

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁸

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

C07C 7/163 (2006.01)

C07C 7/167 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0007056

(43) 공개일자 2006년01월23일

(21) 출원번호 10-2005-7023157

(22) 출원일자 2005년12월02일

번역문 제출일자 2005년12월02일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2004/002262

(87) 국제공개번호 WO 2004/108638

국제출원일자 2004년05월26일

국제공개일자 2004년12월16일

(30) 우선권주장 0312769.3 2003년06월04일 영국(GB)

(71) 출원인 존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 런던 에스 더블유1 와이5 비큐 트라팔가 스퀘어 콕스퍼 스트리트 2-4

(72) 발명자 베일리, 스테펜
영국 클리브랜드 티에스15 9비엑스 암 디 올드 마켓 15
본느, 라이몬드, 라우렌티우스, 카타리나
네덜란드 엔엘-7123 에이씨 알텐 싱켈weg 12
부쓰, 존, 스투어트
영국 노쓰 요크셔 티에스9 6큐에이치 그레이트 아이톤 랑바우르그클로스 7
그리피스, 클리브
영국 워슬로우 에스케이9 2에이지 데이비랜드 8
와트슨, 마이클, 존
영국 클리브랜드 티에스16 0엔큐 이글스클리프 메이필드 크레센트21

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 선택적 수소화 방법 및 이를 위한 촉매

요약

촉매가 란탄족 원소의 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 지지체 물질 상에 지지된 팔라듐을 포함하는, 아세틸렌계 화합물의 올레핀계 화합물로의 수소화, 특히 선택적 수소화에 적절한 촉매.

색인어

선택적 수소화, 팔라듐, 란탄족 원소, 아세틸렌

명세서

기술분야

본 발명은 올레핀계 화합물의 존재시의 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 선택적 수소화 방법에서 사용되기에 적절한 신규 촉매에 관한 것이다.

불포화 탄화수소의 제조는 보통 포화되고(포화되거나) 고급의 탄화수소의 균열을 포함하며, 원하는 생성물 보다 더 불포화 되면서, 분별(fractionation)에 의하여 분리하기에 매우 어려운 탄화수소를 함유하는 조생성물을 제조하게 된다. 예를 들어 에틸렌의 제조시에, 아세틸렌은 공생성물이다. 중합체급 에틸렌 규정에서, 아세틸렌 함량은 일부 공장에서는 아세틸렌이 0.5 ppm 미만이어야 한다고 규정하고 있지만, 생성물인 에틸렌 중에서 10 ppm 미만, 통상적으로 최대 1-3 ppm이어야 한다.

올레핀과 아세틸렌의 공생성물의 분리와 관련된 어려움 때문에, 삼중 결합의 수소화에 의하여 아세틸렌계 탄화수소를 제거하여 올레핀을 형성하는 산업적 올레핀 제조가 오랫동안 수행되어 왔다. 이러한 접근법은 공급 흐름의 주요 성분을 형성하는 목적하는 생성물인 올레핀을 수소화하고, 또한 아세틸렌을 과수소화하여 포화 탄화수소가 제조된다는 위험이 있다. 그러므로, 아세틸렌계 삼중 결합을 선택적으로 수소화시키면서도, 올레핀계 이중 결합은 수소화시키지 않는 수소화 조건을 선택하는 것이 중요하다.

불포화 탄화수소를 정제하는 2종의 일반적인 기체상 선택적 수소화 방법이 사용된다. "전위(Front-end)" 수소화는 수소화 촉매 상에서, 흐름 및 고급 탄화수소 (C_4+)가 제거된 조 크래커 생성물 기체(crude cracker product gas)를 통과시키는 것을 포함한다. 조 기체는 공급물의 아세틸렌계 부분의 수소화에 필요한 것보다 수소를 많이 함유하고 있어서, 기류의 올레핀계 부분의 수소화 가능성이 높다. 그러므로, 올레핀의 원치 않는 수소화를 피하기 위하여 적당한 선택적 수소화 촉매를 선택하고, 특히 온도와 같은 조건을 조절하는 것이 중요하다. "말단(tail-end)" 수소화에서는, 기체상 공급물이 CO 및 H_2 로부터 이미 분리되어, 수소화 반응에 필요한 양의 수소가 반응기로 도입되어야 한다.

수소가 아세틸렌의 수소화에 필요한 화학양론적 양을 현저하게 초과하는 양으로 존재하는, 전위 수소화에 의한 올레핀 흐름으로부터 아세틸렌을 제거할 때, 올레핀이 보다 많은 포화 탄화수소로 수소화되는 것을 회피하는 것이 바람직하다. 수소화 방법은 온도에 민감한데, 이는 사용된 촉매에 따라 달라진다. 비교적 저온, 통상적으로 약 55 내지 약 77°C에서, 아세틸렌은 수소화된다. 아세틸렌의 약 99.9% 이상이 수소화되는 온도를 "클린-업(clean-up)" 온도라 지칭한다. 선택적 촉매로, 고도로 발열성인 올레핀 수소화는 90 내지 120°C의 온도에서 시작되지만, 반응기 중의 수소의 이용가능성은 신속하게 온도 상승을 야기하고, 이어서 다량의 원치 않는 올레핀 수소화를 야기할 수가 있다. 올레핀의 수소화가 시작되는 온도를 "라이트-오프(light-off) 온도" (LOT)라고 지칭한다. 그러므로, 조작가능한 온도의 범위, 즉 "라이트-오프 온도"와 "클린-업 온도"의 차이는 고도의 아세틸렌의 전환이 이루어지면서도 올레핀 수소화의 위험을 회피할 수 있도록, 가능한 한 커야 한다. 이는 올레핀-풍부 공급 기체 중 아세틸렌의 선택적 수소화가 높은 LOT-CUT를 제공해야 한다는 것을 의미한다. 말단 수소화 방법에서는, 전위 수소화의 경우보다 기류 중에 수소가 더 적기 때문에 과수소화가 덜 일어난다. 그러나, 올리고머를 야기하는 4개 이상의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소의 형성 및 촉매의 활성을 감소시키는 오일의 형성을 피하기 위하여 선택적 촉매가 필요하다.

아세틸렌의 선택적 수소화를 위한 공지된 촉매는 알루미늄나 상에 지지된 Pd를 포함한다. US-A-2909578호는 Pd 금속이 전체 촉매 중량의 약 0.00001-0.0014%인, 알루미늄나 상에 지지된 Pd를 포함하는 촉매에 대하여 기재한다. US-A-2946829호는 Pd가 800Å 이하의 역치 직경에서 0-0.4 cm^3g^{-1} 의 공극 부피를 갖는 알루미늄나 담체 상에 지지된 선택적 수소화 촉매를 개시한다.

US-A-3113980호 및 US-A-3116342호는 공극이 100Å 이상, 바람직하게는 1400Å 이하의 평균 반경을 갖는 알루미늄나 상에 지지된 팔라듐을 포함하는 촉매 및 아세틸렌 수소화 방법에 대하여 기재한다. 바람직한 물리적 특성은 800 내지 1200°C의 범위의 온도에서 2 시간 이상 동안 활성 알루미늄나를 가열하여 얻어진다. US-A-4126645호는 5 내지 50 m^2g^{-1} 범위의 표면적, 5 $g\ cm^{-3}$ 의 헬륨 밀도, 1.4 $g\ cm^{-3}$ 의 수은 밀도, 및 0.4 cm^3g^{-1} 의 공극 부피 (이중 0.1 cm^3g^{-1} 이상은 300Å에 걸친 반경의 공극 중에 있음)를 갖는 미립자 알루미늄나 상에 지지된 팔라듐을 포함하며, 팔라듐이 그의 기하학적

표면 아래의 150 마이크로 이하의 촉매 입자의 영역에 주로 존재하는 촉매의 사용을 특징으로 하는, 덜 불포화된 탄화수소의 존재시에 고도로 불포화된 탄화수소의 선택적 수소화 방법을 기재한다. 아연 또는 산화 바나듐 또는 Cu, Ag 또는 Au 금속과 같은 보조 물질이 존재할 수 있다.

사용되는 대부분의 지지된 Pd 촉매는 "셸(shell)" 형 (즉, Pd가 지지체 입자의 표면에 또는 그 근처에만 존재함)이지만, US3549720호는 Pd가 촉매 지지체에 걸쳐서 균일하게 분포하고, 알루미늄은 $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 가 넘는 표면적을 가지며, 공극의 대부분은 800Å 미만의 직경을 갖는 촉매의 사용에 대하여 기재하고 있다. US-A-4762956호에서는, 아세틸렌 수소화가 알루미늄이 200-2000Å의 평균 공극 반경을 가지며, 공극의 80% 이상이 100-3000Å 범위 내의 공극 반경을 가지고, 1150°C 초과 1400°C 미만의 온도에서 알루미늄 지지체 물질을 소성하여 형성되는 알루미늄 촉매 상의 Pd 상에서 일어난다.

임의의 프로모터, Pd 이외에 하나 이상의 추가의 금속종을 함유하는 임의의 촉매가 당업계에서 개시된 바 있다. 예를 들어, GB 811820호는 프로모터로서 구리, 은, 금, 루테튬, 로듐 또는 철 0.001 내지 5%를 또한 함유하는 활성 알루미늄 상의 팔라듐 0.001 내지 0.035%를 함유하는 촉매를 이용한 아세틸렌 수소화를 기재하고 있다. EP-A-0124744호는 각 경우에 촉매의 전체 중량 기준으로 0.1-10 중량%의 K_2O 및 임의로 칼슘, 마그네슘, 바륨, 리튬, 소듐, 바나듐, 은, 금, 구리 및 아연을 포함하는 균으로부터의 첨가제 0.001-10 중량%를 함유하는 불활성 지지체 상의 주기율표의 제VIII아족 원소의 수소화 금속 또는 수소화 금속 화합물 0.1-60중량%로 이루어져 있으며, K_2O 도핑이 수소화 성분, 지지체 및 임의로 첨가제로 이루어진 촉매 전구체에 적용되는 수소화 촉매를 기재하고 있다. US-A-3821323호는 실리카겔 상의 팔라듐을 포함하며, 추가로 아연을 함유하는 촉매를 이용한 에틸렌 흐름에서의 아세틸렌의 선택적 기체상 수소화를 기재하고 있다. US 4001344호는 아세틸렌계 화합물의 부분적 수소화를 위한 제IIB족 금속 화합물을 함유하는 감마 알루미늄 상의 Pd를 포함하는 촉매를 기재하고 있다. 문헌[Bensalem et al, React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 60, No. 1, 71-77 (1997)]은 부트-1-인의 수소화를 위한 세리아 상에 지지된 Pd의 반응을 기재하고 있다.

아세틸렌 수소화 분야의 선행 기술을 고려하여 볼때, 올레핀계 결합에 대하여 비교적 불활성이며 올레핀-함유 공급물에서 아세틸렌의 전환을 최대화하기 위한 고도로 선택적인 촉매 및 아세틸렌 수소화 방법이 요구되고 있다.

본 발명에 따라서, 촉매가 란타늄 원소의 화합물을 포함하는 프로모터를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 알루미늄 지지체 물질 상에 지지된 팔라듐 화합물을 포함하는 수소화가능한 유기 화합물의 수소화에 사용되기에 적절한 촉매를 제공한다. 촉매는 아세틸렌계 화합물의 수소화, 특히 올레핀-함유 기류 중의 아세틸렌의 선택적 수소화에 특히 적당하다.

촉매는 팔라듐이 금속 형태로 존재할 때 수소화를 위하여 활성이다. 촉매는 보통 팔라듐 화합물, 보통 염 또는 산화물이 지지체 상에 존재하는 전구체를 우선 제조하여 제조된다. 알루미늄 지지체 물질 상에 지지된 환원가능한 팔라듐 화합물의 형태로 그러한 촉매를 공급하는 것이 보통 상업적으로 실행되며, 금속 팔라듐으로의 팔라듐 화합물의 환원은 촉매의 최종 사용자에게 의하여 반응기 중에서 동일반응계에서(in situ) 수행된다. 용어 "촉매"는 본원에서 팔라듐이 환원가능한 팔라듐 화합물의 형태로 존재하는 비-환원된 형태, 및 팔라듐이 팔라듐 금속으로 존재하는 환원된 형태 둘다를 지칭하는데 사용된다. 그러므로, 팔라듐 화합물은 팔라듐 염, 예를 들어 니트레이트 또는 클로라이드, 산화팔라듐 또는 팔라듐 금속을 포함할 수 있다.

본 발명의 제2 태양에 따르면, 촉매가 란타늄 원소의 화합물을 포함하는 프로모터를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 알루미늄 지지체 물질 상에 지지된 팔라듐 화합물을 포함하는 촉매 상으로 수소화가능한 유기 화합물 및 수소를 함유하는 기체상 공급물의 혼합물을 통과시키는 단계를 포함하는 수소화가능한 유기 화합물의 수소화 방법을 추가로 제공한다. 촉매는 특히 올레핀계 화합물과 같은 수소화가능한 화합물의 존재시에 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화에 특히 적절하다. 그러므로, 바람직한 형태의 본 발명의 방법은 올레핀, 예를 들어 에틸렌의 존재시에 아세틸렌 및(또는) 고급 알킨의 선택적 수소화를 포함한다.

지지체는 실리카, 티타니아, 마그네시아, 알루미늄 또는 다른 무기 담체, 예를 들어 칼슘-알루미늄에이트 시멘트로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 지지체는 알루미늄을 포함한다. 바람직한 알루미늄 지지체 물질은 알파-알루미늄이 우세하다. 알파 알루미늄은 예를 들어 EP-A-0124744호, US-A-4404124호, US-A-3068303호 및 다른 참조문헌에 기재된 바와 같이 수소화 반응에 사용되는 팔라듐 촉매의 지지체로 사용된다고 이미 잘 알려져 있다. 800-1400°C, 더욱 바람직하게는 1000-1200°C의 온도에서 활성 알루미늄 (예를 들어, 감마 알루미늄 또는 슈도보에마이트(pseudoboehmite))를 소성하여 제조된다. 그러한 온도에서 소성하는 알루미늄의 물리적 특성에 대한 효과는 US-A-3113980호에 상세하게 기재되어 있다. US-A-4126645호에 기재된 바와 같이, 다른 형태의 알루미늄, 예를 들어 활성 알루미늄 또는 전이 알루미늄이 사용될 수 있다. 보통 지지체 (예를 들어, 알파 알루미늄)는 비교적 작은 표면적을 가진다. 선행 기술의 교시에 따르면, BET 방법

에 의하여 결정할 때, "전위" 수소화에 사용하기 위하여 표면적은 $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 미만, 더욱 바람직하게는 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 미만이다. 지지체는 비교적 다공성이 낮은 것, 예를 들어 $0.05\text{-}0.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 이 바람직하다. 바람직하게는, 평균 공극 직경은 0.05-1 마이크로, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 0.5 마이크로,의 범위 내에 있다.

촉매는 적절한 물리적 형태로 제공될 수 있으나, 고정 베드 수소화 반응에 있어서는 1 mm 초과,의 최소 치수를 갖는 형상화된 입자(shaped particle)가 바람직하다. 형상화된 입자는 임의로 통로 또는 구멍이 있는 실린더, 정제, 구형 또는 돌출된 실린더와 같은 다른 형상 형태일 수 있다. 다르게는, 과립은 덜 바람직하다. 그러한 입자는 타정, 과립화, 압출 등과 같은 공지 방법에 의하여 형성될 수 있다. 작은 입자의 베드를 통한 압력 저하가 통상적으로 보다 큰 입자의 베드를 통한 경우보다 크기 때문에, 적절한 입자 치수는 사용되는 조건에 따라서 선택된다. 보통, 정련 공정 흐름에서의 아세틸렌의 수소화를 위한 촉매 입자는 약 2 내지 5 mm의 최소 치수를 가지며, 예를 들어 약 3 mm 직경 및 3 mm 길이의 실린더가 적절하다. 촉매 지지체는 팔라듐 및 프로모터 화합물이 도입되기 전에 바람직한 입자로 형상화될 수 있거나, 다르게는 지지된 촉매가 제조 후에 형상화될 수 있다. 팔라듐 및 프로모터 화합물의 적용은 필요한 경우 비균질 촉매 입자를 제공하도록 조절될 수 있도록 미리 형성된 형상화된 촉매 지지체를 사용하는 것이 매우 바람직하다. 앞서 언급한 바와 같이, 지지된 팔라듐 촉매는 보통 활성 금속이 촉매의 표면에 또는 그 근처에만 제공되는 셸-형 촉매로서 제공된다. 그러한 비균질한 분포를 이루기 위하여, 지지체 입자가 형성된 후에 활성 금속 화합물을 적용하는 것이 필요하다. 시판되는 촉매 지지체는 다양한 적절한 입자 형상 및 크기로 쉽게 입수가 가능하다.

팔라듐을 숙련된 촉매 제조업자에게 잘 알려진 임의의 적절한 방법, 예를 들어 US-A-5063194호에 기재된 바와 같이 증기 증착 또는 가용성 팔라듐 화합물 용액으로 지지체를 함침(impregnation)함으로써 촉매에 도입할 수 있다. 팔라듐 니트레이트 또는 팔라듐 클로라이드, 술페이트, 아세테이트와 같은 가용성 팔라듐 또는 팔라듐 아민 복합체의 용액으로 지지체 물질을 함침하는 것이 바람직한 제조 방법이다. 지지체에 적용되는 용액의 부피를 지지체 물질의 공극을 막 채우거나 공극을 거의 채우기에 충분하도록 (예를 들어, 사용된 부피가 계산되거나 측정된 공극 부피의 약 90-95%일 수 있음) 계산하는, 초기 습윤 기술(incipient wetness technique)이 바람직하다. 용액의 농도는 완성된 촉매의 팔라듐의 필요량을 제공하도록 조절된다. 용액은 바람직하게는 보통 실온에서 지지체 상으로 분무에 의하여 적용된다. 용액으로 지지체를 침지(dipping)하는 것과 같은 대체 방법이 사용될 수 있다. 그 후, 함침된 지지체를 건조시키고, 그 후 승온에서 처리하여 함침된 팔라듐 화합물을 산화 종으로 전환시킬 수 있다. 예를 들어, 팔라듐을 팔라듐 니트레이트 용액으로 지지체에 적용할 때, 바람직하게는 건조된 함침 물질은 물질에서 질소를 제거하고 주로 산화팔라듐일 수 있는 보다 안정한 팔라듐 종을 형성하도록 하기 위하여 400°C가 넘는 온도에서 처리한다.

팔라듐은 전체 촉매 중량에서 Pd 금속에 기초하여 약 50 ppm 내지 약 1 중량% 범위의 수준으로 존재하지만, 촉매 중 팔라듐의 양은 목적하는 용도에 따라 다르다. C₂ 또는 C₃ 기류로부터 아세틸렌계 종의 제거를 위하여, 팔라듐은 바람직하게는 전체 촉매의 중량으로 계산하여 약 50 ppm 내지 약 1000 ppm(중량) 범위의 수준으로 존재한다. 보다 바람직하게는, 이러한 적용을 위한 Pd 수준은 100-500 ppmw 범위이다. 고급 탄화수소를 예를 들어 파이가스 흐름(pygas stream) 중에서 처리할 경우, 촉매는 통상적으로 보다 큰 팔라듐 로딩, 예를 들어 0.1 % 내지 1 %, 더욱 바람직하게는 약 0.2 %-약 0.8 % 을 포함한다. "말단" 반응을 위한 촉매 중 Pd의 양은 "전위" 반응을 위한 촉매에 필요한 양보다 많을 것이다.

란탄족 원소 프로모터 화합물은 팔라듐 화합물에 사용되는 방법과 유사한 방법을 촉매로 도입될 수 있다. 즉, 란탄족 원소 화합물의 가용성 염의 용액을 지지체 내로 함침하거나 지지체 상으로 분무할 수 있다. 프로모터의 적절한 가용성 화합물은 니트레이트, 염기성 니트레이트, 클로라이드, 아세테이트 및 술페이트를 포함한다. 팔라듐 화합물 및 프로모터 화합물을 서로 동시에 또는 각각의 시간에 지지체 상으로 도입할 수 있다. 예를 들어, 프로모터 화합물의 용액을 지지된 팔라듐 화합물을 포함하는 형성된 물질로 적용할 수 있다. 다르게는, 팔라듐 화합물 및 란탄족 원소 둘다를 함유하는 용액을 지지체 물질로 적용할 수 있다.

프로모터 화합물은 란탄족 원소 화합물, 즉 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu에서 선택되는 원소의 화합물이다. 바람직한 프로모터 화합물은 세륨, 가돌리늄 또는 란타넘 화합물에서 선택되고, 가장 바람직하게는 세륨 화합물이다. 란탄족 원소 화합물은 보통 산화물의 형태로, 예를 들어 세륨의 경우에는 Ce₂O₃의 형태로 촉매 중에 존재한다.

란탄족 원소 프로모터 화합물은 프로모터 금속 및 전체 촉매의 중량 기준으로 15-8000 ppmw, 더욱 바람직하게는 50-5000 ppmw 농도로 존재한다. 프로모터가 세륨 화합물인 경우, 보다 바람직한 농도는 50-2500 ppmw이다. 예를 들어 파

이가스 흐름과 같은 고급 탄화수소 처리를 위하여 보다 높은 농도의 Pd를 함유하는 촉매에 있어서, 프로모터의 농도는 예를 들어 5 중량% 까지로 증가할 수 있다. Pd 대 란탄족 원소 프로모터 금속의 원자비는 바람직하게는 1:0.5-1:5 범위, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:3.5 범위이다.

Pd 및 바람직하게는 란탄족 원소 화합물이 지지체의 표면에 또는 근처에 층으로만 존재하는 것, 즉, 촉매가 "셀" 형인 것이 바람직하다. 선택적 수소화의 용도에 있어서, 활성 촉매와 기류의 접촉 시간을 최소화하고, 이로써 선택성을 증가시키도록 활성 성분이 표면 근처의 비교적 얇은 층에 농축되어 있는 촉매를 사용하는 것이 이롭다. 활성층은 내마모성(resistance to attrition)을 개선하기 위하여 지지체 표면 아래에 위치할 수 있다. 통상적으로, 바람직한 촉매에 있어서, Pd 및 바람직하게는 란탄족 원소 화합물은 촉매 지지체의 표면으로부터 약 500 μm 까지의 층, 특히 표면으로부터 약 20 내지 300 μm 사이의 층에 농축된다.

본 발명의 촉매의 바람직한 실시태양은 알루미늄 촉매 지지체 및 팔라듐 화합물 및 프로모터 화합물을 포함하고, 상기 팔라듐 화합물은 촉매 중량 기준으로 50ppmw-500 ppmw으로 존재하고, 상기 프로모터 화합물은 세륨, 가돌리늄 또는 란타늄 화합물에서 선택되고, 전체 촉매 중량 기준으로 50-2500 ppmw 농도로 존재한다.

본 발명의 방법 및 촉매는 올레핀 흐름으로부터 아세틸렌 및 고급 아세틸렌, 예를 들어 메틸 아세틸렌 및 비닐 아세틸렌을 제거하는데 유용하다. 통상적인 공정은 10 bar 내지 50 bar(게이지), 특히 약 20 bar 이하의 압력에서 조작한다. 조작 온도는 조작 압력에 따라서 다르지만, 플랜트의 인접 공정 단계의 필요에 따라서 통상적으로 40 내지 70°C의 유입 온도 및 80 내지 130°C, 또는 그이상의 유출 온도에서 조작한다.

본 발명의 촉매 및 공정은 이하의 실시예에서 보다 자세하게 설명할 것이다.

실시예

촉매의 시험 (전위 조건)

약 20 cm^3 의 전체 촉매 펠렛 (통상적으로 $20 \pm 1 \text{ cm}^3$)을 정확하게 칭량하고, 그후 315 g의 비활성 알루미늄 회석제와 혼합하였다. 그후, 촉매 및 회석제 혼합물을 20 mm의 내부 직경 및 200 cm^3 의 용적을 갖는 관상(tubular) 반응기에 채웠다. 촉매를 20 bar에서 GHSV 5000 hr^{-1} 에서 3시간 이상 동안 90°C에서 동일반응계내에서(in-situ) 100% 수소로 전처리한 후, 시험을 개시하기에 앞서 주위 온도로 냉각하면서 질소를 제거하였다.

데-에타나이저 오버헤드(de-ethaniser overhead) 전위 조건을 촉진하기 위하여 고안된 모델 공급 기체를 20 bar 게이지 압력에서 5,000 hr^{-1} 의 기체 시간당 공간 속도(gas hourly space velocity)로 반응기로 공급하였다. 기체 공급물의 조성은 다음과 같다:

아세틸렌/mole% 0.6

일산화탄소/ppmv 100

에틸렌/mole% 30.0

수소/mole% 15.0

질소 나머지

촉매 베드 온도를 출구에서의 아세틸렌 농도가 3ppmv 이하일 때 이루어지는 아세틸렌 클린업(T_{CUT})을 위하여 약 2.5°C 단계로 증가시켰다. 실험을 온도 상승(runaway)(T_{LOT})시까지 1°C 단계로 증가시켜서 계속하였다. 발열이 검출되는대로, 반응기를 냉각을 보조하기 위하여 질소를 처리하여 켄칭하고, 이로써 잠재적인 반응물을 흘려버렸다. 모든 기체 조성을 기체 크로마토그래피에 의하여 분석하였다. 유입구 및 출구 아세틸렌 농도를 비교하여, 주어진 온도 (T_{p})에서의 아세틸렌 전환을 하기 식으로 계산하였다.

$$\% C_2H_2 \text{ Conv} = [(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}] / (C_2H_2)_{in} \times 100$$

여기서, $C_2H_2(in)$ 은 아세틸렌의 유입 농도이고, $(C_2H_2)_{out}$ 는 아세틸렌의 유출(출구) 농도이다.

에틸렌 선택성 (과수소화에 있어서)은 하기 식으로 계산하였다:

$$\%S_{C_2H_4} = 100 - \%S_{C_2H_6}$$

여기서, $\%S_{C_2H_6}$ 은 하기 식으로 정의되는 에탄 선택성이다.

$$\%S_{C_2H_6} = \{[(C_2H_6)_{out} - (C_2H_6)_{in}] / [(C_2H_2)_{in} - (C_2H_2)_{out}]\} \times 100$$

실시예 1

200 ppm의 Pd 및 1:0 내지 1:10의 Pd:Ce 원자비를 갖는 촉매를 얻기 위한 세륨의 필요량을 포함하는 촉매를 촉매의 공극을 채우기에 충분한 팔라듐 니트레이트 및 세륨 (III) 니트레이트 6수화물의 수용액의 계산된 부피로 실온에서 분무하여 알루미나 지지체를 함침하여 3.2 mm의 직경 실린더형 펠렛 형태로 제조하였다. 용액 중의 세륨과 팔라듐의 농도를 각 금속 화합물의 필요량을 갖는 촉매를 제조하도록 조절하였다. 소위 "초기 습윤" 방법에 의한 지지된 촉매 화합물의 제조 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다. 얻어진 물질을 공기 중에서 3 시간동안 105℃에서 건조한 후, 공기 중에서 4시간 동안 450℃로 가열하여 질소를 제거하였는데, 즉 세륨 및 팔라듐 니트레이트를 산화 중으로 전환하였다. 촉매를 상기한 바와 같이, "전위" 조건 하에서 시험하고, 표 1에서 결과를 나타내었다. 선택성을 각 촉매에 대하여 클린-업 온도에서 계산하였다. 결과는 프로모팅되지 않은 팔라듐 촉매와 비교하여, LOT-CUT 작동성 범위(operability window)가 보다 넓으며, 에틸렌에 대한 선택성이 본 발명의 촉매를 사용할 때 현저하게 우수하다는 것을 나타낸다.

실시예 2

세륨 대신에 가돌리늄을 함유하는 촉매를 세륨 (III) 니트레이트 6수화물 대신 가돌리늄 니트레이트 용액 (가돌리늄 (III) 니트레이트 6수화물을 이용하여 제조됨)으로 치환한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법으로 제조하였다. Pd:Gd 원자비는 1:2였다. 촉매를 상기한 바와 같이 "전위" 조건 하에서 시험하고, 결과를 표 2에서 나타내었다.

실시예 3

세륨 대신에 란타늄을 함유하는 촉매를, 세륨 (III) 니트레이트 6수화물 대신 란타늄 니트레이트 용액 (란타늄 니트레이트 6수화물을 이용하여 제조됨)으로 치환한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법으로 제조하였다. Pd:La 원자비는 1:2였다. 촉매를 상기한 바와 같이 "전위" 조건 하에서 시험하고, 결과를 표 2에서 나타내었다.

[표 1]

촉매	프로모터	Pd : Ce 원자비	CUT (°C)	LOT (°C)	LOT-CUT (°C)	% C ₂ H ₄ 선택성
비교예	없음	-	57	97	40	90.0
실시예 1a	Ce	1 : 0.1	53	95	42	92.3
실시예 1b	Ce	1 : 0.5	55	97	42	92.9
실시예 1c	Ce	1 : 1	58	108	50	93.4
실시예 1d	Ce	1 : 1.25	58	113	55	94.4
실시예 1e	Ce	1 : 2	58	115	57	96.3
실시예 1f	Ce	1 : 3	58	115	57	96.8
실시예 1g	Ce	1 : 4	58	80	22	83.4
실시예 1h	Ce	1 : 5	57	58	1	63.0

[표 2]

촉매	프로모터	Pd: 프로모터 금속 (원자비)	CUT (°C)	LOT (°C)	LOT-CUT (°C)	% C ₂ H ₄ 선택성
비교예		-	57	97	40	90.0
실시예 2	Gd	1:2	57	102	45	94.3
실시예 3	La	1:2	58	110	52	95.1

실시예 4

400ppm의 Pd를 함유하는 2종의 촉매를 제조하였다. 하나 (4a로 표시)는 프로모팅되지 않았고, 다른 하나 (4b)는 1:2의 Pd:Ce 원자비로 세륨을 함유하였다. 촉매를 실시예 1에 기재한 일반적인 방법에 따라서 팔라듐 (및, 존재한다면 세륨) 니트레이트 수용액으로 알루미늄 지지체를 함침하여 제조하였다. 촉매를 하기와 같이, 말단 수소화 조건 하에서 시험하였다.

촉매의 시험 (말단 조건)

약 20 cm³의 전체 촉매 펠렛을 315 g의 비활성 알루미늄 희석제와 혼합하고, 관상 반응기에 채웠다. 촉매를 20 bar에서 GHSV 5000 hr⁻¹에서 3 시간 이상 동안 90°C에서 동일반응계내에서(in-situ) 100% 수소로 전처리한 후, 시험을 개시하기에 앞서 주위 온도로 냉각하면서 질소를 제거하였다. 말단 조건을 촉진하기 위하여 고안된 모델 공급 기체를 17 bar 게이 지 압력에서 2,000 hr⁻¹의 기체 시간당 공간 속도로 반응기로 공급하였다. 기체 공급물의 조성은 다음과 같다:

아세틸렌/mole% 1.00

수소/mole% 1.05

에틸렌/mole% 나머지

출구의 아세틸렌 농도가 3ppmv 이하일 때 얻어지는 아세틸렌 클린-업 온도 (T_{CUT})로 5°C의 단계로 촉매 베드 온도를 증가시켰다. 모든 기체 조성을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 유입구 및 출구 아세틸렌 농도를 비교하여, 주어진 온도 (T_n)에서의 아세틸렌 전환, 및 에틸렌 선택성을 상기한 전위 시험에서 기재한 수학적 및 방법을 이용하여 계산하였다. 클린-업 온도에서의 전체 부텐 함량(1-부텐, cis-2-부텐 및 trans-2-부텐의 합) 및 또한 1,3-부타디엔 함량을 하기와 같이 계산하였다.

$$\text{부텐 함량 (ppmv)} = (\text{전체 부텐})_{\text{out}} - (\text{전체 부텐})_{\text{in}} \text{ (ppmv)}$$

유사하게 1,3-부타디엔 함량은 하기와 같이 계산하였다.

$$\text{부타디엔 함량 (ppmv)} = (\text{부타디엔})_{\text{out}} - (\text{부타디엔})_{\text{in}} \text{ (ppmv)}$$

결과를 표 3에서 나타내었고, Ce-촉매가 사용될 때 에틸렌 선택성이 현저하게 개선되었음을 나타내었다. 과수소화로 인한 에탄의 낮은 농도 이외에, C₄ 화합물 (부타디엔 및 부텐)의 농도가 현저하게 감소하였다. 이들 물질은 공급물 중에는 존재하지 않으며, C₂ 화합물의 올리고머화에 의하여 형성되었다. 이들은 촉매 비활성화를 야기하는 "그린 오일"의 전구체로 생각된다.

[표 3]

촉매	Pd : Ce (원자비)	CUT (°C)	에탄 함량 (ppm)	부텐 함량 (ppm)	부타디엔 함량 (ppm)	C ₂ H ₄ 선택성 (%)
4a(비교예)	1 : 0	38	217	45	3466	97.8
4b	1 : 2	43	107	93	346	99.2

(57) 청구의 범위

청구항 1.

지지체 물질 상에 지지된 팔라듐 화합물을 주로 하여 이루어지며, 란탄족 원소 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 수소화가능 유기 화합물의 수소화에 사용하기에 적절한 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, 지지체가 실리카, 티타니아, 마그네시아, 알루미늄, 실리카-알루미나, 칼슘-알루미늄에이트 시멘트 또는 이들 화합물의 혼합물에서 선택되는 것인 촉매.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 지지체가 알루미늄을 포함하는 것인 촉매.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 공극 직경이 0.05-1 마이크론 범위 내에 있는 것인 촉매.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 1 mm 초과와 최소 치수를 갖는 형상화된 입자의 형태인 촉매.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 란탄족 원소 화합물이 세륨, 가돌리늄 또는 란타넘 화합물인 촉매.

청구항 7.

제6항에 있어서, 란탄족 원소 화합물이 세륨 화합물인 촉매.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 팔라듐이 Pd 금속 및 전체 촉매의 중량으로 환산하여 약 50 ppm 내지 약 1 중량% 범위의 양으로 존재하는 촉매.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 란탄족 원소 화합물이 란탄족 원소 금속 및 전체 촉매의 중량 기준으로 50-5000 ppmw의 농도로 존재하는 촉매.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, Pd 대 란탄족 원소 금속의 원자비가 1:0.5-1:3.5 범위인 촉매.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 팔라듐이 팔라듐 금속의 형태로 존재하는 촉매.

청구항 12.

지지체 물질 상에 지지된 팔라듐 화합물을 주로 하여 이루어진 촉매 상으로 수소화가능 유기 화합물과 수소를 함유하는 기체상 공급물의 혼합물을 통과시키는 단계를 포함하며, 상기 촉매가 추가로 란탄족 원소 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 수소화가능 유기 화합물의 수소화 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 수소화가능 유기 화합물이 아세틸렌계 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 기체상 공급물 흐름이 수소 이외에 작은 비율의 아세틸렌계 화합물 및 큰 비율의 올레핀계 화합물을 함유하는 것인 방법.

청구항 15.

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 기체상 공급물 흐름이 수소 이외에 작은 비율의 아세틸렌 및 큰 비율의 에틸렌을 함유하는 것인 방법.

청구항 16.

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매인 방법.