(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 37/02

(45) 공고일자 1999년08월02일
(11) 등록번호 10-0211630
(24) 등록일자 1999년05월04일

(21) 출원번호 10-1994-0009659
(22) 출원일자 1994년05월02일
(65) 공개번호 특1994-0025632
(43) 공개일자 1994년12월08일
(30) 우선권주장 8/055343 1993년05월03일 미국(US)

(73) 특허권자 휘립프스 피트로오리암 캄파니 린다 에스 잘리
미합중국 오크라호오마주 74004 바아틀즈빌시
(72) 발명자 지아네쉬 카아레
미합중국 오크라호우 마주 74006 바아틀즈빌시 윌리엄스 버어그 2657
랜덜 앨런 포오터
미합중국 오크라호우 마주 74006 바아틀즈빌시 랜취 로오드 5307
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 이태영

(54) 탈수소 촉매의 제조 방법

요약

아연 알루미네이트로 구성되는 지지체가 함침 용액으로부터 백금 및 주석중 적어도 하나로 함침되는 유형의 탈수소 촉매를 제조하기 위한 방법에서, 개선점은, 용액내 주석 화합물, 백금 화합물, 및 카르복실산으로 구성되는 함침 용액과 지지체를 접촉시킴으로써 백금 및 주석으로 지지체를 동시에 함침시키는 것으로 구성된다. 이렇게 제조된 촉매는 증기의 존재하에 분자당 2-8 탄소 원자를 함유하는 적어도 한 알칸의 탈수소 반응에 사용될 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

탈수소 촉매의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

일면에 따라, 본 발명은 아연 알루미네이트-함유 지지체상 백금 및 주석으로 구성되는 촉매에 관한 것이고, 다른 면에 따라, 상기 촉매의 신규한 제조 방법 및 알칸 탈수소 반응에 있어서 촉매의 사용에 관한 것이다.

아연 알루미네이트-함유 지지체상 백금 및 주석으로 구성되는 탈수소 촉매의 제조에 있어서, 용액내에 용해된 백금 화합물 또는 주석 화합물중 적어도 하나를 가지는 함침 용액과 상기 지지체를 접촉시킴으로써 백금 및/또는 주석으로 지지체를 함침시키는 것이 공지된다. 그러나, 활성 (즉, 전환), 올레핀에 대한 선택성, 및 불활성화 속도에 관한 상기 탈수소 촉매에 있어서의 개선이 바람직할 것이다.

본 발명의 일면에 따라, 아연 알루미네이트로 구성되는 지지체가 함침 용액으로부터 백금 및 주석으로 함침되는 유형의 탈수소 촉매를 제조하는 방법이 제공되고, 이때, 지지체는 백금 화합물 및 옥살산 및 물을 혼합함으로써 제1용액을 형성하고; 주석 화합물 및 무기산 및 물을 혼합함으로써 제2용액을 형성하고나서; 제1 및 제2 용액을 혼합함으로써 제조되는 함침 용액과 지지체를 접촉시킴으로써 백금 및 주석으로 동시에 함침된다.

본 발명의 또 다른 면에 따라, 상기-서술된 방법에 다라 생성된 탈수소 촉매 및 또한 증기의 존재하에 분자당 2-8 탄소원자를 함유하는 적어도 한 알칸의 적어도 한 알켄으로의 탈수소 반응에 있어서 상기 촉매의 사용 방법이 제공된다.

후속의 실시예에서, 본 발명에 따라 제조된 탈수소 촉매는, 알칸의 탈수소 반응에 있어서, 선행 기술 방법에 따라 생성된 비교 촉매보다 더 높은 활성, 더 높은 올레핀(특히 모노올레핀)에 대한 선택성, 및 더 느린 불활성화 속도를 나타낸다는 것이 보여진다.

아연 알루미네이트-함유 지지체를 제조하는 현재 바람직한 방법에서, 아연 알루미네이트는, 적당량(바람직하게 거의 등몰량)의 산화아연 및 알루미나를 혼합 (바람직하게 적합한 분쇄기에서 건조-혼합)하고, 혼합을 계속하면서 묽은 아세트산 용액같은 묽은 산 수용액 또는 물을 첨가하고, 결과 얻어진 습식 혼합물을 (바람직하게 약 150-250℃ 에서) 건조시키고나서 충분히 고온(바람직하게 약 750-1200℃ 보다 바람직하게 약 750-1000℃에서)에서 충분히 긴 시간(바람직하게 약 1-10 시간) 동안 건조 혼합물을 (바람직하게 공기 내 가열함으로써) 하소시켜 아연 알루미네이트를 생성하는 것으로 구성되는 방법에 의해 제조된다. 사용된 알루미나는 임의 적합한 형태, 예컨대 수화되거나 화염-가수분해된 형태로 제공될 수 있으나, 바람직하게 수화된 알루미나, 가장 바람직하게 베마이트 또는 슈우도베마이트(pseudoboehmite) 같은 알루미나 일수화물이다. 흑연 및/또는 칼슘 알루미네이트 같은 여러 가지 다른 첨가제가 또한 혼합 단계중에 제

공될 수 있다. 지지체내에 칼슘 알루미네이트의 포함이 특히 바람직하다. 완전한 건조-혼합, 및 물 또는 산 수용액과의 연속 혼합을 위해 요구되는 시간은 특별한 혼합 장치, 혼합될 성분의 양, 및 다른 작업 매개변수에 의존한다. 상기-서술된 건조 혼합물은 물로 적당히 습윤되고나서, 압출되고, 정제화되고, 과립화되거나, 또는 하소전에 임의 다른 적합한 형태로 공정될 수 있다. 원한다면, 아연 스테아레이트 같은 적합한 윤활제가 건조 혼합물의 상기 공정에서 사용될 수 있다.

지지체의 제조후에, 상기 지지체는 적어도 백금 화합물, 주석 화합물, 옥살산 및 무기산으로 구성되는 함침 용액과 지지체를 접촉시킴으로써 백금 및 주석으로 동시에 함침된다. 이 접촉 단계는 임의 적합한 방식으로, 예컨대 실질적으로 용액내 백금 및 주석 모두가 지지체내로 확산되도록 하는 충분한 시간동안 함침 용액내에 지지체를 함침시킴으로써, 또는 함침 용액으로 지지체를 분무시킴으로써 수행될 수 있다. 지지체를 분무할 때, 실질적으로 용액내 모든 백금 및 주석이 지지체내로 확산되도록, 지지체의 공극 부피와 거의 등량인 함침 용액의 부피, 이어서 바람직하게 약 0.1-24시간, 보다 바람직하게 0.25-1시간의 적합한 숙성 기간을 사용하는 것이 전형적이다. 지지체가 함침 용액내에 침지된다면, 함침될 지지체 부피의 약 1-2배인 부피의 용액을 사용하는 것이 전형적이다.

함침 용액은 본질적으로 물, 백금 화합물, 주석 화합물, 카르복실산, 및 무기산으로 구성되는 수용액이다. 백금 화합물의 백금, 주석 화합물의 주석, 옥살산, 및 무기산의 바람직한 중량 백분율은 각각 지지체의 중량을 기준으로 하기와 같다: 바람직하게 약 0.05-5중량%, 및 가장 바람직하게 0.1-1중량%의 백금: 바람직하게 약 0.1-5중량%, 및 가장 바람직하게 0.5-2중량%의 주석: 바람직하게 약 1-30중량%, 가장 바람직하게 5-20중량%의 옥살산: 및 바람직하게 약 0.1-10중량%, 및 가장 바람직하게 1-5중량%의 무기산. 물내에 존재하는 백금 화합물, 주석 화합물, 옥살산, 및 무기산의 농도는 상기 성분이 용액내 남아있는 한 특별히 중요하지는 않고, 지지체의 중량에 비해 바람직한 양으로 제공된다.

함침 용액으로부터 백금으로 지지체를 함침시킬 수 있는 임의 백금 화합물은 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 적합한 백금 화합물은 염화백금, 클로로백금산, 암모늄 클로로플라티네이트, 백금 디아민 옥살레이트, 및 백금 역화테트라민을 포함한다. 클로로백금산이 특히 바람직하다.

함침 용액으로부터 주석으로 지지체를 함침할 수 있는 임의 주석 화합물은 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 적합한 주석 화합물은 할로겐화 주석, 질산염, 옥살산염, 아세트산염, 산화물, 및 수산화물을 포함한다. 주석 할라이드가 바람직하고, 염화제일주석이 특히 바람직하다.

적합한 무기산은, 예컨대 염산, 질산, 황산, 플루오르화수소산 및 인산을 포함한다. 염산이 가장 바람직하다.

함침 용액은 백금 화합물 및 옥살산 및 물을 혼합시킴으로써 제1 용액을 생성하고: 주석 화합물 및 무기산 및 물을 혼합함으로서 제2 용액을 생성하고 나서; 제1 및 제2 용액을 혼합함으로써 제조된다. 여러 가지 성분의 용해를 쉽게하고 또한 지지체내로 백금 및 주석의 확산을 쉽게 하기 위해 지지체의 함침 바로 전에, 약 20℃-90℃, 가장 바람직하게 약 40℃-60℃의 온도로 결과된 함침 용액을 가열시키는 것이 바람직하다.

함침 후에, 함침된 지지체는 바람직하게 약 8-250℃의 온도에서 건조시키고 나서, 약 400-600℃의 온도에서 산소-함유 분위기(즉, 공기)내에서 하소시켰다. 그리고나서, 결과로 얻어진 하소된 촉매는 바람직하게 물로 세척하여 임의 이온(즉, 클로라이드)을 제거하고, 연속적으로 다시 건조시킨다.

상기 서술된 바와 같이 생성된 촉매는 일반적으로 촉매의 중량을 기준으로 특정 중량 백분율로 하기 성분을 함유한다: 약 80-98중량% 아연 알루미네이트: 약 0.05-5중량% 백금: 약 0.1-5중량% 주석: 및 바람직한 실시양태에 따라, 약 1-20중량% 칼슘알루미네이트, 알칸의 탈수소 반응을 촉매하는데 유익한 첨가성분은 또한 Re, Au, Ag, 알칼리 금속, Ce 등과 같이 소량으로 제공될 수 있음은 물론이다. 일반적으로, 촉매의 표면적은 약 5-약 100㎡/g의 범위내이다. 촉매 입자는 원통형, 구형, 과립형 또는 삼엽(三葉)형 같은 김의 적합한 크기 및 모양을 가질 수 있다.

분자당 2-8 탄소원자를 함유하는 임의 적합한 알칸 예컨대, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 및 그의 혼합물은 본 발명의 탈수소 방법에서 공급물로서 사용될 수 있다. 이소펜탄이 특히 바람직하다.

알칸 탈수소 반응의 작업 조건은 잘 공지되어 있다. 증기는 촉매상 코우크스 부착을 경감시키고, 공급물 전환을 향상시키고, 촉매 불활성을 지연시키기 위해 제공된다. 반응 온도는 공급물 알칸의 정상 비등 온도(1 atm.에서 측정된)보다 상당히 더 높고, 일반적으로 약 500℃-650℃, 바람직하게 약 560-610℃의 범위내이다. 증가화된 공급물내 증기 대 알칸(들)의 몰비는 일반적으로 약 0.5 : 1-약 30 : 1, 바람직하게 약 2 : 1 약 10 : 1의 범위내이다. 압력은 일반적으로 약 0-약 200 psig, 및 바람직하게 약 20-약 100 psig의 범위내이다.

탈수소 반응 방법에서, 바람직하게 원하는 몰비에서 예비혼합된 증기 및 증기화된 알칸은 일반적으로 예비가열되고, 촉매의 고정상을 함유하는 탈수소 반응기(또는, 연속 또는 평행열의 둘 이상의 반응기)를 통해 통과된다. 탈수소화 방법에서 증기화된 알칸 공급물(증기를 제외하고)의 기체 매시 공간속도는 일반적으로 cc 촉매당 시간 당 약 100-약 10,000cc, 바람직하게 약 500-약 2,000cc/cc/시간의 범위내이다. 증기의 유량은 증기 대 알칸 공급물의 원하는 몰비에 의해 결정된다. O_2가 공정중에 보다 많은 양의 바람직하지 못한 산화탄소(CO 및/또는 CO_2)의 형성을 일으키기 때문에 유리 산소는 탈수소 반응증에 실제적으로 없다.

탈수소반응 공정중에, 촉매는 부분적으로 촉매 표면상의 코우코스 형성 때문에 그의 촉매 활성을 약간 잃는다. 촉매 활성이 효과적 수준 이하로 떨어졌을 때 (일반적으로 증기상 약 6-30 시간 후에), 알칸-함유

공급물의 흐름은 중단되고, 증기 및/또는 불활성 기체(예컨대, N_2, Ar, He)로 구성되는 기체의 퍼어지는, 반응기로부터 탄화수소를 실질적으로 제거하기 위해, 뜨거운 촉매상(약 500 ° - 650℃의 온도에서, 약 1-60분 동안)을 통해 통과된다. 연속적으로, 촉매는 바람직하게 유리 산소-함유 기체, 바람직하게 증기-희석된 공기의 스트림으로 적합한 시간동안 촉매를 처리함으로써 재생성된다. 일반적으로, 재생성 온도는 약 450 ° - 약 750℃의 범위내이고, 증기 대 유리 염기의 몰비는 약 20 : 1-약 200 : 1의 범위내이다. 재생성중에 압력은 일반적으로 약 0-200 psig, 바람직하게 약 20-100 psig이다. 재생성의 기간은 재생성 조건 및 제거될 코우크스 부착물의 양에 의존한다. 일반적으로, 재생성은 약 0.1-약 5시간, 바람직하게 약 0.2-약 1시간동안 수행된다. 이후에, 반응기는 (O_2를 제거하기 위해) 증기 및/또는 불활성 기체로 구성되는 기체로 다시 퍼어징되고, 알칸 공급물의 흐름은 다시 시작되고, 탈수소 반응은 촉매 재생성이 다시 요구될 때까지 재생성된 촉매 조성물로 수행된다.

탈수소 반응 공정의 생성물 혼합물은 주로 모노올레핀(알켄)으로 구성된다. 부-생성물은 CO, CO_2, 파라핀, 및 디올레핀을 포함한다. 이소페탄이 공급물로서 사용될 때, 주로 C_5 모노올레핀, 예컨대 3-메틸부텐-1, 2-메틸부텐-1, 2-메틸부텐-2, 가 생성된다. 이렇게 생성된 모노올레핀계 탄화수소는, 임의 적합한 장치, 예컨대 분별 증류, 흡수/탈착 방법, 또는 막 분리 기술에 의해 탈수소 반응 공정의 생성물 혼합물의 다른 성분으로부터 분리된 후에 회수될 수 있다. 비반응된 공급물이 다른 생성물 혼합물 성분으로부터 실질적으로 분리된 후에, 비반응된 공급물은 촉매를 함유하는 탈수소화 반응기로 재순환될 수 있다.

본 발명의 타당한 변형 및 변화가 이 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 제조될 수 있음은 물론이다.

이제 실시예가 본 발명을 한층 더 설명하기 위해 서술될 것이나, 이는 임의 방식으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[실시예]

이 실시예의 목적은 다른 제조 방법을 사용하여 제조되는 세 각각의 촉매 (촉매 A, B, 및 C)로 얻어진 탈수소 반응 결과를 비교하고 있다. 촉매 A 및 B는 비교 촉매이고, 촉매 C는 본 발명의 촉매이다. 상기 촉매의 제조는 하기로 서술된다.

촉매 A (비교-지지체 물질내로 주석의 혼입, 및 백금 화합물을 함유하는 수용액으로부터 백금으로의 지지체의 연속적 함침): 베마이트 알루미나(Vista Chemical Company, Huston, Tekas, 제품 명칭 Dispal하에) 939g, 산화아연(Zinc Corporation of America, Monaca, Pennsylvania) 597g, 산화제이주석 (Harshaw Chemical co., Cleveland, Ohio) 19.5g, 및 칼슘 알루미네이트(Secar 71 Cement, LaFarge Calcium Aluminates로부터, Chesapeake, VA) 150g을 10분 동안 혼합 연마기내에서 건조 혼합시켰다. 건조 혼합물에 혼합을 계속하면서 3분의 기간에 걸쳐 1부피% 아세트산 수용액 825mL를 첨가했다. 결과로 얻어진 페이스트를 Blue M 순환 고익 오븐내에서 밤새 200℃에서 건조시켰다. 건조된 물질을 분쇄하고, 30 메쉬 스크린을 통해 체치고, 이렇게 습윤된 물질의 총 중량을 기준으로, 수분 수준을 약 10-11 중량% 까지 이르게하기에 충분한 물로 스크린을 통해 통과된 분획을 분무시켰다. 아연 스테아레이트 34g을 결과로 얻은 물질과 블렌딩시키고 나서, 정제화기내에서 정제화시키고, 다이를 장치하여 약 140lb의 압력에서 1/8×1/8 정제를 제조했다.

이후에, 약 6시간에 걸쳐 843℃로 램핑(ramping) 한 후에, 정제를 843℃에서 5시간 동안 공기내 하소시켰다. 지지체상 약 0.6 중량% (촉매의 총량을 기준으로 하여)의 백금을 부착시키기에 충분한 백금 함량을 가지는, 클로로백금산의 함침 수용액을 하소된 정제상으로 분무시켰다. 수평에 대해 예각에서 그의 수직 축 주위를 회전하는 혼합기내에서 상기 정제를 분무시킴으로써 함침 용액으로의 하소된 정제의 피복을 쉽게 했다. 이렇게 함침된 정제를 3시간 동안 150℃에서 공기내 건조시키고나서, 2℃/분의 속도에서 525℃ 온도로 램핑시킨 후에 3시간 동안 525℃에서 흐름 공기 내에서 하소시켰다. 결과로 얻어진 하소된 촉매로부터 클로라이드 이온을 실질적으로 제거하기 위해, 촉매를 82-99℃의 온도에서 물내에서 3시간동안 세척하고나서, 3시간 동안 150℃에서 공기내 건조시켜 최종 촉매를 초래했다. 상기 촉매는 촉매의 총량을 기준으로 약 0.6중량% 백금 및 약 1중량% 주석을 함유했다.

촉매 B (비교-백금 화합물, 주석 화합물, 및 무기산을 함유하는 수용액으로부터 백금 및 주석과 지지체의 동시 함침): 지지체 정제의 제1 배치의 제조에 있어서, (상기 서술된) 산화아연 597g, (상기 서술된) 베마이트 알루미나 939g, 및 (상기 서술된) 30 메쉬 이하의 칼슘 알루미네이트 150g을 10분동안 혼합-연마기내 건조 혼합시켰다. 혼합을 계속하면서 15분의 기간에 걸쳐 1 부피% 아세트산 수용액 825mL를 건조한 혼합물에 서서히 첨가했다. 이후에, 고 순도 흑연(Lonza Inc., Fairla주, New Jersey로 부터의 KS-44 흑연) 30g을 15분의 기간에 걸쳐 혼합하면서 첨가했다. 결과로 얻어진 페이스트를 Blue M 순환 공기 오븐내에서 밤새 200℃에서 건조시켰다. 건조된 물질을 분쇄시키고, 30 메쉬 체를 통해 체치고, 30 메쉬 이하의 결과로 얻어진 분획을 이렇게 습윤된 물질의 총량을 기준으로 수분 함량을 10.51 중량% 이하에 이르게 하기에 충분한 물로 분무시켰다. 결과된 습윤 물질을 촉매 A에 대해 서술된 방식으로 정제화시키고나서, 약 6시간에 걸쳐 843℃로 램핑한 후에 5시간동안 843℃에서 머플 가마에서 공기내 하소시켰다.

지지체 정제의 제2배치를 제1배치와 같은 방식, 단, 분쇄 및 체침으로부터 결과된 물질을 10.51 중량% 대신에 10.01 중량% 이하의 수분 함량에 이르게하기에 충분한 물로 분무시켜 제조했다. 상기 제2배치를 지지체 정제의 제1배치와 혼합하여 지지체 정제의 블렌딩된 배치를 초래했다. 그리고나서, 지지체 정제의 상기 블렌딩된 배치 210g을 2시간동안 150℃에서 공기내 건조시켰다. 상기 건조된 지지체 정제 100g을 사용하여 하기 서술되는 촉매 B를 생성했다.

물 25mLso 클로로백금산 결정 1.58g을 용해시킴으로써 제1용액을 제조했다. 진한 염산(약 37중량% HCl을 함유하는 수용액) 3.0mL 내에 수화된 염화제일주석($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 1.92g을 용해시킴으로써 제2용액을 제조했다. 이렇게 제조한 제1 및 제2용액을 혼합하고 50℃로 가열하여 원하는 함침 용액을 초래했다. 상기-언급된 지지체 정제 100g을 촉매 A에 대해 서술된 바와 같은 일반적 방식으로 함침 용액으로 분무시켜, 약 30분동안 실온에서 숙성시키는 함침된 정제를 초래했다. 그리고나서, 함침된 정제를 150 ℃에서 밤새 공기내 건조시키고나서, 하기 계획에 따라 흐름 공기내에서 하소시켰다: 2℃/분으로 주위 온도로부터 149℃까지 램핑시키고, 1시간동안 149℃에서 유지시키고: 2℃/분으로 149℃로부터 266℃까지 램핑시키고 2시간동안 266℃에서 유지시키고: 2℃/분으로 266℃로부터 524℃까지 램팽시키고 524℃에서 5시간동안 유지시키며: 약 3-4시간에 걸쳐 실온으로 식혔다. 6시간 기간에 걸쳐 물 56.781ℓ(15칼론)으로 세척하고나서, 150℃에서 공기내 밤새 건조시켜 최종 촉매를 초래함으로써 결과 얻어진 하소된 촉매로부터 클로라이드 이온을 실질적으로 제거했다. 상기 촉매는 촉매의 총량을 기준으로 약 0.6중량% 백금 및 약 1중량% 주석을 함유했다.

촉매 C (발명-백금 화합물, 주석 화합물, 카르복실산, 및 무기산을 함유하는 수용액으로부터 백금 및 주석으로의 지지체의 동시 함침): 상기 서술된 바와 같은 방식으로, 단 물 25mL내 옥살산 15g을 용해시키고, 클로로백금산 결정 1.58g을 첨가하고나서 물내에 옥살산을 용해시키기 쉽게 하기 위해 80℃로 가열함으로써 제1 용액을 제조시켜 이 촉매를 제조했다. 상기 제1 용액을 제2 용액과 혼합하여, 촉매 B에 대해 서술한 바와 같은 방식, 이어서 또한 촉매 B에 대해 서술한 것들과 동일한 촉매 제조의 나머지 단계로 함침 용액을 초래했다. 최종 촉매 C는 촉매의 총량을 기준으로 약 0.6중량% 백금 및 약 1중량% 주석을 함유했다.

탈수소화 실행-약 0.3048m (약 1ft)의 길이 및 약 25.4mm(약 1in)의 직경을 가진 실험실 반응기 내에서의 이소펜탄의 탈수소 반응에 각각의 촉매 A, B 및 C를 사용했다. 각 촉매에 대해서 약 25.4-38.1mm(약 1-1 1/2in) 높이의 촉매층(6.0g), 촉매 층 위에 약 127.0-152.4mm(약 5-6in)높이의 알루미나 상부층, 및 촉매층 아래 약 25.4mm(약 1in) 높이의 알루미나 하부층을 포함하는 물질의 다층층을 반응기에 적하시켰다.

액체 이소펜탄을 증발시키고 24cc/시간의 유량으로 반응기 내로 도입하고, 과열된 증기를 25.2cc/시간의 유량으로 반응기 내로 도입하여 6:1의 증기 대 이소펜탄 몰비를 가지는 이소펜탄/증기 혼합물을 제공했다. 다른 공정 조건은 580℃의 촉매층 온도 및 50 psia의 반응기 압력을 포함했다. 존재하는 생성물 기체를 기체 크로마토그래피에 의해 분석했다.

각 촉매에 대한 탈수소화 실행을 중간의 공기 재생성을 가지는 순환의 연속 흐름 공정으로 수행하고, 이때 각 순환은 상기-서술된 온도 및 압력에서: 약 125cc/분의 유량으로 적어도 60분 동안 공기를 통과시키고나서, 촉매의 부가의 15분동안 질소 퍼어징시키는 것으로 구성되는 재생성 단계; 및 이어서 약 7시간동안 반응기를 통해 이소펜탄/증기 혼합물 및 촉매를 통과시키는 전환 또는 탈수소 반응 단계로 구성된다. 세 상기 순환을 각 촉매로 수행했다.

촉매 A, B 및 C에 대한 전환 및 선택성 결과를 표 I에 열거하였다. 각 촉매에 대해 전환된 생성물은 주로 C_5 모노올레핀, 예컨대 3-메틸부텐-1, 2-메틸부텐-1, 및 2-메틸부텐-2를 포함하나, 또한 소량의 부산물, 예컨대, 일산화탄소, 이산화탄소, 파라핀 및 디올레핀을 포함했다. 표 I에서의 전환은 공급물(이소펜탄)의 몰%에 의해 제공하고, 선택성은 전환된 공급물의 몰%에 의해 제공했다. 각각의 순환의 전환(탈수소 반응) 단계내로 1.25 시간 및 4.25 시간에서 수집된 생성물에 대한 세 순환 각각에 대한 자료를 표 1에 제공했다. 1.25 및 4.25 시간에서의 자료의 평균을 또한 제공했다.

[표 1]

촉매 A, B 및 C를 사용한 이소펜탄의 탈수소 반응

순환 1	전환 (몰 %) A	B	C	올레핀에 대한 선택성 (몰 %) A	B	C	모노올레핀에 대한 선택성 (몰 %) A	B	C
1.25 시간	NM[a]	31.9	55.1	NM	80.6	91.9	NM	70.5	84.0
4.25 시간	NM	25.2	49.1	NM	82.1	90.7	NM	68.6	79.9
평균	NM	28.8	51.7	NM	81.0	91.4	NM	68.8	82.3
순환 2									
1.25 시간	53.0	41.0	56.8	88.2	83.1	91.5	80.6	73.9	83.5
4.25 시간	41.3	31.0	47.3	88.7	85.6	91.5	75.2	72.9	82.7
평균	46.7	35.8	52.5	88.5	84.3	91.3	80.1	73.2	82.7
순환 3									
1.25 시간	55.7	34.6	60.2	88.7	84.5	93.0	81.1	74.1	85.1
4.25 시간	45.0	26.6	50.0	89.4	85.1	91.7	80.7	70.0	82.5
평균	50.8	30.7	55.0	89.1	84.1	91.8	81.0	71.5	83.2

[a]NM 은 측정되지 않은 것을 의미한다.

본 발명에 따라 촉매 C가 꾸준히 이소펜탄의 탈수소 반응에서 비교 촉매 A 및 B보다 더 높은 전환, 더 높은 올레핀에 대한 선택성, 및 더 높은 모노올레핀에 대한 선택성을 제공했다는 것이 표 I로부터 보여질 수 있다.

각각의 촉매 및 그들 각각의 순환에 대해 1.25시간에서의 전환 백분율로부터 4.25시간에서의 전환 백분율까지 전환에 있어서의 감소(%)를 표 II에서 열거했다. 전환에서 이 감소의 계산은 특별한 순환의 탈수소 반응 단계중에 촉매의 불활성화 속도의 우수한 지시를 제공한다.

[표 2]

순환 1, 2 및 3에서 촉매 A, B 및 C에 대한 전환에 있어서의 감소

순환	전환 감소(%) A	B	C
1	ND[a]	21	11
2	22	24	17
3	21	23	17

[a]ND는 자료의 부족으로 결정되지 못했음을 의미한다.

촉매 C에 대한 바람직하게 보다 느린 불활성화 속도를 지시하면서, 촉매 A 및 B에 비교할 때 촉매 C에 대해 각 순환에서 보다 적은 정도로 전환이 감소된다는 것을 표 II로부터 보여질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아연 알루미네이트로 구성되는 지지체를 함침용액으로부터 백금 및 주석으로 함침시키는 탈수소반응 촉매를 제조하는 방법으로서, 백금 화합물 및 옥살산 및 물을 혼합함으로써 제1 용액을 생성하고, 주석 화합물 및 무기산 및 물을 혼합함으로써 제2 용액을 생성하며, 상기 제1 및 제2 용액을 혼합함으로써 제조되

는 함침 용액으로 지지체를 접촉시킴으로써 백금 및 주석으로 지지체를 동시에 함침시키는 것으로 구성되는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 무기산이 염산인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 백금 화합물이 클로로백금산이고, 주석 화합물이 염화제일주석인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 지지체가 칼슘 알루미네이트를 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 함침 용액과 접촉되는 지지체를 건조시키고, 이렇게 얻어진 건조되고 함침된 지지체를 약 400-600℃의 온도에서 산소-함유 분위기 내에서 하소시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 6

제1, 2, 3, 4 또는 5항 중 임의 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 촉매와 하나 이상의 알칸을 접촉시키는 것으로 구성되는, 증기의 존재하에 분자당 2-8 탄소 원자를 함유하는 하나 이상의 알칸을 하나 이상의 알켄으로 탈수소반응시키는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 알칸이 이소펜탄을 포함하는 방법.