

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C10G 45/04

(11) 공개번호 특1998-032393  
(43) 공개일자 1998년07월25일

(21) 출원번호	특1997-048165
(22) 출원일자	1997년09월23일
(30) 우선권주장	8/740527 1996년10월30일 미국(US)
(71) 출원인	필립스페트롤룸컴파니 비이 엠 달러
(72) 발명자	미국 오클라호마 74004 바틀즈빌 청턴택피터 미국 오클라호마 74006 바틀즈빌 휘트니 레인 5829 사사키가즈히코제임스 미국 오클라호마 74006 바틀즈빌 엠허스트 드라이브 4917 존슨마빈메릴 미국 오클라호마 74006 바틀즈빌 사우스이스트 우드랜드 로드 4413 브라운스코트허드슨 미국 오클라호마 74006 바틀즈빌 클리어 크리크 루프 6484
(74) 대리인	차윤근

**심사청구 : 없음**

**(54) 불포화 탄화수소의 수소화에 유용한 촉매 조성물**

**요약**

조성물, 및 알킨 또는 디올레핀과 같은 고도로 불포화된 탄화수소의 알켄 또는 모노올레핀과 같은 덜 불포화된 탄화수소의 선별적 수소화에 있어서 그 조성물을 이용하는 방법이 개시된다. 팔라듐, 은 및 스피넬을 포함하는 조성물로서, 팔라듐과 은이 고도로 불포화된 탄화수소의 선별적 수소화를 야기시키기에 충분한 양으로 각각 존재한다. 임의적으로, 팔라듐이 스피넬의 표면상에 스킨으로서 분포된다. 이 조성물은 플루오르화 칼륨과 같은 알칼리 금속 함유 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 불포화 탄화수소 화합물을 촉매적으로 수소화하는데 유용한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

불포화 탄화수소 화합물이 열 분해 과정에 의하여 제조될 수 있음은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들면, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 나프타, 또는 이들의 두 개 이상의 혼합물과 같은 포화 탄화수소를 함유하는 유체 스트림이 열 분해로 내로 공급될 수 있다. 상기 노(furnace) 내에서, 포화 탄화수소가 예를 들면 에틸렌 및 프로필렌과 같은 불포화 탄화수소 화합물로 전환된다. 불포화 탄화수소는 다양한 산업적 용도를 지니는 중요한 화합물 류이다. 예를 들어, 에틸렌은 폴리올레핀을 생산하기 위한 단량체 또는 공단량체로 사용될 수 있다. 불포화 탄화수소의 기타 용도는 당업자에게 잘 공지되어 있다.

그러나, 열 분해 과정에 의하여 생산된 불포화 탄화수소는 일반적으로 바람직하지 않은 알킨 또는 디올레핀을 상당량 함유한다. 예를 들어, 에탄의 열 분해에 의하여 생산된 에틸렌은, 일반적으로, 수소화 반응에서 에틸렌으로 선별적으로 수소화되나 에탄으로는 수소화되지 않는 약간의 아세틸렌으로 오염되어 있다.

알킨의 선별적 수소화는 일반적으로 알루미늄으로 지지된 팔라듐 촉매의 존재하에 상업적으로 수행된다. 아세틸렌의 에틸렌으로의 선별적 수소화의 경우에 있어서, 알루미늄 상에 지지된 팔라듐 및 은 촉매가 사용될 수 있다. 예를 들어, 본원에 참고문헌으로 통합되어 있는 미국 특허 제 4,404,124 호 및 미국 특허 제 4,484,015 호를 참조하라. 수소화 과정에 있어서의 작동 온도는, 예를 들면 아세틸렌과 같은 알킨이 필수적으로 모두 예를 들면 에틸렌과 같은 이에 상응하는 알켄으로 수소화됨으로써, 생산물 스트림으로부터 알킨을 제거하는 반면, 극히 소량의 알켄만이 알켄으로 수소화되도록 선별된다. 그러한 선별적 수소화 과정은 바람직한 불포화 탄화수소의 손실을 최소화하고, 전반 및 전체 분해 기체 과정에서 상기 특허에서 지적한 바와 같이 조절하기 어려운 런어웨이 반응을 피하도록 한다.

알킨-함유 공급물 또는 생산물 스트림 내에 존재하는 일산화탄소,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , 머캡탄 및 유기 황화물과 같은 불순물이 팔라듐-함유 촉매를 중독시키고 불활성화시킬 수 있음은 당업자에게 일반적으로 공지되어 있다. 예를 들어, 일산화탄소는 수소화 촉매를 일시적으로 중독 또는 불활성화함으로써, 덜 효율적인 선별적 수소화를 야기하는 것으로 공지되어 있다.

에틸렌 스트림 내의 아세틸렌을 에틸렌으로 전환함에 있어 비-스킨 촉매보다 더 선별적이고 활성적인 것으로 알려져 있는, 팔라듐이 촉매의 표면 또는 스킨상에 분포되어 있는 팔라듐-함유 스킨촉매가 개발되었다. 예를 들어, 본원에 참고자료로 통합되어 있는 미국 특허 제 4,484,015 호를 참조하라. 촉매의 선별성은 부분적으로는 스킨의 두께에 의하여 결정되는 것으로 공지되어 있다. 일반적으로, 스킨 두께가 증가할수록 촉매의 선별성은 감소한다. 따라서, 알킨의 알켄으로의 보다 나은 선별적 수소화를 위하여, 촉매상에 더 나은 스킨을 가지는 촉매를 개발할 필요성이 증가하고 있다.

알루미늄 상에 지지된 팔라듐은 수년간 건조 수소화 과정에서 성공적으로 사용되어 왔다. 그러나, 증기가 올레핀 스트림으로부터 제거되지 않는 소위 전체 기체 분해 과정과 같은 몇몇 과정에서는, 알킨의 알켄으로의 선별적 수소화가 증기의 존재하에 수행되어야 한다. 그러한 과정에서는, 알루미늄이 증기내에서 안정하지 않으므로, 알루미늄 지지 촉매가 훨씬 단기의 수명을 가질 것이다. 따라서, 증기에 안정한 지지체 상에서 팔라듐 촉매를 개발할 필요성이 또한 증가하고 있다.

이와 같이, 개선된 팔라듐 촉매, 및 불순물의 존재하에 알킨의 알켄으로의 선별적 수소화에 있어서 이를 이용한 방법이 기술 및 경제적인 면에 있어서 상당한 공헌을 할 것이다.

### **발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 알킨을 알켄으로 선별적으로 수소화하는데 사용될 수 있는 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 공지된 스킨 촉매와 비교하여 팔라듐이 조성물의 스킨에 잘 분배되어 있는 팔라듐-함유 촉매를 제공하는 것이다. 불순물의 존재하에 알킨을 그에 대응되는 알켄으로 선별적으로 수소화하는 방법을 제공하는 것 또한 본 발명의 목적이다. 불순물의 존재하에 아세틸렌의 에틸렌으로의 선별적인 수소화를 수행하는 것 또한 본 발명의 목적이다. 본 발명을 하기와 같이 상세히 설명함에 따라, 기타 목적 및 이점이 보다 명백하여 질 것이다.

본 발명의 첫번째 구체예에 의하면, 예를 들면 알킨 또는 디올레핀과 같은 고도로 불포화된 탄화수소를 선별적으로 수소화하는데 사용될 수 있는 조성물이 제공된다. 이 조성물은 팔라듐, 은, 및 스피넬의 금속이 아연, 마그네슘, 철, 망간, 및 Zr, Mo, Ru, Rh, Co, Ge, Ga와 같은 스피넬 구조를 형성할 수 있는 임의의 금속 및 이들의 두 개 이상의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 금속 알루미늄이트 또는 금속 티타네이트와 같은 스피넬을 포함한다.

본 발명의 두번째 구체예에 의하면, 고도로 불포화된 탄화수소를 덜 불포화된 탄화수소로 선별적으로 수소화하는 방법이 제공된다. 이 방법은, 고도로 불포화된 탄화수소의 선별적인 수소화를 야기시키기에 충분한 조건하에, 고도로 불포화된 탄화수소를 촉매 조성물의 존재하에 수소와 접촉시키는 것을 포함한다. 촉매 조성물은 본 발명의 첫번째 구체예에서 개시된 조성물과 동일한 조성물일 수 있다.

### **발명의 구성 및 작용**

본 발명에 사용되는 용어 유체는 기체, 액체 또는 이들의 배합을 의미한다. 용어 포화 탄화수소는 열분해 과정에 의하여 올레핀과 같은 불포화 탄화수소로 전환될 수 있는 탄화수소를 의미한다. 불포화 탄화수소는 본원에서 분자내에 탄소 원자간에 적어도 하나의 이중 결합을 가지는 탄화수소를 의미한다. 일반적으로, 포화 탄화수소의 예는, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 나프타, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다. 불포화 탄화수소의 예는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜펜, 헥센, 옥텐, 및 데센과 같은 모노올레핀; 나프탈렌과 같은 방향족 화합물; 아세틸렌, 프로핀, 및 부틴과 같은 알킨; 부타디엔, 펜타디엔(이소프렌을 포함), 헥사디엔, 옥타디엔, 및 데카디엔과 같은 디올레핀; 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다. 고도로 불포화된 탄화수소는 용어는 분자내에 두 개 이상의 이중 결합 또는 하나의 삼중 결합을 함유하는 탄화수소를 의미한다. 덜 불포화된 탄화수소는 용어는 고도로 불포화된 탄화수소내의 삼중 결합이 이중 결합으로 수소화되거나, 이중 결합의 수가 고도로 불포화된 탄화수소 보다 하나 더 적은 탄화수소로 수소화된 탄화수소를 의미한다. 선별적 수소화라는 용어는, 덜 불포화된 탄화수소를 포화되거나 알칸과 같은 더 포화된 탄화수소로 수소화하지 않고, 알킨 또는 디올레핀과 같은 고도로 불포화된 탄화수소를 모노올레핀과 같은 덜 불포화된 탄화수소로 수소화하는 방법을 의미한다.

본 발명의 첫번째 구체예에 의하면, 알킨 또는 디올레핀을 모노올레핀으로 선별적으로 수소화하는데 사용될 수 있는 조성물이 제공된다. 이 조성물은 팔라듐, 은, 및 팔라듐이 조성물의 스킨에 존재할 수 있고 은이 조성물 전체를 통하여 스킨상에 분포될 수 있으며, 스피넬의 금속이 상기한 바와 동일한, 금속 알루미늄이트 또는 금속 티타네이트와 같은 스피넬로 구성되거나, 필수적으로 구성되거나, 또는 이를 포함할 수 있다. 현재로서는 바람직한 스피넬은 아연 알루미늄산염, 아연 티탄산염, 망간 알루미늄산염, 또는 이들의 두 개 이상의 조합이다. 상기 스피넬은 용이하게 이용할 수 있고, 효율적이다. 스킨이란 용어는 조성물의 표면을 의미한다. 스킨은 그 두께가 본원에 개시된 선별적 수소화를 촉진시킬 수 있는 임의의 두께일 수 있다. 일반적으로, 스킨의 두께는 약 1 내지 1000, 바람직하게는 약 5 내지 500, 보다 바람직하게는 약 5 내지 250, 및 가장 바람직하게는 10 내지 100  $\mu m$ 일 수 있다. 현재로서는, 팔라듐 및 은이 스피넬상에 지지되는 것이 바람직하다.

일반적으로, 팔라듐은 실질적으로 조성물의 스킨에 집중되어 있고, 그 중량%가 알킨을 알켄으로, 또는 디올레핀을 모노올레핀으로 선별적으로 수소화하기에 효율적인 한, 조성물 내에 임의의 중량%로도 존재할 수 있다. 팔라듐의 중량%는 약 0.0001 내지 3, 바람직하게는 약 0.0005 내지 1.5, 및 가장 바람직하게는 0.001 내지 1.0%의 범위일 수 있다. 유사하게, 은 또한 그 중량%가 알킨의 알켄으로, 또는 디올레핀의 모노올레핀으로의 선별적 수소화에 효율적인 한, 조성물 내에 임의의 중량%로 존재할 수 있다. 일반적으로, 은은 약 0.0003 내지 20, 바람직하게는 0.003 내지 10, 가장 바람직하게는 0.003 내지 5 중량%의

범위로 조성물 내에 존재할 수 있다. 임의적으로, 조성물은, 팔라듐, 은, 알칼리 금속 또는 알칼리 금속-함유 화합물, 및 금속 티타네이트 또는 금속 알루미늄네이트와 같은 스피넬로 구성되거나, 필수적으로 구성되거나, 또는 이를 포함할 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 금속-함유 화합물은, 알킨의 알켄으로 의, 또는 디올레핀의 모노올레핀으로의 선별적 수소화를 야기시킬 수 있는 임의의 중량%, 및 약 0.001 내지 10, 바람직하게는 약 0.005 내지 5, 가장 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%의 범위로 조성물 내에 존재할 수 있다. 현재로서 바람직한 알칼리 금속 화합물은 예를 들면, 플루오르화 칼륨과 같은 플루오르화 알칼리 금속이다. 일반적으로, 스피넬은 조성물의 나머지를 구성한다.

조성물은 그 물리적 형태 및 규모가 알킨의 알켄으로의, 또는 디올레핀의 모노올레핀으로의 선별적 수소화를 위한 촉매로서 사용될 수 있는 한, 임의의 물리적 형태 및 규모일 수 있다. 일반적으로, 물리적 형태는 조작하기에 용이한 구형 또는 원통형이 바람직하다. 상기 조성물은 일반적으로 약 0.1 내지 20, 바람직하게는 약 0.5 내지 15, 및 가장 바람직하게는 1 내지 10 mm 범위의 직경 크기를 가진다. 조성물은, 질소를 사용하는 공지된 BET 방법에 의하여 측정된 바에 의하면, 약 0.1 내지 50, 바람직하게는 약 0.5 내지 10 m<sup>2</sup>/g의 표면적을 가질 수 있다.

일반적으로, 조성물이 알킨의 알켄으로의, 또는 디올레핀의 모노올레핀으로의 선별적 수소화를 야기시킬 수 있는 한, 임의의 스피넬이 조성물 내에 사용될 수 있다. 상기한 바와 같이, 스피넬 금속은 마그네슘, 아연, 철, 망간, 스피넬을 형성할 수 있는 임의의 금속, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함할 수 있다. 적합한 스피넬의 예는, 아연 알루미늄산염, 마그네슘 알루미늄산염, 아연 티탄산염, 칼슘 알루미늄산염, 망간 알루미늄산염, 제 1 철 알루미늄산염, 칼슘 티탄산염, 마그네슘 티타닌산염, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다.

조성물은 임의의 적절한 기술에 의하여 제조될 수 있다. 일반적으로, 팔라듐은 상기 지표를 충족시키는 조성물을 생산할 적합한 방식으로 스피넬 상에 위치할 수 있다. 현재로서 바람직한 기술은 적절한 팔라듐 화합물의 수용액으로 스피넬을 함침시키는 것을 수반한다. 일반적으로, 예를 들면 염화수소와 같은 산을 가지는 용액의 산도를 조정함으로써, 팔라듐 침투도를 조정할 수 있다.

적합한 팔라듐 화합물의 예는, 염화 팔라듐, 브롬화 팔라듐, 요오드화 팔라듐, 아세트산 팔라듐, 질산 팔라듐, 황산 팔라듐, 황화 팔라듐, 팔라듐 아세틸아세토네이트, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다. 현재로서 바람직한 화합물은 쉽게 이용할 수 있는 염화 팔라듐이다.

조성물 입자의 실질적인 중량%가 외부 표면으로부터 특정 거리 내의 영역에 팔라듐을 집중적으로 가지는 지 여부를 측정하기 위하여, 임의의 적절한 방법을 이용할 수 있다. 현재 바람직한 기술 중 하나는, 당업자에게 공지되어 있는 전자 마이크로프로브이다. 다른 기술은 하소된 촉매 필의 대표적인 샘플을 분해하고, 이를 N,N-디메틸-파라-니트로소아닐린의 희석한 알코올 용액으로 처리하는 것을 수반한다. 처리 용액은 산화된 팔라듐과 반응하여, 팔라듐의 분포를 측정하는데 사용될 수 있는 적색을 낸다. 또 다른 기술은 하소된 촉매 필의 대표적인 샘플을 분해하고, 예를 들어 수소와 같은 환원제로 처리함으로써, 스킨의 색을 변화시킨다.

은 조성물 전체를 통하여, 또는 그 스킨 상에 임의의 적합하고 효율적인 방식으로 분포될 수 있다. 적절한 은 화합물의 예는, 염화 은, 브롬화 은, 요오드화 은, 아세트산 은, 질산 은, 황산 은, 플루오르화 은, 과염소 은, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다. 수성 질산 은 용액을 조성물의 포어를 채우기 위해 요구되는 양보다 다량으로 사용하는 것이 현재로서 바람직하다. 일반적으로, 은 대 팔라듐의 중량 비는 약 0.1:1 내지 20:1, 바람직하게는 약 1:1 내지 10:1, 및 가장 바람직하게는 3:1 내지 8:1의 범위일 수 있다.

함침된 조성물은 약 25 내지 150°C, 바람직하게는 약 25 내지 120°C, 및 가장 바람직하게는 30 내지 120°C의 온도하에 건조된 후, 약 1 내지 40 시간, 바람직하게는 약 1 내지 30 시간, 및 가장 바람직하게는 2 내지 25 시간 동안, 약 200 내지 1,200°C, 바람직하게는 약 275 내지 850°C, 및 가장 바람직하게는 400 내지 700°C의 온도에서 하소될 수 있다.

결과의 조성물이 알킨의 알켄으로의, 또는 디올레핀의 모노올레핀으로의 선별적 수소화를 야기시킬 수 있다면, 임의의 알칼리 금속-함유 화합물이 조성물 내에 사용될 수 있다. 적절한 알칼리 금속 화합물의 예는, 플루오르화 나트륨, 플루오르화 칼륨, 플루오르화 리튬, 플루오르화 루비듐, 플루오르화 세슘, 요오드화 나트륨, 요오드화 칼륨, 요오드화 리튬, 요오드화 루비듐, 요오드화 세슘, 염화 나트륨, 염화 칼륨, 염화 리튬, 염화 루비듐, 염화 세슘, 브롬화 나트륨, 브롬화 칼륨, 브롬화 리튬, 브롬화 루비듐, 브롬화 세슘, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 수산화 루비듐, 수산화 세슘, 산화 나트륨, 산화 칼륨, 산화 리튬, 산화 루비듐, 산화 세슘, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 리튬, 탄산 루비듐, 탄산 세슘, 질산 나트륨, 질산 칼륨, 질산 리튬, 질산 루비듐, 질산 세슘, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다. 현재로서 바람직한 알칼리 금속-함유 화합물은 선별적 수소화에 효율적인 플루오르화 칼륨이다. 알칼리 금속-함유 화합물은 당업자에게 공지된 방법에 의하여 스피넬 내로 통합될 수 있다. 예를 들면, 알칼리 금속-함유 화합물은 함침되거나, 적절한 팔라듐 화합물 및 바람직하게는 또한 적절한 은 화합물로 함침되기 전에 스피넬 상으로 분무될 수 있다. 대안적으로, 알칼리 금속-함유 화합물은 예를 들면 함침 또는 적절한 팔라듐 화합물로 함침 후에 또는 이와 동시에 조성물 상으로 분무될 수 있다. 알칼리 금속-함유 화합물은 또한 팔라듐 및 은 함침 단계 사이에 또는 팔라듐 및 은 화합물로 함침 후에 스피넬 내로 통합될 수 있다. 대안적으로, 히드라진, 알칼리 금속 붕소히드라이드, 및 포름알데하이드와 같은 알데하이드, 포름산 또는 아스코르브산과 같은 카복실산, 덱스트로오스와 같은 환원당과 같은 용해된 환원제로 처리하는 습식 환원 단계를 또한 적용할 수 있다.

본 발명의 두번째 구체예에서, 알킨 또는 디올레핀과 같은 고도로 불포화된 탄화수소를 모노올레핀과 같은 덜 불포화된 탄화수소로 선별적으로 수소화하는 방법이 제공된다. 이러한 방법은 알킨의 알켄으로의, 또는 디올레핀의 모노올레핀으로의 선별적인 수소화를 야기시키기에 충분한 조건하에, 촉매의 존재하에 고도로 불포화된 탄화수소를 수소와 접촉시키는 것으로 구성되거나, 필수적으로 구성되거나, 또는 이를 포함할 수 있다. 임의의 고도로 불포화된 탄화수소가 본 방법에서 사용될 수 있으나, 2 내지 약 12, 바람직하게는 2 내지 약 10, 및 가장 바람직하게는 2 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 알킨 또는 디올레핀

을 사용하는 것이 현재로서 바람직하다.

촉매 조성물은 상기한 본 발명의 첫번째 구체예의 조성물과 동일한 조성물일 수 있다. 수소가 고도로 불포화된 탄화수소를 함유하는 공급 스트림 내에 또는 촉매 조성물과의 접촉 전에 공급 스트림과 혼합되는 수소-함유 유체 내에 존재할 수 있다. 수소-함유 유체가 사용된다면, 이는 실질적으로 순수한 수소 또는 수소화를 야기시키기에는 충분한 농도의 수소를 함유하는 임의의 유체일 수 있다. 이는 또한, 수소-함유 유체가 수소화를 야기시키기에는 충분한 농도의 수소를 함유하는 한, 예를 들면 질소, 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소, 증기 또는 이들 중 두 개 이상의 조합을 함유할 수 있다.

임의적으로, 선별적 수소화 이전에, 촉매가 이를 활성화시키는 수소-함유 유체로 처리될 수 있다. 그러한 환원 또는 활성 처리는, 약 1 분 내지 30 시간, 바람직하게는 약 0.5 내지 25 시간, 및 가장 바람직하게는 1 내지 20 시간 동안, 약 20 내지 200°C, 바람직하게는 약 25 내지 150°C, 및 가장 바람직하게는 30 내지 125°C의 온도하에서 수행될 수 있다. 이러한 환원 처리 중에, 상기 건조 및 하소 단계 후에 촉매 조성물 내에 존재할 수 있는 팔라듐 및 은 화합물(주로 산화물)이 실질적으로 팔라듐 및 은 금속으로 환원된다. 상기 임의적 환원 처리가 수행되지 않을 때, 반응 매질 내에 존재하는 수소 기체가 본 발명의 선별적 수소화 반응의 초기 단계 중에, 팔라듐 및 은의 산화물의 환원을 수행한다.

본 발명의 선별적 수소화는 수소의 존재하에, 고도로 불포화된 탄화수소를 함유하는 유체를 상기한 촉매 조성물과 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 고도로 불포화된 탄화수소는 물, 증기, 가용성 또는 불용성 물질을 함유하는 물, 또는 이들의 두 개 이상의 조합일 수 있는 유체를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 고도로 불포화된 탄화수소를 함유하는 유체는 불순물로서 알킨, 디올레핀, 또는 이들 모두를 일반적으로 유체의 약 1 mg/Kg (ppm) 내지 약 50,000 ppm의 수준으로 함유하는 알켄 스트림이다. 고도로 불포화된 탄화수소는, 예를 들면, 알킨, 디올레핀, 또는 이들의 두 개 이상의 조합일 수 있다. 적합한 알킨의 예는, 아세틸렌, 프로핀, 1-부틴, 2-부틴, 1-펜틴, 2-펜틴, 3-메틸-1-부틴, 1-헥신, 1-헵틴, 1-옥틴, 1-노닌, 1-데신, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다. 현재로서 바람직한 알킨은 아세틸렌이다. 상기 알킨은 주로 대응 알켄으로 수소화된다. 예를 들어, 아세틸렌은 주로 에틸렌으로, 프로핀은 주로 프로필렌으로, 부틴은 주로 대응 부텐(1-부틴, 2-부틴)으로 수소화된다. 적합한 디올레핀의 예는, 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔, 시클로펜타디엔, 헥사디엔, 시클로헥사디엔, 옥타디엔, 시클로옥타디엔, 데카디엔, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다. 상기 디올레핀은 대응 모노올레핀으로 선별적으로 수소화된다. 고도로 불포화된 탄화수소의 실질적으로 완전한 수소화를 달성하기 위하여, 고도로 불포화된 탄화수소 각각의 몰 당 적어도 약 1 몰의 수소가 존재하여야 한다. 고도로 불포화된 탄화수소 및 수소를 함유하는 유체가 반응기 내로 주입될 수 있다. 대안적으로, 고도로 불포화된 탄화수소를 함유하는 유체 및 수소-함유 유체가 반응기 내로 개별적으로, 또는 동시에 주입되거나, 반응기 내로의 주입 전에 미리 혼합됨으로써, 유체의 반응기로의 주입 이전에 일반적으로 반응기 내에 섞인 촉매와 접촉할 수 있다. 선별적 수소화를 위한 당업자에게 공지된 임의의 반응기가 본 발명에서 사용될 수 있다. 본 발명의 방법은 배치, 세미배치, 또는 연속적인 방식으로 수행될 수 있다.

본원에서 불순물이라는 용어는 유체내의 주요 구성성분이 아닌 임의의 구성성분을 의미한다. 알킨 또는 디올레핀을 제외한 불순물의 예는, 일산화탄소, 황화 수소, 황화 카보닐(COS), 메르캡탄(RSH), 유기 황화물(RSR), 유기 이황산염(RSSR), 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이산화탄소, 물, 알코올, 에테르, 알데하이드, 케톤, 카복실산, 에스테르, 기타 산화 화합물, 및 이들의 두 개 이상의 조합을 포함한다(여기서, R은 1 내지 약 15, 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 시클로알킬 또는 아릴기일 수 있다). 일반적으로, 각각의 불순물은 유체내에 극미량으로 존재한다. 예를 들면, 불순물은 약 1 중량% 미만의 수준으로 존재할 수 있다.

알킨과 같은 고도로 불포화된 탄화수소의 알켄과 같은 덜 불포화된 탄화수소로의 선별적 수소화에 요구되는 온도는 예를 들면 알킨의 알켄으로의 전환을 야기시킬 수 있는 임의의 온도일 수 있다. 이는 일반적으로 주로 촉매의 활성 및 선별성, 유체내의 불순물의 양, 및 불순물 제거의 요구되는 정도에 의존한다. 일반적으로, 반응 온도는 약 10 내지 300°C, 바람직하게는 약 20 내지 250°C, 및 가장 바람직하게는 30 내지 200°C의 범위일 수 있다. 임의의 적합한 반응 압력이 사용될 수 있다. 일반적으로, 전체 압력은 약 50 내지 1,500, 바람직하게는 약 75 내지 1,200, 및 가장 바람직하게는 100 내지 1,000 파운드 스퀘어 인치 게이지(psig)일 수 있다. 유체의 액체 또는 기체 시간당 공간 속도는 광범위에 걸쳐 변화할 수 있다. 전형적으로, 기체 공간 속도는 시간당 촉매  $m^3$  당 유체의 약 10 내지 20,000  $m^3$ , 보다 바람직하게는 약 50 내지 12,500  $m^3/m^3$ /hour, 및 가장 바람직하게는 100 내지 8,000  $m^3/m^3$ /hour일 수 있다. 공급물의 액체 공간 속도는 약 0.001 내지 200, 바람직하게는 약 0.01 내지 100, 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 50  $m^3/m^3$ /hour일 수 있다. 수소 대 고도로 불포화된 탄화수소의 몰비는 약 0.5:1 내지 10,000:1, 바람직하게는 약 1:1 내지 5,000:1, 및 가장 바람직하게는 1:1 내지 1,000:1의 범위일 수 있다. 수소-함유 유체의 시간당 공간 속도는, 선별적 수소화 촉매를 함유하는 반응기에 개별적으로 공급된다면,  $H_2$  대 고도로 불포화된 탄화수소의 몰비가 약 0.5:1 내지 10,000:1, 바람직하게는 약 1:1 내지 5,000:1, 및 가장 바람직하게는 1:1 내지 1,000:1의 범위가 되도록 선택될 수 있다.

촉매 조성물을 공기 내에서 가열하여(바람직하게는 약 700°C를 초과하지 않는 온도하에서), 예를 들면 유기 물질 및/또는 촉매 조성물내에 축적되어 있을 수 있는 숯과 같은 불순물을 제거함으로써, 촉매 조성물을 재생시킬 수 있다. 임의적으로, 산화적으로 재생된 조성물은, 본 발명의 선별적 수소화에서 그 재배치 전에,  $H_2$ , 또는 적절한 탄화수소로 환원된다.

하기의 실시예들은 본 발명을 보다 상세히 예증하기 위하여 제시되는 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

### 발명의 효과

#### 실시예 1

본 실시예에는 보다 나은 팔라듐 스킨을 가지는 촉매가 스피넬에 의하여 제조됨을 입증한다.

0.018 g의 PdCl<sub>2</sub>를 농축된 HCl 4 방울로 작은 병(약 10 ml) 내로 용해시킴으로써, 함침 용액을 제조한다. 작은 병을 회전시키면서, 그 내용물을 거의 건조 상태가 되도록 가열한다. 작은 병에 증류수(5 g)를 가하여 혼합하고, 팔라듐 염을 용해시킴으로써, PdCl<sub>2</sub> 용액을 제조한다. 그리고 나서, 이와 같이 하여 제조된 PdCl<sub>2</sub> 용액 분취량(0.94 g)을 UCI(United Catalysts Inc., Louisville, Kentucky)로부터 구입한 α-알루미나 지지체(1.025 g; 약 3 내지 7 m<sup>2</sup>/g 표면적 및 0.22 내지 0.32 cc/g; 3/16 inch 타블렛 형상)에 가함으로써, 유사한 작은 병 내에 혼합물을 형성시킨다. 알루미늄 지지체를 회전시키면서, PdCl<sub>2</sub> 용액 내에 25°C에서 약 30 분 동안 침지한다. 그리고 나서, 과량의 액체를 따라내고, 지지된 팔라듐을 가지는 알루미늄을 직경 약 3 inch 의 자기 접시에 위치시킨 후, 125°C에서 2 시간 동안 건조시키고, 동력 노 내에서 2 시간 동안 538°C에서 하소시킨다. 이것이 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스킨 촉매이다.

별도의 런에서, 1.07 g의 PdCl<sub>2</sub> 용액을, Calsicat Catalyst Division of Mallinckrodt Specialty Chemicals Company, Erie, Pennsylvania로부터 구입한 1.159 g의 알루미늄 산 아연(1/8 inch 타블렛 형상; 7.3 m<sup>2</sup>/g 표면적)과 혼합한다. 그리고 나서, 상기 혼합물을 상기와 같이 처리하여, Pd/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스킨 촉매를 제조한다.

두 스킨 촉매를 타블렛 형상으로 제조하고, 타블렛의 필을 약 150 °F에서 필의 색이 회색으로 변할 때 까지 수소 유동으로 환원시킨다. 한편, 지지체는 여전히 흰 색이다. 회색으로의 변화는 팔라듐 산화물의 환원에 의한 것이며, 따라서 팔라듐 스킨이 관찰된다. 그리고 나서, 각각의 타블렛을 반으로 분리하고, 팔라듐 스킨을 육안으로 관찰한다. 알루미늄 산 아연 상에서의 스킨이 알루미늄 상에서의 스킨보다 나은(better)이 발견된다. 나은(better)이란 용어는 스킨 상에 더 농축되고, 지지체로 덜 침투됨을 의미한다.

## 실시예 2

본 실시예에는 스킨 Pd/Ag/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 촉매의 제조를 입증한다.

염화 팔라듐(PdCl<sub>2</sub>, 0.0229 g)을 농축된 HCl 10 방울로 5 g의 H<sub>2</sub>O 내에 용해시켜, 비이커에 용액을 형성시킨다. 이 용액을 뜨거운 판 위에서 거의 건조되도록 가열시킨다. 물(9.61 g)을 가하여 재구성하고, PdCl<sub>2</sub> 용액을 제조한다.

실시예 1에 개시한 것과 유사한 Calsicat으로부터 구입한 알루미늄 산 아연(58.63 g, 1/8 inch 압출)을 재구성한 PdCl<sub>2</sub> 용액 전체 함량으로 함침한다. 16 시간 동안 160 °F에서 건조시키고, 습윤 H<sub>2</sub>(25°C에서 물로 포화된 수소 기체) 내에서 380°F에서 16 시간 동안 촉매를 환원시킨 후, 160°C로 냉각시킨 후, 질소 기체 및 공기로 약 4 시간 동안 정제한다. 건조된 촉매를 공기 내에서 380°C하에 5 시간 동안 하소시킨다.

33.24 g의 물 내에 0.1724 g의 AgNO<sub>3</sub> 를 함유한 용액을 사용하여 약 30 분간 하소된 촉매를 침지시킨 후, 180°F에서 16 시간 동안 건조시킴으로써, 건조된 Ag-함침 촉매를 제조한다. 건조된, Ag- 함침 촉매를 200°C에서 16 시간 동안 공기 내에서 하소시킨 후, 4 시간 동안 37-°C에서 하소시킨다. 이 촉매가 Pd/Ag/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스킨 촉매이다.

20 ml의 압출 촉매를 물 피복 스테인레스 강 반응기(1/2 inch 내부 직경; 18 inch 길이) 내에 채워 넣는다. 외부 수욕으로 가열되는 반응기가 구비된 중심부 및 중심 축을 관통하는 온열 벽 내에, 열전기쌍을 삽입한다. 사용되는 탄화수소는 표 1에 나타낸다. 촉매를 16 시간 동안 실온(25°C)하에 200 psig(90cc/min)에서 H<sub>2</sub>로 처리한 후, 200 psig로 102°F에서 반응기내로 주입한다. 공급률은 약 900 cc/min이다. 때때로, 반응기 유출물을 수집하여, 기체 크로마토그래피로 분석한다. 시험 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

온도(°F)	C <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	아세틸렌	C <sub>4</sub> 's	C <sub>6</sub> 's
102	3.692	0	0.015	t
96	---	0.008	0.012	0.002
99	3.709	0.004	0.016	0.005
103	3.695	0	0.015	0.005
122	3.569	0	0.016	0.008
138	3.349	0	0.015	0.007
161	2.083	0	0.012	0.005

<sup>a</sup> 10.84 몰% 에탄, 40.39 몰% 에틸렌, 0.238 몰% 아세틸렌, 약 0.02 몰% CO, 34.698몰% 메탄을 함유하고 근본적으로 에테르를 함유하지 않는 공급물. C<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 가 몰비인 것을 제외하고 모두 몰%로 기재되었다. 0 몰%의 아세틸렌은 아세틸렌 함량이 10 ppm 미만임을 나타낸다. C<sub>2</sub>= 런 어웨이 조건은 유출물 내의 C<sub>2</sub>가 38.39%로 감소하는 반면, 유출물 C<sub>2</sub>가 12.84 몰%인 때이다.

## 실시예 3

본 비교에는 상업적으로 유용한 Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 선별적 수소화에 대하여 입증한다.

이 촉매는 0.018 중량% Pd, 0.065 중량% Ag 및 약 99 중량% 알루미나를 함유하는 상업적 Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다. 이것은 3 내지 5 m<sup>2</sup>/g의 BET/N<sub>2</sub> 표면적을 가지며, 실질적으로 본원에 참고 문헌으로 통합되어 있는 미국 특허 제 4,404,124 호(4 칼럼, 32 내지 45 줄)에 기재된 방법에 따라 제조되었다. 이 촉매는 United Catalyst Inc. (UCI), Louisville, Kentucky에 의하여 공급되었다.

이 촉매는 실시예 2에서 기술한 바와 동일하게 수행되는 선별적 수소화 시험에 사용된다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

온도(°F)	C <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	아세틸렌	C <sub>4</sub> 's	C <sub>6</sub> 's
101	---	0.093	0.011	0.006
108	---	0.050	0.016	0.008
117	3.696	0.002	0.017	0.008
119	3.682	0	0.019	0.008
138	3.436	0	0.019	0.007
151	3.163	0	0.017	0.006
160	2.887	0	0.015	0.005

<sup>a</sup> 표 1 주석 a 참조

#### 실시예 4

본 실시예는 아세틸렌의 에틸렌으로의 선별적 수소화에 있어서 Pd/Ag/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스킨 촉매의 사용을 더욱 입증한다.

30 g의 알루미늄산 아연, 30 g의 PdCl<sub>2</sub> 용액, 및 30 g의 AgNO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 촉매를 제조한다. PdCl<sub>2</sub>의 0.1 g Pd/100 g 용액 12 g을 물로 6- g으로 희석하여 PdCl<sub>2</sub> 용액을 제조하고, 물 60 g 내의 AgNO<sub>3</sub> 0.2268 g을 용해시킴으로써 AgNO<sub>3</sub> 용액을 제조한다.

세라믹 용기내에서 분취량의 PdCl<sub>2</sub> 용액(30 g)을 알루미늄산 아연에 가함으로써 혼합물을 형성시킨다. 23°C에서 1 시간 후, 용액을 유출시키고, 고체를 125°C에서 30 분간 건조시킨 후, 454°C에서 2 시간 동안 하소시킨다. 그리고 나서, 30 g의 AgNO<sub>3</sub> 용액을 하소된 촉매에 가하여 두번째 혼합물을 형성시킨다. 23°C에서 1 시간 후, 용액을 유출시키고, 125°C에서 30 분간 고체를 건조시킨 후, 454°C에서 2 시간 동안 하소시킴으로써, 0.02 중량% Pd, 0.12 중량% Ag, 및 99.86 중량% ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 함유하는 Pd/Ag/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스킨 촉매를 제조한다.

본 실시예에서 제조되는 촉매를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 2에서 기술한 바와 동일한 방식으로 선별적 수소화를 수행한다.

별도의 비교 런에서, 알루미늄산 아연을 사용하는 것을 제외하고 동일한 방식으로 촉매를 제조한다. 이와 같이 하여 수득한 Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스킨 촉매를 실시예 2에 개시한 아세틸렌의 선별적 수소화에 사용한다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 3]

온도	에탄	에틸렌	아세틸렌	C <sub>4</sub> 's
공급:	0	67.995	3480	0
99	0	68.249	663	417
104	795	68.007	134	514
105	1014	68.026	83	527
106	961	68.139	81	514
108	1276	68.043	0	360
109	1806	68.021	0	206
110	1623	68.021	0	509
113	2164	67.970	0	502
114	2287	67.964	0	350
121	3962	67.859	0	469
130	6894	67.547	0	441
139	11475	67.056	0	407
145	14943	66.734	0	368

153	21135	66.150	0	345
160	29370	65.304	0	322

<sup>a</sup>C<sub>2</sub>=런 어웨이 목적 중량% = 64.995 (공급 - 3%). 에틸렌에 대한 값은 중량%이다. 기타 모든 것은 중량을 기준으로 ppm이다. 공급은 탈에탄화된 에틸렌 공급물로 300 ppm CO를 함유하며, 생산 스트림 내에 더 무거운 것(C<sub>4</sub>)이 거의 없다.

표 3의 결과는 지지체로서 알루미늄 산화물 상에서 제조된 스킨 촉매는 107°F의 저 클린업 온도를 가지므로, 매우 탁월한 촉매 활성을 가짐을 보여준다. 클린업 온도라는 용어는 반응기 출구에서의 아세틸렌 농도가 중량을 기준으로 20 ppm 미만이 되는 온도를 정의한다. 표 3의 결과는 또한 Pd/Ag/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스킨 촉매가 고 런어웨이 온도를 가짐을 보여준다. 런어웨이 온도라는 용어는 에틸렌의 비조절 수소화가 개시되는 온도를 의미한다. 클린업 온도는 촉매 활성의 측정이다; 클린업 온도가 낮을수록, 촉매의 활성은 더 크다. 런어웨이 온도와 클린업 온도의 차이는 촉매의 선별성의 측정이다; 선별성이 큰 촉매일수록 차이가 크다.

[표 4]

온도	에탄	에틸렌	아세틸렌	C <sub>4</sub> = 's
공급:	0	67.963	3372	0
106	910	68.047	289	356
111	1718	68.110	106	495
113	2001	67.963	61	237
114	2098	67.921	49	298
117	2249	67.924	56	338
118	4008	67.746	0	333
119	2856	67.842	23	330
129	8354	67.344	0	261
145	20401	66.128	0	225
146	20448	66.258	0	214
153	21855	66.050	0	189
160	40803	64.207	0	186

<sup>a</sup>C<sub>2</sub>=런어웨이 목적이 64.963%인 점을 제외하고, 표 3의 주석 참조.

표 3 및 4의 결과는 본 발명의 촉매 Pd/Ag/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 가 Pd/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 필적한 만한 활성 및 선별성을 가짐을 보여준다.

#### 실시예 5

본 실시예는 Pd/Ag/ZnTiO<sub>3</sub> 스킨 촉매 및 아세틸렌의 에틸렌으로의 선별적 수소화에 있어서 이의 사용을 입증한다.

지지체로서 티탄산 아연을 사용하는 점을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 티탄산 아연으로 지지된 스킨 촉매를 제조한다. 실시예 2와 동일한 방식으로 수소화를 수행한다. 그 결과를 하기의 표 5에 나타낸다.

[표 5]

온도	에탄	에틸렌	아세틸렌	C <sub>4</sub> = 's
공급:	0	56.188	3035	174
106	0	56.281	1163	401
112	328	56.117	481	297
133	1620	55.908	79	203
137	1874	55.860	62	205
143	2633	55.763	25	177
146	12290	54.916	0	199
150	3806	55.700	0	192
156	20044	54.151	0	131
156	5945	55.590	0	207
161	6784	53.449	0	200
170	9942	52.154	0	185
200	45857	51.662	0	117

<sup>a</sup>표 3의 주석 참조. 그러나, 공급물은 821 ppm CO를 함유하는 탈프로판화된 에틸렌 스트림이다.

표 5는 또한 스킨 촉매 Pd/Ag/ZnTiO<sub>3</sub>가 저 클린업 온도와 같은 매우 탁월한 촉매 활성 및 클린업 온도와 런어웨이 온도 상이의 큰 차이와 같은 우수한 선별성을 가짐을 보여준다.

#### 실시예 6

본 실시예는 알루미늄산 마그네슘이 아세틸렌의 선별적 수소화에 유용한 스킨 촉매를 제조하는데에 사용될 수 있음을 입증한다.

30g의 Halder-Topsoe CAM-9L MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 타블렛(약 5.1×5.4 mm, Halder-Topsoe, Houston, Texas로부터 구입, 22 m<sup>2</sup>/g의 N<sup>2</sup> BET 표면적 및 0.21 cc/g의 전체 기공 부피를 가짐)을 면도날로 반으로 자르고, 병에 담긴 H<sub>2</sub>O로 3회 세척한 후, 85°C에서 16 시간 동안 건조시킨다. 알루미늄산 마그네슘의 일부(24.943 g)를 회전 교반하면서 PdCl<sub>2</sub> 용액의 0.02 중량% Pd 24.943 g으로 15 분 간 피복한다. 과량의 용액을 따라내고, 가볍게 건조시킨 후, 85°C에서 3 시간 동안 건조시킨다.

PdCl<sub>2</sub> 용액을 하기와 같이 제조한다: 먼저, 0.100 g의 PdCl<sub>2</sub>를 30 ml 비이커에 정량한다. 농축된 HCl 용액 5 방울을 비이커에 가한다. 비이커의 내용물을 뜨거운 판 위에서 회전하면서 거의 건조되도록 천천히 가열한다. 증류수(15 ml)를 비이커에 가하고, 내용물을 회전시키면서 재가열하여 모든 고체를 용해시킨다. 생성되는 용액을 병에 옮기고, 비이커를 병으로 3 내지 4 회 행구어 냄으로써 Kimwipe 종이 타월을 통하여 여과시킨다. 병에 물을 가하여 300 g의 용액을 제조한다.

건조된 혼합물을 2 시간 동안 454°C에서 하소시킨다. 그리고 나서, 병에 담긴 H<sub>2</sub>O 24.0 g 내의 AgNO<sub>3</sub> 0.096 g을 15분마다 교반시키면서 1 시간 동안 용해시킴으로써 제조된 AgNO<sub>3</sub> 용액내에, 하소된 Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 첨가한다. 과량의 AgNO<sub>3</sub> 용액을 따라낸다. 그리고 나서, 고체를 종이 타월 상에서 건조시키고, 85°C에서 16 시간 동안 건조시킨 후, 2 시간 동안 공기내에서 454°C에서 하소시킨다.

그리고 나서, 실시예 2에 기술한 바와 같이 아세틸렌을 선별적으로 수소화하는데 Pd/Ag/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 촉매를 사용한다. 그 결과를 표 6에 나타낸다.

[표 6]

온도	에탄	에틸렌	아세틸렌	C <sub>4</sub> = <sup>1</sup> s
공급:	152	71.400	2877	2
100	775	71.770	793	357
107	609	71.900	522	415
116	1336	71.840	45	430
120	1670	71.770	20	428
124	2020	71.740	6	423
138	4877	71.480	0	400
149	8821	71.140	0	391
152	10385	70.950	0	370
162	17116	70.250	0	347
177	35890	68.360	0	315

<sup>a</sup> 런어웨이 목적이 68.400%인 점을 제외하고 표 3의 주석 참조.

표 6은 알루미늄산 알루미늄산 마그네슘 상에 지지된 스킨 촉매 또한 우수한 활성 및 선별성을 가짐을 입증한다.

실시예 2 내지 6의 결과는 하기의 표 7에 요약되어 있다.

[표 7]

촉매	온도 <sub>1</sub> (°F)	온도 <sub>2</sub> (°F)	△온도(°F)
Pd/Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	118	157	39
Pd/Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	101	155	54
Pd/Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	117	156	39
Pd/Ag/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>c</sup>	108	163	55
Pd/Ag/ZnTiO <sub>3</sub> <sup>f</sup>	144	192	48
Pd/Ag/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>g</sup>	120	77	57

<sup>a</sup>T<sub>1</sub>은 클린업 온도, T<sub>2</sub>는 런어웨이 온도를 나타내며, ΔT는 T<sub>1</sub>과 T<sub>2</sub>의 차이를 나타낸다. ΔT가 클수록 선별성이 우수하다. 모든 데이터는 Pd/Al/ZnTiO<sub>3</sub>를 제외하고, 300 ppmCO를 함유하는 탈에탄화된 에틸렌 공급물로 행한 런으로부터 얻어진 것이다.

<sup>b</sup>표 2 참조.

<sup>c</sup>표 1 참조.

<sup>d</sup>표 4 참조.

<sup>e</sup>표 3 참조.

<sup>f</sup>표 5 참조. 821 ppm CO를 함유하는 탈프로판화된 에틸렌 공급물로 런을 수행한다.

<sup>g</sup>표 6 참조.

표 7의 결과는 지지체로서 스피넬을 사용하는 본 발명의 촉매가 지지체로서 알루미늄을 사용하는 촉매와 마찬가지로, 또는 그보다 더 우수함을 나타낸다.

#### 실시예 7

본 실시예는 팔라듐의 스킨 두께 또는 지지체 표면상의 팔라듐 용착의 깊이의 측정이다.

하기와 같이 런을 수행한다: 각각의 샘플에 대하여, 대표적인 펠릿을 에폭시(Buehler, Ltd., Lake Bluff, Illinois로부터 구입) 내에 파묻고, 방새 중합하도록 한다. Buehler Isomet 다이아몬드 톱으로 얇은 커트를 형성하여, 파묻힌 펠릿의 내부를 노출시킨다. 이와 같이 노출된 표면을 작은 모래 연마 매체를 통하여 연마하고, 1 미크론 이하의 콜로이드 실리카로 마친다. 각각의 연마된 샘플을 진공 증발기 내에서 탄소 박층으로 피복하여, 전자 마이크로프로브 내에서의 조사를 위한 전도성을 제공한다.

분석에 사용되는 기계는 Noran Voyager stage 및 자동 분광계가 구비된 JEOL 733 전자 마이크로프로브이다. 기계 변수는 20 킬로볼트 가속 전압, 40 나노앰프 빔 전류, 및 초점이 모인 전자 빔을 포함한다. 내부 펠릿의 금속 용착을 측정하기 위한 라인 트래버스를 외부 림에서 시작하여 중심부 근처에서 종결되도록 설치한다. 분석 지점 간의 간격을 변화시켜 용착 프로필을 정의한다. 외부 200 마이크로미터 트래버스 내의 간격은 2 내지 10 마이크로미터의 범위이다. 그곳에서부터 펠릿 중심부의 간격은 약 120 마이크로미터이다. 은이 첨가되지 않은 예를 들면, 펠릿 중심부의 트래버스를 하나의 펠릿에서만 행하며, 분석 시간을 절약하기 위하여 외부 200 마이크로미터만을 잔류 펠릿에서 분석한다.

효율적인 팔라듐 용착의 최대 깊이를 측정하기 위하여, 각각의 분석 지점의 농도를 트래버스 내의 최대 농도에 대하여 표준화한다. 비교를 위하여, 팔라듐 침투의 깊이를, 용착이 최대 농도 1.0과 비교하여 표준치 0.1로 떨어지는 지점으로 간주한다. 이러한 거리는 전형적으로 팔라듐 용착의 급속한 감소가 종결되는 지점이며, 항상 농도가 분석 기술의 검출 한계 (0.02 중량%) 이하로 떨어지기 전이다. 데이터로부터 보다 상세한 자료를 얻기 위하여, 0.1의 표준치에 대응하는 거리를 인접한 분석 지점에 삽입한다.

표 8의 결과는 알루미늄 지지체 상의 팔라듐 용착이 알루미늄 아연내의 마이크로미터 및 알루미늄 마그네슘 내의 33 마이크로미터와 비교하여 펠릿내로 더 깊다는 것(69 마이크로미터)을 나타낸다. 알루미늄 아연 지지체상의 팔라듐 용착의 평균 깊이는 사실상 통계적으로 알루미늄 마그네슘 지지체와 동일하다.

[표 8]

촉매 지지체	알루미늄	알루미늄 아연	알루미늄 마그네슘
스킨 두께 (μm)	69 <sup>a</sup>	24 <sup>b</sup>	33(35) <sup>c</sup>
<sup>a</sup> 값은 6 촉매 펠릿 측정의 평균치이다. 촉매는 실시예 3에 개시되어 있다.			
<sup>b</sup> 값은 6 촉매 펠릿 측정의 평균치이다. 촉매는 실시예 2에 개시되어 있다.			
<sup>c</sup> 값은 3 촉매 펠릿 측정의 평균치이다. 괄호 안의 값은 분리 런의 결과이며, 은이 존재하지 않는 7 펠릿 측정의 평균치이다. 촉매는 실시예 6에 개시되어 있다.			

#### 실시예 8

본 실시예는 비스킨 촉매에 대한 스킨 촉매의 우수한 선별성을 입증한다.

사용되는 스킨 촉매는 실시예 6에 개시된 것과 동일하다. 비스킨 촉매를 하기와 같이 제조한다. 먼저, 10 ml 비이커 내에 0.159 g PdCl<sub>2</sub>를 정량하고, 1.0 g의 농축된 HCl을 가함으로써 PdCl<sub>2</sub> 용액을 제조한다. 건조되지 않도록 30 분간 가열한 후, PdCl<sub>2</sub>/HCl 액을 병에 옮기고, 물로 100 g으로 희석한다.

두번째로, 25.87 g의 알루미늄 마그네슘을 실시예 6에서와 같이 제조한다. 10 ml 비이커 내의 상기 제조한 PdCl<sub>2</sub> 용액의 일부(7.998 g)에 32 적의 농축된 HCl(1.059 g)을 가함으로써, 산성화된 PdCl<sub>2</sub>를 제조한다. 알루미늄 마그네슘을 7.187 g의 산성화된 PdCl<sub>2</sub>로 습윤시키고, 200 cc/min 공기내에서 85°C에서 2 시간, 100°C에서 4 시간, 그리고 나서 454°C에서 2 시간 동안 건조시킴으로써, Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제조한다.

다.

세번째로, 24.89 g의 물로 0.100 g의  $\text{AgNO}_3$ 를 용해시킴으로써 제조한  $\text{AgNO}_3$  용액을  $\text{Pd/MgAl}_2\text{O}_4$ 에 붓는다. 15 분마다 교반하면서, 1 시간 후, 과량의  $\text{AgNO}_3$  용액을 따라내고, 고체를 종이 타월 위에서 건조시키고, 85°C에서 15 시간 동안 더 건조시키고, 100°C에서 2 시간, 그리고 나서 454°C에서 2 시간 동안 하소시킨다.

모두  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  상에 지지된 스킨 촉매 및 비스킨 촉매를 실시예 2에 기술한 바와 같이 선별적 수소화에 대하여 시험한다. 그 결과를 하기의 표 9에 요약한다.

[표 9]

촉매	Pd 침투 ( $\mu\text{m}$ )	$T_1$ (°F)	$T_2$ (°F)	$\Delta F$ (°F)
스킨	33(35) <sup>b</sup>	120	177	57
비스킨	2500 <sup>c</sup>	221	259	38

<sup>a</sup> 표 7의 주석 참조.  
<sup>b</sup> 표 8 참조.  
<sup>c</sup> 약 2500  $\mu\text{m}$ 의 직경을 가지는 촉매 필 전체에 팔라듐을 분배한다.

표 9의 결과는 스킨 촉매가 비스킨 촉매보다 훨씬 더 낮은 클린업 온도( $T_1$ ) 및 높은 선별성( $\Delta F$ )을 가짐을 보여준다.

위 실시예에서 나타난 결과는 또한 본 발명이 그 목적을 수행하고, 그 자체뿐 아니라 상기 언급된 장점을 얻기에 적합함을 입증한다. 한편, 당업자에 의한 변형이 가능하나, 그러한 변형은 명세서 및 청구 범위에 의하여 정의된 본 발명의 범위 내에 포함되어야 한다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

팔라듐, 은, 및 스피넬을 포함하는, 불포화 탄화수소의 수소화를 위한 촉매로서 유용한 조성물로서, 상기 은과 팔라듐이 상기 불포화 탄화수소의 수소화를 야기시키기에 충분한 양으로 존재하는 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 팔라듐이 스피넬의 표면에 스킨으로서 분포되어 있는 조성물.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 스킨의 두께가 약 5 내지 약 500  $\mu\text{m}$ 의 범위인 조성물.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 스킨의 두께가 10 내지 약 100  $\mu\text{m}$ 의 범위인 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 알칼리 금속 함유 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 알칼리 금속 함유 화합물이 플루오르화 알칼리 금속인 조성물.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 스피넬의 금속이 아연, 마그네슘, 칼슘, 베릴륨, 스트로튬, 바륨, 라듐, 철, 망간, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 로듐, 코발트, 게르마늄, 주석 또는 이들의 두 개 이상의 조합인 조성물.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 스피넬이 알루미늄 산 아연, 알루미늄 산 마그네슘, 티탄 산 아연 또는 이들의 두 개 이상의 조합인 조성물.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 팔라듐의 중량%가 약 0.0001 내지 약 3%의 범위인 조성물.

#### 청구항 10

제 8 항에 있어서, 팔라듐의 중량%가 약 0.0005 내지 1.5%의 범위인 조성물.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 팔라듐의 중량%가 약 0.001 내지 1.5%의 범위인 조성물.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 은의 중량%가 약 0.001 내지 약 3%의 범위인 조성물,

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 은 대 팔라듐의 중량비가 약 0.1:1 내지 약 20:1의 범위인 조성물.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 팔라듐의 중량%가 약 0.001 내지 약 1.0%이며, 은 대 팔라듐의 중량비가 약 3:1 내지 약 8:1의 범위인 조성물.

**청구항 15**

고도로 불포화된 탄화수소를 덜 불포화된 탄화수소로 선별적 수소화를 야기시키기기에 충분한 조건하에서, 수소의 존재하에, 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 조성물과 고도로 불포화된 탄화수소를 접촉시키는 것으로 구성되는 수소화 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서, 수소가 고도로 불포화된 탄화수소 내에 존재하는 방법.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서, 조성물과의 접촉 전에, 수소가 개별적으로 공급되어 고도로 불포화된 탄화수소와 혼합되는 방법.

**청구항 18**

제 15 항에 있어서, 고도로 불포화된 탄화수소가, 물, 증기, 가용성 또는 불용성 물질을 함유하는 물, 또는 이들의 두 개 이상의 조합인 유체를 포함하는 방법.