 금속 및, 만약 존재한다면 1b족 금속의 최소 90%, 보다 적절하게는 최소 99%를 금속종으로

완전히 환원시키기에 충분한 다량의 환원제가 사용된다.

- <59> 바람직하게는, 수소가 환원제로 사용되는 것이 좋다. 수소가 사용될 때, 전형적으로는 액체 희석제가 제공되지 않고, 절대압력은 전형적으로 50 내지 2000 kPa(0.5 내지 20 bar), 보다 전형적으로는 100 내지 1000 kPa(1 내지 10 bar) 범위이며, 수소 분압은 전형적으로 1 내지 2000 kPa(0.01 내지 20 bar) 범위이며, 온도는 전형적으로 10 내지 300℃, 보다 전형적으로는 50 내지 250℃ 범위이다.
- <60> 또다른 바람직한 구체예에서는, 히드라진이 환원제로 사용된다. 히드라진이 사용될 때, 전형적으로는 수성 희석제가 제공되며, 온도는 전형적으로 0 내지 100℃, 보다 전형적으로는 5 내지 50℃ 범위, 예컨대 20℃ 이다.
- <61> 환원제의 배합물이 사용되거나, 또는 2 이상의 분리된 환원 단계가 적용될 수 있다. 예를 들면, 침전된 8족 금속 화합물 및, 만약 존재한다면 침전된 1b족 금속 화합물은 제1 환원제로, 예컨대 총 8족 금속 및 1b족 금속(만약 있다면)의 약 20 mol% 또는 약 40 mol% 또는 약 60 mol%가 부분 환원될 수 있고, 다음 단계에서 나머지 부분이 제2 환원제로 환원될 수 있다. 제1 및 제2 환원제는 전술한 환원제 중에서 독립적으로 선택될 수 있다.
- <62> 바람직한 제1 환원제는 디보란; 아민, 예컨대 암모니아 및 히드라진; 카르복시산 및 그 염, 예컨대 옥살산, 옥살산칼륨, 포름산, 포름산칼륨, 구연산암모늄; 알데하이드, 예컨대 포름알데하이드, 아세트알데하이드; 과산화수소; 글루코스와 같은 환원당; 폴리하이드릭 페놀, 예컨대 하이드로퀴논 및 카테콜; 또는 나트륨 보로하이드라이드 중에서 선택된다. 바람직한 제1 환원제는 히드라진이다.
- <63> 제2 환원제는 수소; 일산화탄소; 알콜, 예컨대 메탄올 및 에탄올; 알데하이드, 예컨대 포름알데하이드 및 아세트알데하이드; 및 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로펜 및 이소부텐 중에서 적절하게 선택될 수 있다. 바람직한 제2 환원제는 수소이다.
- <64> 제1 환원제를 사용하는 환원은 바람직하게는 액체상 반응, 즉 8족 금속/운반체 조성물을 액체상에 존재하는 제1 환원제와 접촉시키는 단계를 수반하는 환원으로서 실시된다. 제2 환원제를 사용하는 환원은 바람직하게는 기체상 반응, 즉 8족 금속/운반체 조성물을 연속하는 액체상 없이, 바람직하게는 액체상 없이 기체상에 존재하는 제2 환원제와 접촉시키는 단계를 수반하는 환원으로서 실시된다.
- <65> 특정한 구체예에서는, 침전된 8족 금속 화합물 및, 만약 존재한다면 침전된 1b족 금속 화합물의 주요량이 제1 환원제를 사용하는 액체상 반응으로서 환원될 수 있다. 이것은 적절한 양의 제1 환원제를 사용하고 이러한 제1 환원제가 완전히 반응하도록 함으로써 성취될 수 있다. 만약 제1 환원제가 우세 반응 조건 하에서 분해되는 경향이 있다면 보다 많은 양의 제1 환원제가 필요할 수 있다. 주요량은 총 8족 금속 및 1b족 금속(만약 있다면)의 최소 50 mol%일 수 있고, 또한 바람직하게는 70 내지 99 mol%, 보다 바람직하게는 80 내지 90 mol%로 나타날 수 있다. 이러한 특정 구체예에서, 제1 환원제로 환원시킨 뒤 전술한 정제 단계 (c)와, 다음에 선택적으로 건조 단계를 거치고 나서, 8족 금속 및 1b족 금속(만약 있다면)의 나머지 부분을 제2 환원제, 구체적으로는 수소로 환원시킬 수 있다. 이러한 연속 단계는 초과량의 미전환 환원제(이들은 유해한 물질, 예컨대 히드라진일 수 있다) 처리와 관련된 문제를 피하고, 또한 정제 단계 동안 8족 금속 및 1b족 금속(만약 있다면)의 손실가능성을 최소화하며, 촉매에 존재하는 금속종의 수율을 높일 수 있기 때문에 유리하다. 추가로, 액체상 반응만 적용하는 대신 액체상 반응과 기체상 반응을 조합하여 적용하면, 촉매의 증가된 일산화탄소 화학흡착으로 측정되듯이, 촉매 내 금속종의 분산성이 향상됨을 예기치 않게 발견하였다. 금속종의 보다 나은 분산성이 촉매 성능의 개선을 이끈다는 것은 이론화되어 있다.
- <66> 또다른 구체예에서는 8족 금속 화합물 전구체, 및 만약 존재한다면 선택적인 1b족 금속 화합물 전구체를 예를 들면 W0-99/08790 및 W0-99/08791에 개시된 과정에 따라 단일 단계로 침전시키고 금속종으로 전환시켰다. 이것은 본 발명에 따른 촉매 제조에서 (b)단계와 (c)단계를 단일 단계로서 실시할 수 있음을 의미한다.
- <67> 정제 처리는 적절하게는 8족 금속/운반체 조성물을 하나 이상의 수성 액체로 일련의 세척을 실시하는 단계를 수반하는데, 이는 운반체 상에 8족 금속 화합물을 침전시킨 뒤, 선택적으로는 8족 금속 화합물을 금속종으로 전환시킨 뒤에 8족 금속/운반체 조성물에 남아있는 불필요한 화학물질의 적어도 일부분을 제거하는 것이 목적이다.
- <68> 바람직하게는, 정제 처리에 사용하는 수성 액체는 (a)단계에서 운반체 세척용으로 전술한 수성 액체 중에서 선택될 수 있다. 정제 처리는 0 내지 100℃ 범위의 온도, 바람직하게는 5 내지 50℃ 범위의 온도, 예컨대 약 20℃에서 실시될 수 있다.
- <69> 정제 처리는 임의의 적절한 수단, 예컨대 전술한 전도성 시험을 적용함으로써 모니터링할 수 있다. 대안적으로, 정제 처리는 예를 들면 8족 금속 화합물 전구체, 침전제 및 환원제의 성질에 따라 제거되어야 할 불순물, 예컨

대 나트륨 이온 또는 클로라이드의 소멸을 추적함으로써 모니터링할 수 있다. 이 점에서, 참고문헌으로는 본원에서 참조로 인용되는 US-A-4048096, US-A-5179057 및 US-A-5189004를 이용할 수 있다.

- <70> 정제 처리, 즉 (d)단계는 (c)단계의 뒤 및 이후 설명할 선택적 단계 (e)의 앞에서 실시하거나, 또는 (b)단계의 뒤 및 (c)단계의 앞에서 실시할 수 있다. 전술한 바와 같이, (d)단계에 앞서 (c)단계를 실시하고 (d)단계의 뒤에서, 적절하게는 선택적 단계 (e)의 앞에서, 또다른 (c)단계를 실시하는 것이 유리할 수 있다.
- <71> 본 촉매 제조방법은 추가로 알칼리 금속의 소스(source)로 함침하는 (e)단계를 포함하는데, 이는 본원에서 참조로 인용되는 US-A-4048096, US-A-5179057 및 US-A-5189004에 개시되어 있다. 임의의 알칼리 금속 소스는 예컨대 알케닐 카르복실레이트 제조에서 촉매가 연속 사용되는 동안과 같이, 8족 금속/운반체 조성물 상에 침착된 알칼리 금속이 카르복시산과 접촉하는 즉시 알칼리 금속 카르복실레이트를 형성하거나 또는 알칼리 금속 카르복실레이트의 존재를 유지할 수 있을 정도로 사용한다.
- <72> 알칼리 금속의 적절한 소스는 예를 들면 알칼리 금속 탄산염 및, 바람직하게는 알칼리 금속 카르복실레이트이다. 알칼리 금속 카르복실레이트는 전형적으로 모노카르복시산, 예컨대 부티르산, 프로피온산 및, 바람직하게는 아세트산으로부터 유도된다. 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘 중 임의의 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 알칼리 금속은 칼륨이다. 바람직한 알칼리 금속 카르복실레이트는 아세트산칼륨이다. 알칼리 금속 카르복실레이트의 양은 전형적으로 촉매의 알칼리 금속 함량이 0.1 내지 5 mol/kg, 보다 바람직하게는 촉매 kg당 0.2 내지 2 mol 범위, 예컨대 340 mmol/kg, 또는 585 mmol/kg, 또는 765 mmol/kg, 또는 1560 mmol/kg이 되는 정도이다.
- <73> 알칼리 금속 카르복실레이트로 함침하는 단계는 촉매 제조 중 임의 단계에서 실시될 수 있다. 바람직하게는, (d)단계의 뒤, 특히 (d)단계 및 (c)단계의 뒤에 알칼리 금속 카르복실레이트로 8족 금속/운반체 조성물을 함침한다.
- <74> 촉매 제조의 특정 단계에서 건조 단계를 실시하는 것이 바람직할 수 있다. 건조는 전형적으로 50 내지 300°C 범위, 보다 전형적으로는 80 내지 150°C 범위, 예컨대 90°C, 또는 115°C, 또는 120°C의 온도에서 질소 또는 헬륨과 같은 비활성 기체, 또는 공기를 사용하여 실시한다.
- <75> 건조 단계는 예를 들면 초기 운반체 세척 단계((a)단계 참조) 다음이나, 정제 처리 단계((d)단계 참조) 다음, 또는 함침 단계 (e)의 다음에 실시할 수 있다. 바람직하게는, 액체가 포함된 촉매 제조의 최종 단계가 건조 단계로, 그 후에 촉매는 필수적으로 무수 조작, 예컨대 밀링(milling) 및 시빙(sieving)으로 처리될 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.
- <76> 전술한 방법으로 제조된 촉매는 전형적으로 셸(shell)형 촉매, 즉 운반체의 표층에 8족 금속종과 같은 촉매적으로 활성인 종을 포함하는 촉매이다. 예를 들면, 8족 금속종의 90 mol%가 운반체의 표면으로부터 최대 2 mm인 표층 내에 분포할 수 있다. 보다 바람직한 구체예에서는, 8족 금속종의 90 mol%가 운반체의 표면으로부터 최대 1.5 mm, 특히 최대 1 mm인 표층 내에 분포할 수 있다. 빈번하게는 당해 표층은 운반체 표면으로부터 최소 0.05 mm, 구체적으로는 최소 0.1 mm까지 존재한다.
- <77> 본 발명의 알케닐 카르복실레이트 제조방법은 올레핀, 카르복시산 및 산소를 포함하는 혼합물을 본 발명의 촉매 존재 하에 반응시키는 단계를 포함한다. 이 방법은 빈번하게는 기체상 방법으로, 여기서 반응물을 포함하는 기체 원료는 고체 촉매와 접촉시킨다. 촉매는 적절하게는 촉매 입자의 유동화 베드의 형태로 존재하거나, 또는 보다 적절하게는 충전 베드(packed bed)의 형태로 존재한다. 이 방법은 배취 방법으로 실시할 수도 있지만, 연속 방법으로 실시하는 것이 보다 적절하다.
- <78> 카르복시산은 바람직하게는 모노카르복시산으로, 예컨대 부티르산, 프로피온산, 보다 바람직하게는 아세트산이다.
- <79> 올레핀은 전형적으로는 모노올레핀으로, 예컨대 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐, 프로필렌, 바람직하게는 에틸렌이다.
- <80> 가장 바람직하게는, 카르복시산은 아세트산이고 올레핀은 에틸렌이며, 이 경우에 알케닐 카르복실레이트는 아세트산비닐이다.
- <81> 카르복시산의 양은 원료의 몰수에 비례하여 적절하게는 1 내지 20 mol% 범위, 보다 적절하게는 5 내지 15 mol% 범위이다. 올레핀의 양은 원료의 몰수에 비례하여 적절하게는 10 내지 80 mol% 범위, 보다 적절하게는 30 내지 60 mol% 범위이다. 산소의 양은 원료의 몰수에 비례하여 적절하게는 1 내지 15 mol% 범위, 보다 적절하게는 5

내지 10 mol% 범위이다. 당업자는 기체 원료 1 mol 분획이 1 부피 분획에 해당함을 이해하고 있을 것이다.

- <82> 산소의 소스는 공기일 수 있다. 공기를 본 발명의 방법에 사용할 수 있지만, 공기로부터 분리하여 수득할 수 있는 산소를 함유한 기체를 사용하는 것이 바람직하다.
- <83> 또한, 혼합물 내에 비활성 화합물, 예컨대 메탄, 에탄, 이산화탄소, 질소 또는 아르곤이 존재할 수 있다. 비활성 화합물은 원료의 몰수에 비례하여 전형적으로 5 내지 80 mol%, 보다 전형적으로는 10 내지 60 mol%의 양으로 존재할 수 있다.
- <84> 본 발명의 방법은 바람직하게는 100 내지 250℃ 범위, 구체적으로는 130 내지 200℃ 범위의 온도에서 실시할 수 있다. 시간이 경과함에 따라, 온도는 점진적으로 증가시킬 수 있는데, 이는 가능한 촉매 활성의 손실을 상쇄하는 것이다. 이러한 방법은 바람직하게는 1 내지 25 barg(즉 bar 표준치수) 범위, 구체적으로는 1 내지 20 barg 범위의 압력에서 실시할 수 있다.
- <85> 일반적으로, 높은 산소 농도에서 작동시키는 것이 바람직하다. 그러나, 실제로는 반응기 스트림의 가연성 범위 외로 유지하기 위해, 올레핀 및/또는 산소화물의 농도가 증가함에 따라 산소의 농도는 낮춰져야 한다. 실제 안전 작동 조건은 기체 조성물과 함께 온도 및 압력과 같은 개별 플랜트 조건에도 의존한다. 그러므로, 각 개별 플랜트에 대해서 임의 농도의 올레핀 및 산소화물과 함께 사용될 수 있는 산소의 농도가 정해질 것이다.
- <86> 충전 베드 반응기를 사용하는 기체상 방법으로 작동시키는 경우, GHSV는 바람직하게는 1000 내지 10000 Nl/(1.h) 범위일 수 있다. "GHSV"란 용어는 시간당 기체공간속도를 의미하는데, 이는 원료의 부피 유속으로, 본원에서는 표준 조건(즉, 0℃ 및 100 kPa(1 bar) 절대압력)에서 촉매 베드의 부피로 나눈 값으로 정의한다.
- <87> 알케닐 카르복실레이트는 공지된 수단, 예컨대 분별증류 또는 반응증류에 의해 반응 산물로부터 회수할 수 있다.
- <88> 별도의 설명이 없다면, 본원에서 언급되는 유기 화합물은 전형적으로 최대 10개 탄소원자, 구체적으로는 최대 6개 탄소원자를 가진다. 유기 화합물은 분자 내에 탄소원자 및 수소원자 및 탄소-수소 결합을 포함하는 화합물로 간주된다.
- <89> 본원에서 각 구체예의 문맥 상에 명확하게 기술된 본 발명의 특징은, 하나의 구체예에 조합하여 제공될 수 있음은 명백한 것이다. 반대로, 단일 구체예의 문맥 상에 기술된 본 발명의 특징은, 분리되어 제공되거나 또는 임의의 적절한 2차 조합으로도 제공될 수 있다.

실시예

- <90> 본 발명은 하기 비제한 실시예에 의해서 설명될 것이다.
- <91> 실시예 1 (비교예)
- <92> 촉매를 다음 단계를 적용하여 제조했다:
- <93> 1. 실리카 구 운반체 샘플(구 직경 5 mm, 표면적 137 m²/g, 물 흡수 용량 0.63 ml/g, 상표명 KA-160으로 쾨르케미(Sudchemie)에서 입수) 25 g을 공기 중에서 120℃로 건조시키고, 데시케이터(dessicator) 안에서 주변 온도까지 냉각시킨 다음, 팔라듐 0.220 g 및 금 0.121 g을 함유한 탈이온수 중 나트륨 팔라듐(II) 테트라클로라이드(III)(Na₂PdCl₄) 및 테트라클로로금산(HAuCl₄) 용액 15.7 ml로 함침시켰다. 운반체가 담긴 용기를 부드럽게 흔들어 운반체에 용액이 흡수되도록 했다. 용액의 흡수가 끝난 뒤 함침된 운반체를 2시간 동안 실온에 두었다.
- <94> 2. 이어서 나트륨 메타실리케이트 펜타하이드레이트(Na₂SiO₃ · 5H₂O) 1.68 g을 함유한 용액 30 ml를 첨가하여 습윤 함침 지지체를 완전하게 피복시켰다. 이것을 15시간 동안 그대로 두었다.
- <95> 3. 그 다음, 85 wt% 히드라진 하이드레이트 1 ml를 첨가하고, 부드럽게 혼합한 뒤 4시간 동안 실온에 두어 팔라듐 및 금 염을 금속중으로 환원시켰다.
- <96> 4. 팔라듐/운반체 조성물을 이어서 침강분리법에 의해 증류 탈이온수로 3회 세척한 다음, 질산은 용액으로 시험했을 때 침전물의 부재로 확인되는 바와 같이 세척수에 클로라이드가 존재하지 않을 때까지 연속 세척을 실시했다. 세척된 팔라듐/운반체 조성물을 이어서 질소 하에 4시간 동안 약 120℃로 건조시키고, 방습 용기 안에서 냉각시켰다.
- <97> 5. 팔라듐/운반체 조성물을 이어서 칼륨 1.34 g을 함유한 탈이온수 중 아세트산칼륨 용액 15.7 ml로

함침시키고, 질소 하에서 15시간 동안 약 120℃로 건조시킨 다음, 냉각시켰다.

- <98> 이렇게 제조한 촉매를 길이 30 cm, 내부 직경 1.51 cm인 반응 튜브에서 시험했다. 유리 비드 10 cm 베드 안에 회석시킨 촉매 2.5 g을 튜브에 담았다. 반응 튜브를 에틸렌 49 mol%, 아세트산 13 mol% 및 산소 7.6 mol%(나머지는 질소)인 기체 혼합물로 채웠다. GHSV는 미회석 촉매에서 계산했을 때 4250 NI/(1.h) 였다. 초기 촉매 온도 147℃, 및 절대압력 880 kPa(즉 7.8 barg)에서 공간-시간-수율은 750 g 아세트산비닐/(1 촉매.h)이고, 초기 선택성은 93% 였다. 자켓 온도를 천천히 증가시켜 750 g 아세트산비닐/(1 촉매.h)의 공간-시간-수율 상수를 유지시켰다. 425시간 후, 자켓 온도가 190℃일 때, 선택성은 84% 였다.
- <99> 실시예 2 (본 발명에 따른 것)
- <100> 실리카 구 운반체 샘플을 1단계에서 사용 전 세척한 것을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 반복했다. 이 세척은 연속 공급 용기(유속 0.76 l/분) 안에서 비등 탈이온수(6 kg, 98℃에서 1.5 μmho의 전도성을 가짐)에 운반체 샘플 500 g을 침지시킴으로써 실시했다. 세척수의 전도성은 95℃에서 연속적으로 측정했다. 12분 후의 전도성 최대값은 60 μmho였고, 운반체가 1단계의 건조를 거친 시점인 120분 후의 전도성은 6 μmho 였다.
- <101> 세척수는 임의의 시점에서 운반체와 평형에 도달하는 것으로 간주될 수 있다. 이렇게 수득한 전도성 데이터는 미세적 운반체 및 세척 운반체 각각에 대해 전술한 전도성 시험을 시행하여 수득했던 값을 명백하게 나타낸다.
- <102> 촉매 시험에서, 공간-시간-수율은 자켓 온도 증가에 의해 750 g 아세트산비닐/(1 촉매.h)의 상수를 유지했다. 초기 선택성은 93%이고, 425시간 후 자켓 온도가 168℃일 때, 선택성은 91% 였다.
- <103> 실시예 3 (본 발명에 따른 실시예)
- <104> 다음 차이점을 제외하고는 실시예 2의 과정에 따라 촉매를 제조했다: 3단계를 생략하고, 4단계 후 팔라듐/운반체 조성물을 공기 중에서 120℃로 건조시킨 다음, 수소/질소 혼합물 유속 500 NI/(1 촉매.h), 온도 200℃, 및 절대압력 110 kPa(1.1 bar)에서 4시간 동안 수소/질소(20:80 v/v) 혼합물로 환원시켰다.
- <105> 실시예 4 (본 발명에 따른 실시예)
- <106> 3단계를 생략하고, 대신 팔라듐/운반체 조성물을 공기 중에서 약 120℃로 건조시키고, 냉각시킨 다음, 수소/질소 혼합물 유속 500 NI/(1 촉매.h), 온도 200℃, 및 절대압력 110 kPa(1.1 bara)에서 4시간 동안 수소/질소 (20:80 v/v) 혼합물로 환원시켰다는 차이점을 제외하고는 실시예 2의 과정에 따라 촉매를 제조했다.
- <107> 실시예 5
- <108> 다음 단계를 적용하여, 실시예 2에서 수득한 것과 같은 세척 및 건조된 운반체로부터 촉매를 제조했다:
- <109> 1. 세척 및 건조된 운반체 샘플 25 g을 팔라듐 0.220 g 및 금 0.121 g을 함유한 탈이온수 중 나트륨 팔라듐(II) 테트라클로라이드(III)(Na₂PdCl₄) 및 테트라클로로금산(HAuCl₄) 용액 15.7 ml으로 함침시켰다. 운반체가 담긴 용기를 부드럽게 흔들어 운반체에 용액이 흡수되도록 했다. 용액의 흡수가 끝난 뒤 함침된 운반체를 2시간 동안 실온에 두었다.
- <110> 2. 이어서 나트륨 메타실리케이트 펜타하이드레이트(Na₂SiO₃ · 5H₂O) 1.68 g을 함유한 용액 30 ml을 첨가하여 습윤 함침 지지체를 완전히 피복시켰다. 이것을 15시간 동안 그대로 두었다.
- <111> 3. 그 다음, 2.8 wt% 히드라진 하이드레이트 수용액 2.5 ml을 첨가하고, 부드럽게 혼합하여 4시간 동안 실온에 두었다. 이것은 총 팔라듐 및 금 염의 약 55 mol%가 금속중으로 환원되도록 한다.
- <112> 4. 팔라듐/운반체 조성물을 이어서 침강분리법에 의해 증류 탈이온수로 3회 세척한 다음, 질산은 용액으로 시험했을 때 침전물의 부재로 확인되는 바와 같이 세척수에 클로라이드가 존재하지 않을 때까지 연속 세척을 실시했다. 세척된 팔라듐/운반체 조성물을 이어서 질소 하에 4시간 동안 약 120℃로 건조시키고, 방습 용기 안에서 냉각시켰다.
- <113> 5. 팔라듐/운반체 조성물을 이어서 수소/질소 혼합물 유속 500 NI/(1 촉매.h), 온도 220℃, 및 압력 100 kPa에서 환원이 완성될 때까지, 즉 약 2시간 동안 수소/질소(15:85 v/v) 혼합물로 환원시켰다.
- <114> 6. 팔라듐/운반체 조성물을 이어서 칼륨 1.34 g을 함유한 탈이온수 중 아세트산칼륨 용액 15.7 ml로 함침시키고, 질소 하에서 15시간 동안 약 120℃로 건조시킨 다음, 냉각시켰다.
- <115> 이렇게 제조한 촉매는 0.75 wt%의 팔라듐 함량, 0.4 wt%의 금 함량을 가지고, 일산화탄소 화학흡착은 촉매 kg당

25.3 mmol 이었다.

<116> 실시예 6 (실시예)

<117> 아세트산비닐을 다음과 같이 제조했다.

<118> 실시예 5에서 제조한 촉매를 길이 30 cm, 내부 직경 1.51 cm인 반응 튜브에서 시험했다. 유리 비드 10 cm 베드 안에 회석시킨 촉매 2.5 g을 튜브에 담았다. 반응 튜브를 에틸렌 49 mol%, 아세트산 13 mol% 및 산소 7.6 mol% (나머지는 질소)인 기체 혼합물로 채웠다. GHSV는 미회석 촉매에서 계산했을 때 4250 NI/(1.h) 이고, 압력은 880 kPa(즉 7.8 barg) 였다. 초기 촉매 온도 147°C에서 아세트산비닐을 제조했다. 자켓 온도를 천천히 증가시켜 공간-시간-수율 상수를 유지시켰다.

<119> 실시예 7 (실시예)

<120> 3단계에서 2.8 wt% 히드라진 하이드레이트 수용액 2.5 ml 대신 12 wt% 히드라진 하이드레이트 수용액 2.5 ml을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5를 반복했다. 이것은 3단계에서 총 팔라듐 및 금 염의 약 82 내지 85 mol%가 금속종으로 환원되도록 한다.

<121> 이렇게 제조한 촉매를 실시예 6에 기재한 바와 같은 아세트산비닐 제조로써 시험했다.