



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

(45) 공고일자 2012년04월19일  
 (11) 등록번호 10-1124090  
 (24) 등록일자 2012년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 23/44* (2006.01) *B01J 23/52* (2006.01)  
*B01J 23/58* (2006.01) *C07C 67/055* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7011102  
 (22) 출원일자(국제) 2007년12월06일  
 심사청구일자 2009년05월29일

(85) 번역문제출일자 2009년05월29일  
 (65) 공개번호 10-2009-0082912  
 (43) 공개일자 2009년07월31일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/063380  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/071610  
 국제공개일자 2008년06월19일

(30) 우선권주장  
 102006058800.2 2006년12월13일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌  
 US20060070915 A1  
 US04052334 A1  
 US06821922 B1

전체 청구항 수 : 총 40 항

(73) 특허권자  
**와커 헤미 아게**  
 독일연방공화국 81737 뮌헨 한스-사이델-플라츠 4

(72) 발명자  
**하이텐라이히 로란트**  
 독일 81825 뮌헨 가이트너백 10아

**에벨 한스-위르겐**  
 독일 81477 뮌헨 알프레트-쿠빈-백 44

**바이스 요한**  
 독일 82054 자우어라흐 다이젠호페너 슈트라쎈 2  
 0아

(74) 대리인  
**김성기, 김진희**

심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **촉매의 제조 방법 및 올레핀의 기상 산화를 위한 이의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 결합제의 첨가 없이 발열성 금속 산화물로부터 제조되는 안정적인 고순도 성형체에 지지된 촉매를 제조하는 방법, 및 올레핀의 기상 산화를 위한 상기 촉매의 용도에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (I) 용매 중에 1종 이상의 발열성 금속 산화물을 현탁시키는 단계,
  - (II) 분산 장치의 사용, 습식 제분, 또는 분산 장치의 사용 및 습식 제분에 의해 미세 현탁물을 제조함으로써 금속 산화물을 활성 상태로 전환하는 단계,
  - (III) 현탁물을 응고시켜 페이스트형 물질을 제공하는 단계,
  - (IV) 응고된 현탁물을 성형체로 전환하는 단계,
  - (V) 성형체를 건조하는 단계,
  - (VI) 얻어진 성형체를 하소하는 단계,
  - (VII) 1종 이상의 촉매 활성 화합물, 또는 후속 단계에서 1종 이상의 촉매 활성 화합물로 전환될 수 있는 1종 이상의 전구체 화합물, 1종 이상의 프로모터 화합물 또는 1종 이상의 전구체 화합물 및 1종 이상의 프로모터 화합물을 적용함으로써 성형체를 활성 촉매로 전환하는 단계
- 를 포함하는 올레핀의 기상 산화용 촉매의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  $Si_xO_y$ ,  $Al_xO_y$ ,  $Ti_xO_y$ ,  $Zr_xO_y$ ,  $Ce_xO_y$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 발열성 금속 산화물로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,  $SiO_2$ 를 발열성 금속 산화물로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 물을 용매로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 5**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 활성화는 마찰 밀, 환형 갭 밀 또는 교반 볼밀에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 활성화는 용해기, 초음파 분산기 및 유성(planetary) 용해기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 분산 장치를 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 중에서의 금속 산화물의 예비 현탁을 생략하고, 활성화 단계 동안 용매에 금속 산화물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 0.5~4 시간 동안 현탁물을 활성화하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 강철로 된 비드, 유리로 된 비드, 산화알루미늄으로 된 비드, 산화지르코늄으로 된 비드, 규산지르코늄으로 된 비드, 탄화규소로 된 비드 및 질화규소로 된 비드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 보조제를 제분 매체로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 예비 현탁 및 활성화 단계 동안의 pH가 2.0~4.0 범위인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, pH는 염산, 질산, 암모니아 또는 이의 수용액을 사용하여 조절하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 활성화 금속 산화물 현탁물 중 고체 함량이 5~40 중량%인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁물의 응고는 pH의 변경 및 1종 이상의 금속 산화물의 추가 첨가 중에서 선택되는 하나 이상의 수단을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 활성화 금속 산화물을 함유하는 현탁물의 응고는 pH를 4~10 범위의 값으로 설정함으로써 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 활성화 금속 산화물을 함유하는 현탁물의 응고는 1종 이상의 금속 산화물의 추가 첨가에 의해 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서, pH의 조정, 추가 금속 산화물의 첨가, 또는 pH의 조정 및 추가 금속 산화물의 첨가가 활성화 현탁물의 레올로지 변화를 야기하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성형 단계는 압출, 타정 및 압축으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 수단을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성형체가 고리형, 펠릿형, 원통형, 수레 바퀴형 또는 구형을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 얻어진 성형체를 25℃~200℃ 범위의 온도에서 건조하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 20**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하소는 산소 함량이 임의로 변할 수 있고 추가 기체가 공기에 임의로 첨가될 수 있는 공기 분위기 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 21**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하소는 500℃~1250℃ 범위의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 22**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 형성된 촉매 성형체는 BET 표면적이  $30 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  범위인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 23**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 프로모터 화합물의 첨가는 성형체를 촉매로 전환한 후 별도의 단계에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 24**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 일 단계로 1종 이상의 프로모터 화합물과 함께 1종 이상의 촉매 활성 화합물 또는 1종 이상의 전구체 화합물을 적용하는 것에 대한 대안으로서, 1종 이상의 촉매 활성 화합물 또는 1종 이상의 전구체 화합물의 적용 전 또는 후의 공정 단계에서 별도로 1종 이상의 프로모터 화합물을 적용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 25**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성형체를 Pd/Au/알칼리 금속 화합물, Pd/Cd/알칼리 금속 화합물 및 Pd/Ba/알칼리 금속 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 시스템으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 전술한 성분들은 Pd, Au, Cd 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 화합물의 지지체 상으로의 함침, 분무, 증착, 침지, 침전, 지지체에 적용된 환원성 금속 화합물의 환원, 존재하는 임의의 염화물을 제거하기 위한 세정, 알칼리 금속 아세테이트 또는 알칼리 금속 화합물에 의한 함침으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 수단에 의하여 적용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 칼륨 화합물을 알칼리 금속 화합물로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 28**

제25항에 있어서, 다양한 귀금속 화합물의 적용은 일 단계 또는 연속된 다수의 단계로 수행하고, 중간체 건조, 하소 또는 환원으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단계를 이들 단계 사이에서 임의로 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 29**

제26항에 있어서, 지지체 상에 존재하는 임의의 염화물을 귀금속 화합물의 환원 전, 환원 후, 또는 환원 전 및 후에 철저한 세정에 의해 제거하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 30**

제29항에 있어서, 촉매의 세정은 물 또는 pH가 7보다 큰 염기성 수용액을 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 31**

제25항에 있어서, 얻어진 촉매는, 사용된 지지체의 중량을 기준으로, 0.1~5.0 중량%의 팔라듐, 0.2~3.5 중량%의 금, 0.1~3.5 중량%의 카드뮴, 0.1~3.5 중량%의 바륨 및 0.5~15 중량%의 칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 32**

제25항에 있어서, 귀금속 농도가 지지체 내에서 일정한 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 33**

제25항에 있어서, 귀금속 농도가 접근 가능한 외부 표면으로부터 지지체의 내부 방향으로 감소하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 34**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 중의 모든 불순물의 합이 400 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 35**

제1항에 따른 방법으로 얻을 수 있는 촉매로서,

상기 촉매는 촉매 성형체로 구성되고,

이 촉매 성형체는 제조 과정 중에 결합제의 첨가 없이 제조되는 것이되, 물 중의  $Si_xO_y$ ,  $Ti_xO_y$ ,  $Zr_xO_y$  및  $Ce_xO_y$  로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 발열성 금속 산화물의 현탁액으로부터 제조되는 것인, 촉매.

**청구항 36**

제35항에 있어서, 성형체는 불순물(다른 모든 금속 및 탄소 및 인 및 황)의 합이 400 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 촉매.

**청구항 37**

제35항 또는 제36항에 따른 촉매를 화학 반응에서 촉매로서 사용하는 방법.

**청구항 38**

제35항 또는 제36항에 따른 촉매를, 올레핀 및 유기산으로부터 불포화 에스테르를 제조하기 위해 지지된 촉매로서 사용하는 방법.

**청구항 39**

제35항 또는 제36항에 따른 촉매를, 비닐 아세테이트 단량체의 제조를 위해 지지된 촉매로서 사용하는 방법.

**청구항 40**

제35항 또는 제36항에 따른 촉매를 올레핀의 아세톡시화에 사용하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 부가적인 결합제 없이 발열성 금속 산화물을 포함하는 안정한 고순도 성형체에 지지된 촉매를 제조하는 방법, 및 올레핀 기상 산화를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 발열성 금속 산화물은 한정된 표면 화학을 갖는 입경이 매우 작고 비표면적이 높은 한정된 구형의 1차 입자를 가지며, 임의의 내부 표면(기공)을 가지지 않는다. 더욱이, 그것들은 화학적 순도가 매우 높다.

[0003] 앞서 약속한 특성들로 인해, 예를 들어 발열성 이산화규소는 촉매에 대한 지지체로서 관심이 증가되고 있다(D. Koth, H. Ferch, Chem. Ing. Techn. 52, 628 (1980)).

[0004] 하지만, 발열성 금속 산화물의 특히 작은 입경 때문에, 예를 들어, 이들 발열성 금속 산화물로부터 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용될 때 성형체의 제조는 어렵다. 금속 산화물 분말을 포함하는 성형체는 안정한 성형체를 얻기 위해 결합제 및 윤활제를 사용하여 압축 또는 압출에 의해 제조되는 것이 일반적이다. 결합제 및 윤활제는 무기 및 유기 첨가제이다.

[0005] 무기 첨가제, 예컨대 스테아르산마그네슘은 무기 화합물, 예컨대 산화마그네슘의 형태로 제조되는 성형체에 잔존한다. 또한, 유기 첨가제는 성형체의 제조 과정에서 탄소와 같은 불순물을 초래할 수 있다. 그러므로, 사용한

발열성 금속 산화물, 예컨대 발열성 SiO<sub>2</sub>의 목적하는 매우 높은 순도는 제조되는 성형체에서 소실된다.

- [0006] 높은 순도 및 높은 표면적 이외에, 촉매의 매우 낮은 벌크 밀도는 추가의 목적하는 특성이다. 이것은 우선 미래의 촉매화 반응에서 물질 수송에 바람직한 효과를 가지며, 둘째 특정 반응기 부피를 채우기 위해 낮은 질량의 지지체 물질이 요구된다. 이는 지지체 물질 대 반응기 부피의 비용 비를 개선하여, 공정을 더 경제적이게 한다.
- [0007] 예를 들어, 낮은 벌크 밀도는 그것들을 통한 하나 이상의 통로, 예를 들어 고리를 가지는 촉매 형태에 의해 달성될 수 있다.
- [0008] 벽 두께가 매우 작은 고리 성형체가 특히 유용하다. 하지만, 작은 벽 두께는 촉매 제조 및/또는 반응기의 충전에 더 이상 충분하지 않은 성형체를 초래하고, 그러므로 촉매 지지체 물질로서 불안정하다.
- [0009] 촉매 활성 성분으로서, 그 중에서도, 팔라듐 및/또는 이의 화합물 및 알칼리 금속 화합물, 및 또한 금 및/또는 이의 화합물(Pd/알칼리 금속/Au 시스템) 또는 카드뮴 및/또는 이의 화합물(Pd/알칼리 금속/Cd 시스템) 또는 바륨 및/또는 이의 화합물(Pd/알칼리 금속/Ba 시스템) 또는 팔라듐, 알칼리 금속 화합물 및 금 및/또는 카드뮴 및/또는 바륨의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0010] 선행 기술은 금속 산화물을 포함하는 성형체에 지지된 촉매를 제조하는 다수의 가능한 방법을 기재하고 있다. 이것들에서, 결합체 또는 다른 강화 단계들은 나중 강도를 달성하는 데 필요하고, 얻어진 촉매 지지체의 표면적은 촉매의 높은 벌크 밀도를 요구한다.
- [0011] EP 72390은 발열성 금속 산화물, 물, 실리카 졸 및 압축 보조자의 혼합물로서 압축체의 제조를 기재하고 있다. 다작용성 알코올(예컨대, 글리세롤)을 보조제로서 청구한다.
- [0012] EP 327722는 카올린 및/또는 그래파이트, 당, 전분, 우레아, 왁스와 함께 발열성 이산화규소를 물로 혼합하는 것을 개시하고 있다. 압축체는 펀치 프레스, 편심 프레스, 압출기, 회전식 프레스 또는 분쇄 압축기를 이용하여 제조할 수 있다. EP 327815에서 유사한 방법을 사용하나, 이산화규소/산화알루미늄의 발열성 혼합 산화물이 발열성 이산화규소 대신에 사용된다.
- [0013] EP 807615는 발열성 이산화규소, 메틸셀룰로오스, 마이크로왁스와 폴리에틸렌 글리콜 및 물을 포함하는 압축체를 제조하는 방법을 기재하고 있다. 압축체는 일반적으로 50~90 중량%의 이산화규소, 0.1~20 중량%의 메틸셀룰로오스 및 0.1~15 중량%의 마이크로왁스 및 0.1~15 중량%의 폴리에틸렌 글리콜을 포함한다.
- [0014] DE4142898에 따르면, 발열성 실리카 및 알코올성 암모니아 수용액으로부터 안정한 성형체를 제조하는 것이 가능하다. 이와 반대로, 순수한 암모니아 수용액은 성공적인 결과를 주지 않는다. 높은 비의 알코올성 암모니아 수용액은 혼합물이 강한 알칼리성을 형성하도록 한다. 알코올의 사용은 생성되는 촉매 지지체에서 그것에 의한 탄소 오염의 위험을 야기한다. DE4142902에 따르면, 안정한 성형체는 단지 성형체를 열수 처리하는 경우에만 발열성 실리카와 암모니아 용액 또는 발열성 실리카와 알칼리 금속을 함유하는 실리카 졸로부터 얻어질 수 있다. 부가적인 암모니아의 경우에, 혼합물은 한번 더 매우 알칼리성이 된다. 이 과량의 염기(pH > 10)가 SiO<sub>2</sub>의 부분적인 용해를 초래하는 것으로 알려져 있다.
- [0015] US 4048096은 지지체의 외부 표면으로부터 0.5 mm 이하의 층 두께에서 귀금속이 발생하는 표면 함침된 Pd/Au 촉매의 제조를 기재하고 있다. 알칼리 금속 규산염은 가용성 귀금속 화합물을 각자의 귀금속 수산화물로 전환하기 위한 염기로서 사용되고, 이 단계 동안 12~24 시간 동안 pH는 6.5~9.5로 한다. 표면적이 10~800 평방 미터/그램인 지지체를 이에 기초를 둔 VAM 촉매에 대한 지지체 물질로서 사용한다.
- [0016] EP 807615는 발열성 이산화규소를 포함하는 압축체를 제조하는 방법을 기술하고 있으며, 이때 이산화규소는 메틸셀룰로오스, 마이크로왁스와 폴리에틸렌 글리콜, 및 물의 첨가로 균질화된다. 혼합 후, 건조는 80~150°C에서 수행한다. 미리 분쇄할 수 있는 분말을 성형하여 0.5~8 시간 동안 400~1200°C의 온도에서 가열 처리하는 압축체를 제조한다. 덩어리를 압축하기 전 혼합물은 일반적으로 50~90 중량%의 이산화규소, 0.1~20 중량%의 메틸셀룰로오스와 0.1~15 중량%의 마이크로왁스 및 0.1~15 중량%의 폴리에틸렌 글리콜을 포함한다. 실시예에서 기술한 압축체는 0.71~0.97 ml/g의 기공 부피에서 BET 표면적이 120~210 m<sup>2</sup>/g이다. 이 특허에서 청구되는 외부 직경이 0.8~20 mm이고 BET 표면적이 30~400 m<sup>2</sup>/g인 압축체는 기공 부피가 0.5~1.3 ml/g이다. 벌크 밀도가 350~750 g/l인 성형체는 적어도 99.8 중량%의 이산화규소(다른 성분은 0.2 중량% 미만)를 포함하고, 5 중량% 미만의 마찰에서 10~250 뉴턴의 물리적 강도를 달성한다. 이들 지지체 물질을 기반으로 하고 팔라듐, 금 및 알칼리 금속 아세테이트를 함유하는 비닐 아세테이트 단량체를 제조하기 위한 촉매를 청구한다.

[0017] EP 997192 B1은 발열성 혼합 산화물을 포함하는 성형체를 기반으로 하는 지지된 팔라듐 촉매(Pd/Au/알칼리 금속, Pd/Cd/알칼리 금속 또는 Pd/Ba/알칼리 금속 시스템)를 기재하고 있다. 촉매가 기반으로 하는 성형체는 외부 직경이 0.8~25 mm이고, BET 표면적이 5~400 m<sup>2</sup>/g이며, 기공 부피가 0.2~1.8 ml/g이고, 임의의 수준의 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 2종 이상의 산화물로 이루어지나, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합 산화물을 제외한 나머지 성분들은 1 중량% 미만이다. 또한, 기재된 지지체 물질은 압축 강도가 5~350 뉴튼이고, 벌크 밀도가 250~1500 g/l이다. 이러한 지지체 물질을 기반으로 하고 팔라듐, 금과 알칼리 금속 화합물 또는 팔라듐, 카드뮴과 알칼리 금속 화합물 또는 팔라듐, 바륨과 알칼리 금속 화합물을 함유하는 촉매를 청구한다. 알칼리 금속 화합물은 바람직한 실시양태에서 칼륨 아세테이트이다. 상기 촉매는 기상에서 불포화 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트 단량체를 제조하는 데 사용된다.

[0018] EP 464633은 관통하는 내부 직경이 1 밀리미터 이상인 하나 이상의 통로를 가지며, 1~20 g/l 양의 팔라듐 및/또는 이의 화합물, 경우에 따라, 0.1~10 g/l 양의 금 및/또는 이의 화합물을 함유하는 촉매를 기재하고 있다. 95% 이상의 팔라듐, 금 및/또는 이의 화합물이 지지체(표면 함침 또는 코팅된 촉매)의 표면으로부터 표면 아래 0.5 mm 까지의 영역에 존재한다. 상기 촉매는 기상에서 유기 카복실산(예컨대, 아세트산) 및 산소와 올레핀(예컨대, 에텐)의 반응에 의해 불포화 에스테르(예컨대, 비닐 아세테이트)를 제조하는 데 사용된다. 실시예에서, 히드라진 수화물은 환원제로서 사용된다.

[0019] 선행 기술의 문헌들은, 지금까지 안정한 성형체의 제조가 무기 또는 유기 첨가제, 예컨대 압출 보조자, 기공 형성자, 졸 또는 부가적인 강화 단계 없이는 가능하지 않았음을 보여준다. 더욱이, 선행 기술로부터의 촉매는 불리한 벌크 밀도 및 낮은 활성을 나타낸다.

**발명의 상세한 설명**

[0020] 선행 기술에 대해 개선되고, 알려진 촉매에 비해 벌크 밀도가 낮고 발열성 금속 산화물, 예컨대 발열성 SiO<sub>2</sub>를 기반으로 하며, 금속, 탄소 및 인에 의한 오염이 매우 적은 동시에 강도가 높고 선택도가 향상되고 활성이 증가된 촉매를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

[0021] 본 발명은 올레핀의 기상 산화를 위한 촉매의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은

[0022] (I) 용매 중에 1종 이상의 발열성 금속 산화물을 현탁시키는 단계,

[0023] (II) 분산 장치의 사용 및/또는 습식 제분에 의해 미세 현탁물을 제조함으로써 금속 산화물을 활성 상태로 전환하는 단계,

[0024] (III) 현탁물을 응고시켜 페이스트형 물질을 제공하는 단계,

[0025] (IV) 응고된 현탁물을 성형체로 전환하는 단계,

[0026] (V) 성형체를 건조하는 단계,

[0027] (VI) 얻어진 성형체를 하소하는 단계,

[0028] (VII) 1종 이상의 촉매 활성 화합물 또는 후속 단계에서 1종 이상의 촉매 활성 화합물로 전환될 수 있는 1종 이상의 전구체 화합물 및/또는 1종 이상의 프로모터 화합물을 적용함으로써 성형체를 활성 촉매로 전환하는 단계

[0029] 를 포함한다.

[0030] 발열성 금속 산화물 분말은 수소/산소 화염 중 금속 산화물 전구체의 화염 가수분해 또는 화염 산화로부터 얻어진다. 대략 구형의 1차 입자가 처음에 형성되고 이것들이 반응 동안 함께 소결되어 집합체를 형성한다. 이어서, 상기 집합체는 함께 응집되어 덩어리를 형성한다. 일반적으로 에너지 도입에 의해 비교적 용이하게 집합체로 분리될 수 있는 덩어리와 달리, 집합체는 적어도 에너지의 강한 도입에 의해서만 더 부숩 수 있다.

[0031] 발열성 금속 산화물로서, 산화규소(Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), 산화알루미늄(Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), 산화티탄(Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), 산화지르코늄(Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), 산화세륨(Ce<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) 또는 이들의 금속 산화물의 혼합물을 사용할 수 있다. 산화규소, 특히 바람직하게는 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)(WACKER HDK<sup>?</sup> T40)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0032] 현탁물을 제조하기 위해, 다양한 금속 산화물 분말의 발열성 금속 산화물 분말 또는 혼합물을 교반 에너지에 의

해 용매, 바람직하게는 물에 천천히 도입할 수 있다. 조급한 겔화를 피하기 위해, 이것은 5~90 분 내에 발생하는 것이 바람직하다.

- [0033] 사용한 금속 산화물을 활성화시키기 위해, 이것들은 제분 또는 분산 장치를 사용하여 고에너지 상태로 전환된다. 이는 공정 동안 발생한 열을 제거하는 용매, 바람직하게는 물의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다. 유기 용매를 사용하는 것이 또한 가능하나, 이것들은 추가 촉매 지지체의 탄소 오염의 위험을 초래한다. 예를 들어, 문헌에 알려진 방법에 의해 얻어질 수 있거나 또는 시중에서 얻을 수 있는 바와 같은 고순도 형태( $Fe < 2$  ppb)로 물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 18 MegaOhm\*cm의 저항을 가지는 특별히 정화된 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0034] 활성있는 미분된 현탁물을 제조하기 위해, 마찰 밀, 예를 들어 환형 갭 밀에서 성분을 제분하는 것이 이롭다는 것을 알았다. 환형 갭 밀에서, 중심에 고정된 제분 원뿔은 벨 형태의 텅 빈 원뿔에서 회전한다. 제분할 물질은 바닥에서 밀로 들어가고 제분 원뿔과 하우징의 내부 벽 사이의 환형 갭에서 분쇄되어 벨 밀이라고도 불리는 밀의 위쪽 부분에서 밀을 떠난다. 얻어진 현탁물을 용기에 모아서 밀의 입구로 재순환시킬 수 있다.
- [0035] 환형 갭 밀의 대체물로서, 당업자에게 알려지고 습식 제분, 예를 들어 수직 또는 수평 교반 볼밀에 적합한 모든 다른 유형의 밀을 사용할 수도 있다. 용매는 모든 구역에서 순환에 의해 실온에서 유지되는 것이 바람직하다. 또한, 발생할 수 있는 온도 증감을 제거하기 위해 밀에 내부 냉각 회로가 제공될 수 있다.
- [0036] 대안으로서, 현탁액은 또한 다양한 분산 장치, 예컨대 용해기 또는 유성 용해기에 의해 활성화될 수 있다. 이때, 금속 산화물 분말은 용해 디스크에 의해 물에 분산되고 적어도 25 분간 8 m/s 이상, 바람직하게는 12 m/s 이상의 원주 속도로 더 분산된다. 입자, 응집체 및 덩어리 크기를 설정하기 위해, 현탁물은 적어도 25 분간 용해기, 초음파 분산기, 유성 용해기, 고에너지 밀 또는 매우 깨끗한 볼밀에 의해 미세하게 분산된다.
- [0037] 2개의 구분된 단계에서 액체 중의 금속 산화물의 예비 현탁 및 후속 활성화의 대안으로서, 활성화 단계 동안 용매에 고체(금속 산화물 및/또는 다양한 금속 산화물의 혼합물)가 첨가될 수도 있다. 활성화 단계 이전 또는 동안에 고체가 도입되는 것에 관계없이, 고체 첨가가 완료된 후 0.5~4 시간으로부터 처리를 계속하는 것이 바람직하다.
- [0038] 제분에 의한 활성화 금속 산화물 현탁물의 제조를 위해, 제분 매체, 예컨대 강철, 유리, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 규산지르코늄, 탄화규소, 질화규소 또는 당업자에게 알려진 다른 물질로 제조된 비드를 사용할 수 있다. 규산지르코늄, 산화지르코늄, 질화규소, 특히 바람직하게는 질화규소로 이루어진 물질이 바람직하다. 제분 비드 직경은 일반적으로 0.8~2.0 밀리미터이다.
- [0039] 매우 균질한 현탁물이 현탁물의 제조에서 제조되어야 한다. 본 발명의 목적에 있어서, 균질한 현탁물은 현탁물이 사실상 덩어리가 없을 때 존재한다. 덩어리는 개별적인 용도, 예컨대 촉매 지지체의 추가 세라믹 미세구조에서 불균질성을 생성한다. 덩어리로부터의 자유를 보장하기 위해, 현탁물은 또한 분산 단계의 말단에서 체질에 의해 잔류하는 덩어리를 제거할 수 있다.
- [0040] 저 점도(예컨대,  $< 2$  Pa s) 및 유량 한계는 현탁물의 최선의 균질화를 위해 중요하다. 이것들은 pH의 변경에 의해 달성될 수 있다. 발열성 이산화규소의 경우에, 이는 산의 첨가에 의해 실시될 수 있다.
- [0041] 예비 현탁과 활성화 단계 동안, pH는 2.0~4.0, 바람직하게는 2.5~3.5의 범위에서 유지된다. 이는 산 또는 염기의 선택적인 첨가에 의해 실시될 수 있다. 산 또는 염기로서, 나중에 성형체에 불순물이 남지 않거나 또는 단지 무시할만한 양의 불순물이 존재하는 당업자에게 알려진 모든 무기산 또는 비무기산 또는 염기를 사용할 수 있다. 염산 또는 질산을 산으로서 사용하는 것이 바람직하고, 암모니아, 바람직하게는 암모니아 수용액을 염기로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 금속 산화물 현탁물의 고체 함량은 5~40 중량%, 더 바람직하게는 10~30 중량%, 특히 바람직하게는 15~25 중량%이다. 이는 금속 산화물 현탁물이 2개의 구분된 단계에서 제조되거나 또는 금속 산화물 분말이 활성화 단계 동안에만 첨가되는 것과 별개이다.
- [0043] 응고 단계에서, 활성화 금속 산화물을 함유하는 현탁물은 pH 변화에 의해 또는 1종 이상의 금속 산화물 첨가에 의해 그것의 균질하고 안정한 유체 상태로부터 현탁물이 응고되고 농축되어 페이스트형 물질을 생성하는 상태로 전환된다. 응고된 상태는 점탄성 고체로서 간주될 수 있고, 즉 저장 계수  $G'$ 가 손실 계수  $G''$ 의 몇 배이다.
- [0044] 응고를 위해 첨가되는 금속 산화물은 예비 현탁 및/또는 활성화 단계에서 첨가되는 금속 산화물과 상이할 수 있

다.

- [0045] 페이스트형 물질을 형성하기 위한 응고가 현탁물로의 다양한 금속 산화물의 고운 가루 금속 산화물 또는 혼합물의 추가 교반에 의해 수행되는 경우, 이는 경우에 따라 겔화 과정을 돕기 위해 염기, 예를 들어 암모니아 수용액의 부가적인 첨가를 수반할 수도 있다.
- [0046] 추가의 고운 가루 금속 산화물의 첨가가 종료될 때까지, pH는 산, 예를 들어 염산의 선택적인 첨가에 의해 2~4의 범위로 유지될 수 있다. 부가량의 고체의 첨가가 완료된 후, pH는 경우에 따라, 교반하면서 염기, 예를 들어 암모니아 수용액의 적가에 의해 4~10의 범위, 특히 바람직하게는 5~8의 범위로 설정될 수 있다. 이때, pH의 변화 및/또는 1종 이상의 금속 산화물의 첨가는 레올로지를 바꾼다. 겔형 몰딩 조성물은 액체 현탁물로부터 형성된다. 부가적으로 첨가되는 고운 가루 금속 산화물 대 현탁물에 존재하는 금속 산화물의 양의 비는 일반적으로 1:1 내지 현탁물 중 고운 가루 금속 산화물 1 부: 금속 산화물 2 부이다. 금속 산화물에서 교반하는 동안, 도입되는 금속 산화물이 초기의 활성화 금속 산화물 현탁물에서 매우 일정하게 분배되고 페이스트형 물질의 불균질성 회피를 보장하도록 주의하여야 한다. 높은 전단력을 이용한 현탁물로의 금속 산화물 분말의 혼합을 피해야 하는데, 그렇지 않으면 후속 성형 단계에 적당한 물질의 가소성을 다시 잃어 상기 물질이 너무 액체가 되기 때문이다. 너무 액체인 현탁물을 장시간(다수의 시간~일) 동안 방지하면 나중의 성형 단계에서 요구되는 적당한 가소성을 회복할 수 있다.
- [0047] 대안으로서, 응고 단계는 또한 pH의 변경에 의해서만 실시할 수 있다. 본 발명의 실시양태에 있어서, 추가 금속 산화물을 첨가하지 않는다. 이때, 현탁물의 응고는 단지 산 또는 염기에 의해 pH를 변화시킴으로써 실시한다. 이산화규소의 경우에, pH는 염기, 예컨대 NaOH, KOH, NH<sub>3</sub> 또는 이들의 수용액의 도움으로 조정하는 것이 바람직하다. 최종 값이 4~10, 특히 바람직하게는 5~8의 범위가 되도록 활성화 현탁물에 이것들을 천천히 첨가, 바람직하게는 적가한다. 이때 NH<sub>3</sub>를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 현탁물은 NH<sub>3</sub>의 첨가에 의해 그것의 균질하고 안정한 유체 범위로부터 현탁물이 응고되고 농축되는 범위로 전환될 수 있다.
- [0048] 놀랍게도, 현탁물은 바람직하게는 NH<sub>3</sub>를 거의 첨가하지 않은 후에 형성하기에 특히 적합하다는 것을 알았다. 그 자체의 pH가 3.9~4.5인 발열성 이산화규소 대 1% NH<sub>3</sub> 용액의 전형적인 비는 45:1이다. 안정한 성형체는 현탁물의 pH가 5.6~6.9, 바람직하게는 6.0~6.4로 될 때 형성될 수 있다. 생성되는 현탁물의 pH는 따라서 중성 값 7.0 바로 아래이다. 상기 pH로 된 후, 현탁물 응고체는 수 분 내에 점탄성 거동을 갖는 성형성 물질을 형성한다.
- [0049] 점탄성 거동은, 진동 중 유동적 변형 실험에 있어서 저장 계수 G'가 손실 계수 G''보다 더 큰 것을 의미한다. 계수 G' 및 G''는 방정식  $\tau = \gamma(t) \times (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t)$ 에 따라 결정될 수 있으며, 이때  $\tau$ 는 최대 폭  $\gamma_0$  및 각속도  $\omega$ 에서 시간  $\gamma(t)$ 의 함수, 즉  $\gamma(t) = \gamma_0 \times \sin \omega t$ 로서 변형 중 변화에 대한 표본의 스트레스 반응이다. G' 및 G''의 절대값은 저장 계수 G'의 평탄한 영역에서 결정된다. 본 발명에 있어서, 저장 계수 G'는 10,000 Pa 이상, 바람직하게는 50,000 Pa 이상이어야 하고, 비 G'/G''는 1 미만, 바람직하게는 0.55 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.25 미만이어야 한다. 개별적인 계수는 23°C의 온도에서 전단 값이 1.5 mm이거나 또는 다른 실시양태에 있어서 2 mm인 판-판 기하학에 의해 측정하였다.
- [0050] 본 발명의 물질의 본 발명에 따른 사용은 점탄성 거동의 특히 우수한 장기간 안정성을 나타낸다. 이는 밀폐 용기 내에 실온에서 1 주일의 저장 시간 후, 저장 계수 G'가 기껏해야 초기 값의 70%, 바람직하게는 기껏해야 초기 값의 90%로 떨어지는 것을 의미하며, 이때 계수는 23°C의 온도에서 전단 값이 1.5 mm이거나 또는 다른 실시양태에 있어서 2.0 mm인 판-판 기하학에 의해 측정된다.
- [0051] 물질들의 혼합이 불충분한 경우, 몰딩 조성물 내의 불균질성은 바람직하지 않은 방식으로 후속 성형 단계에 영향을 미칠 수 있다. 이 경우에, 기계적 안정성이 비교적 낮은 성형체 또는 성형에 절대적으로 불안정한 물질들이 형성된다. 몰딩 조성물 중 고체 금속 산화물의 비는, 예를 들어 발열성 SiO<sub>2</sub>를 기반으로 하는 지지체 물질의 경우에, 10~40 중량%이다.
- [0052] 성형 단계로서 나중에 타정을 수행하는 경우, 고체 함량이 유의적으로 높은 것을 선택하는 것이 이롭다. 침전된 금속 산화물 입자가 발열성 금속 산화물 입자로 첨가되는 경우, 예를 들어 침전 실리카의 경우에 분산액 중 고체 함량을 40 중량%에서 60 중량%까지 증가시키는 것이 가능하다.
- [0053] 물질의 성형은 예를 들어, 압출, 타정 또는 압축에 의해 실시할 수 있다. 성형된 촉매체는 압출에 의해 제조되

는 것이 바람직하다. 이때, 당업자에게 알려진 모든 장치, 예컨대 압출기, 스크류 압출기, 타정 기계, 연속 프레스, 램 압출기를 생각할 수 있다. 몰딩 조성물이 추가 전단력을 발휘하지 않거나, 또는 조성물의 액화 또는 몰딩 조성물의 상 분리를 유도할 수 있는 단지 작은 전단력을 발휘하기 위해 사용될 때 램 압출기를 이용하는 것이 바람직하다.

[0054] 성형된 촉매체의 기하학은 각각의 경우에 선택되는 성형 도구에 의해 결정된다. 예컨대 고리형, 펠릿형, 원통형, 수레 바퀴형, 구형 등을 제조할 수 있다. 고리 및 펠릿의 길이는 성형 후 바로 절단 장치의 사용에 의해 한정된다. 성형체는 당업자에게 알려진 방법(건조 오븐, IR 가열, 마이크로파)에 의해 건조한다. 건조는 25 °C ~ 200 °C, 바람직하게는 30 °C ~ 100 °C, 특히 바람직하게는 40 °C ~ 80 °C 범위의 온도에서 수행한다. 건조 시간은 금속 산화물 대 물의 비에 의존하지만, 0.5 ~ 50 시간, 바람직하게는 2 ~ 30 시간 범위이다.

[0055] 상기 촉매 성형체의 건조는, 엄청나게 빠른 건조(예를 들어 매우 높은 온도 또는 매우 낮은 대기 습도)가 여전히 존재하는 수분이 기공을 통해 물질로부터 충분히 빨리 벗어날 수 없게 하고, 따라서 바디에 형성되는 크랙을 초래하기 때문에 매우 중요하다.

[0056] 촉매 성형체를 건조한 후, 그것들을 하소시킨다. 가능한 하소 과정은 모두 당업자에게 알려진 통상적인 과정이다.

[0057] 산소 함량이 다양해질 수 있는 공기 분위기 하에서 로에서 하소시키는 것이 바람직하다. 이때 다양한 보호 가스가 가능하다. 적합한 보호 가스는 당업자들에게 알려진 모든 보호 가스들로서, 특히 바람직하게는 질소, 아르곤 또는 헬륨이다. 공기는 마찬가지로 보호 가스에 의해 완전히 대체될 수 있다. 하소는 500 °C ~ 1250 °C, 바람직하게는 700 °C ~ 1100 °C, 특히 바람직하게는 850 °C ~ 1000 °C 범위의 온도에서 수행한다. 소결 시간은 0.5 ~ 20 시간 범위이고; 전형적인 소결 시간은 2 ~ 10 시간 범위이다. 하소는 대기압 또는 감압 하에서 수행할 수 있다. 본 발명의 방법은 동등 세기가 선행 기술에서의 통상적인 온도보다 낮은 하소 온도에서 달성될 수 있게 한다.

[0058] 하소 단계는 촉매 과정에 있어서 중요한 변수인 촉매 지지체의 표면적을 감소시킨다. 하지만, 본 발명에 따른 지지체 물질이 그들의 우수한 균질성으로 인해 낮은 온도에서 하소 없이 또는 하소 후에조차 만족스러운 안정성을 나타내기 때문에, 그것들은 선행 기술에 비해 순도가 더 높을 뿐만 아니라 지지체 표면적 및 기공 부피가 유의적으로 더 높다.

[0059] 더욱이, 본 발명의 방법으로부터 얻은 촉매 성형체는 보조제/첨가제, 예를 들어 압출 보조제, 기공 형성자 또는 졸의 통상적인 첨가 없이 제조된다. 보조제 부재는 (예를 들어 발열성) 금속 산화물의 높은 화학적 순도를 유지할 수 있게 한다. 물질의 지지체 형상은 본 발명의 방법에 있어서 중요하지 않다. 활성 성분이 성형 단계 전에 페이스트형 물질에 첨가되고 그러므로 성형 단계 후에 지지체 물질 상에 더 또는 덜 미세하게 분배될 지, 또는 단지 후속 공정 단계, 예컨대 함침에 의한 촉매 지지체의 최종 생성 후에 적용될 지는 마찬가지로 본 발명에 있어서 중요하지 않다.

[0060] 출발 분말의 높은 순도 및 고순도 제조 과정으로 인해, 고순도 금속 산화물과 다른 고순도 금속 산화물의 표적화 도핑이 가능하다. 예로는 발열성  $Al_2O_3$ 과 발열성  $SiO_2$ 의 도핑에 의한 산성 촉매 지지체의 제조가 있다. 이 도핑은  $SiO_2$ 에서 루이스 산 부위를 생성한다. 고순도 혼합 산화물은 이 원리에 따라 고순도 산화물  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  및  $TiO_2$ 로부터 제조될 수 있다.

[0061] 제조된 비도핑 성형체의 높은 순도는 또한 무기 도핑제에 의한 도핑을 허용한다. 조건은 불순물, 즉 사용된 금속 산화물  $M_xO_y$  이외의 모든 원소들 또는 다양한 금속 산화물의 혼합물, 예를 들어 이산화규소를 사용하는 경우에 Si와 O의 함이 항상 400 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 특히 바람직하게는 20 ppm 미만이라는 것이다. 불순물(모든 금속과 또한, 인 및 황 및 탄소)의 함이 10 ppm 미만이고 이상적인 경우에 1 ppm 미만인 성형체는 본 발명의 방법으로 제조될 수 있다.

[0062] 도핑제로서, 무기 금속 염을 선택할 수 있다. 이것들은, 예를 들어, 할로겐화물, 산화물, 질산염, 아질산염, 규산염, 탄산염, 붕산염, 알루미늄산염, 폴리브텐산염, 텅스텐산염, 바나듐산염, 니오브산염, 탄탈산염, 티탄산염 또는 지르콘산염일 수 있다. 원칙적으로 이 음이온 성분은 반대 이온으로서 임의의 양이온 종을 사용하는 것이 가능하다. 반대 이온은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 양이온이 바람직하다. 알칼리 금속 양이온을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0063] 미분 산화물의 본 발명에 따른 사용은 표면적이 매우 높은 촉매 성형체의 형성을 초래한다. 달성된 BET 표면적

은 30 m<sup>2</sup>/g~500 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 150 m<sup>2</sup>/g~450 m<sup>2</sup>/g, 특히 바람직하게는 250 m<sup>2</sup>/g~400 m<sup>2</sup>/g이다. 미분 산화물은 또한 0.5 ml/g~1.3 ml/g, 바람직하게는 0.7 ml/g~1.25 ml/g, 특히 바람직하게는 0.9 ml/g~1.2 ml/g 범위의 높은 기공 부피를 갖는 성형체의 제조를 조래한다.

- [0064] 미세 기공을 가진 성형체는 소결에 의해 미분 금속 산화물로부터 형성될 수 있다. 직경이 10 nm~20 nm 범위의 기공의 비는 일반적으로 60%보다 크고, 바람직하게는 70%보다 크고, 매우 특히 바람직하게는 80%보다 크다.
- [0065] 성형체를 활성 촉매로 전환하는 것은 1종 이상의 촉매 활성 화합물 또는 후속 단계에서 1종 이상의 촉매 활성으로 전환될 수 있는 1종 이상의 전구체 화합물 및/또는 1종 이상의 프로모터 화합물의 적용에 의해 달성된다. 이때, 올레핀의 기상 산화를 위한 촉매를 유도하는 당업자에게 알려진 모든 방법들을 사용하는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 고순도 및 고표면적 지지체의 사용은 관련된 더 높은 촉매 활성과 함께 귀금속 부위의 매우 미세한 분배 및 이전에 달성불가능한 높은 표면적을 얻을 수 있게 한다.
- [0066] 1종 이상의 프로모터 화합물의 첨가는 또한 성형체를 촉매로 전환한 후 별도의 단계로 수행할 수 있다.
- [0067] 일 단계에서 1종 이상의 프로모터 화합물과 함께 1종 이상의 촉매 활성 화합물 또는 1종 이상의 전구체 화합물을 적용하는 것에 대한 대안으로서, 1종 이상의 촉매 활성 화합물 또는 1종 이상의 전구체 화합물의 적용 전 또는 후의 공정 단계에서 별도로 1종 이상의 프로모터 화합물을 적용할 수 있다.
- [0068] 최종 촉매는 그것들이 기반으로 하는 신규한 고표면적 지지체 물질의 결과로서 활성(공간 시간 수율), 선택도(감소된 2차 반응: 이산화탄소로의 에텐 연소 및 저급 에틸 아세테이트 형성) 및/또는 장기간 안정성의 면에서 이점을 가진다.
- [0069] 성형체를 코팅하기 위한 촉매 성분으로서, 본 발명의 방법에서 Pd/Au/알칼리 금속 화합물, Pd/Cd/알칼리 금속 화합물 및 Pd/Ba/알칼리 금속 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 시스템을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0070] 이때, 전술한 성분 중 1종 이상은 Pd 및/또는 Au 및/또는 Cd 및/또는 Ba 금속 화합물의 함침, 분무, 증착, 침지 또는 침전에 의해 지지체에 적용된다. 경우에 따라, 이들 성분은 또한 지지체에 적용된 환원성 금속 화합물의 환원 및/또는 존재하는 임의의 염화물을 제거하기 위한 세척에 의해, 알칼리 금속 아세테이트 또는 비닐 아세테이트 단량체의 제조에서 반응 조건 하에 알칼리 금속 아세테이트로 완전히 또는 부분적으로 전환되는 알칼리 금속 화합물에 의한 함침에 의해 적당한 순서로 이용하여 적용될 수 있다.
- [0071] 알칼리 금속 화합물로서, 칼륨 화합물, 예컨대 칼륨 아세테이트를 사용하는 것이 바람직하다. 당업자에게 촉매 활성 및/또는 촉매 선택도를 증가시키기 위한 알려진 모든 추가 성분 및/또는 프로모터는 마찬가지로 가능하다.
- [0072] 본 발명의 방법 중 코팅 단계는 시스템 Pd/알칼리 금속/Au의 실시예에서 지지된 촉매의 생성에 대해 보다 상세히 기술하고자 한다.
- [0073] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 성형체, 특히 텅 빈 원통 형태의 성형체(고리 압출물)는 팔라듐 및/또는 금을 함유하는 용액에 의해 함침된다. 상기 용액 또는 귀금속을 함유하는 용액과의 함침과 동시에 또는 임의의 순서로 연속해서, 사용된 지지체 물질은 1종 이상의 염기성 화합물을 함유할 수 있는 염기성 용액에 의해 함침될 수 있다. 염기성 화합물 또는 화합물들은 팔라듐 화합물 및 금 화합물을 그들의 수산화물로 전환시킨다.
- [0074] 다양한 귀금속 화합물의 적용은 일 단계 또는 다수의 연속적인 단계에서 수행할 수 있다. 이들 단계 사이에서, 중간체 건조 및/또는 하소 및/또는 하나 이상의 환원 단계를 수행하는 것도 가능하다.
- [0075] 상기 용액 또는 귀금속을 함유하는 용액의 적용 후 염기를 추가하는 대신에, 염기의 첨가는 또한 상기 용액 또는 귀금속을 함유하는 용액과 동시에 수행할 수 있다.
- [0076] 추가 실시양태에 있어서, 성형체는 우선 귀금속을 함유하는 1종 이상의 용액이 첨가되기 전에 적용되는 1종 이상의 염기성 화합물을 가질 수 있다.
- [0077] 중간체 건조 단계는 1종 이상의 염기성 화합물의 적용과 귀금속 적용 사이에 수행할 수 있다.
- [0078] 염기성 용액 중의 화합물은 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 중탄산염, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 규산염 또는 이들 성분들의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0079] 수산화칼륨, 수산화나트륨 및/또는 메타규산나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0080] 귀금속을 함유하는 용액을 제조하기 위해, 예를 들어, 팔라듐 염화물, 나트륨 또는 칼륨 팔라듐 염화물, 팔라듐 아세테이트 또는 팔라듐 질산염을 팔라듐 염으로서 사용할 수 있다. 적합한 금 염은 금(III) 염화물 및 테트라클로로금(III) 산이다. 칼륨 팔라듐 염화물, 나트륨 팔라듐 염화물 및/또는 테트라클로로금 산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0081] 염기성 용액에 의한 촉매 지지체의 함침은 촉매 지지체에 지지된 귀금속의 침전에 영향을 미친다. 염기성 용액은 귀금속 염 또는 염의 적용 전 또는 적용 후에 귀금속 용액과 동시에 이 용액을 접촉시킬 수 있다. 2가지 용액과 촉매 지지체의 연속적인 함침의 경우에, 중간체 건조 및/또는 환원 및/또는 하소는 제1 함침 단계 후에 수행할 수 있다.
- [0082] 표면 껍질의 두께는 귀금속의 목적하는 양에 비한 지지체 물질에 적용되는 염기성 화합물의 양에 의해 영향받을 수 있다. 이 비율이 높을수록, 형성되는 껍질의 두께가 작아진다. 목적인 껍질 두께에 요구되는 염기성 화합물 대 귀금속 화합물의 비는 지지체 물질의 특성 및 선택되는 염기성 화합물과 귀금속 화합물에 의존할 수 있다. 요구되는 비는 몇가지 예비 테스트에 의해 결정하는 것이 이롭다. 얻어지는 껍질 두께는 촉매 입자를 절단 오픈하는 단순한 방식으로 결정될 수 있다.
- [0083] 염기성 화합물 또는 화합물의 최소 요구량은 팔라듐 및 금을 수산화물로 전환하는 데 요구되는 수산화물 이온의 정량적인 촉매화 량으로부터 유도될 수 있다. 지침으로서, 염기성 화합물은 최대 1.0 mm의 껍질 두께를 위해 1 배 또는 10배 정량적인 과량으로 사용되어야 한다.
- [0084] 귀금속 염 및 염기성 화합물은 또한 기공 부피 함침의 방법으로 촉매 지지체에 적용될 수 있다. 중간체 건조를 이용하는 경우, 2가지 용액의 부피는 그것들이 각각 촉매 지지체의 흡수 용량의 90~100%에 해당하도록 선택된다. 중간체 건조를 생략하는 경우, 2가지 함침 용액의 개별적인 부피의 합은 상기 조건에 해당해야 하고, 이때 개별적인 부피의 비는 1:9~9:1일 수 있다. 3:7~7:3, 특히 1:1의 부피비를 이용하는 것이 바람직하다. 양쪽 경우에 모두 용매로서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 하지만, 또한 적합한 유기 또는 수성-유기 용매를 사용할 수 있다.
- [0085] 비가용성 귀금속 화합물을 형성하기 위한 염기성 용액과 귀금속 염 용액의 반응은 천천히 발생할 수 있으며, 제조 방법에 따라, 일반적으로 단지 1~24 시간 후에 완료된다. 그 다음, 비수용성 귀금속 화합물을 환원제를 사용하여 처리한다. 예를 들어 수성 히드라진 수화물 또는 포름알데히드를 사용한 습식 환원, 또는 수소, 에텐 또는 수소/질소 혼합물을 사용한 기상 환원을 수행할 수 있다. 환원은 실온 또는 고온에서 대기압 또는 초대기압에서, 경우에 따라 질소와 같은 비활성 기체를 첨가하여 수행할 수 있다.
- [0086] 귀금속 화합물의 환원 전 및/또는 후에, 지지체에 존재하는 임의의 염화물은 철저한 세정에 의해 제거될 수 있다. 촉매의 세정은 물, 특히 바람직하게는 염기성 수용액(pH > 7), 매우 특히 바람직하게는 pH가 8~12인 용액을 이용하여 수행한다. 세정 후, 촉매는 500 ppm 미만의 염화물, 특히 바람직하게는 200 ppm 미만의 염화물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0087] 환원 후에 얻어지는 촉매 전구체를 건조할 수 있고, 마지막으로 알칼리 금속 아세테이트 또는 비닐 아세테이트 단량체의 제조에서 반응 조건 하에 알칼리 금속 아세테이트로 완전히 또는 부분적으로 전환되는 알칼리 금속 화합물에 의해 함침될 수 있다. 칼륨 아세테이트에 의한 함침이 바람직하다. 이때, 기공 부피 함침이 다시 이용되는 것이 바람직할 수 있다. 이는 필요한 양의 칼륨 아세테이트가 부피가 대략 전체 용매에 대하여 최초로 하전된 지지체 물질의 흡수 용량에 해당하는 용매, 바람직하게는 물에서 용해되는 것을 의미한다. 이 부피는 대략 지지체 물질의 전체 기공 부피와 동등하다.
- [0088] 이어서, 최종 촉매를 잔존 수분 함량이 5% 미만이도록 건조할 수 있다. 건조는 공기 중에서, 경우에 따라 비활성 기체로서 질소 하에서 수행할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 방법 중 코팅 단계는 시스템 Pd/알칼리 금속/Ba 및 Pd/알칼리 금속/Cd의 실시예로서 지지된 촉매의 제조에 있어서 보다 상세히 기술하고자 한다.
- [0090] Pd/알칼리 금속/Ba 및 Pd/알칼리 금속/Cd 촉매의 제조에 있어서, 금속 염은 알려진 방법, 예컨대 함침, 분무, 증착, 침지 또는 침전에 의해 적용될 수 있다. 적합한 지지체 물질에 지지된 시스템 Pd/알칼리 금속/Cd 및 Pd/알칼리 금속/Ba의 지지된 촉매의 상세한 제조는 US 4,093,559(Pd/Cd) 및 EP 565952(초음파 원자화 없는 Pd/Ba)에 기재되어 있으며, 이 문헌들은 본원에 참고로 포함된다.
- [0091] 비닐 아세테이트 단량체의 함성에 있어서, 각각의 경우에 사용된 지지체의 중량을 기준으로 0.1~5.0 중량%의

팔라듐 및 0.2~3.5 중량%의 금 또는 0.1~3.5 중량%의 카드뮴 또는 0.1~3.5 중량%의 바륨 및 0.5~15 중량%의 칼륨을 사용하여 촉매를 코팅하는 것이 이롭다. 장입(loading)은 사용한 촉매 시스템(Pd/Au 시스템, Pd/Cd 시스템 또는 Pd/Ba 시스템)에 따라 달라질 수 있다. 벌크 밀도가 예를 들어, 500 g/l인 촉매 지지체의 경우에, 농도 값은 0.5~25 g/l의 팔라듐 및 1.0~17.5 g/l의 금 또는 0.5~17.5 g/l의 카드뮴 또는 0.5~17.5 g/l의 바륨 및 2.5~75 g/l의 칼륨의 부피 기준 농도에 해당한다.

- [0092] 촉매 장입은 하기와 같다:
- [0093] Pd/알칼리 금속/Au 촉매 중 팔라듐 함량은 0.2~3.5 중량%, 바람직하게는 0.3~3.0 중량%이다.
- [0094] Pd/알칼리 금속/Au 촉매 중 금 함량은 0.2~3.5 중량%, 바람직하게는 0.3~3.0 중량%이다.
- [0095] Pd/알칼리 금속/Au 촉매 중 칼륨 함량은 0.5~15 중량%, 바람직하게는 1.0~12 중량%이다.
- [0096] Pd/알칼리 금속/Cd 또는 Pd/알칼리 금속/Ba 촉매 중 팔라듐 함량은 0.1~5.0 중량%, 바람직하게는 0.2~4.5 중량%이다.
- [0097] Pd/알칼리 금속/Cd 촉매 중 카드뮴 함량은 0.1~3.5 중량%, 바람직하게는 0.2~3.0 중량%이다.
- [0098] Pd/알칼리 금속/Ba 촉매 중 바륨 함량은 0.1~3.5 중량%, 바람직하게는 0.2~3.0 중량%이다.
- [0099] Ba 함량은 Cd 시스템 중 Cd 함량과 동일한 범위가 바람직하다.
- [0100] Pd/알칼리 금속/Cd 또는 Pd/알칼리 금속/Ba 촉매 중 칼륨 함량은 0.3~10 중량%, 바람직하게는 0.5~9 중량%이다.
- [0101] 함침 용액을 제조하기 위해, 적당한 양의 팔라듐 및 금 화합물을 초기에 하전된 지지체 물질의 물 흡수 용량의 약 10~약 100%에 해당하는 물의 부피에 용해시킬 수 있다. 염기성 용액은 유사한 방식으로 제조할 수 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 성형체는, 특히 알려진 텅 빈 원통 및 다른 지지체 형태, 예컨대 허니콤형 지지체 물질에 비해, 낮은 압력 강하, 낮은 벌크 밀도, 반응 용기의 단위 부피당 큰 외부 표면적, 우수한 질량 및 열 전달 및, 유적으로 증가된 파쇄 강도 및 마찰 저항력을 나타내거나 또는 가능하게 한다.
- [0103] 본 발명의 촉매 중에 고표면적 지지체 물질의 사용은, 주어진 양의 귀금속에서, 촉매 활성 귀금속 부위가 더 먼 거리(동일한 활성에서 증가된 장기간 안정성) 또는 동일한 공간(더 높은 활성이 동일한 장기간 안정성에서 달성될 수 있음)에서 달성되는 더 높은 귀금속 장입에 의해 서로 분리될 수 있도록 한다. 하지만, 너무 높은 촉매 활성 금속(Pd/Au 또는 Pd/Cd 또는 Pd/Ba)의 농도는 과도하게 높은 온도 최고값에 도달하여 그에 따라 원치않는 부산물을 더 많이 형성하는 촉매를 유도하기 때문에, 촉매 조성물은 지지체 물질에 어울려야 하고 반응기 기하학(열 제거)에 의해 균형이 잡혀야 한다.
- [0104] 본 발명의 지지된 촉매는 기상에서 올레핀, 유기산 및 산소로부터 불포화 에스테르를 제조하는 데 사용된다. 특히, 본 발명의 지지된 촉매는 비닐 아세테이트 단량체의 제조에 사용될 수 있다. 이 목적에 있어서, 에텐, 아세트산 및 분자성 산소 또는 공기는 기상에서 반응하고, 경우에 따라, 100~250°C의 온도 및 대기압 또는 초대기압, 예를 들어 1~25 bar에서, 본 발명의 지지된 촉매의 존재하에 비활성 기체가 첨가된다. 촉매의 리터당 및 시간당 1000~5000 표준 리터의 기체 혼합물의 기상을 기초로 하는 공간 속도는 일반적으로 실현된다.
- [0105] 비닐 아세테이트 단량체의 제조 방법에 있어서, 반응물은 처음에 공간 속도가 낮은 촉매 상에서 통과한다. 이 진행중인 상 동안, 촉매의 활성이 증가하고 일반적으로 단지 몇일 또는 몇주 후에 그것의 최종 수준에 도달한다. 본 발명의 지지된 촉매는 활성 증가 및/또는 선택도 향상으로 인해 유의적으로 개선된 생성물 수율을 달성한다.
- [0106] 본 발명의 촉매는 또한 올레핀, 예컨대 프로펜의 아세톡시화에 사용될 수 있다.
- [0107] 하기의 실시예는 텅 빈 원통을 기반으로 하는 본 발명의 지지된 촉매(고리 압출물)의 성능을 설명한다. 특히, 발열성 이산화규소를 기반으로 하는 고리 압출물을 상세히 기술한다.
- [0108] 나타낸 벌크 밀도는 내부 직경이 33 밀리미터인 튜브를 충전함으로써 결정한다.
- [0109] 하기의 실시예 및 비교예로부터의 촉매의 활성 및 선택도는 최대 200 시간에 걸쳐 측정한다. 촉매는 9.5 bar의 절대 압력에서 3500 표준  $m^3/(m^3 \cdot h)$ 의 공간 속도(GHSV)에서 하기의 가스 조성물: 60 부피%의 에텐, 19.5 부피%의 이산화탄소, 13 부피%의 아세트산 및 7.5 부피%의 산소를 사용하여 오일 냉각 유량 반응기(반응기 길이 =

1200 mm, 내부 직경 = 19 mm)에서 테스트한다. 촉매는 130~180°C의 온도 범위에서 조사하고, 촉매 베드에서 측정한다.

- [0110] 반응 생성물은 온라인 가스 크로마토그래피에 의해 반응기의 출구에서 분석한다. 촉매의 공간 시간 수율(시간 및 촉매의 리터당 비닐 아세테이트 단량체의 그램;  $g(VAM)/l_{cat} \cdot h$ )은 촉매 활성의 측정값으로서 결정된다. 특히 에텐의 연소에 의해 형성된 이산화탄소는 마찬가지로 결정되고, 촉매 선택도를 평가하는 데 사용된다.
- [0111] 기상 중 반응 생성물의 측정 외에도, 액체 반응 생성물을 반응기에 모아 15°C로 냉각시키고 얻어진 응축물을 가스 크로마토그래피에 의해 분석하여 액체 부산물(예컨대, 에틸 아세테이트)을 측정한다. 형성되는 액체 부산물의 양은 항상 비닐 아세테이트 단량체, 예컨대 에틸 아세테이트 형성[ $mg(\text{에틸 아세테이트})/g(VAM)$ ]에 대한 비로서 기록된다.
- [0112] BET 표면적은 질소를 사용하여 DIN 66131에 따라 측정한다.
- [0113] 기공 분포는 수은 세공 측정법에 의해 측정한다. 기공 부피의 측정은 DIN 66134(Langmuir,  $p/p_0 = 0.9995$ )에 따라 수행한다.
- [0114] 강도는 공칭력이 1 kN인 로드 셀이 끼워진 Zwick Z 010 물질 테스트 기기, 모델 II에 의해 측정한다.

### 실시예

- [0115] 실시예 1: (제분 및 부가적인 금속 산화물에 의한 지지체 제조)
- [0116] 발열성 실리카(WACKER HDK<sup>?</sup> T40) 10 킬로그램을 탈이온수 40 킬로그램에 교반하고, 순환시키고 질화규소 제분 비드(제분 비드의 직경 = 2.0 mm, 충전도 = 70 부피%)를 사용하여 교반 볼밀에서 2 시간 동안 제분한다. 제분 단계 동안의 각속도는 11 m/s이다. 제분 완료 후, 고운 가루 발열성 실리카(WACKER HDK<sup>?</sup> T40) 5 킬로그램을 창백한 겔형 물질이 형성될 때까지 분산액에 교반한다. 이 물질을 적합한 도구를 통해 램 압출기에서 압출하여 바람직한 형태를 주고, 임의로 목적하는 길이의 성형체를 절단한다. 성형체 얻으면, 이 경우에 길이가 5.5 mm, 외부 직경이 5.5 mm이고 구멍이 2.5 mm인 고리를 85°C의 온도 및 75%의 대기 습도에서 24 시간 동안 건조하고 이어서 900°C에서 8 시간 동안 하소시킨다. 본 발명에 따른 지지체 고리는 표면적(BET 표면적)이  $290 \text{ m}^2/g$ 이고 기공 부피가 1.2 ml/g이다. 가로 방향으로 고리의 기계적 강도는 10 N이다. 벌크 밀도는 리터당 320 그램이다.
- [0117] 실시예 2: (제분 및 pH 조정에 의한 지지체 제조)
- [0118] 발열성 실리카(WACKER HDK<sup>?</sup> T40) 4 킬로그램을 탈이온수 35 킬로그램에 교반한다. pH를 2.8로 하고, 염산 첨가에 의해 일정하게 유지한다. 연속적으로 교반하는 동안, 추가로 발열성 실리카(WACKER HDK<sup>?</sup> T40) 4.5 킬로그램을 교반한다. 금속 산화물 분말의 첨가를 완료한 후, 혼합물을 추가 10 분간 균질화한 후에 이 현탁물을 교반 볼밀에서 45 분간 추가 염산의 첨가에 의해 유지되는 2.8의 일정한 pH에서 질화규소 제분 비드(제분 비드의 직경 = 2.0 mm, 충전도 = 70 부피%)를 사용하여 제분한다. 제분 단계 동안의 각속도는 11 m/s이다. 제분을 완료한 후, 암모니아 수용액을 현탁물에 첨가하는 동시에 6.2의 pH가 얻어지고 이 시점에서 물질의 겔화가 발생할 때까지 연속해서 교반한다. 얻어진 물질을 적당한 도구를 통해 램 압출기에서 압출하여 목적하는 형태를 얻고 임의로 성형체를 목적하는 길이로 절단한다. 성형체가 얻어지면, 이 경우에 길이가 5.5 mm, 외부 직경이 5.5 mm이고 구멍이 2.5 mm인 고리를 85°C의 온도 및 70%의 대기 습도에서 24 시간 동안 건조하고 이어서 900°C에서 2 시간 동안 하소시킨다. 본 발명에 따른 지지체 고리는 표면적(BET 표면적)이  $260 \text{ m}^2/g$ 이고, 기공 부피가 1.1 ml/g이다. 가로 방향으로 고리의 기계적 강도는 10 N이다. 벌크 밀도는 리터당 280 그램이다.
- [0119] 실시예 3: (제분 및 pH 조정 없는 지지체 제조)
- [0120] 2 차례 증류한 H<sub>2</sub>O 1155 g을 4 리터 플라스틱 비이커에 놓는다. 발열성 이산화규소(WACKER HDK<sup>?</sup> T40) 345 g을 플라스틱 코팅된 용해기를 이용하여 1000 rpm으로 교반한다. 이어서, 이 혼합물을 다른 30 분간 8000 rpm으로 교반한다. 슬립을 2개의 플라스틱 코팅된 빔 교반기를 갖춘 유성 믹서로 옮긴다. 100 rpm에서, 1% 세기(중량%) 암모니아 수용액 7.5 g을 적가한다. 첨가를 완료한 후, 혼합물을 추가 10 분간 교반한다. 그 다음, 혼합물을 램 압출기에 도입한다. 샘플의 레올로지 및 pH를 동시에 측정한다:  $G' = 200,000$ ,  $G'' = 25,000$ , pH = 6.1.
- [0121] 상기 물질을 적당한 도구를 통해 램 압출기에서 압출하여 목적하는 형태를 얻고 임의로 성형체를 목적하는 길이

로 절단한다. 성형체가 얻어지면, 이 경우에 길이가 6 mm, 외부 직경이 6 mm이고 구멍이 3 mm인 고리를 85℃의 온도 및 70%의 대기 습도에서 24 시간 동안 건조한다. 본 발명에 따른 지지체 고리는 표면적(BET 표면적)이 350 m<sup>2</sup>/g이고, 기공 부피가 1.1 ml/g이다. 가로 방향으로 고리의 기계적 강도는 17 N이다. 벌크 밀도는 리터당 340 그램이다. 이 방식으로 제조된 성형체는 하기의 불순물을 함유한다(모든 값은 ppm으로): Cu(0.03), Fe(2), Ti(0.05), Al(0.3), Ca(0.4), Mg(0.3), Na(0.3), K(0.2), Ni(0.5), Cr(0.03), P(0.06), C 및 S는 검출 불가.

[0122] 실시예 4:

[0123] 실시예 1에서 얻은 SiO<sub>2</sub> 지지체 물질 500 그램을 테트라클로로금 산의 41.8% 세기(중량%) 용액 27.60 그램 및 테트라클로로팔라듐 산의 20.8% 세기(중량%) 용액 42.20 그램을 함유하는 수용액 600 ml에 의해 함침한다. 2 시간 후, 후속 단계에서 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 1 몰 탄산나트륨 용액 236 ml를 증류수 364 ml와 함께 적용한다. 2 시간 후, 상기 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 이 촉매를 암모니아 함량이 0.25 중량%인 암모니아 수용액으로 45 시간 동안 세정한다. 상기 촉매를 수소/질소 혼합물(N<sub>2</sub> 95%/H<sub>2</sub> 5%)에 의해 200℃의 온도에서 5 시간 동안 환원시킨다. 이어서, 촉매를 아세트산 함유 칼륨 아세테이트 용액(아세트산 600 ml 중 칼륨 아세테이트 71.65 그램)에 의해 함침하고, 마지막으로 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 최종 촉매는 1.6 중량%의 팔라듐(5.1 g/l), 2.1 중량%의 금(6.7 g/l) 및 5.2 중량%의 칼륨(16.6 g/l)의 농도를 가진다.

[0124] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 90.5%의 에텐 선택도에서 800 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(156 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 0.35 그램의 에틸 아세테이트이다.

[0125] 실시예 5:

[0126] 실시예 1에서 얻은 SiO<sub>2</sub> 지지체 물질 500 그램을 실시예 4와 유사한 방식으로 제조하나, 함침 용액의 농도는 최종 촉매가 2.0 중량%의 팔라듐(6.4 g/l), 2.0 중량%의 금(6.4 g/l) 및 6.5 중량%의 칼륨(20.8 g/l)을 갖도록 선택한다.

[0127] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 92.5%의 에텐 선택도에서 930 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(145 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 0.35 그램의 에틸 아세테이트이다.

[0128] 실시예 6:

[0129] 실시예 2에서 얻은 SiO<sub>2</sub> 지지체 물질 80 그램을 테트라클로로금 산의 41.8% 세기(중량%) 용액 4.43 그램 및 테트라클로로팔라듐 산의 20.0% 세기(중량%) 용액 7.03 그램을 함유하는 수용액 88 ml에 의해 함침한다. 2 시간 후, 후속 단계에서 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 1 몰 탄산나트륨 용액 37.8 ml를 증류수 50 ml와 함께 적용한다. 2 시간 후, 상기 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 이 촉매를 암모니아 함량이 0.25 중량%인 암모니아 수용액으로 30 시간 동안 세정한다. 상기 촉매를 수소/질소 혼합물(N<sub>2</sub> 95%/H<sub>2</sub> 5%)에 의해 200℃의 온도에서 5 시간 동안 환원시킨다. 이어서, 촉매를 아세트산 함유 칼륨 아세테이트 용액(아세트산 88 ml 중 칼륨 아세테이트 11.46 그램)에 의해 함침하고, 마지막으로 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 최종 촉매는 1.6 중량%의 팔라듐(4.5 g/l), 2.1 중량%의 금(5.9 g/l) 및 5.2 중량%의 칼륨(14.6 g/l)의 농도를 가진다.

[0130] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 90.5%의 에텐 선택도에서 750 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(167 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 0.55 그램의 에틸 아세테이트이다.

[0131] 실시예 7:

[0132] 실시예 3에서 얻은 SiO<sub>2</sub> 지지체 물질 80 그램을 테트라클로로금 산의 41.6% 세기(중량%) 용액 5.14 그램 및 테트라클로로팔라듐 산의 20.0% 세기(중량%) 용액 8.47 그램을 함유하는 수용액 88 ml에 의해 함침한다. 2 시간 후, 후속 단계에서 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 1 몰 탄산나트륨 용액 44.5 ml를 증류수 43.5 ml와 함께 적용한다. 2 시간 후, 상기 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안

건조한다. 이어서, 이 촉매를 암모니아 함량이 0.25 중량%인 암모니아 수용액으로 30 시간 동안 세정한다. 상기 촉매를 수소/질소 혼합물(N<sub>2</sub> 95%/H<sub>2</sub> 5%)에 의해 200℃의 온도에서 5 시간 동안 환원시킨다. 이어서, 촉매를 아세트산 함유 칼륨 아세테이트 용액(아세트산 88 ml 중 칼륨 아세테이트 13.43 그램)에 의해 함침하고, 마지막으로 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 최종 촉매는 1.9 중량%의 팔라듐(6.5 g/l), 2.4 중량%의 금(8.2 g/l) 및 6.0 중량%의 칼륨(20.4 g/l)의 농도를 가진다.

[0133] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 90.2%의 에텐 선택도에서 800 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(124 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 0.45 그램의 에틸 아세테이트이다.

[0134] 비교예 1:

[0135] 벤토나이트를 기반으로 하는 직경이 6 밀리미터인 구형의 지지체 물질(KA-120, Sud Chemie; 벌크 밀도 = 540 g/l) 60 그램을 금 염화물 0.80 그램 및 팔라듐 아세테이트 2.0 그램을 함유하는 수용액 36 ml에 의해 함침한다. 2 시간 후, 촉매를 후속 단계에서 80℃의 온도에서 감압하에 4 시간 동안 건조한다. 이어서, 1 몰 탄산칼륨 용액 28.2 ml를 증류수 8 ml와 함께 적용한다. 2 시간 후, 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 상기 촉매를 암모니아 함량이 0.25 중량%인 암모니아 수용액으로 60 시간 동안 세정한다. 이 촉매를 수소/질소 혼합물(N<sub>2</sub> 95%/H<sub>2</sub> 5%)에 의해 200℃의 온도에서 5 시간 동안 환원시킨다. 이어서, 상기 촉매를 아세트산 함유 칼륨 아세테이트 용액(아세트산 36 ml 중 칼륨 아세테이트 3.30 그램)에 의해 함침하고, 마지막으로 80℃의 온도에서 감압하에 4 시간 동안 건조한다. 최종 촉매는 1.5 중량%의 팔라듐(8.1 g/l), 0.7 중량%의 금(3.8 g/l) 및 2.1 중량%의 칼륨(11.3 g/l)의 농도를 가진다.

[0136] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 89.0%의 에텐 선택도에서 680 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(84 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 1.90 그램의 에틸 아세테이트이다.

[0137] 실시예 8: (Pd/Cd 시스템)

[0138] 벤토나이트를 기반으로 하는 직경이 6 밀리미터인 구형의 지지체 물질(KA-120, Sud Chemie; 벌크 밀도 = 540 g/l) 60 그램을 금 염화물 0.80 그램 및 팔라듐 아세테이트 2.0 그램을 함유하는 수용액 36 ml에 의해 함침한다. 2 시간 후, 촉매를 후속 단계에서 80℃의 온도에서 감압하에 4 시간 동안 건조한다. 이어서, 1 몰 탄산칼륨 용액 28.2 ml를 증류수 8 ml와 함께 적용한다. 2 시간 후, 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 상기 촉매를 암모니아 함량이 0.25 중량%인 암모니아 수용액으로 60 시간 동안 세정한다. 이 촉매를 수소/질소 혼합물(N<sub>2</sub> 95%/H<sub>2</sub> 5%)에 의해 200℃의 온도에서 5 시간 동안 환원시킨다. 이어서, 상기 촉매를 아세트산 함유 칼륨 아세테이트 용액(아세트산 36 ml 중 칼륨 아세테이트 3.30 그램)에 의해 함침하고, 마지막으로 80℃의 온도에서 감압하에 4 시간 동안 건조한다. 최종 촉매는 1.5 중량%의 팔라듐(8.1 g/l), 0.7 중량%의 금(3.8 g/l) 및 2.1 중량%의 칼륨(11.3 g/l)의 농도를 가진다.

[0139] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 89.0%의 에텐 선택도에서 680 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(84 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 1.90 그램의 에틸 아세테이트이다.

[0140] 비교예 2: (Pd/Cd 시스템)

[0141] 벤토나이트를 기반으로 하는 직경이 6 밀리미터인 구형의 지지체 물질(KA-120, Sud Chemie; 벌크 밀도 = 540 g/l) 100 그램을 카드뮴 아세테이트 4.55 그램, 칼륨 아세테이트 5.34 그램, 팔라듐 아세테이트 5.17 그램 및 망간 아세테이트 0.36 그램을 함유하는 아세트산 함유 용액 60 ml에 의해 함침한다. 2 시간 후, 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 최종 촉매는 2.3 중량%의 팔라듐(12.4 g/l), 1.8 중량%의 카드뮴(9.7 g/l), 2.0 중량%의 칼륨(10.8 g/l) 및 0.07 중량%의 망간(0.4 g/l)의 농도를 가진다.

[0142] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 92.8%의 에텐 선택도에서 560 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(45 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 1.30 그램의 에틸 아세테이트이다.

[0143] 실시예 9: (제분 및 pH 조정 없이 도핑제의 첨가에 의한 지지체 제조)

[0144] 2 차례 증류한 H<sub>2</sub>O 1155 g을 4 리터 플라스틱 비이커에 놓는다. 발열성 이산화규소(WACKER HDK<sup>®</sup> T40) 345 g을 플라스틱 코팅된 용해기를 이용하여 1000 rpm으로 교반한다. 이어서, 이 혼합물을 14 m/s의 원주 속도에서 40 분간 교반한다. 슬립을 2개의 플라스틱 코팅한 빔 교반기를 갖춘 유성 믹서로 옮긴다. 100 rpm에서, 1% 세기(중량%) NH<sub>3</sub> 수용액 8.5 g을 적가한다. 생성된 물질의 pH는 6.4이다. 그 다음, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 45 mg을 첨가한다. 첨가를 완료한 후, 혼합물을 추가 5 분간 교반한다. 그 다음, 혼합물을 램 압출기에 도입한다. 샘플의 레올로지를 동시에 측정한다: G' = 320,000, G'' = 35,000.

[0145] 상기 물질을 적당한 도구를 통해 램 압출기에서 압출하여 목적하는 형태를 얻고 임의로 성형체를 목적하는 길이로 절단한다. 성형체가 얻어지면, 이 경우에 길이가 6 mm이고 직경이 6 mm인 고리를 85℃의 온도에서 24 시간 동안 건조한다. 이어서, 성형체를 850℃에서 소결시킨다. 본 발명에 따른 지지체 고리는 표면적(BET 표면적)이 205 m<sup>2</sup>/g이고, 기공 부피가 0.75 ml/g이다. 고리의 기계적 강도는 45 N이다. 벌크 밀도는 리터당 370 그램이다. 이 방식으로 제조된 성형체는 하기의 불순물을 함유한다(모든 값은 ppm으로): Cu(0.03), Fe(4), Ti(0.05), Al(1.1), Ca(1.2), Mg(0.3), Na(49), K(4), Ni(0.5), Cr(0.3), P(0.06), C 및 S는 검출 불가.

[0146] 실시예 10:

[0147] 실시예 9에서 얻은 SiO<sub>2</sub> 지지체 물질 500 그램을 테트라클로로금 산의 41.8% 세기(중량%) 용액 27.60 그램 및 테트라클로로팔라듐 산의 20.8% 세기(중량%) 용액 42.20 그램을 함유하는 수용액 88 ml에 의해 함침한다. 2 시간 후, 후속 단계에서 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 1 몰 탄산나트륨 용액 236 ml를 증류수 139 ml와 함께 적용한다. 2 시간 후, 상기 촉매를 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 이어서, 이 촉매를 암모니아 함량이 0.25 중량%인 암모니아 수용액으로 45 시간 동안 세정한다. 상기 촉매를 수소/질소 혼합물(N<sub>2</sub> 95%/H<sub>2</sub> 5%)에 의해 200℃의 온도에서 5 시간 동안 환원시킨다. 이어서, 촉매를 아세트산 함유 칼륨 아세테이트 용액(아세트산 375 ml 중 칼륨 아세테이트 71.65 그램)에 의해 함침하고, 마지막으로 80℃의 온도에서 감압하에 5 시간 동안 건조한다. 최종 촉매는 2.0 중량%의 팔라듐(7.4 g/l), 2.0 중량%의 금(7.4 g/l) 및 6.5 중량%의 칼륨(24.1 g/l)의 농도를 가진다.

[0148] 본 발명에 따른 이 촉매를 전술한 조건하에 반응기에서 테스트하는 경우, 92.4%의 에텐 선택도에서 870 g(VAM)/l<sub>cat</sub>\*h(118 g(VAM)/g<sub>Pd</sub>\*h)의 활성을 달성할 수 있다. 에틸 아세테이트 형성은 형성된 비닐 아세테이트의 킬로그램당 0.35 그램의 에틸 아세테이트이다.

표 1

성분	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	실시예 8	비교예 2	실시예 10
Pd [중량%]	1.6	2.0	1.6	1.9	1.5	3.8	2.3	2.0
Au [중량%]	2.1	2.0	2.1	2.4	0.7	0	0	2.0
Cd [중량%]	0	0	0	0	0	2.0	1.8	0
K [중량%]	5.2	6.5	5.2	6.0	2.1	2.2	2.0	6.5
Mn [중량%]	0	0	0	0	0	0.25	0.07	0
STY								
g(VAM)/l(cat)*h	800	930	750	800	680	900	560	870
g(VAM)/g(Pd)*h	156	145	167	124	84	74	45	118
선택도								
에텐 [%]	90.5	92.5	90.5	90.2	89.0	92.8	92.8	92.4
VAM 기준으로 한 에틸 아세테이트 [%]	0.35	0.35	0.55	0.45	1.90	0.70	1.30	0.35

[0150] 발명의 효과

[0151] 선행 기술에 대해 개선되고, 알려진 촉매에 비해 벌크 밀도가 낮고 발열성 금속 산화물, 예컨대 발열성 SiO<sub>2</sub>를 기반으로 하며, 금속, 탄소 및 인에 의한 오염이 매우 적은 동시에 강도가 높고 선택도가 향상되고 활성이 증가

된 촉매를 제공한다.