



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0023008
(43) 공개일자 2018년03월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/44 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)
 B01J 31/02 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
 B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
 B01J 37/02 (2006.01) C07C 67/04 (2006.01)
 C07C 69/01 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 B01J 23/44 (2013.01)
 B01J 23/52 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7004570
- (22) 출원일자(국제) 2016년07월21일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년02월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/043387
- (87) 국제공개번호 WO 2017/015487
 국제공개일자 2017년01월26일
- (30) 우선권주장
 62/195,499 2015년07월22일 미국(US)
- (71) 출원인
 바스프 코포레이션
 미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
- (72) 발명자
 본 덕, 디터 지.
 미국 07730 뉴저지주 헤이즐렛 스카이라인 드라이브 32
- (74) 대리인
 양영준, 이귀동

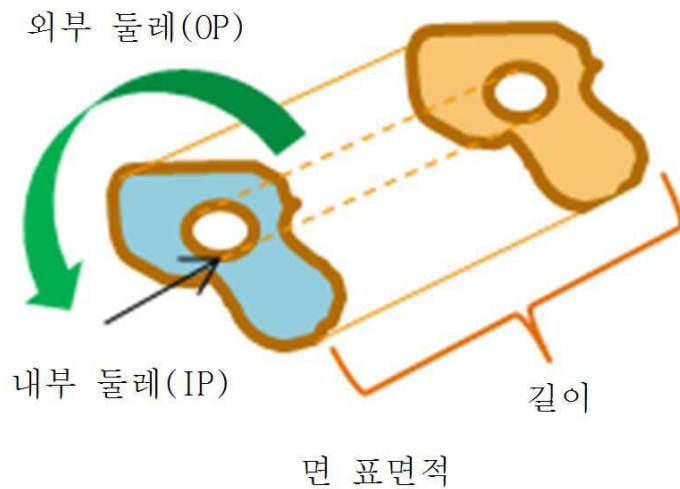
전체 청구항 수 : 총 55 항

(54) 발명의 명칭 아세트산비닐 단량체 생산을 위한 높은 기하학적 표면적 촉매

(57) 요약

촉매는 외부 표면, 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카, 및 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하는 지지체를 포함한다. 촉매층은 외부 표면에 인접한 지지체 내에 배치되며, 여기서, 촉매층은 Pd, Au 및 아세트산칼륨(KOAc)을 더 포함한다. 촉매에서, (a) KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이거나; 또는 (b) 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 가지거나; 또는 (c) (a) 및 (b) 둘 다이다. 촉매는 또한, 약 130 m²/g 내지 약 300 m²/g의 브루너-에메트-텔러 표면적, 및 약 550 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³의 패킹층 부피당 기하학적 표면적을 지닌다. 촉매는 아세트산비닐 단량체의 합성에 대해 고도로 활성적이고, 아세트산비닐 단량체에 대해 높은 선택성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/0211 (2013.01)

B01J 32/00 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

C07C 67/04 (2013.01)

C07C 69/01 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

외부 표면; 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카; 및 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하는 지지체;

상기 외부 표면에 인접한 상기 지지체 내에 배치된 촉매층으로서, Pd, Au 및 아세트산칼륨(KOAc)을 더 포함하는, 상기 촉매층;

약 130 m²/g 내지 약 300 m²/g의 브루너-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적; 및

약 550 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³의 패킹층 부피(packed bed volume) 당 기하학적 표면적(geometric surface area)을 포함하는 촉매로서, 여기서

(d) 상기 KOAc는 상기 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이거나; 또는

(e) 상기 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 가지거나; 또는

(f) 상기 KOAc는 상기 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이며, 그리고 상기 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 KOAc가 상기 촉매의 약 65 kg/m³ 내지 약 100 kg/m³인, 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매층이 약 50 μ m 내지 약 550 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매층이 약 100 μ m 내지 약 400 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매층이 약 100 μ m 내지 약 200 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 알루미늄이 약 1.0 중량% 내지 약 3.0 중량%인, 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 중 상기 Pd가 약 3 g/l 내지 약 15 g/l 인, 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매 중 상기 Au가 약 0.9 g/l 내지 약 7.0 g/l 인, 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서, Pd 대 Au의 질량비가 약 3.5:1 내지 약 2.0:1인, 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매의 상기 브루너-에메트-텔러 표면적이 약 200 m²/g 내지 약 250 m²/g인, 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 촉매의 상기 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 $600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 내지 약 $1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 인, 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 촉매의 상기 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 내지 약 $1300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 인, 촉매.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 촉매의 공극률(void fraction)이 약 35% 내지 약 55%인, 촉매.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 촉매가 원통형(cylindrical), 구형(spherical), 튜브형(tubular), 다중소엽형(polylobular), 링(ring)형, 스타(star)형, 새들(saddle)형, 플루트형(fluted), 또는 리지드형(ridged) 중 적어도 하나를 포함하는 형상을 갖는, 촉매.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 촉매층을 제외하고, 상기 지지체에는 Pd, Au, 및 KOAc가 실질적으로 없는, 촉매.

청구항 16

제2항에 있어서, 상기 촉매층이 약 $50 \mu\text{m}$ 내지 약 $550 \mu\text{m}$ 의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 17

제2항에 있어서, 상기 촉매층이 약 $100 \mu\text{m}$ 내지 약 $400 \mu\text{m}$ 의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 18

제2항에 있어서, 상기 촉매층이 약 $100 \mu\text{m}$ 내지 약 $200 \mu\text{m}$ 의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 19

제2항에 있어서, 상기 알루미늄이 약 1.0 중량% 내지 약 3.0 중량%인, 촉매.

청구항 20

제2항에 있어서, 상기 촉매 중 상기 Pd가 약 3 g/l 내지 약 15 g/l 인, 촉매.

청구항 21

제2항에 있어서, 상기 촉매 중 상기 Au가 약 0.9 g/l 내지 약 7.0 g/l 인, 촉매.

청구항 22

제2항에 있어서, Pd 대 Au의 질량비가 약 3.5:1 내지 약 2.0:1인, 촉매.

청구항 23

제2항에 있어서, 상기 촉매의 상기 브루너-에메트-텔러 표면적이 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 촉매.

청구항 24

제2항에 있어서, 상기 촉매의 상기 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 $600 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 내지 약 $1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 인, 촉매.

청구항 25

제2항에 있어서, 상기 촉매의 상기 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 내지 약 $1300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 인, 촉매.

청구항 26

제2항에 있어서, 상기 촉매의 공극률이 약 35% 내지 약 55%인, 촉매.

청구항 27

제2항에 있어서, 상기 촉매가 원통형, 구형, 튜브형, 다중소엽형, 링형, 스타형, 새들형, 플루트형, 또는 리지드형 중 적어도 하나를 포함하는 형상을 갖는, 촉매.

청구항 28

제2항에 있어서, 상기 촉매층을 제외하고, 상기 지지체에는 Pd, Au, 및 KOAc가 실질적으로 없는, 촉매.

청구항 29

제1항에 있어서, 상기 KOAc가 상기 촉매의 약 65 kg/m³ 내지 약 100 kg/m³이며, 상기 촉매층이 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 알루미늄이 약 1.0 중량% 내지 약 3.0 중량%인, 촉매.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 촉매 중 상기 Pd가 약 3 g/l 내지 약 15 g/l 인, 촉매.

청구항 32

제29항에 있어서, 상기 촉매 중 상기 Au가 약 0.9 g/l 내지 약 7.0 g/l 인, 촉매.

청구항 33

제29항에 있어서, Pd 대 Au의 질량비가 약 3.5:1 내지 약 2.0:1인, 촉매.

청구항 34

제29항에 있어서, 상기 촉매의 상기 브루너-에메트-텔러 표면적이 약 200 m²/g 내지 약 250 m²/g인, 촉매.

청구항 35

제29항에 있어서, 상기 촉매의 상기 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 600 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³인, 촉매.

청구항 36

제29항에 있어서, 상기 촉매의 상기 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 800 m²/m³ 내지 약 1300 m²/m³인, 촉매.

청구항 37

제29항에 있어서, 상기 촉매의 공극률이 약 35% 내지 약 55%인, 촉매.

청구항 38

제29항에 있어서, 상기 촉매가 원통형, 구형, 튜브형, 다중소엽형, 링형, 스타형, 새들형, 플루트형, 또는 리지드형 중 적어도 하나를 포함하는 형상을 갖는, 촉매.

청구항 39

제29항에 있어서, 상기 촉매층을 제외하고, 상기 지지체에는 Pd, Au, 및 KOAc가 실질적으로 없는, 촉매.

청구항 40

제1항에 있어서,

상기 KOAc가 상기 촉매의 약 65 kg/m³ 내지 약 100 kg/m³이고;

상기 촉매층이 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 가지며; 그리고

상기 촉매의 상기 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 600 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³인, 촉매.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항의 촉매를 제조하는 방법으로서,

외부 표면을 포함하는 지지체 물질에 Pd 및 Au를 침투시켜 상기 외부 표면에 인접한 상기 지지체 물질 내에 배치된 금속-함유 층을 제공하는 침투 단계를 포함하되;

상기 지지체 물질은,

약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카; 및

약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하며,

상기 금속-함유 층은 Pd 및 Au를 더 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 지지체 물질에 침투시키는 것이 상기 지지체 물질을 Pd의 염, Au의 염, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 염 용액과 접촉시킨 후에, 상기 지지체 물질에 침투시키는 것이 상기 지지체 물질을 염 기성 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 44

제42항에 있어서, 상기 침투 단계 이후에 세척 단계를 더 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 45

제42항에 있어서, 상기 침투 단계 이후에 상기 지지체 물질을 건조시키는 단계를 더 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 46

제20항에 있어서, 상기 침투 단계 이후의 건조가 약 40 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C의 온도에서 일어나는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 47

제44항에 있어서, 상기 세척 단계 이후 상기 지지체 물질을 건조시키는 단계를 더 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 48

제47항에 있어서, 상기 세척 단계 이후의 건조가 약 40 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C의 온도에서 일어나는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 49

제41항에 있어서, 상기 금속-함유 층을 환원제에 노출시키는 단계를 더 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 상기 노출시키는 단계가 약 15 $^{\circ}$ C 내지 약 500 $^{\circ}$ C의 온도에서 일어나는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 51

제41항에 있어서, 상기 방법이 상기 금속-함유 층에 KOAc를 함침시키는 단계를 더 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 52

제51항에 있어서, 상기 함침시키는 단계가 상기 노출시키는 단계 전에 일어나는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 53

제51항에 있어서, 상기 함침시키는 단계가 상기 노출시키는 단계 이후에 일어나는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 54

제51항에 있어서, 상기 함침시키는 단계 이후에 상기 지지체 물질을 건조시키는 단계를 더 포함하는, 촉매를 제조하는 방법.

청구항 55

반응물 가스를 제1항 내지 제40항 중 어느 한 항의 촉매와 접촉시켜 아세트산비닐 단량체를 생성시키는 단계를 포함하되, 상기 반응물 가스는 에틸렌, 아세트산 및 O₂를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 상호-참조**

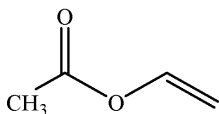
[0002] 본 출원은 2015년 7월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제62/195,499호의 이익을 주장하며, 이러한 문헌의 전체 내용은 임의의 그리고 모든 목적을 위해 본 명세서에서 참고로 포함된다.

[0003] **분야**

[0004] 본 기술은 일반적으로 아세트산비닐 단량체 생산 분야에 관한 것이다. 보다 상세하게, 촉매는 아세트산비닐 단량체의 합성에 대해 고도로 활성적이고, 높은 선택성을 나타낸다. 본 기술은 또한, 촉매를 제조하는 방법, 및 촉매를 수반하는 공정을 제공한다.

배경 기술

[0005] 아세트산비닐 단량체(VAM; vinyl acetate monomer)는 하기 화학식으로 표시되는 화합물이다:



[0006]

[0007] VAM은 폴리머를 포함하는 매우 다양한 생성물에서 중요한 성분이다. VAM은 또한, 코팅(coating), 텍스타일(textile), 페인트(paint), 및 다른 적용에서 중요한 중간체이다. 예를 들어, VAM의 폴리머, 폴리아세트산비닐은 아교 및 접착제를 포함하는 많은 적용에서 사용된다.

발명의 내용

[0008] 일 양상에서, 촉매가 제공되되, 해당 촉매는, 외부 표면, 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카, 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하는 지지체; 및 외부 표면에 인접한 지지체 내에 배치된 촉매층으로서, Pd, Au 및 아세트산칼륨(KOAc)을 더 포함하는, 상기 촉매층; 약 130 m²/g 내지 약 300 m²/g의 브루너-에메트-텔러 표면적(Brunauer-Emmett-Teller surface area); 및 약 550 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³의 패킹층 부피 당 기하학적 표면적(GSA/PBV; geometric surface area per packed bed volume)을 포함하되, 여기서, (a) KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이거나; (b) 촉매층은 약 50μm 내지 약 150μm의 평균 두께를 가지거나; (c) KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이며, 촉매층은 약 50μm 내지 약 150μm의 평균 두께를 갖는다. 일

부 실시형태에서, KOAc는 촉매의 약 65 kg/m³ 내지 약 100 kg/m³일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 550 μ m의 두께일 수 있다.

[0009] 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 알루미늄은 약 1.0 중량% 내지 약 3.0 중량%일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매에서 Pd는 약 3 g/l 내지 약 15 g/l일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매에서 Au는 약 0.9 g/l 내지 약 7 g/l일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, Pd 대 Au의 질량비는 약 3.5:1 내지 약 2.0:1일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매의 공극률(void fraction)은 약 35% 내지 약 55%일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매는 원통형(cylindrical), 구형(spherical), 튜브형(tubular), 다중소엽형(polylobular), 링(ring)형, 스타(star)형, 새들(saddle)형, 플루트형(fluted), 또는 리지드형(ridged) 중 적어도 하나를 포함하는 형상을 가질 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매층을 제외하고, 지지체에는 Pd, Au 및 KOAc가 실질적으로 없는 것일 수 있다.

[0010] 일 양상에서, 전술된 촉매들 중 임의의 하나를 제조하는 방법이 제공된다. 본 방법은 지지체 물질(Pd 및 Au를 갖는 외부 표면을 포함함)을 침투시켜 외부 표면에 인접한 지지체 물질 내에 배치된 금속-함유 층을 제공하는 것을 포함한다. 지지체 물질은 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카, 및 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하며, 금속-함유 층은 Pd 및 Au를 더 포함한다.

[0011] 일부 실시형태에서, 지지체 물질을 침투시키는 것은 지지체 물질을 Pd의 염, Au의 염, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 용액과 접촉시키는 것을 포함한다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 염 용액과 접촉시킨 후에, 지지체 물질을 침투시키는 것이 지지체 물질을 염기성 용액과 접촉시키는 것을 포함하는 것일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법이 침투 단계 이후에 세척 단계를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법이 침투 단계 이후에 지지체 물질을 건조시키는 것을 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 침투 단계 이후 건조는 약 40 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법은 또한, 세척 단계 이후에 지지체 물질을 건조시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 세척 단계 이후 건조는 약 40 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0012] 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법은 금속-함유 층을 환원제에 노출시키는 노출 단계를 더 포함할 수 있다. 노출 단계는 약 15 $^{\circ}$ C 내지 약 500 $^{\circ}$ C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0013] 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법은 금속-함유 층에 KOAc를 함침시키는 함침 단계를 더 포함할 수 있다. 함침 단계는 노출 단계 전에 일어날 수 있거나, 함침 단계는 노출 단계 이후에 일어날 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법은 함침 단계 이후에 지지체 물질을 건조시키는 것을 더 포함할 수 있다.

[0014] 일 양상에서, 아세트산비닐 단량체를 생성시키기 위해 반응물 가스를, 상기 실시형태들 중 어느 하나의 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 공정으로서, 반응물 가스는 에틸렌, 아세트산, 및 O₂를 포함하는 공정이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 압출 촉매(extrudate catalyst)의 패킹층 부피 당 기하학적 표면적의 예시적 결정에서 사용되는 압출 촉매의 측정 파라미터를 예시한 것이다.

도 2는 압출 촉매의 패킹층 부피 당 기하학적 표면적의 예시적 결정에서 얻어진 압출 촉매에 대한 대표적인 길이 분포를 예시한 것이다.

도 3은 압출 촉매의 패킹층 부피 당 기하학적 표면적의 예시적인 결정에서 사용되는, 특정 길이가 얻어진 개개 압출 촉매의 개별 질량과, 도 2에 제공된 길이 분포의 상관관계를 제공한다.

도 4는 본 기술의 실시형태에 따라, 지지체 표면에 인접한 진한 밴드가 촉매층에 해당하는 본 기술의 코어드 사엽형(cored quadrilobe) 촉매의 단면을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 하기 용어는 전반에 걸쳐 하기에서 정의된 바와 같이 사용된다.

[0017] 본원 및 첨부된 청구범위에서 사용되는, 구성요소(element)를 기술하는 문맥에서(특히, 하기 청구범위의 문맥에서) 단수 형태 및 유사한 지시 대상은 본 명세서에서 달리 명시하지 않거나 문맥에 의해 명확하게 부정되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 다를 포함하는 것으로 해석될 것이다. 본원의 수치 범위의 설명은 본 명세서에서 달리

명시하지 않는 한, 단지, 그러한 범위 내에 속하는 각 별개의 수치를 개별적으로 언급하는 약식 방법으로서 제공되도록 의도되며, 각 별개의 수치는 본 명세서에서 개별적으로 언급되는 것과 같이 본 명세서에 도입된다. 본 명세서에 기술된 모든 방법은 본 명세서에서 달리 명시되지 않거나, 문맥에 의해 달리 명확하게 부정되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본 명세서에 제공되는 임의의 및 모든 예, 또는 예시적인 용어(예를 들어, "와 같은")의 사용은 단지 실시형태를 보다 잘 예시하기 위해 의도된 것으로서, 달리 기술하지 않는 한 청구범위를 제한하는 것은 아니다. 본 명세서에서의 용어는 필수적인 것으로 임의의 청구되지 않는 구성요소를 지시하는 것으로서 해석되지 않아야 한다.

[0018] 본 명세서에서 사용되는 "약"은 당업자에 의해 이해될 것이고, 이를 사용하는 문맥에 따라 어느 정도 달라질 것이다. 당업자에게 명확하지 않는 용어의 사용이 이를 사용하는 문맥에 제공되는 경우에, "약"은 특정 용어의 최대 플러스 또는 마이너스 10%를 의미할 것이다.

[0019] 일반적으로, 수소 또는 H와 같은 특정 원소에 대한 언급은 그러한 원소의 모든 동위원소를 포함하는 의미를 갖는다. 예를 들어, R 기가 수소 또는 H를 포함하는 것으로 정의되는 경우에, 이는 또한, 중수소 및 삼중수소를 포함한다. 이에 따라, 삼중수소, C^{14} , P^{32} 및 S^{35} 와 같은 방사성 동위원소를 포함하는 화합물은 본 기술의 범위 내에 속하는 것이다. 본 기술의 화합물에 이러한 라벨을 삽입하기 위한 절차는 본원의 명세서를 기초로 하여 당업자에게 자명할 것이다.

[0020] 임의의 및 모든 목적을 위하여, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 특히, 기술된 설명을 제공하는 측면에서, 본 명세서에 개시된 모든 범위는 또한 임의의 및 모든 가능한 하위 범위 및 이들의 하위 범위의 조합을 포함한다. 임의의 나열된 범위는 동일한 범위를 적어도 동일한 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/10, 등으로 충분히 설명하고 나눌 수 있는 것으로서 용이하게 인식될 수 있다. 비-제한적인 예로서, 본 명세서에서 논의되는 각 범위는 하위 1/3, 중간 1/3 및 상위 1/3로 용이하게 나누어질 수 있다. 또한, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 모든 용어, 예를 들어, "최대 ..까지", "적어도", "보다 큰", "미만" 등은 인용된 숫자를 포함하고, 후속하여 상기에서 논의된 바와 같이 하위 범위로 나누어질 수 있는 범위를 지칭한다. 마지막으로, 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 소정 범위는 각 개개 구성원을 포함한다. 이에 따라, 예를 들어, 1 내지 3개의 원자를 갖는 기는 1, 2 또는 3개의 원자를 갖는 기를 지칭한다. 유사하게, 1 내지 5개의 원자를 갖는 기는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 원자를 갖는 기 등등을 지칭한다.

[0021] 본 명세서에서 사용되는 "실질적으로 없는"은 당업자에 의해 이해될 것이고, 문맥에 따라 어느 정도 달라질 것이다. 당업자에게 명확하지 않는 용어의 사용이 이를 사용하는 문맥에 제공되는 경우에, "실질적으로 없는"은 물질이 약 0.5 중량% 이하임을 의미할 것이다.

[0022] 아세트산비닐 단량체("VAM")를 생성하기 위해 사용될 때, VAM 생성시에 높은 촉매 활성 및 높은 선택성을 나타내는 촉매가 본 명세서에서 확인되고 기술되어 있다. 촉매는 외부 표면, 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카, 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하는 지지체, 및 외부 표면에 인접한 지지체 내에 배치된 촉매층을 포함하며, 여기서, 촉매층은 Pd, Au 및 아세트산칼륨(KOAc)을 더 포함한다. 촉매에서, (a) KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이거나; (b) 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 가지거나; (c) KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이며, 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 갖는다. 촉매는 약 130 m²/g 내지 약 300 m²/g의 브루너-에메트-텔러 표면적 및 약 550 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³의 패키징층 부피 당 기하학적 표면적(GSA/PBV)을 나타낸다. 촉매는 압출 촉매, 침전 촉매, 또는 구형-유사 촉매일 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매는 압출 촉매이다. 압출 촉매의 형성은 통상적으로, 소정 길이로의 절단과 함께 또는 이의 없이 페이스트를 다이로 통과시키는 것을 포함한다. 압출 촉매는 중질 또는 중공 내부로 형성될 수 있으며; 압출 촉매의 외부는 원통형, 튜브형, 다중소엽형(polylobular), 링형, 스타형, 삼엽형(trilobe), 사엽형, 클로버잎 형상, 새들(saddle), 플루트형(fluted), 리지드형(ridged), 다중-분기점 스타형(multi-pointed star), 플루트 링(fluted ring)형, 중공 원통(hallow cylinder)형, 톱니바퀴(cogwheel)형, 스포크 휠(spoked wheel)형, 다중-홀 펠렛(multi-hole pellet), 또는 모놀리스(monolith)를 포함하지만, 이로 제한되지 않는 단면 형상을 가질 수 있다.

[0023] 지지체는 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카를 포함한다. 본원의 임의의 실시형태에서, 지지체는 약 60 중량%, 약 62 중량%, 약 64 중량%, 약 66 중량%, 약 68 중량%, 약 70 중량%, 약 75 중량%, 약 80 중량%, 약 85 중량%, 약 90 중량%, 약 95 중량%, 약 98 중량%, 약 99 중량%, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위의 양의 실리카를 포함할 수 있다. 지지체는 또한, 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량% 양의 알루미늄을 포함한다. 지지체에서 알루미늄의 양은 약 1.0 중량%, 약 1.2 중량%, 약 1.4 중량%, 약 1.6 중량%

%, 약 1.8 중량%, 약 2.0 중량%, 약 2.2 중량%, 약 2.4 중량%, 약 2.6 중량%, 약 2.8 중량%, 약 3.0 중량%, 약 3.2 중량%, 약 3.4 중량%, 약 3.6 중량%, 약 3.8 중량%, 약 4.0 중량%, 약 4.2 중량%, 약 4.4 중량%, 약 4.6 중량%, 약 4.8 중량%, 약 5.0 중량%, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위 일 수 있다. 예를 들어, 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 알루미늄은 약 1.0 중량% 내지 약 3.0 중량%일 수 있다.

[0024] 상기에 주지된 바와 같이, 촉매는 약 130 m²/g 내지 약 300 m²/g의 브루너-에메트-텔러 표면적("BET 표면적")을 가질 수 있다. BET 표면적은 ASTM-D3663-03 (2008)에 기술된 방법을 포함하는, 여러 방법에 의해 결정될 수 있으며, 이는 임의의 및 모든 목적을 위해 이의 전문가 본 명세서에 참고로 포함된다. BET 표면적은 약 130 m²/g, 약 140 m²/g, 약 150 m²/g, 약 160 m²/g, 약 170 m²/g, 약 180 m²/g, 약 190 m²/g, 약 200 m²/g, 약 210 m²/g, 약 220 m²/g, 약 230 m²/g, 약 240 m²/g, 약 250 m²/g, 약 260 m²/g, 약 270 m²/g, 약 280 m²/g, 약 290 m²/g, 약 300 m²/g, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매는 약 200 m²/g 내지 약 250 m²/g의 BET 표면적을 가질 수 있다.

[0025] GSA/PBV는 거대, 메소, 및 미세 기공에 의해 제공된 표면적을 배제한다. 촉매에 대한 GSA/PBV를 결정하는 다양한 방식이 존재하지만, 특정 예는 하기에 제공된다.

[0026] **기하학적 표면적(GSA; Geometric Surface Area)**

[0027] 구형 촉매의 경우에, 구형 촉매의 기하학적 표면적(GSA)은 본질적으로 $4\pi(r)^2$ 이며, 여기서, "r"은 구형 촉매의 직경의 절반이다.

[0028] 압출 촉매의 경우에, GSA는 하기와 같이 평가될 수 있다. 압출 촉매의 외부 둘레(OP), 내부 둘레(IP; 존재할 때), 및 면 표면적(FSA)은 보정된 광학 현미경으로 측정될 수 있다. 도 1은 외부 둘레, 내부 둘레, 면 표면적(어둡게 표시됨), 및 길이 치수를 예시한다. 압출 촉매의 길이는 마이크로미터를 이용하여 측정될 수 있다. 이러한 측정을 이용하여, 단일 압출 촉매의 기하학적 표면적은 하기 방정식 1에 명시된 바와 같이 계산될 수 있다.

[0029]
$$GSA = 2*(FSA) + (IP)*길이 + (OP)*길이$$
 방정식 1

[0030] 도 1이 예시되고, 방정식 1이 촉매를 통하는 하나의 공극(void)("홀")을 갖는 촉매의 GSA를 기술하지만, 면 표면에 다수의 홀이 존재하는 경우에, 각 홀에 기인한 면적은 GSA를 결정할 때 고려될 것이다. 예를 들어, IP₁을 갖는 제1 홀, 및 IP₂를 갖는 제2 홀, 및 IP₃을 갖는 제3 홀을 갖는 촉매는 $2*(FSA) + (IP_1)*길이 + (IP_2)*길이 + (IP_3)*길이 + (OP)*길이$ 의 GSA를 가질 것이다. 압출 촉매가 규칙적인 크기의 다이 플레이트를 통한 관통에 의해 형성되기 때문에, 특정 타입(예를 들어, 형상)의 모든 압출 촉매에 대한 면 표면적은 일정한 것으로 추정될 수 있다. 일정한 면 표면적과 관련하여, 하나의 압출 촉매에서 다른 압출 촉매로 달라질 수 있는 유일한 파라미터는 길이이다. 이를 극복하기 위하여, 대표적인 길이 분포는 GSA를 결정하기 위해 사용될 수 있다.

[0031] 대표적인 길이 분포를 포착하기 위하여, 길이는 100*(길이에서의 표준 편차) 보다 큰 다수의 압출 촉매에 대해 결정될 수 있다. 예를 들어, 측정된 길이의 표준 편차가 1.5인 경우에, 150 길이 측정은 합리적인 대표적인 분포를 얻기 위해 사용될 것이다. 도 2는 면 표면 상에서 가장 긴 포인트에서 약 5.5mm의 직경을 갖는 본 기술에 따른 코어드 사염형 압출 촉매에 대한 예시적인 분포 곡선을 제공한다. 방정식 1을 이용하여, 압출물의 분포의 압출 촉매 각각의 기하학적 표면적이 계산될 수 있다.

[0032] **질량 당 기하학적 표면적**

[0033] 이러한 압출 촉매의 앙상블(ensemble)로부터의 촉매의 질량 당 기하학적 표면적을 결정하기 위하여, 질량 대 길이 선형 상관관계는 50개 초과 압출물의 질량 및 길이를 측정함으로써 평가될 수 있다. 압출 촉매에 대하여, 도 2에서 사용된 코어드 사염형 압출 촉매에 대해 도 3에 예시된 바와 같이, 길이와 질량 간에 강한 상관 관계가 존재한다. 도 2에서의 길이 분포 및 도 3에서의 선형 질량 대 길이 상관관계를 이용하여, 도 2에서 150개의 압출 촉매의 동일한 분포에 대해 질량 당 기하학적 표면적은 예를 들어, 하기 방정식 2를 이용함으로써 계산될 수 있다. "입자_i의 질량(Mass of Particle_i)"은 도 3에서 선형 질량 대 길이 상관관계로부터 확인될 수 있다.

$$\sum_{i=1}^{>150} \frac{GSA_i}{\text{입자}_i \text{의 질량}} = \frac{\text{외부 표면}}{\text{질량}}$$

[0034] 방정식 2

[0035] 유사한 절차는 구형 촉매의 질량 당 대표적인 기하학적 표면적을 결정하기 위해 사용될 수 있다. 대표적인 수치는 입자의 큰(적어도 50 초과) 앙상블을 사용함으로써 달성된다.

[0036] **GSA/PBV를 획득한**

[0037] 질량 당 기하학적 표면적을 사용하는 GSA/PBV를 획득하기 위하여, 고려되는 촉매 타입(예를 들어, 특정 압출물 타입, 구형 촉매, 등)의 패키징 밀도가 측정된다. 패키징 밀도는 ASTM-D4164-82에 기술된 방법을 포함하지만, 이로 제한되지 않는, 다양한 방법에 의해 결정될 수 있으며, 이는 임의의 및 모든 목적을 위하여 이의 전문이 본 명세서에 참고로 포함된다. 질량 당 기하학적 표면적(m²/g의 단위)을 패키징 밀도(g/m³ 단위의 "질량/부피")와 곱하는 것은, 질량 단위를 제거하여, 하기 방정식 3에 나타낸 바와 같이, GSA/PBV를 제공한다.

$$\frac{\text{외부 표면}}{\text{질량}} * \frac{\text{질량}}{\text{부피}} = \frac{\text{외부 표면}}{\text{부피}}$$

[0038] 방정식 3

[0039] 상기에서 적절하게 제공된 예시적인 분석의 사용은 촉매 입자의 고정 패키징층 부피 내의 기하학적 표면적을 기술한다. 그러나, GSA/PBV를 결정하는 다른 방법이 사용될 수 있다는 것이 주지되어야 한다.

[0040] 촉매에 대하여, GSA/PBV는 약 550 m²/m³, 약 560 m²/m³, 약 570 m²/m³, 약 580 m²/m³, 약 590 m²/m³, 약 600 m²/m³, 약 625 m²/m³, 약 650 m²/m³, 약 675 m²/m³, 약 700 m²/m³, 약 725 m²/m³, 약 750 m²/m³, 약 775 m²/m³, 약 800 m²/m³, 약 825 m²/m³, 약 850 m²/m³, 약 875 m²/m³, 약 900 m²/m³, 약 950 m²/m³, 약 1000 m²/m³, 약 1100 m²/m³, 약 1200 m²/m³, 약 1300 m²/m³, 약 1400 m²/m³, 약 1500 m²/m³, 약 1000 m²/m³, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다. 예를 들어, 촉매는 약 600 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³, 또는 약 800 m²/m³ 내지 약 1300 m²/m³인 GSA/PBV를 가질 수 있다.

[0041] KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이고, 약 60 kg/m³, 약 65 kg/m³, 약 70 kg/m³, 약 75 kg/m³, 약 80 kg/m³, 약 85 kg/m³, 약 90 kg/m³, 약 95 kg/m³, 약 100 kg/m³, 약 110 kg/m³, 약 120 kg/m³, 약 130 kg/m³, 약 140 kg/m³, 약 150 kg/m³, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 실시형태 중 어느 하나에서, KOAc는 촉매의 약 65 kg/m³ 내지 약 100 kg/m³일 수 있다.

[0042] 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매층은 약 50μm 내지 약 550μm의 평균 두께를 가질 수 있다. 이에 따라, 촉매층은 지지체의 외부 표면에 인접한 지지체 내에 배치되고, 지지체의 내부를 향해 안쪽으로 연장한다. 평균 두께는 촉매 입자의 단면의 외측 상에 진한 밴드를 측정하기 위해 보정된 광학 현미경을 이용함으로써 결정될 수 있다. 도 4는 코어드 사엽형 촉매의 단면을 예시한 것이며, 여기서, 외부 표면에 인접한 주변부 상의 진한 밴드는 촉매 내의 촉매층에 해당하는 것이다. 촉매층의 평균 두께를 결정하는 다양한 방법이 사용될 수 있지만, 하나의 방법은 촉매 입자 단면의 각 외부 표면의 10개의 등거리 포인트의 촉매층 두께를 측정하는 것을 포함한다. 예를 들어, 도 4의 코어드 사엽형 촉매의 경우에, 이러한 측정은 중심에서의 홀에서뿐만 아니라, 면 상에서 촉매층 두께를 측정하는 것을 포함한다. 이러한 코어드 사엽형 촉매의 촉매층의 평균 두께는 단면으로부터의 10개의 등거리 촉매층 두께 측정 및 압출물 면으로부터의 10개의 포인트의 평균을 계산함으로써 결정될 수 있다. 구형 촉매의 경우에, 평균 두께는 구형 촉매의 양분(bisection)으로부터 10개의 등거리 촉매층 두께 측정의 평균을 계산함으로써 결정될 수 있다.

[0043] 촉매에서, 촉매층의 평균 두께는 약 50μm, 약 55μm, 약 60μm, 약 65μm, 약 70μm, 약 75μm, 약 80μm, 약 85μm, 약 90μm, 약 95μm, 약 100μm, 약 110μm, 약 120μm, 약 130μm, 약 140μm, 약 150μm, 약 160μm, 약 170μm, 약 180μm, 약 190μm, 약 200μm, 약 210μm, 약 220μm, 약 230μm, 약 240μm, 약 250μm, 약 260μm, 약 270μm, 약 280μm, 약 290μm, 약 300μm, 약 310μm, 약 320μm, 약 330μm, 약 340μm, 약 350μm, 약 360μm, 약 370μm, 약 380μm, 약 390μm, 약 400μm, 약 410μm, 약 420μm, 약 430μm, 약 440μm, 약 450μm, 약 460μm, 약 470μm, 약 480μm, 약 490μm, 약 500μm, 약 510μm, 약 520μm, 약 530μm, 약 540μm, 약 550μm, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다.

- [0044] 촉매에서 Pd의 양은 약 3 g/l 내지 약 15 g/l일 수 있다. 촉매에서 Pd의 양은 약 3 g/l, 약 4 g/l, 약 5 g/l, 약 6 g/l, 약 7 g/l, 약 8 g/l, 약 9 g/l, 약 10 g/l, 약 11 g/l, 약 12 g/l, 약 13 g/l, 약 14 g/l, 약 15 g/l, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매에서 Au는 약 0.9 g/l 내지 약 7.0 g/l일 수 있으며; 촉매에서 Au의 양은 약 0.9 g/l, 약 1.0 g/l, 약 1.1 g/l, 약 1.2 g/l, 약 1.3 g/l, 약 1.4 g/l, 약 1.5 g/l, 약 1.6 g/l, 약 1.7 g/l, 약 1.8 g/l, 약 1.9 g/l, 약 2.0 g/l, 약 2.2 g/l, 약 2.4 g/l, 약 2.6 g/l, 약 2.8 g/l, 약 3.0 g/l, 약 3.2 g/l, 약 3.4 g/l, 약 3.6 g/l, 약 3.8 g/l, 약 4.0 g/l, 약 4.2 g/l, 약 4.4 g/l, 약 4.6 g/l, 약 4.8 g/l, 약 5.0 g/l, 약 5.5 g/l, 약 6.0 g/l, 약 6.5 g/l, 약 7.0 g/l, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다.
- [0045] Pd 대 Au의 질량비는 약 3.5:1 내지 약 2.0:1일 수 있다. 임의의 상기 실시형태에서 Pd 대 Au의 질량비는 약 3.5:1, 약 3.4:1, 약 3.3:1, 약 3.2:1, 약 3.1:1, 약 3.0:1, 약 2.9:1, 약 2.8:1, 약 2.7:1, 약 2.6:1, 약 2.5:1, 약 2.4:1, 약 2.3:1, 약 2.2:1, 약 2.1:1, 약 2.0:1, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다.
- [0046] 촉매의 공극률은 약 35% 내지 약 55%일 수 있다. 공극률은 촉매에서 그리고 고정층에 패킹될 때 개별 촉매들 사이의 빈 공간의 척도이며, 여기서, 공극률은 고정층의 부피에 의해 나누어진 패킹 고정층에서의 공극 부피이다. 공극 부피는 ASTM CCA11916, ASTM D6761-07, ASTM D5965-02, 또는 ASTM C604-02를 포함하지만, 이로 제한되지 않는, 다양한 방법에 의해 결정될 수 있다. 이에 따라, 공극 부피는 홀 및 오목부(depression)와 같은 피쳐들로부터의 촉매 내에, 뿐만 아니라, 패킹 고정층에서의 개별 촉매들 사이의 빈 공간을 포함한다. 촉매의 공극률은 약 35%, 약 36%, 약 37%, 약 38%, 약 39%, 약 40%, 약 42%, 약 44%, 약 46%, 약 48%, 약 50%, 약 51%, 약 52%, 약 53%, 약 54%, 약 55%, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다.
- [0047] 촉매는 원통형, 구형, 튜브형, 다중소엽형, 링형, 스타형, 새들형, 플루트형, 또는 리지드형 중 적어도 하나를 포함하지만, 이로 제한되지 않는 형상을 가질 수 있다. 이러한 형상의 예는 라시히 링(Raschig ring)형, 폴 링(Pall ring)형, 버얼 새들(Berl saddle)형, 인탈록스 새들(Intalox saddle)형, 삼엽형, 사업형, 클로버잎형상, 다중엽 형상(multi-lobed shape), 다중-분기점 스타형, 플루트 링형, 중공 원통형, 톱니바퀴형, 스포크 휠형, 다중-홀 펠렛, 또는 모놀리스를 포함하지만, 이로 제한되지 않는 형상을 가질 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 촉매는 약 2.0 밀리미터("mm") 내지 약 9.0mm의 직경을 가질 수 있다. 촉매의 직경은 약 2.0mm, 약 2.1mm, 약 2.2mm, 약 2.3mm, 약 2.4mm, 약 2.5mm, 약 2.6mm, 약 2.7mm, 약 2.8mm, 약 2.9mm, 약 3.0mm, 약 3.1mm, 약 3.2mm, 약 3.3mm, 약 3.4mm, 약 3.5mm, 약 3.6mm, 약 3.7mm, 약 3.8mm, 약 3.9mm, 약 4.0mm, 약 4.1mm, 약 4.2mm, 약 4.3mm, 약 4.4mm, 약 4.5mm, 약 4.6mm, 약 4.7mm, 약 4.8mm, 약 4.9mm, 약 5.0mm, 약 5.1mm, 약 5.2mm, 약 5.3mm, 약 5.4mm, 약 5.5mm, 약 5.6mm, 약 5.7mm, 약 5.8mm, 약 5.9mm, 약 6.0mm, 약 6.1mm, 약 6.2mm, 약 6.3mm, 약 6.4mm, 약 6.5mm, 약 6.6mm, 약 6.7mm, 약 6.8mm, 약 6.9mm, 약 7.0mm, 약 7.1mm, 약 7.2mm, 약 7.3mm, 약 7.4mm, 약 7.5mm, 약 7.6mm, 약 7.7mm, 약 7.8mm, 약 7.9mm, 약 8.0mm, 약 8.1mm, 약 8.2mm, 약 8.3mm, 약 8.4mm, 약 8.5mm, 약 8.6mm, 약 8.7mm, 약 8.8mm, 약 8.9mm, 약 9.0mm, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다.
- [0048] 촉매가 Pd, Au, 및 KOAc를 포함할 수 있지만, 나머지 지지체에는 Pd, Au, 및 KOAc가 실질적으로 없을 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 지지체에서(촉매층을 포함하지 않음) Pd의 양은 약 0.4 중량% 미만, 약 0.3 중량% 미만, 약 0.2 중량% 미만, 약 0.1 중량% 미만, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 지지체에서(촉매층을 포함하지 않음) Au의 양은 약 0.4 중량% 미만, 약 0.3 중량% 미만, 약 0.2 중량% 미만, 약 0.1 중량% 미만, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 지지체에서(촉매층을 포함하지 않음) KOAc의 양은 약 0.4 중량% 미만, 약 0.3 중량% 미만, 약 0.2 중량% 미만, 약 0.1 중량% 미만, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다.
- [0049] 일 양상에서, 이전에 기술된 촉매들 중 임의의 하나를 제조하는 방법이 제공된다. 본 방법은 (Pd 및 Au를 갖는 외부 표면을 포함하는) 지지체 물질을 침투시켜 외부 표면에 인접한 지지체 물질 내에 배치된 금속-함유 층을 제공하는 것을 포함한다. 지지체 물질은 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카, 및 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하며, 금속-함유 층은 Pd 및 Au를 더 포함한다. 실리카, 알루미늄, Pd, 및 Au의 양은 이전에 논의된 수치들 중 임의의 하나 이상일 수 있다.
- [0050] 일부 실시형태에서, 지지체 물질을 침투시키는 것은 지지체 물질을, Pd의 염, Au의 염, 또는 이들의 혼합물을

포함하는 염 용액과 접촉시키는 것을 포함한다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 염 용액은 Pd의 클로라이드 염, Au의 클로라이드 염, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 용액은 수용액일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, Pd의 염은 염화팔라듐(II)드, 염화나트륨팔라듐(II), 질산팔라듐(II), 또는 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, Au의 염은 염화금(III), 테트라클로로금(III) 산, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0051] 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 염 용액과 접촉한 후에, 지지체 물질을 침투하는 것은 지지체 물질을 염기성 용액과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 염기성 용액은 수성일 수 있고, 메타규산나트륨을 포함할 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법은 침투 단계 이후에 세척 단계를 더 포함한다.

[0052] 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법은 침투 단계 이후에 지지체 물질을 건조시키는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 침투 단계 이후 건조는 약 40°C 내지 약 250°C의 온도에서 일어날 수 있다. 침투 단계 이후 건조는 약 40°C, 약 50°C, 약 60°C, 약 70°C, 약 80°C, 약 90°C, 약 100°C, 약 125°C, 약 150°C, 약 175°C, 약 200°C, 약 225°C, 약 250°C, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위의 온도에서 일어날 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 침투 단계 이후 건조는 진공 하에서 일어날 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법이 세척 단계 이후 지지체 물질을 건조시키는 것을 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 세척 단계 이후 건조는 약 40°C 내지 약 250°C의 온도에서 일어나는 것일 수 있다. 세척 단계 이후 건조는 약 40°C, 약 50°C, 약 60°C, 약 70°C, 약 80°C, 약 90°C, 약 100°C, 약 125°C, 약 150°C, 약 175°C, 약 200°C, 약 225°C, 약 250°C, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위의 온도에서 일어날 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 세척 단계 이후 건조는 진공 하에서 일어날 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 세척 단계 이후 건조는 불활성 대기 하에서 일어날 수 있다.

[0053] 본 방법은 금속-함유 층을 환원제에 노출시키는 노출 단계를 더 포함할 수 있다. 환원제는 환원 가스를 포함할 수 있으며, 여기서, 환원 가스는 H₂를 포함할 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 환원 가스는 물 기준으로 약 4% 내지 약 100% H₂를 포함할 수 있다. 환원 가스는 약 4%, 약 5%, 약 6%, 약 7%, 약 8%, 약 9%, 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 약 95%, 약 98%, 약 99%, 약 100%, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위 양의 H₂를 포함할 수 있다. 환원 가스는 질소 가스, 에틸렌, 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 환원 가스가 H₂ 및 질소 가스를 포함하는 실시형태에서, 질소 가스 및 H₂는 약 5:1 내지 1:1의 비로 존재할 수 있다. 노출 단계의 기간은 약 1시간, 약 2시간, 약 3시간, 약 4시간, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위일 수 있다. 노출 단계는 약 15°C 내지 약 500°C의 온도에서 일어날 수 있다. 이에 따라, 노출 단계는 약 15°C, 약 20°C, 약 25°C, 약 30°C, 약 35°C, 약 40°C, 약 45°C, 약 50°C, 약 55°C, 약 60°C, 약 70°C, 약 80°C, 약 90°C, 약 100°C, 약 125°C, 약 150°C, 약 175°C, 약 200°C, 약 225°C, 약 250°C, 약 275°C, 약 300°C, 약 350°C, 약 400°C, 약 450°C, 약 500°C, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위의 온도에서 일어날 수 있다. 예를 들어, 노출 단계는 약 175°C 내지 약 500°C의 온도에서 일어날 수 있다.

[0054] 본 방법은 금속-함유 층에 KOAc를 함침시키는 함침 단계를 더 포함할 수 있다. 함침 단계는 노출 단계 이전에 일어날 수 있거나, 함침 단계는 노출 단계 이후에 일어난다. 함침 단계는 금속 함유 층을 KOAc의 수용액과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 본 방법은 함침 단계 후 지지체 물질을 건조시키는 것을 더 포함할 수 있다. 함침 단계 후 건조는 약 40°C, 약 50°C, 약 60°C, 약 70°C, 약 80°C, 약 90°C, 약 100°C, 약 125°C, 약 150°C, 약 175°C, 약 200°C, 약 225°C, 약 250°C, 또는 이러한 수치들 중 임의의 두 개를 포함하고 이들 사이의 임의의 범위의 온도에서 일어날 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 함침 단계 후 건조는 진공 하에서 일어날 수 있다. 상기 실시형태 중 어느 하나에서, 함침 단계 후 건조는 불활성 대기 하에서 일어날 수 있다.

[0055] 일 양상에서, 반응물 가스를 상기 실시형태들 중 임의의 하나의 촉매와 접촉시켜 아세트산비닐 단량체를 생성시키는 접촉 단계를 포함하는 방법이 제공되되, 여기서, 반응물 가스는 에틸렌, 아세트산, 및 O₂를 포함한다. 접촉 단계는 촉매를 함유하는 고정층-타입 반응기 내에 함유될 수 있다. 이러한 실시형태에서, 반응물 가스가 촉매를 함유한 고정층-타입 반응기를 통해 유동하는 것일 수 있으며, 여기서, 이러한 유동은 반응물 가스를 촉매와 접촉시키는 것을 달성한다.

[0056] 그러나, 본 기술의 촉매는 올레핀, 산소, 및 카복실산을 수반하는 반응을 포함하는(이로 제한되지 않음), 다른

반응에서 사용될 수 있다.

[0057] 본 명세서에 실시예는 본 기술의 장점을 예시하고 본 기술을 제조하거나 사용하는 당업자를 추가로 보조하기 위해 제공된다. 본원의 실시예는 또한, 본 기술의 바람직한 양상을 보다 충분히 예시하기 위해 제시된다. 실시예는 어떠한 방식으로든, 첨부된 청구범위에 의해 규정된 바와 같이, 본 기술의 범위를 제한하는 것으로서 해석되지 않아야 한다. 실시예는 진술한 본 기술의 임의의 변형, 양상, 또는 양상들을 포함하거나 도입할 수 있다. 진술한 변형, 양상 또는 양상들은 또한, 각각, 본 기술의 임의의 또는 모든 다른 변형, 양상 또는 양상들의 변형을 더 포함하거나 도입할 수 있다.

[0058] **실시예**

[0059] 특정 실시형태가 예시되고 기술되었지만, 당업자는, 상기 명세서를 읽은 후에, 본 기술의 화합물에 대한 균등물의 변경, 치환, 및 다른 타입의 변형을 달성할 수 있다. 진술한 각 양상 및 실시형태는 또한, 임의의 또는 모든 다른 양상 및 실시형태와 관련하여 개시된 바와 같은 이러한 변형 또는 양상을 이와 함께 포함하거나 도입할 수 있다.

[0060] **본 기술의 예시적 촉매 및 비교 촉매의 조성.** 본 기술의 두 촉매(촉매 1 및 촉매 2), 및 비교 촉매("비교예")의 조성 및 성질은 하기 표 1에 제공된다. SiO₂ 및 Al₂O₃을 약 0.1 중량%의 검출 한계로 X-선 형광에 의해 결정하였다. Pd, Au, 및 K를 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법에 의해 결정하였다. 측정된 모든 칼륨은 아세트산칼륨으로부터 유래된 것으로 추정되었다.

표 1

	비교예	촉매 1	촉매 2
SiO ₂ (wt %)	96.4	96.4	96.0
Al ₂ O ₃ (wt %)	1.6	1.6	2.0
KOAc (kg/m ³)	40	40	61.7
Pd (g/ℓ)	6.00	6.00	5.61
Au (g/ℓ)	2.60	2.65	2.23
BET 표면적(m ² /g)	255	255	230
기하학적 표면적(m ² /m ³)	643	643	1042
공극률(%)	39.8	39.8	51.5
패킹된 주변 벌크 밀도(g/cc)	0.40	0.40	0.32
촉매층의 두께(μm)	300 μm	120 μm	120 μm
직경	5.8 mm	5.8 mm	6.6 mm
형상	구형	구형	다중소엽형, 비-튜브형

N.D. = 검출되지 않음

[0061]

[0062] **공간-시간-수율(Space-Time-Yield) 및 선택성의 개선.** VAM 생성을 가스 채널링을 제거하기 위해 촉매 입자 공극 공간을 채우는 탄화규소를 갖는 등온 고정층 반응기에서 평가하였으며, 여기서, 도 1 및 도 2의 결과는 150℃에서 20시간의 작업 후의 결과이다. 반응기에 대한 작업 조건은 표 2에 제공된다.

표 2

온도	150 °C
압력	8.27 bar
GHSV	35,000 hr ⁻¹
촉매층 부피	7.15 ml

[0063]

[0064] 반응기에 대한 반응물 공급은 79.24 mol% 에틸렌, 12.04 mol% 아세트산, 6.6 mol% O₂, 및 2.11 mol% 물이다. 공간-시간-수율 및 아세트산비닐 선택성은 하기 표 3에 제공된다.

표 3

	95% 아세트산비닐 선택성에서 정규화된 공간-시간-수율	200 g VAM/[g Pd](hr)]에서의 아세트산비닐 선택성(%)
비교예	1	94.75
측매 1	1.25	95.59
측매 2	1.44	95.82

[0065]

[0066] 공간-시간-수율은 측매들 간의 금속 로딩의 차이에 대해 보정하기 위해 계산되고, 비교 측매에 대해 일반화되었다. 표 3에 나타낸 바와 같이, 측매 1 및 측매 2는 비교 측매 보다 상당히 더욱 활성적인 측매이며, 여기서, 측매 2는 측매 1 보다 더욱 활성적이다. 또한, 측매 1 및 측매 2는 아세트산비닐에 대한 상당히 보다 큰 선택성을 제공한다.

[0067] 본 기술은 또한, 본 명세서에 기술된 특정 양의 측면에서 제한되지 않으며, 이는 본 기술의 개별 양상의 단일 예시로서 의도된다. 이러한 본 기술의 여러 개질 및 변형은 당업자에게 명백한 바와 같이, 이의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다. 본 기술의 범위 내의 기능적으로 균등한 방법은, 본 명세서에 나열된 것 이외에, 상기 설명으로부터 당업자에게 명백하게 될 것이다. 이러한 개질 및 변형은 첨부된 청구범위 내에 속하는 것으로 의도된다. 이러한 본 기술이 특정 방법, 시약, 화합물, 조성물, 표지된 화합물, 또는 생물학적 시스템으로 제한되지 않는 것으로 이해되며, 이는 물론 달라질 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 전문용어 (terminology)가 단지 특정 양상을 기술하는 목적을 위한 것이고, 제한적인 것으로 의도되지 않는 것으로 이해될 것이다. 이에 따라, 본 명세서가 단지 예시로서, 단지 첨부된 청구범위, 여기에서의 정의 및 이의 임의의 등가물에 의해서만 지시되는 본 기술의 폭(breadth), 범위, 및 사상만을 갖는 것으로 여겨지도록 의도된다.

[0068] 본 명세서에 예시적으로 기술된 실시형태는 본 명세서에서 상세하게 개시되지 않은, 임의의 구성요소 또는 구성요소들, 제한 또는 제한들의 부재 하에 적합하게 실행될 수 있다. 이에 따라, 예를 들어, 용어 "포함하는 (comprising, including)," "함유하는(containing)," 등은 제한 없이 광범위하게 읽어야 한다. 추가적으로, 본 명세서에서 사용되는 용어 및 표현은 한정적이지 않은 설명의 용어로서 사용되었으며, 도시되고 기술된 특성들 또는 이들의 일부의 임의의 등가물을 배제하는 이러한 용어 및 표현의 사용이 의도되지 않지만, 청구된 기술의 범위 내에서 다양한 개질이 가능한 것으로 인식된다. 추가적으로, 구 "본질적으로 포함하는"은 청구된 기술의 기본적인 그리고 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 상세하게 인용된 그러한 구성요소 및 그러한 추가적인 구성요소를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 구 "로 이루어진"은 특정되지 않은 임의의 구성요소를 배제한다.

[0069] 또한, 본 개시내용의 특성 또는 양상이 마쿠시 군(Markush group)의 측면에서 기술되는 경우에, 당업자는, 본 개시내용이 또한, 이에 의해 마쿠시 그룹의 임의의 개별 구성원(member) 또는 구성원의 서브그룹의 측면에서 기술된다는 것을 인식할 것이다. 일반적인 개시내용 내에 속하는 보다 좁은 종 및 하위 군화(grouping) 각각은 또한, 본 발명의 일부를 형성한다. 이는 삭제된 물질이 본 명세서에서 상세하게 인용되는 지와는 무관하게, 속(genus)으로부터 임의의 대상을 제거하는 단서 또는 부정적 제한을 갖는 본 발명의 일반적인 설명을 포함한다.

[0070] 본 명세서에 인용된 모든 공개문, 특허출원, 발행된 특허, 및 다른 문헌(예를 들어, 저널, 물품 및/또는 텍스트 북)은, 각 개별 공개문, 특허출원, 발행된 특허, 또는 다른 문헌이 이의 전문에 상세하게 그리고 개별적으로 참고로 포함되는 것으로 명시되는 것과 같이, 본 명세서에 참고로 포함된다. 참고로 포함된 텍스트에 포함된 정의는 이러한 것이 본 개시 내용에서의 정의와 모순되는 정도까지 배제된다.

[0071] 본 기술은 하기 기술된 항목들을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다:

[0072] A. 측매로서,

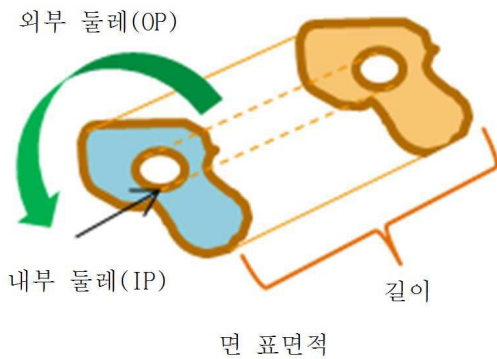
[0073] 외부 표면; 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카; 및 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하는 지지체;

- [0074] 외부 표면에 인접한 지지체 내에 배치된 촉매층으로서, Pd, Au 및 아세트산칼륨(KOAc)을 더 포함하는, 상기 촉매층;
- [0075] 약 130 m²/g 내지 약 300 m²/g의 브루너-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적; 및
- [0076] 약 550 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³의 패킹층 부피 당 기하학적 표면적을 포함하되,
- [0077] (d) KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이거나; 또는
- [0078] (e) 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 가지거나; 또는
- [0079] (f) KOAc는 촉매의 약 60 kg/m³ 내지 약 150 kg/m³이며, 그리고 촉매층은 약 50 μ m 내지 약 150 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.
- [0080] B. 항목 A에 있어서, KOAc가 촉매의 약 65 kg/m³ 내지 약 100 kg/m³인, 촉매.
- [0081] C. 항목 A 또는 B에 있어서, 촉매층이 약 50 μ m 내지 약 550 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.
- [0082] D. 항목 A 내지 C 중 어느 하나에 있어서, 촉매층이 약 100 μ m 내지 약 400 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.
- [0083] E. 항목 A 내지 D 중 어느 하나에 있어서, 촉매층이 약 100 μ m 내지 약 200 μ m의 평균 두께를 갖는, 촉매.
- [0084] F. 항목 A 내지 E 중 어느 하나에 있어서, 알루미늄이 약 1.0 중량% 내지 약 3.0 중량%인, 촉매.
- [0085] G. 항목 A 내지 F 중 어느 하나에 있어서, 촉매에서 Pd가 약 3 g/l 내지 약 15 g/l 인, 촉매.
- [0086] H. 항목 A 내지 G 중 어느 하나에 있어서, 촉매에서 Au가 약 0.9 g/l 내지 약 7.0 g/l 인, 촉매.
- [0087] I. 항목 A 내지 H 중 어느 하나에 있어서, Pd 대 Au의 질량비가 약 3.5:1 내지 약 2.0:1인, 촉매.
- [0088] J. 항목 A 내지 I 중 어느 하나에 있어서, 촉매의 브루너-에메트-텔러 표면적이 약 200 m²/g 내지 약 250 m²/g 인, 촉매.
- [0089] K. 항목 A 내지 J 중 어느 하나에 있어서, 촉매의 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 600 m²/m³ 내지 약 1500 m²/m³인, 촉매.
- [0090] L. 항목 A 내지 K 중 어느 하나에 있어서, 촉매의 패킹층 부피 당 기하학적 표면적이 약 800 m²/m³ 내지 약 1300 m²/m³인, 촉매.
- [0091] M. 항목 A 내지 L 중 어느 하나에 있어서, 촉매의 공극률이 약 35% 내지 약 55%인, 촉매.
- [0092] N. 항목 A 내지 M 중 어느 하나에 있어서, 촉매가 원통형, 구형, 튜브형, 다중소엽형, 링형, 스타형, 새들형, 플루트형, 또는 리지드형 중 적어도 하나를 포함하는 형상을 갖는, 촉매.
- [0093] O. 항목 A 내지 N 중 어느 하나에 있어서, 촉매층을 제외하고, 지지체에는 Pd, Au, 및 KOAc가 실질적으로 없는, 촉매.
- [0094] P. 항목 A 내지 O 중 어느 하나의 촉매를 제조하는 방법으로서,
- [0095] 외부 표면을 포함하는 지지체 물질에 Pd 및 Au를 침투시켜 외부 표면에 인접한 지지체 물질 내에 배치된 금속-함유 층을 제공하는 침투 단계를 포함하되,
- [0096] 지지체 물질은
- [0097] 약 60 중량% 내지 약 99 중량%의 실리카; 및
- [0098] 약 1.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 알루미늄을 포함하며, 그리고
- [0099] 금속-함유 층은 Pd 및 Au를 더 포함하는, 방법.
- [0100] Q. 항목 P에 있어서, 지지체 물질에 침투시키는 것이 지지체 물질을 Pd의 염, Au의 염, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 염 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 방법.
- [0101] R. 항목 Q에 있어서, 염 용액과 접촉시킨 후에, 지지체 물질에 침투시키는 것이 지지체 물질을 염기성 용액과 접촉시키는 침투 단계를 포함하는, 방법.
- [0102] S. 항목 P 내지 R 중 어느 하나에 있어서, 침투 단계 이후에 세척 단계를 더 포함하는, 방법.

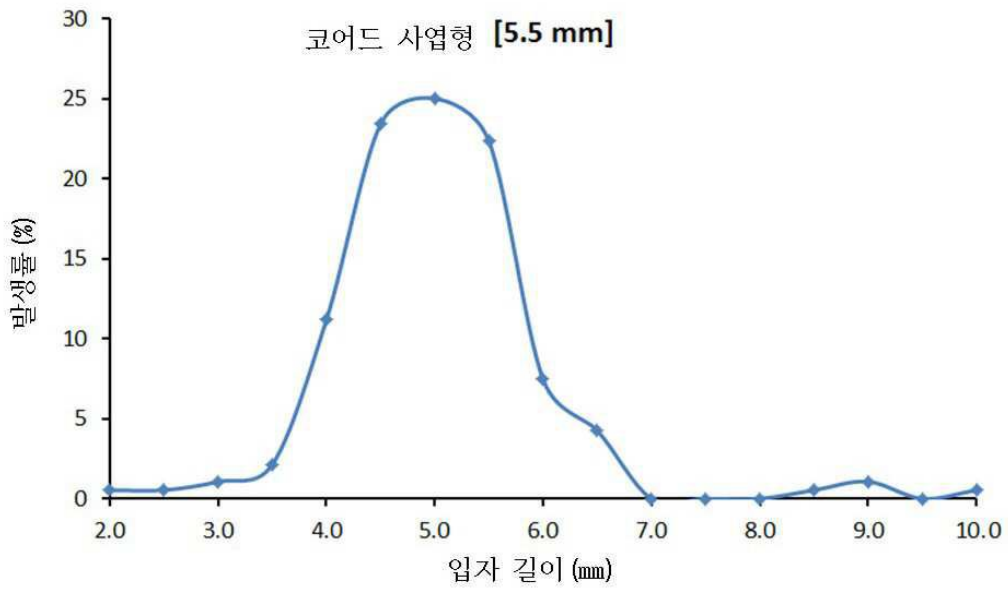
- [0103] T. 항목 P 내지 S 중 어느 하나에 있어서, 침투 단계 이후에 지지체 물질을 건조시키는 것을 더 포함하는, 방법.
- [0104] U. 항목 T에 있어서, 침투 단계 이후 건조가 약 40℃ 내지 약 250℃의 온도에서 일어나는, 방법.
- [0105] V. 항목 S 내지 U 중 어느 하나에 있어서, 세척 단계 이후 지지체 물질을 건조시키는 단계를 더 포함하는, 방법.
- [0106] W. 항목 V에 있어서, 세척 단계 이후 건조가 약 40℃ 내지 약 250℃의 온도에서 일어나는, 방법.
- [0107] X. 항목 P 내지 W 중 어느 하나에 있어서, 금속-함유 층을 환원제에 노출시키는 노출 단계를 더 포함하는, 방법.
- [0108] Y. 항목 X에 있어서, 노출 단계가 약 15℃ 내지 약 500℃의 온도에서 일어나는, 방법.
- [0109] Z. 항목 P 내지 Y 중 어느 하나에 있어서, 방법이 금속-함유 층에 KOAc를 함침시키는 함침 것을 더 포함하는, 방법.
- [0110] AA. 항목 Z에 있어서, 함침 단계가 노출 단계 전에 일어나는, 방법.
- [0111] AB. 항목 Z에 있어서, 함침 단계가 노출 단계 이후에 일어나는, 방법.
- [0112] AC. 항목 Z 내지 AB 중 어느 하나에 있어서, 함침 단계 이후에 지지체 물질을 건조시키는 것을 더 포함하는, 방법.
- [0113] AD. 방법으로서, 반응물 가스를 항목 A 내지 O 중 어느 한 항의 촉매와 접촉시켜 아세트산비닐 단량체를 생성시키는 단계를 포함하되, 반응물 가스는 에틸렌, 아세트산, 및 O₂를 포함하는, 방법.
- [0114] 다른 실시형태는, 이러한 청구범위가 권리를 갖는 등가물의 전체 범위와 함께, 하기 청구범위에 기술된다.

도면

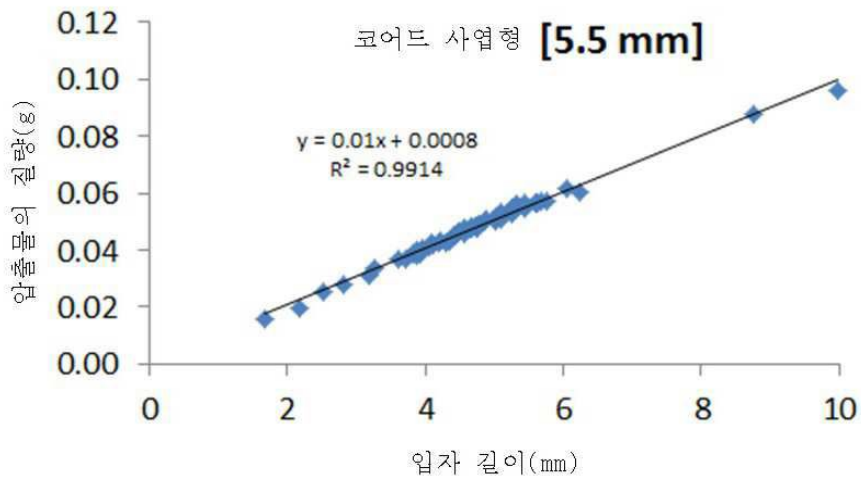
도면1



도면2



도면3



도면4

