

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07D 301/10

(11) 공개번호 특2001-0012888

(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호	10-1999-7010854		
(22) 출원일자	1999년11월23일		
번역문제출일자	1999년11월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/02422	(87) 국제공개번호	WO 1998/52931
(86) 국제출원출원일자	1998년04월23일	(87) 국제공개일자	1998년11월26일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나 감비아 인도네시아 유고슬라비아		
(30) 우선권주장	08/862,457 1997년05월23일 미국(US)		
(71) 출원인	아르코 케미컬 테크날러쥐. 엘.피. 와그너 존 엠.		
	미합중국, 델라웨어주 19807, 그린빌, 케네트 파이크 4001, 슈트 238, 투 그린빌 크로싱		
(72) 발명자	칸, 앤드류, 피.		
	미합중국, 펜실바니아주 19403, 이글빌, 브랜디와인 드라이 브 5109		
	가프니, 앤, 엠.		
	미합중국, 펜실바니아주 19380, 웨스트 체스터, 코프랜드 스쿨 로드 805		
(74) 대리인	조성욱, 박세걸, 최홍순		

**심사청구 : 없음**

**(54) 텅스텐 및 포타슘 촉진제를 포함하는 알칼리 토금속화합물-지지화 은 촉매를 이용하는 프로필렌 옥시드제조방법**

**요약**

프로필렌의 프로필렌 옥시드로의 직접 산화는 텅스텐 및 포타슘 촉진제를 포함하는 알칼리 토금속 화합물-지지화 은 촉매를 이용하여 이루어진다. 본 발명의 구현예에서, 텅스텐 촉진제 및 포타슘 촉진제는 포타슘 텅스테이트를 이용하여 동시에 투입될 수 있다. 본 발명의 촉매는 이산화탄소가 피드스트림내에 존재하는 경우에 매우 높은 프로필렌 옥시드 생산성을 나타낸다.

**색인어**

지지화 은 촉매, 프로필렌의 직접 산화, 텅스텐 촉진제, 포타슘 촉진제

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 분자성 산소를 이용하여 프로필렌을 증기상의 프로필렌 옥시드로 직접 산화하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 특정 알칼리 토금속-포함 화합물사에 지지화된 은 (silver)을 포함하는 촉매의 용도에 관한 것이다. 상기 촉매의 작용은 포타슘 촉진제 (promoter)와 함께 텅스텐 촉진

제를 삽입시킴으로써 개선된다. 본 발명의 방법은 프로필렌 옥시드 선택성을 최적화하기 위하여 피드스트림 (feedstream)내에 이산화탄소를 이용함으로써 바람직하게 실시된다.

### 배경기술

분자성 산소에 의한 에틸렌의 에틸렌 옥시드로의 직접 산화는 공지된 것으로서, 현재 에틸렌 옥시드의 상업적 생산에 이용되고 있는 방법이다. 상기 목적을 위해 이용되는 전형적인 촉매는 금속성 또는 이온성은, 선택적으로는 다양한 촉진제 및 활성제로 변형시킨 금속성 또는 이온성 은을 포함한다. 상기한 촉매의 대부분은 은 및 촉진제가 퇴적되는 알파 알루미나와 같은 다공성, 불활성 지지체 또는 캐리어를 포함한다. 지지화된 은 촉매의 존재하에서 에틸렌의 직접 산화에 대한 연구는 Sachtler et al. in Catalyst Reviews: Science and Engineering, 23(1&2), 127-149(1981)에 개시되어 있다.

그러나, 에틸렌 옥시드 제조에 최상으로 적합한 촉매 및 반응 조건은 프로필렌과 같은 탄소수가 큰 올레핀의 직접 산화에서는 비교할 만한 결과를 야기시키지 않는다는 사실도 공지되어 있다. 따라서, 증기상 직접 산화에 의해 현재 얻을 수 있는 수율보다 향상된 수율을 나타내는 프로필렌 옥시드의 제조방법에 대한 발명이 크게 요구되고 있다.

올립텐-촉진 지지화된 은 촉매의 프로필렌 에폭시화 반응 촉매로서의 용도가 미합중국 특허 제 5,625,084호에 개시되어 있다. 이러한 촉매는 피드스트림이 이산화탄소를 포함하는 경우 비교적 높은 선택성으로 프로필렌 옥시드를 제조할 수 있지만, 프로필렌 옥시드 생성속도 (반응기 배출물내 P0의 농도로 측정)가 이산화탄소의 농도에 크게 민감하다는 문제점이 있다. 즉, 피드스트림으로 투입되는 CO<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 프로필렌 옥시드로 전환된 프로필렌의 비율은 증가하지만, 피드스트림내에 있는 반응할 프로필렌의 비율은 상당히 감소하고, 결과적으로 처리되는 프로필렌의 단위 부피당 제조되는 에폭시화물의 양은 감소한다. 따라서, 광범위한 이산화탄소 농도에 걸쳐 프로필렌 옥시드 생산성을 높은 수준으로 유지할 수 있는 직접 산화 촉매 및 공정 조건이 크게 요구된다.

미합중국 특허 제 4,007,135호에 따르면, 다수 원소의 첨가, 특히 구리, 금, 아연, 카드뮴, 수은, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 크로뮴, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬 및 바륨으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상과 화합한 소듐, 세슘, 루비듐 및 포타슘으로 구성된 그룹중의 하나의 첨가는, 알킬렌 옥시드의 제조를 위해 이용되고 3 내지 15 wt%의 은 함량을 갖는 알파 알루미나-지지화 은 촉매의 특성을 개선한다. 상기 특허는 텅스텐의 비교적 낮은 농도 (최종 촉매를 기준하여 0.052 내지 2570 ppm wt)가 상기한 함량의 은에 대해 이용됨을 교시하고 있다. 그러나, 상기 특허는 상기한 목적을 위해 어떠한 텅스텐 화합물이 사용될 수 있는 지를 교시하고 있지 않고, 은 촉매의 특성에 대한 텅스텐의 예상되는 효과를 특정화하고 있지 않으며, 그리고 텅스텐-포함 촉매의 이용을 나타내는 어떠한 실시예도 제시하고 있지 않다.

미합중국 특허 제 5,407,888호는 텅스텐-혼입 (doped) 은 촉매가 에틸렌 옥시드의 제조를 위한 상업적 공정들에 이용된 적이 없음을 지적하고 있다. 상기 특허에 따르면, 이와 같은 이유는 텅스텐에 의한 혼입이 에틸렌 옥시드의 상업적 제조에 일반적으로 이용되는 압력-물-냉각된 튜브 다발 반응기내에서 상기 촉매의 장기간 사용을 위해 요구되는 고온이 이루어질 수 없을 정도로 촉매 활성을 감소시키기 때문이다. 상기 특허는 변형으로서 1종 또는 그 이상의 알칼리 금속 및 작은 표면적의 알파-알루미나 옥시드로 실질적으로 구성된 다공성 지지체상의 촉진제로서의 텅스텐을 포함하고, 상기 텅스텐의 농도는 총 촉매에 기초하여 990 ppm wt를 초과하지 않는 은 촉매를 제시하고 있다.

텅스텐-변형 지지화 은 촉매를 개시하고 있는 추가적인 문헌은 미합중국 특허 제 4,808,738호, 제 4,820,675호, 제 5,011,807호, 제 5,145,824호, 제 5,364,826호, 제 5,380,885호, 제 5,447,897호 및 제 5,502,020호, 일본 특허출원공개 제 81-105,650호 (Chem. Abstracts 95:2037182), 유럽 특허출원공개 제 480,538호 및 제 480,539호 및 국제출원공개 제 W095/01837호 및 제 W096/13493호를 포함한다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 프로필렌 에폭시화 반응 방법은 프로필렌 및 산소를 포함하는 피드스트림을 특정 타입의 은 촉매와 접촉시켜 이루어진다. 상기 촉매는 (a) 지지체; (b) 촉매 유효량의 은; (c) 촉진량의 텅스텐 촉진제; 및 (d) 촉진량의 포타슘 촉진제를 포함한다. 상기 지지체는 알칼리 토금속 카보네이트 (예, 칼슘 카보네이트), 알칼리 토금속 티타네이트, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 알칼리 토금속 화합물을 포함한다. 포타슘 촉진제는 바람직하게는 탄소 산소음이온 (oxyanion), 질소 산소음이온, 텅스텐 산소음이온 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 산소음이온 그리고 포타슘 양이온을 포함하는 포타슘 염으로부터 유도된 것이다. 본 발명의 구현예에서, 포타슘 텅스테이트는 텅스텐 촉진제 및 포타슘 촉진제로 이용된다. 프로필렌 옥시드 선택성을 향상시키기 위하여 본 발명의 방법은 피드스트림내에서 비교적 높은 비율의 이산화탄소를 이용하여 실시하는 것이바람직하다. 피드스트림내 이산화탄소의 농도가 다른 공지의 금속-촉진 지지화 은 촉매의 이산화탄소의 농도와 같은 정도로 증가된 경우에도 본 발명 촉매의 생산성 (P0의 생성 속도로 측정됨)은 감소되지 않는다.

본 발명의 구현예에서, 피드스트림은 질소 옥시드 종 및/또는 유기 할리드를 추가적으로 포함한다.

본 발명은 프로필렌의 프로필렌 옥시드로의 증기상 산화방법, 즉 산소-함유 기체 및 특정 종류의 지지화 은 촉매의 존재하에서 실시되는 에폭시화 제조방법을 제공한다.

본 발명에서 이용되는 지지체는 알칼리 토금속 카보네이트, 알칼리 토금속 티타네이트, 및 이의 혼합물로부터 선택된 것이다. 이용하기에 적합한 카보네이트는 알칼리 토금속 양이온, 특히 칼슘, 스트론튬, 마그네슘 또는 바륨을 갖는 무기 카보네이트를 포함하며, 가장 바람직하게는 칼슘 카보네이트이다. 알칼리 토금속 카보네이트 지지체는 예컨대, 캐나다 특허 제 1,282,772호에 개시되어 있다. 알칼리 토금속 티타네이트는 바륨, 스트론튬, 칼슘, 또는 마그네슘과 같은 알칼리 토금속과 티타네이트 종을 포함하는 무기물질을 포함한다. 따라서, 적합한 알칼리 토금속 티타네이트는 실형식 MTiO<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 및 MTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에

해당하고, 바람직하게는 M은 Ba, Sr, Ca 또는 Mg이다. 상기 물질을 제조하는 어떠한 종래의 제조방법도 이용될 수 있다. 예를 들어, 바륨 티타네이트는 바륨 카보네이트 및 티타늄 디옥사이드의 정확한 비율의 혼합물을 1300°C에서 반응이 완결될 때까지 가열함으로써 제조될 수 있다. 스트론튬 티타네이트는 티타늄 테트라클로리드 용액으로부터의 이중 스트론튬 티타늄 옥살레이트 침전체를 하소시킴으로써 순수한 형태로 수득될 수 있다. 칼슘 티타네이트는 화합물  $\text{CaTiO}_3$  (CAS 12049-50-2)에 해당될 수 있고, 이는 광물성 페로브스카이트로서 자연적으로 형성되기도 하나, 동일한 물량의 상기 옥사이드를 1350°C까지 가열함으로써 제조될 수도 있다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "칼슘 티타네이트"는 화학식  $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$  (CAS 12013-80-8) 및  $3\text{CaO} \cdot \text{TiO}$  (CAS 12013-70-6)를 갖는 물질을 포함한다. 마그네슘 티타네이트는 메타티타네이트  $\text{MgTiO}_3$ , 오르토티타네이트  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , 및 디티타네이트  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ 를 포함한다.

상기 지지 물질은 매우 높은 프로필렌 옥사이드 선택성을 제공할 수 있고, 이러한 측면에서 다른 지지 물질과 비교하여 월등히 우수함을 확인할 수 있었다. 본 발명의 지지체는 다양한 형태로 존재할 수 있다. 본 발명의 구현예에서, 지지체는 알칼리 토금속 화합물이 주종을 이루거나 (즉, 최소 50 wt%), 바람직하게는 알칼리 토금속 화합물은 지지체의 실질적 유일의 성분이다 (즉, 지지체는 1종 또는 그 이상의 알칼리 토금속 화합물로 필수적으로 구성된다). 본 발명의 다른 구현예에서, 무기 지지 물질은 고체 서브스트레이트, 즉 알루미늄 (바람직하게는 알파-알루미늄)와 같은 보다 일반적인 지지 물질을 포함하는 서브지지체 또는 서브구조물과 결합되어 사용된다. 그러나, 알칼리 토금속 화합물 지지 물질은 일반적으로 최종 촉매의 최소 25 wt% (대부분의 구현예에서는 최소 35 wt%)를 차지한다.

본 발명에 있어서, 알칼리 토금속 화합물 지지 물질이 지지체의 유일한 성분 또는 주 성분으로 이용되는 경우, 그 입자형이 바람직하다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 알칼리 토금속 화합물은 파우더 형태로 상업적으로 구입 가능하고, 이는 종래 방법에 의해 바람직한 입자 형태로 전환될 수 있다. 아래에서 보다 상세히 설명된 바와 같이, 입자형 지지체는 이온 화합물을 포함하는 용액으로 함침되고, 도포된 다음, 원소성 은으로 환원된다.

변형예로서, 하기하는 바와 같이 고체 지지체의 함침에 전통적으로 이용되는 방법과 동일하게, 파우더성 입자형 지지 물질을 적합한 은-함유 용액으로 화합시켜 슬러리 또는 페이스트를 형성시킨다. 이어, 상기 물질을 적당한 고온 (예, 75°C 내지 150°C)에서 건조시키고, 약 500°C와 같은 보다 높은 온도에서 하소시킨다. 이와 같은 처리에 의해, 알칼리 토금속 화합물 지지체상에 지지화된 원소 상태의 은을 갖는 알칼리 토금속 화합물 지지체가 형성된다. 이어, 원하는 경우에는 상기 촉매를 아래에서 상세히 설명되는 텅스텐 및 포타슘 촉진제의 용액으로 함침시킨 다음, 건조시킨다. 변형예로서, 알칼리 토금속 화합물로 코팅 페이스트 또는 슬러리를 형성하는 데 이용되는 동일한 은-함유 함침 용액에 포타슘 및 텅스텐 촉진제를 용해시킬 수 있다. 또한, 포타슘 및 텅스텐 촉진제를 촉매 제조의 다른 단계들에서 투입할 수도 있다.

은, 포타슘 촉진제 및 텅스텐 촉진제의 삼입 전 또는 후에, 지지 물질은 프로필렌 옥사이드 제조의 사용에 적합한 형상화된 복합체로 형성시킬 수 있다. 상기 복합체는 어떠한 적합한 기술로도 형성시킬 수 있다. 예컨대, 지지 물질을 원하는 형상을 갖는 형틀내로 압축시킴으로써 복합체를 형성할 수 있다. 입자의 크기는 복합체 형성에 적합한 것으로 선택될 수 있고, 대개는 약 0.001 내지 약 5 mm가 주요한 크기이다.

도포화된 촉매 즉, 알칼리 토금속 화합물이 서브스트레이트상에 도포된 촉매를 이용하는 경우에는, 파우더 또는 입자형의 알칼리 토금속 화합물의 슬러리를 서브구조 지지 물질의 입자와 혼합시킬 수 있고, 이어 건조시킨다. 상기한 주종 또는 유일의 알칼리 토금속 화합물 지지 물질을 이용하는 경우에는, 또한 상기 도포된 촉매는 슬러리를 형성시키기 위한 은 화합물 및 어떠한 촉진제의 용액, 또는 은 화합물, 텅스텐 촉진제 및 포타슘 촉진제 각각의 분리된 용액을 이용하여 제조될 수 있고, 이어 적합한 건조 및 하소 처리를 한다.

알칼리 토금속 화합물 지지 물질의 표면적은 일반적으로, 최소 0.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 바람직하게는 최소 10  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 그러나, 비교적 큰 표면적 (예, 50 내지 100  $\text{m}^2/\text{g}$ )을 갖는 알칼리 토금속 화합물 지지 물질도 본 발명의 목적에 효과적이다. 표면적은 Brunauer, Emmett 및 Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16(1938)에 개시된 질소 및 크립톤을 이용하는 종래의 B.E.T. 방법에 의해 측정된다.

본 발명에서 사용되는 지지 물질은 일반적으로, 다공성 또는 미다공성으로 나타낼 수 있고, 전형적으로 약 0.05 내지 0.80 cc/g의 수공적을 갖는다.

지지화된 은 촉매는 전형적으로 불규칙적인 모양 및 크기의 개개의 입자로서 사용된다. 이는 알칼리 토금속 화합물-도포 지지체 뿐만 아니라, 주종 또는 유일의 알칼리 토금속 화합물 지지체에 대하여도 적용되는 것이다. 그러나, 어떠한 경우에는 지지체, 특히 도포된 지지체는 특정의 모양 및 크기를 갖을 수 있고, 이와 같은 사실은 특히 알칼리 토금속 화합물을 갖는 서브지지체에 대해 적용된다. 전형적으로, 서브지지체는 관형 반응기에 유용한 크기 및 형상의 응집체 또는 "필 (pills)"로 형성된다. 상기 필은 종래의 사출 및 연소 기술로 형성시킬 수 있다. 상기 필은 일반적으로 약 2 mm 내지 약 15 mm의 크기를 갖으며, 바람직하게는 약 3 mm 내지 약 12 mm이다. 크기는 이용되는 반응기의 종류에 적합하도록 선택된다. 예를 들어, 고정층 반응기의 경우에는, 약 3 mm 내지 약 10 mm의 크기가 일반적으로 이용되는 관형 반응기에 가장 적합하다. 본 발명 목적에 적합한 캐리어 응집체의 모양은 다양할 수 있고, 불균일 촉매 분야에서 통상적으로 이용되는 어떠한 형태도 가능하다.

알칼리 토금속 화합물-지지체 및 알칼리 토금속 화합물-도포 지지체는 상술한 바와 같이 제조될 수 있고, 또는 상업적으로 구입 가능하다. 본 발명의 지지화된 촉매는 용해된 형태의 은 및/또는 촉진제를 지지체에 투입시키는 어떠한 공지 방법에 의해서도 제조된다. 알칼리 토금속 화합물 지지체에 은을 투입하는 바람직한 방법은, 지지체상에 원하는 중량의 은을 퇴적시키는 데 충분한 양의 가용성 은 화합물 (이는 염 또는 은 복합체가 될 수 있다)을 적합한 용매 또는 "착화제/가용화제"에 용해시키는 함침 방법이다. 상기 용액은 지지체를 은-함유 함침 용액내에 담금하고 페이스트 혼합물 또는 슬러리를 형성시키는 지지체의 함침에 이용될 수 있다. 이어, 슬러리를 건조하고 약 100°C 내지 약 120°C에서 0.5 내지 6시간 동

안 오븐 또는 노 (furnace)내에 혼합물을 정치하여 하소시킨 다음, 약 250℃ 내지 약 600℃에서 1시간 내지 6시간 동안 상기 혼합물을 가열한다. 이 과정에 의해 알칼리 토금속 화합물/은 혼합물의 건조가 이루어지고, 휘발성 성분이 제거되며, 은이 원소 형태로 환원된다.

포타슘 촉진제 및 텅스텐 촉진제는 하나의 분리된 함침 단계 또는 여러 함침 단계에서 함침 용액으로 동시에 또는 분리적으로 촉매에 투입될 수 있다. 이는 다공성 물질의 함침에 관한 어떠한 공지 방법에 의해서도 실시될 수 있다. 편의적으로, 이는 용기에 촉매 물질을 놓아두고, 상기 용기를 진공화한 다음, 상기 함침 용액을 투입함으로써 실시될 수 있다. 변형예로서, 지지체에 함침 용액(들)을 스프레이 또는 스프링클할 수 있다. 이어 여분의 용액이 배액되도록 하거나 적합한 온도 및 감압하에서의 증발을 통해 용매를 제거시킨다. 이어, 촉매를 오븐내에서 1시간 반 내지 5시간 동안 적당한 온도 (예, 120℃)로 건조시킨다. 상기한 방법은 "순차적 (sequential)" 또는 "연속적 (consecutive)" 제조방법으로 공지된 것이다. 또한, 알칼리 토금속 화합물-지지화 촉매는 "동시적 (simultaneous)" 또는 "동시 발생적 (coincidental)" 제조방법으로 제조될 수 있다. 상기 방법에 의하면, 지지체를 함침시키는 데 이용되는 은 화합물-함유 용액내에 포타슘 촉진제 및 텅스텐 촉진제가 포함된다. 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 은 화합물과 텅스텐 촉진제의 하나의 용액 또는 용액들로 지지체를 함침시키고, 건조 및 하소처리를 한 다음, 포타슘 촉진제 용액으로 함침시키고 건조시킨다.

은-함유 함침용액을 형성시키는 데 이용되는 용매 또는 착화제/가용화제내 은 화합물의 특성은 중요하지 않고, 용매 또는 착화제/가용화제에 가용성이고 이들과 반응성이 없는 것으로 당업계에 공지된 어떠한 은 화합물도 이용될 수 있다. 따라서, 은은 옥시드 또는 니트레이트, 카보네이트, 또는 카복실레이트, 예컨대 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 옥살레이트, 말로네이트, 말레이트, 말리에이트, 락테이트, 시트레이트, 프탈레이트, 지방산 에스테르, 등과 이의 조합과 같은 염으로서 용매 또는 착화제/가용화제에 투입될 수 있다. 본 발명의 구현예에서, 은(I) 옥시드가 이용된다.

많은 종류의 용매 또는 착화제/가용화제가 은-함유 함침용액을 형성시키는 데 적합하게 이용될 수 있다. 적합한 용매 또는 착화제/가용화제는 은을 적절하게 용해시키거나 또는 가용성 형태로 전환시킬 수 있어야 할 뿐만 아니라, 계속되는 단계에서 세척, 휘발 또는 산화 공정 등에 의해 용이하게 제거될 수 있어야 한다. 착화제/가용화제는 함침 용액이 최종 촉매내에서 촉매의 총 중량에 대하여 바람직하게 약 10 내지 약 60 wt% 은을 제공하도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 일반적으로 용매 또는 착화제/가용화제가 물과 용이하게 혼합되는 것이 바람직하며, 이는 수용액이 편리하게 이용될 수 있기 때문이다. 은-함유 용액의 제조를 위한 용매 또는 착화제/가용화제로서 적합한 물질은 에틸렌 글리콜과 같은 글리콜을 포함하는 알코올, 아민 (에탄올아민과 같은 알카놀아민 및 에틸렌디아민과 같은 알킬디아민을 포함), 락트산 및 옥살산과 같은 카복실산, 그리고 상기 물질들의 혼합 수용액이다.

예를 들어, 물, 에틸렌디아민, 옥살산, 은 옥시드, 및 모노에탄올아민의 혼합물과 같은 적합한 용매 또는 착화제/가용화제내에 은 화합물을 용해시킴으로써 은-함유 용액을 제조하는 것이 전형적이다. 이어, 상기 용액을 지지체 입자와 혼합하고 배액한다. 그런 다음, 상기 입자를 적합하게 건조시킨다.

상술한 바와 같이, 함침 후, 은-함침 지지체 입자를 처리하여 은 화합물을 은 금속으로 전환시키며, 이는 지지체 표면상에 은이 퇴적되도록 한다. 본 명세서에서 "표면"은 지지체에 적용되는 경우, 지지체의 외부 표면 뿐만 아니라, 내부 표면, 즉 지지체 입자의 동공 또는 내부로 정해지는 표면을 포함한다. 상기 처리는 수소 또는 히드라진과 같은 환원제에 의한 함침된 입자의 처리 및/또는 고온에서의 로우스팅에 의한 은 화합물의 분해 및 은의 자유 금속 상태로의 환원에 의해 실시될 수 있다. 알카놀아민, 알킬디아민 등과 같은 가용화제도 환원제로서의 기능을 할 수 있다.

최종 촉매내에는 최소 은의 촉매 유효량 (프로필렌의 프로필렌 옥시드로의 촉매 가능한 전환을 제공할 수 있는 양)이 존재하여야 하지만, 바람직하게는 은의 농도는 촉매의 총 중량에 대해 약 2 내지 70 wt%이다. 보다 바람직하게는, 은 농도는 약 10 내지 60 wt%이다.

지지화된 은 촉매의 제조에서 포타슘의 존재는 프로필렌 에폭시화 반응 촉매로서의 촉매의 효율을 상당히 증가시킨다는 것이 확인되었다. 포타슘 양이온, 그리고 탄소 산소음이온 (예,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), 질소 산소 음이온 (예,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), 텅스텐 산소음이온 (예,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{-5}$ ,  $\text{W}_6\text{O}_{19}^{-2}$ ,  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{-4}$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{16}^{-8}$ ,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{-6}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{-10}$ ) 또는 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 산소음이온을 포함하는 포타슘 염의 사용에 의해 포타슘 촉진제를 투입시킴으로써 최상의 결과를 얻을 수 있다. 사용하기에 적합한 예시되는 포타슘 염은 포타슘 니트레이트, 포타슘 니트레이트, 포타슘 카보네이트, 포타슘 비카보네이트, 포타슘 텅스테이트 등 및 이의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

효율-강화 포타슘 염은 어떠한 공지 방법에 의해서도 촉매에 투입될 수 있다. 따라서, 은과 포타슘 염의 함침 및 퇴적은 상술한 바와 같이 동시 또는 순차적으로 실시될 수 있다.

포타슘 염은 은 화합물의 하소 및 금속 형태로의 환원 후에 촉매에 첨가될 수 있고, 이는 포타슘 염이 포타슘 니트레이트인 경우 특히 바람직하다.

동시적 함침을 실시하기 위하여, 포타슘 염은 은 함침 용액과 함께 사용되는 동일한 용매 또는 착화제/가용화제에 대하여 가용성이어야 한다. 첫 단계에서 은 화합물이 첨가되는 바람직한 순차적 방법에 있어서, 은과 반응하지 않거나 지지체로부터 침출되지 않는 염을 용해시킬 수 있는 어떠한 용매도 적합하다. 수용액이 일반적으로 바람직하나, 알코올과 같은 유기 용액도 또한 사용될 수 있다. 포타슘 염을 고체 지지체에 투입하는 적합한 방법은 당업계에 공지되어 있다.

포타슘 촉진제를 포함하지 않는 촉매와 비교하여 지지화된 은 촉매의 촉매 특성 (예, 선택성, 활성도, 전환율, 안정성, 수율)의 하나 또는 그 이상을 개선시킬 수 있는 포타슘 촉진제 농도를 제공할 수 있는 데 충분한 양의 포타슘 염이 사용된다. 정확한 양은 피드스트림내 조성, 촉매내에 포함된 은의 양, 지지체의 표면적, 공관 속도 및 온도와 같은 공정 조건, 지지체의 형태와 같은 변수에 의해 결정된다. 그러나, 일반적으로 포타슘 촉진제의 적합한 농도 범위는 양이온으로 계산하여 촉매의 총 중량에 대하여

약 0.15 내지 약 10 wt%이고, 바람직하게는 0.5 내지 5 wt%이다. 보다 바람직하게는, 포타슘 촉진제 양은 약 1 내지 약 3 wt% K에 해당하는 양이다.

본 발명의 알칼리 토금속 화합물-지지화 은 촉매의 다른 필수 성분은 촉진량의 텅스텐 촉진제이다. Mo, Re, Sn 등과 같은 다른 금속 촉진제도 존재할 수 있으나, 요구되는 은 및 텅스텐 이외의 금속이 필수적으로 결여된 경우에 본 발명의 촉매가 비교적 큰 활성 및 선택성으로 작용할 수 있다. "촉진량"은 텅스텐 촉진제를 포함하지 않은 촉매와 비교하여 하나 또는 그 이상의 촉매 특성의 개선을 효과적으로 제공할 수 있는 양을 의미한다. 에폭시화 반응 공정 조건하에서 텅스텐 촉진제의 정확한 형태는 미지이다. 텅스텐 촉진제는 이온, 염, 또는 복합체와 같은 화합물 형태로 촉매에 적용되고, 은을 금속성 은으로 환원시키는 데 일반적으로 사용되는 환원조건은 텅스텐 화합물을 원소 형태로 환원시키는 데는 보통 충분하지 않기 때문에, 텅스텐 촉진제는 촉매상에 원소 상태로 존재하지 않는 것으로 추측된다.

지지체상에 퇴적된 또는 촉매상에 존재하는 텅스텐 촉진제는 화합물 형태로, 가장 개연성 있게는 산소-함유 또는 산화성 화합물의 형태로 있는 것으로 추측된다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 텅스텐 촉진제는 산소음이온 형태, 즉 산소를 포함하는 음이온의 형태로 촉매에 투입된다. 적합하게 적용될 수 있는 텅스텐 산소음이온의 예는 텅스테이트, 디텅스테이트, 파라텅스테이트, 이소- 및 헤테로-폴리텅스테이트, 포스포텅스테이트 등을 포함한다.

산소음이온은 W의 산, 카보네이트, 설페이트, 할리드, 옥시할리드, 히드록시할리드, 히드록시드, 설피드 등과 같은 물질 뿐만 아니라 옥시드 (예,  $WO_3$ )와 같은 다양한 비-음이온성 텅스텐 화합물의 반응성 용해에 의해 제조될 수 있다. 텅스텐 화합물내 음이온에 대한 반대 이온을 형성하는 양이온은 암모늄 또는 알칼리 금속이 적합하다. 본 발명의 바람직하고 큰 편이성이 있는 구현예에서, 포타슘 촉진제 및 텅스텐 촉진제는 텅스테이트, 디텅스테이트, 파라텅스테이트, 이소텅스테이트, 헤테로폴리텅스테이트 등의 포타슘 염에 의해 동시에 투입된다. 예를 들어, 포타슘 텅스테이트 ( $K_2WO_4$ )는 촉매를 함침시키는 데 이용될 수 있다. 포타슘 니트레이트와 같은 다른 포타슘 염은 포타슘 텅스테이트와 함께 이용하는 것이 유리하다.

텅스텐 촉진제 화합물(들)에 의한 캐리어의 함침은 촉매의 다른 성분의 첨가와 동시에 또는 전에 및/또는 후에 실시될 수 있다. 본 발명의 유리하고 편이성이 있는 구현예에서, 텅스텐 촉진제 화합물(들), 포타슘 염 및 은은 촉매에 동시에 삽입된다.

에틸렌 옥시드 제조를 위한 공지된 지지화 은 촉매와 비교하여 지지체 또는 촉매내에 존재하거나 그 위에 퇴적되는 텅스텐 촉진제의 총량은 비교적 크고, 지지화된 은 촉매의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 10 wt% W (촉진제가 존재하는 형태에 무관하게 원소로서 측정됨)이다. 0.5 내지 7 wt% W을 포함하는 촉매의 이용이 특히 유리하다. 상기한 범위내에서 얻어지는 이점의 정도는 예를 들어 반응 조건, 촉매 제조 기술, 이용되는 지지체의 표면적 및 동공 구조 및 표면 화학 특성, 촉매의 은 함량 그리고 촉매의 포타슘 함량과 같은 특성에 따라 결정된다.

본 발명 촉매의 제조에 이용되는 텅스텐 촉진제 화합물은 바람직하게는 적합한 용매에서 용해되는 텅스텐 화합물이다. 바람직하게는, 용매는 물-함유 용매이다. 보다 바람직하게는, 용매는 은 및 포타슘 염의 퇴적에 이용되는 것과 동일한 용매이다.

프로필렌의 최소한 부분 에폭시화 반응을 달성하는 데 효과적인 조건하에서 반응기내에 프로필렌 및 산소-함유 기체 (즉, 분자성 산소를 포함하는 기체)를 상술한 촉매의 존재하에서 투입한다. 전형적인 에폭시화 반응 조건은 약 180°C 내지 350°C (보다 바람직하게는, 200°C 내지 300°C) 차수의 반응기의 반응 구역내에서의 온도들 그리고 약 1 내지 약 60 기압의 압력을 포함한다. 에폭시화물에 대한 높은 선택성을 달성하게 하기 위해서는, 피드스트림이 이산화탄소 및/또는 유기 할리드 (후술되어 있음)를 포함하는 것이 바람직하다. 기체성 질소 옥시드 중 (후술되어 있음)을 (새로운 및/또는 재순환된) 프로필렌 및 분자성 산소를 포함하는 피드스트림에 투여함으로써 반응기내 반응 구역에 기체성 질소 옥시드 종을 공급하는 것이 바람직하다.

피드스트림내에 투여되는 질소 옥시드 종의 예는  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_3$  또는 상기 기체를 생성시킬 수 있는 기체성 물질 중 최소 1종, 에폭시화 반응 조건하에서는 특히  $NO$  및  $NO_2$ , 그리고 상기 기체 중 하나, 특히  $NO$ 와  $CO$ ,  $PH_3$ ,  $SO_3$  및  $SO_2$  중 하나 또는 그 이상과의 혼합물을 포함한다.  $NO$ 는 가장 바람직한 질소 옥시드 종이다.

촉매를 사용 전 (전조건화 단계에서) 또는 에폭시화 반응에서 사용되는 동안에 질소 옥시드 종에 노출시키는 것이 매우 바람직하지만, 기체성 질소 옥시드 종의 양은 임계성이 없다. 최적량은 사용되는 포타슘 염 및 텅스텐 촉진제 화합물의 종류 및 이의 농도, 그리고 포타슘 및 텅스텐 촉진제의 최적량에 영향을 미치는 상기한 요인에 의해 부분적으로 결정된다. 전형적으로, 프로필렌의 에폭시화 반응을 위한 질소 옥시드 종의 적합한 농도는 부피로 계산해서 약 0.1 내지 약 2,000 ppm이다.

본 발명의 반응에서 이용되는 "산소"는 순수 분자성 산소, 원자성 산소, 원자성 또는 분자성 산소로부터 유도되며 에폭시화 반응 조건하에서 존재할 수 있는 일시적 라디칼 종, 상기한 산소 중 최소 하나와 다른 기체성 물질과의 혼합물, 그리고 에폭시화 반응 조건하에서 상기한 산소 중 어느 하나를 생성시킬 수 있는 물질을 포함하는 것으로 한정될 수 있다. 전형적으로 산소는 공기, 상업적으로 구입되는 순수 산소, 또는 에폭시화 반응 조건하에서 기체 상태로 존재할 수 있고 분자성 산소를 형성시키는 다른 물질로서 반응기에 투입된다.

반응 구역에 공급되거나, 반응물 및 촉매가 함께 에폭시화 조건하에서 놓이게 되는 반응기 부위에 공급되는 기체성 화합물들은 일반적으로 반응기에 투입되기 전에 혼합된다. 그러나, 원하는 경우에는 상기한 성분들은 선택적으로 분리 투입할 수도 있고, 또는 다양한 조합으로 투입될 수도 있다. 따라서, 상기한 특정 조성을 갖는 피드스트림은 개별 성분들이 반응 구역에 투입되기 전 또는 그 때에 형성되는 것이다. 이에, 본 명세서에서 "피드스트림"은 상기 성분들이 반응 구역에 투입되기 전에 모든 기체성 성분들이 혼합되는 본 발명의 구현예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 제조방법 및 촉매가 이용되는 반응기는

당업계에 공지된 어떠한 타입의 반응기도 가능하다. 본 발명에서 이용되는 다수의 반응기 변수의 간단한 설명은 하기하는 바와 같다.

프로필렌 및 산소 뿐만 아니라, 바람직하게는 피드스트림은 알킬 할리드와 같은 작용-강화 유기 할리드를 포함한다. 상기 유기 할리드는 휘발성 화합물, 즉 반응 구역내에 존재하는 온도 및 압력하에서 주로 기체 형태로 존재하는 물질이 바람직하다. 상기 유기 할리드의 정상 비등점은 대기압에서 약 100°C 이하가 가장 바람직하다. 탄소 원자 1 내지 10을 포함하는 화합물이 바람직하다. 가장 바람직하게는 알킬 할리드는 클로리드 종이다. 알킬 할리드는 에틸렌 디클로리드, 에틸 클로리드, 비닐 클로리드, 메틸 클로리드 및 메틸렌 클로리드와 같은 포화 및 불포화 할리드를 포함한다. 바람직하게는, 에틸 클로리드가 유기할리드로 이용되는 것이다. 상이한 유기 할리드의 혼합물이 이용될 수 있다. 이용되는 유기 할리드의 양은 산화되는 프로필렌의 농도, 촉매로 삼입되는 포타슘 염 및 텅스텐 화합물의 종류, 질소 옥시드 종의 농도, 그리고 포타슘 염 및 질소 옥시드 종의 최적량에 영향을 미치는 상술한 요소들을 포함하는 다양한 요소에 의해 결정된다. 그러나, 프로필렌 산화에서 유기 할리드의 적합한 농도는 전형적으로, 부피로 계산하여 피드스트림의 약 0.1 내지 2,000 ppm이고, 보다 바람직하게는 약 20 내지 500 ppm이다. 더불어, 탄화수소, 보다 상세하게는 메탄, 프로판, 부탄 또는 에탄 또는 이의 혼합물과 같은 포화 탄화수소가 피드스트림에 포함될 수 있다. 또한, 피드스트림은 질소, 또는 다른 불활성 기체와 같은 밸러스트 또는 희석제를 포함할 수 있으며, 특히 공기가 산소의 소스로서 이용되는 경우가 그러하다. 다양한 양의 수증기가 또한 존재할 수 있다.

또한, 본 발명의 에폭시화물 제조방법에서 피드스트림의 성분으로서 이산화탄소가 포함되는 것이 바람직하다. 특정 범위내에서의 이산화탄소의 존재는 본 발명의 범위내에서 촉매의 작용을 크게 개선시킴을 확인하였다. 특히, 피드스트림내 이산화탄소의 농도가 증가할수록 프로필렌 옥시드에 대한 선택성이 일반적으로 증가한다. 더욱 더 많은 CO<sub>2</sub>가 투입될 때, CO<sub>2</sub> 생성 (프로필렌의 비선택적 과-산화로부터 생성) 속도가 감소하는 반면, PO 생성 속도는 비교적 일정하게 유지된다 (예컨대, 특히 Mo-촉진 촉매와 비교할 때). 바람직한 개선은 피드스트림내 1 내지 60 vol.% CO<sub>2</sub>가 이용되는 경우에 일반적으로 관찰되며, 보다 바람직하게는 5 내지 50 vol.% CO<sub>2</sub>이다. 본 발명의 구현예에서, 이산화탄소는 밸러스트 기체로 이용된다.

피드스트림이 이산화탄소의 한정된 양 (예, 0 내지 10 vol.%)을 포함하는 본 발명의 구현예에서, 본 발명 제조방법의 이점은, 반응기의 내용물을 원하는 반응온도로 유지하기 위하여 반응기에 공급해야 하는 열이 촉매가 텅스텐 촉진제를 포함하지 않는 경우보다 작다는 것이다. 이는 상업적 플랜트에 있어서 운영 비용을 상당히 감소시킨다.

다음 표에 기재된 양이 본 발명에서 피드스트림의 가장 적합한 조성이다:

[표 1]

성 분	프로필렌 산화를 위한 양 vol. % (또는 ppm)
프로필렌	약 2 내지 약 50%
산소	약 2 내지 약 10%
유기 할리드	0 내지 약 2,000 ppm, 보다 바람직하게는 약 20 내지 500 ppm
질소 옥시드 종	0 내지 약 2,000 ppm
프로필렌	0 내지 약 80%
이외의 탄화수소	
이산화탄소	0 내지 60%, 보다 바람직하게는 5 내지 50%
질소 또는 다른 밸러스트 기체	잔여량

본 발명은 당업계에 공지된 고정층 및 유동층 반응기를 포함하는 어떠한 크기 및 종류의 증기상 에폭시화 반응기를 이용할 수 있으나, 에틸렌 옥시드 반응기에서 현재 사용되고 있는 것과 같은 표준 고정층, 다-관형 반응기에서 본 발명은 가장 광범위한 응용성을 나타낸다. 상기 반응기는 단일 또는 비-벽-냉각 반응기 뿐만 아니라 벽-냉각 반응기도 일반적으로 포함한다. 관의 길이는 전형적으로 약 5 내지 약 60 피트이나, 많은 경우는 약 15 내지 약 45 피트이다. 관은 약 0.5 내지 약 2.5 인치의 내부 직경을 갖으며, 전형적으로는 약 0.8 내지 1.5 인치이다. 적합한 쉘내에 평행으로 배열되어 있고 촉매와 같이 패킹된 다수의 관이 이용된다. GHSV는 일반적으로 약 500 내지 약 10,000 hr<sup>-1</sup>이다. 전형적으로, GHSV 값은 약 1 내지 약 60 기압, 일반적으로는 약 1.1 내지 약 30 기압에서 약 800 내지 약 3,000 hr<sup>-1</sup>이다. 접촉 시간은 프로필렌의 전환율이 0.5 내지 70%, 바람직하게는 5 내지 30%가 이루어지는 데 충분한 시간이어야 한다.

## 실시예

### 실시예 1

본 실시예는 본 발명에 따른 칼슘 카보네이트 상에 지지화된 텅스텐 및 포타슘 촉진화 은 촉매의 제조를

설명한 것이다.

5개의 세라믹석을 포함하는 16 oz. 자아르내에서 다음과 같은 물질을 화합시켰다: 에틸렌 디아민 (20.7 g), 증류수 (20.4 g), 옥살산 디하이드레이트 (15.0 g), 은(1) 옥시드 (26.0 g), 에탄올아민 (7.2 g), 증류수 (5.0 g)내 포타슘 텡스테이트 (5.32 g) 용액, 및 칼슘 카보네이트 (34.0 g). 상기 자아르를 밀봉하고, 4시간 동안 불 밀상에 정치시켰다. 이어, 상기 혼합물을 110°C에서 1시간 동안 건조시키고, 300°C에서 3시간 동안 하소시켰다. 원소 분석에 따르면, 지지화 은 촉매는 38 wt% Ag, 2 wt% K 및 5 wt% W를 포함하였다. 에폭시화 반응에서 사용하기 전에 상기 촉매에 압력을 가하고, 14/30 메쉬로 체질을 하였다.

#### 비교 실시예 2

포타슘 텡스테이트 대신에 3.2 g의 포타슘 니트레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과정을 반복하였다. 원소 분석에 따르면, 제조된 촉매는 40 wt% Ag 및 2 wt% K를 포함하였다.

#### 실시예 3

실시예 1 및 비교 실시예 2에서 제조된 각각의 촉매 2 cc의 에폭시화 작용을 0.5 인치 외부 직경 316 스테인레스 강 관형 반응기내에서 260°C, 1200 hr<sup>-1</sup> GHSV 및 40 psig 조건하에서 시험하였다. 피드스트림은 10 몰% 프로필렌, 5 몰% 산소, 200 ppm NO, 50 ppm 에틸 클로리드 및 이산화탄소의 다양한 양을 포함하였다 (밸런스는 질소이다). W 촉진제가 촉매에 존재하는 경우 (실시예 1), 프로필렌 전환율, 프로필렌 옥시드 선택성 및 프로필렌 옥시드 생산성 모두는 텡스텐을 포함하지 않는 촉매 (비교 실시예 2)와 비교하여 개선되었다. 이는, 알칼리 토금속 카보네이트 지지체를 이용하여 제조된 은 촉매내에 W 촉진제의 삽입이 주는 이점을 확인시키는 것이다. 실험 결과는 다음 표와 같다:

[표 2]

촉 매	CO <sub>2</sub> , 몰%	프로필렌 전환율, %	P0 선택성 %	P0, ppm	P0 생산성, lb/hr · ft <sup>3</sup>
실시예 1 (5 wt%W)	0	13.3	35	4800	0.86
	25	8.8	53	4930	0.89
	50	6.8	55	4090	0.73
실시예 2 (0 wt%W)	0	12.6	32	4210	0.76
	25	8.7	52	4740	0.85
	50	6.3	54	3750	0.67

#### 실시예 4

본 실시예에는 암모늄 파라텡스테이트가 W의 소스로서 이용되고, 포타슘 니트레이트가 포타슘 촉진제의 소스로서 이용되는 칼슘 카보네이트상에 지지화된 텡스텐 및 포타슘 촉진화 은 촉매의 제조를 설명한 것이다. 5개의 세라믹석을 포함하는 16 oz. 자아르내에서 다음과 같은 물질을 화합시켰다: 에틸렌 디아민 (20.7 g), 증류수 (20.4 g), 옥살산 디하이드레이트 (15.0 g), 은(1) 옥시드 (26.0 g), 에탄올아민 (7.2 g), 증류수 (5.0 g)내 암모늄 파라텡스테이트 (0.5 g) 용액, 및 칼슘 카보네이트 (34.0 g). 상기 자아르를 밀봉하고, 4시간 동안 불 밀상에 정치시켰다. 이어, 상기 혼합물을 110°C에서 1시간 동안 건조시키고, 300°C에서 3시간 동안 하소시켰다. 포타슘 니트레이트 (3.2 g)을 증류수 (50 g)에 용해하고, 슬러리를 형성시키기 위하여 하소된 촉매에 첨가하였다. 회전 증발기를 이용하여 물을 제거하고, 촉매를 110°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 원소 분석에 따르면, 촉매는 39 wt% Ag, 2 wt% K 및 0.6 wt% W를 포함하였다. 사용 전에 상기 촉매에 압력을 가하고, 14/30 메쉬로 체질을 하였다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

프로필렌 및 산소를 포함하는 피드스트림을 다음과 같은 구성요소를 포함하는 지지화 은 촉매에 접촉시키는 단계를 포함하는 프로필렌 옥시드 제조방법:

- 알칼리 토금속 카보네이트, 알칼리 토금속 티타네이트, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 알칼리 토금속 화합물을 포함하는 지지체;
- 촉매 유효량의 은;
- 촉진량의 텡스텐 촉진제; 및
- 촉진량의 포타슘 촉진제.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 텡스텐 촉진제는 텡스텐 산소음이온을 포함하는 화합물로부터 유도됨을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 피드스트림은 이산화탄소를 추가적으로 포함함을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 화합물은 칼슘 카보네이트, 칼슘 티타네이트, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 포타슘 촉진제는 포타슘 카보네이트, 포타슘 비카보네이트, 포타슘 니트레이트, 포타슘 니트리트, 포타슘 텅스테이트 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 포타슘 염으로부터 유도되는 것임을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 접촉단계는 180℃ 내지 330℃에서 실시됨을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기 지지화 은 촉매는 10 내지 60 wt%의 Ag, 0.1 내지 10 wt%의 W, 0.15 내지 10 wt%의 K에 해당하는 원소 조성을 갖음을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 텅스텐 촉진제 및 포타슘 촉진제는 포타슘 텅스테이트로부터 유도됨을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 9**

프로필렌, 산소, 이산화탄소, 질소 옥시드 종 및 유기 할리드를 포함하는 피드스트림을 다음과 같은 구성 요소를 포함하는 지지화 은 촉매에 200℃ 내지 300℃에서 접촉시키는 단계를 포함하는 프로필렌 옥시드 제조방법:

- (a) 상기 지지화 은 촉매의 중량에 대하여 최소 25 wt%의 칼슘 카보네이트를 포함하는 지지체;
- (b) 10 내지 60 wt%의 은;
- (c) 텅스텐 산소음이온을 포함하는 화합물로부터 유도된 0.1 내지 10 wt%의 W; 및
- (d) 포타슘 카보네이트, 포타슘 비카보네이트, 포타슘 니트레이트, 포타슘 니트리트, 포타슘 텅스테이트 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 포타슘 염으로부터 유도된 0.15 내지 10 wt%의 K.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 상기 지지화 은 촉매는 10 내지 60 wt%의 Ag, 0.5 내지 7 wt%의 W, 0.5 내지 5 wt%의 K에 해당하는 원소 조성을 갖음을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 11**

(a) 은 화합물, (b) 질소 산소음이온, 탄소 산소음이온, 텅스텐 산소음이온, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 산소음이온 그리고 포타슘 양이온을 포함하는 포타슘 염, 그리고 (c) 상기 산소음이온이 텅스텐 산소음이온이 아닌 경우, 함침 지지체를 형성시키기 위한 텅스텐 화합물을 포함하는 1종 또는 그 이상의 용액으로 알칼리 토금속 카보네이트 지지체를 함침시키고, 이어 함침된 지지체내의 은 화합물을 금속성 은으로 환원하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득한 지지화 은 촉매와, 프로필렌 및 산소를 포함하는 피드스트림을 접촉시키는 단계를 포함하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 상기 포타슘 염은 포타슘 카보네이트, 포타슘 비카보네이트, 포타슘 니트레이트, 포타슘 니트리트, 포타슘 텅스테이트 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서, 상기 텅스텐 화합물은 암모늄 파라텅스테이트, 소듐 텅스테이트, 포타슘 텅스테이트, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 14**

제 11 항에 있어서, 상기 지지체, 은 화합물, 포타슘 염, 및 텅스테이트 화합물의 양은 10 내지 60 wt%의 Ag, 0.5 내지 7 wt%의 W, 0.5 내지 5 wt%의 K에 해당하는 원소 조성을 갖는 지지화 은 촉매를 수득하기 위해 효과적인 양인 것을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

**청구항 15**

(a) 은 화합물 및 (b) 함침된 지지체를 형성시키기 위한 텅스테이트 화합물을 포함하는 1종 또는 그 이상의 용액으로 알칼리 토금속 카보네이트 지지체를 함침시키고, 상기 함침된 지지체내의 은 화합물을 금속



성 은으로 환원시킨 다음, 상기 환원 및 함침된 지지체를 질소 산소음이온, 탄소 산소음이온, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 산소음이온과 포타슘 양이온을 포함하는 포타슘 염으로 함침시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득된 지지화 은 촉매와, 프로필렌 및 산소를 포함하는 피드스트림을 접촉시키는 단계를 포함하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 포타슘 염은 포타슘 카보네이트, 포타슘 비카보네이트, 포타슘 니트레이트, 포타슘 니트리트 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

#### 청구항 17

제 15 항에 있어서, 상기 텅스테이트 화합물은 암모늄 파라텅스테이트, 소듐 텅스테이트 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

#### 청구항 18

제 15 항에 있어서, 상기 지지체, 은 화합물, 포타슘 염, 및 텅스테이트 화합물의 양은 10 내지 60 wt%의 Ag, 0.5 내지 7 wt%의 W, 0.5 내지 5 wt%의 K에 해당하는 원소 조성을 갖는 지지화 은 촉매를 수득하기 위해 효과적인 양인 것을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

#### 청구항 19

제 15 항에 있어서, 상기 피드스트림은 5 내지 50 vol.%의 이산화탄소를 추가적으로 포함함을 특징으로 하는 프로필렌 옥시드 제조방법.

#### 청구항 20

다음과 같은 구성요소를 포함하는 지지화 은 촉매:

(a) 알칼리 토금속 카보네이트, 알칼리 토금속 티타네이트, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되며, 지지화 은 촉매에 대하여 최소 25 wt%를 구성하는 알칼리 토금속 화합물을 포함하는 지지체;

(b) 10 내지 60 wt%의 은;

(c) 텅스텐 산소음이온을 포함하는 화합물로부터 유도된 0.1 내지 10 wt%의 W;

(d) 포타슘 카보네이트, 포타슘 비카보네이트, 포타슘 니트레이트, 포타슘 니트리트, 포타슘 텅스테이트 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 포타슘 염으로부터 유도된 0.15 내지 10 wt%의 K.