(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월02일
(11) 등록번호 10-1102121
(24) 등록일자 2011년12월27일

(51) Int. Cl.
C07D 251/60 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7012980
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년01월16일
심사청구일자 2008년11월06일
(85) 번역문제출일자 2005년07월13일
(65) 공개번호 10-2005-0092406
(43) 공개일자 2005년09월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/000327
(87) 국제공개번호 WO 2004/065371
국제공개일자 2004년08월05일
(30) 우선권주장
103 01 703.8 2003년01월17일 독일(DE)
103 37 501.5 2003년08월14일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US5350849 A
전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)
(72) 발명자
쿠르스 크리스티안
독일 69115 하이델베르크 알테 에펠하이머 슈트라쎄 16
단츠 에케하르트
독일 67071 루드빅스하펜 헤르만-헤쎄-슈트라쎄 42
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 강승옥

심사관 : 송건형

(54) 멜라민을 합성하기 위한 2-스테이지 반응기

(57) 요 약

본 발명은 주 반응기 및 후-반응기를 사용하여 고형 촉매 상에 우레아를 침착시키는 것에 의한, 멜라민의 촉매적 제조 방법에 관한 것이다. 낮은 루이스 산도를 가지는 촉매가 주 반응기에서 사용되며 그리고 동등하거나 또는 더 높은 루이스 도를 가지는 촉매가 후-반응기에서 사용된다.

(72) 발명자

슈타이너 볼프강

독일 67159 프리델샤임 하우프슈트라쎄 38

란 랄프-토마스

독일 68167 만하임 카나비히슈트라쎄 8

그라슬러 토마스

독일 67117 림부르거호프 란다우어 슈트라쎄 8

가이어 라이너

독일 68199 만하임 슐슈트라쎄 45

하르트 클라우스

독일 67317 알트라이닝엔 슈타렌벡 6

휠츨레 마르쿠스

독일 67281 키르히하임 바인슈트라쎄 쥐드 6하

특허청구의 범위

청구항 1

주 반응기 및 후-반응기를 사용하여 고형 촉매 상에 우레아를 침착시키는 것에 의한, 멜라민의 촉매적 제조 방법으로서, 낮은 루이스 산도를 갖는 촉매가 주 반응기에서 사용되고, 더 높은 루이스 산도를 갖는 촉매가 후-반응기에서 사용되며, 각각의 촉매는 알루미늄 옥사이드 광물계 촉매, 규소 옥사이드 광물계 촉매, 알루미노실리케이트 광물계 촉매 및 이들의 혼합물로 구성되는 군 유래의 1 이상의 광물계 촉매인 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매가 베이어라이트(bayerite) 광물계 촉매, 보에마이트(boehmite) 광물계 촉매, 깁사이트(gibbsite) 광물계 촉매, 몬모릴로나이트(montmorillonite) 광물계 촉매, 벤토나이트(bentonite) 광물계 촉매 및 머스코바이트(muscovite) 광물계 촉매로 구성되는 군 유래의 1 이상의 광물계 촉매인 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 주 반응기 중 촉매가 유동 베드(fluidized bed)로 존재하는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 주 반응기가 원뿔형 또는 원통형 구조(configuration)를 가지는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기 중 촉매의 루이스 산도가 반응 조건 하에서 1.5-6배만큼 더 높은 부피-표준화된 표면 루이스 산도를 가지는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 주 반응기에 사용되는 촉매의 산도가 0.3 내지 1.8 μmol/g인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기에 사용되는 촉매의 산도가 2 내지 12 μmol/g인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기 중 촉매가 0 내지 60 중량%의 SiO_2 및 100 내지 40 중량%의 Al_2O_3로 구성되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기 중 촉매가 사용 전에 350 내지 950℃에서 활성화되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기 중 촉매가 150 내지 400 m^2/g의 BET 표면적을 가지는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매의 소공 부피가 0.1 내지 1.5 ml/g (N_2) 또는 0.1 내지 2.0 ml/g (Hg 소공측정법)이며, 소공 직경이 10 내지 100 Å인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기 중 체류 시간이 0.1 내지 20 s이며, 촉매에 대한 공간 속도가 0.05 내지 2 g의 HNCO/g(촉매)·h인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 주 반응기 중 체류 시간이 1 내지 50 s이며, 촉매에 대한 공간 속도가 20 내지 700 kg의 우레아/t(촉매)·h인 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 주 반응기 중 반응이 350 내지 450℃ 및 1 내지 15 바의 절대압력에서 수행되는 것인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기 중 반응이 350 내지 500℃ 및 1 내지 15 바의 절대압력에서 수행되는 것인 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 후-반응기 중 촉매가 고정 베드(fixed bed)로 존재하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 촉매가 모노리스(monolith), 중공(hollow) 압출물, 스타(star) 압출물, 펠렛 또는 분쇄 재료(crushed material)로 존재하는 것인 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 주 반응기 중 촉매가 유동 베드로 존재하고, 후-반응기 중 촉매가 고정 베드로 존재하는 것인 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명 세 서

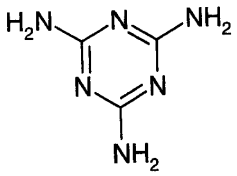
기 술 분 야

[0001] 본 발명은 우레아의 효소적 분해에 의해 멜라민을 합성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 두 스테이지에서 상이한 산도의 촉매를 사용하는 두-스테이지 방법이다.

배 경 기 술

[0002] 멜라민은 화학식 I의 구조를 가지며, 카보닐-함유 화합물과 반응함으로써 멜라민 수지를 제조하는데 사용된다. 그 수지는 그 자체로, 플라스틱으로서, 그리고 페인트 및 니스 중에 사용된다. 우레아의 분해에 의한 멜라민의 제조는 화학 산업에 있어서 다수의 다양한 공지의 방법이다. 원칙적으로 고압 방법과 저압 방법으로 구분된다. 고압 방법은 촉매 없이 압력 〉 약 80 바(abs.) 및 온도 〉 370℃에서 수행된다.

화학식 I

[0003] 

[0004] 그렇지만, 저압 방법은 압력 약 1 내지 10 바(abs.) 및 온도 370 내지 430℃에서 수행되며, 본 발명의 내용에서 더 중요하다. 이 반응은 두 단계로 진행하는 것으로 알려져 있다. 첫째는, 흡열 단계로서, 우레아가 반응하여 암모니아와 이소시아네이트를 형성하게 되며, 발열의 두 번째 단계에서 트리머화되어 멜라민을 형성하고 CO_2를

유리시킨다. 이하의 방정식이 개별 반응을 기술한 것이다.

[0005] $6H_2N-C(O)-NH_2 \rightarrow 6HN=C=O + 6NH_3 \quad \Delta H = 984\ kJ/mol$

[0006] $6HN=C=O \rightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 3CO_2 \quad \Delta H = -355\ kJ/mol$

[0007] ---

[0008] $6H_2N-C(O)-NH_2 \rightarrow C_3N_3(NH_2)_3 + 6NH_3 + 3CO_2 \quad \Delta H = 629\ kJ/mol$

[0009] 저압 방법에 있어서, 3개의 주된 변형이 있으며, 이하에서 상세히 설명한다.

[0010] 린쯔-케미에(Linz-Chemie)의 방법에 있어서, 반응은 두 스테이지로 수행된다. 첫 번째 스테이지에서, 350℃ 및 3.5 바(abs.)에서 용융된 우레아가 모래의 유동 베드(fluidized bed)에서 분해되어 암모니아와 이소시안산을 형성한다. 450℃ 및 대기압에서 연속하여 이소시안산이 고정-베드(fixed-bed) 반응기에서 촉매에 의해 멜라민으로 전환된다. 촉매는 일반적으로 알루미늄 옥사이드 촉매이다.

[0011] DSM-스테미카본(Stamicarbon) 방법은 약 7 바(abs.)에서 수행되는 단일-스테이지 방법이다. 사용되는 촉매는 유동 베드로 사용되는 알루미늄 실리케이트이다. 유동화시키는 기체는 순수한 암모니아이며 오프가스의 워크업에 의해 회수된다.

[0012] 최종적으로, 바스프(BASF) 방법이 있다. 여기서도 역시, 저압(약 2 바 abs.)에서 알루미늄 옥사이드 또는 알루미늄 옥사이드/이산화규소 촉매를 사용하는 유동 베드에서 반응이 수행된다. 유동 베드에 사용되는 기체는 NH_3 및 CO_2를 함유하며 일반적으로 불순물을 획득하기 위해 우레아 용융물로 처리시킴으로써 이미 불순물이 없는, 반응기로부터 재순환된 기체이다.

[0013] 촉매를 사용하지 않는 방법에 비해 원칙적으로 더 간단하고, 더 저렴한 장비의 장점을 제공하는 것인 전술한 모든 촉매 반응을 수행하는 경우 빈번하게 발생하는 문제점은 촉매의 표면 상에 멜라민의 고도의 응축 생성물이 침착(코팅)된다는 것이다. 본원에서 언급될 수 있는 예는 멜렘($C_6H_6N_{10}$, 2,5,8-트리아미노-1,3,4,6,7,9,9b-헵타아자페날렌)이며 3개의 융합된 트리아진 고리로 이루어진 3-고리 화합물이다. 응축 생성물의 과량의 침착은, 예컨대 열처리 및/또는 증기, 공기 또는 암모니아 처리에 의해 촉매의 재생을 필요로 하는 것인 촉매의 불활성화와 관련되지만, 심각한 경우에는 필요한 촉매의 교체도 이루어진다. 게다가, 촉매 상에 응축 생성물의 침착은 상대적으로 신속하게 진행하여 이들 생성물의 스테디-스테이트 농도를 제공하기 때문에, 아주 짧은 시간 기간 이후 불활성화가 빈번하게 발생하며, 따라서, 짧은 시간 간격 때문에 주기적인 재생이 희박하다.

[0014] 지금까지는 높은 수율 또는 낮은 분해 수준을 획득하기 위하여 멜라민의 합성에 사용되는 촉매가 가져야만 하는 특징 또는 조성물에 관한 어떠한 체계적 연구 또는 지식도 없었다.

[0015] JP-A 08 027 126은 멜라민의 합성에만 제한되는 한정된 산도를 가지는 γ-Al_2O_3 촉매를 청구범위에 정의하고 있다.

[0016] Thianranqi Huagong, 2001, volume 26 pages 23~25 (CA 136:135396을 기초로 인용됨)에서는, 멜라민을 합성하기 위한 활성 촉매가 Al_2O_3와 제올라이트 또는 금속 양이온을 함유하는 제올라이트를 혼합함으로써 얻어질 수 있다는 것을 개시하고 있다. 얻어지는 활성은 촉매의 산성 중심에 의한 것이다.

[0017] 그렇지만, 산도가 증가한 촉매를 사용하는 것이, 구체적으로 침착물 형성의 결과로서 촉매 불활성화 및 그것과 관련된 낮은 전환의 문제점을 해결할 수는 없다는 것을 발견하였다.

[0018] 본 발명의 목적은, 특별하게 선택되는 반응 조건 하에서 침착물 형성이 발생하는 결과로써 촉매의 조기 불활성화 없이 높은 전환 및 멜라민 수율을 얻을 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0019] 본 발명자들은, 주 반응기 및 후-반응기를 사용하여 고형 촉매 상에 우레아를 침착시키는 것에 의한 멜라민의 촉매적 제조 방법으로써 본 목적이 달성된다는 것을 발견하였으며, 이 경우, 낮은 루이스 산도를 가지는 촉매가 주 반응기에서 사용되며 그리고 동등하거나 또는 더 높은 루이스 산도를 가지는 촉매가 후-반응기에서 사용된다.

[0020] 본 발명은, 높은 루이스 산도를 가지는 촉매를 사용하는 것이 출발 물질 우레아로 하여금 멜라민으로의 높은 전환을 제공하며 따라서 높은 반응 수율을 유도하게 됨에도 불구하고, 사용되는 촉매 상에 침착물의 형성이 또한 신속하게 발생하게 된다는 인식에 기초한 것이다. 따라서 침착물 형성의 결과로써 촉매의 불활성화는 높은 전환이라는 목적하는 효과를 신속하게 능가하게 된다.

[0021] 침착물의 형성을 피하거나 또는 되돌리기 위해 사용되었던 수단들이 고가인데다, 침착물 형성이 신속하게 발생하기 때문에, 두개의 별개의 반응기(주반응기 및 후-반응기)에서 멜라민의 제조를 수행하는 것이 더 이롭다는 것을 발견하였다. 낮은 루이스 산도의 촉매는 주 반응기에서 사용되며, 상대적으로 낮은 전환을 유도하지만, 또한 침착물 형성도 적게 발생한다. 동일한 루이스 산도 또는 더 높은 루이스 산도를 가지는 촉매가 후-반응기에서 사용된다. 후-반응기 중 촉매는 바람직하게는 더 높은 산도를 가지며, 이는 매우 높은 전환을 가능하게 한다. 따라서 전체적인 전환은 높아지지만 동시에 주 반응기에서 사용되는 촉매 및 후-반응기에서 사용되는 촉매 둘 다의 불활성화가 낮아지게 되는 것을 얻을 수 있다.

[0022] 주 반응기에서, 우레아의 분열로 이소시안산을 형성하고 그리고 트리머화되어 멜라민을 형성하는 것이 모두 발생하지만 후자의 반응은 구체적으로 불완전하게 발생하며, 촉매는 원칙적으로 본 기술 분야의 당업자에게 공지된 임의의 형태 예컨대, 고정 베드, 유동 베드, 순환 유동 베드 또는 이동 베드로 존재할 수 있다. 바람직하게는 촉매는 유동 베드로 사용된다.

[0023] 주 반응기에 사용되는 촉매는 바람직하게는, 알루미늄 옥사이드, 규소 옥사이드 및 알루미노실리케이트 및 다양한 알루미늄 옥사이드, 규소 옥사이드 및/또는 알루미노실리케이트의 혼합물로 구성되는 군 유래의 1 이상의 광물을 포함한다. 구체적으로는 베이에라이트(bayerite), 보에마이트(boehmite), 깁사이트(gibbsite), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 벤토나이트(bentonite) 및 머스코바이트(muscovite), 특히 벤토나이트를 포함하는 것이 바람직하다.

[0024] 전술한 광물은 목적하는 산도를 얻기 위하여 사용하기 전에 본 기술 분야에서 당업자에게 공지된 방식, 예컨대 열 처리로 활성화될 수 있었다. 열 처리는 일반적으로 언급된 광물의 산도를 증가시키기 때문에, 일반적으로 주 반응기에서 사용되는 촉매의 경우에는 수행되지 않는다.

[0025] 주 반응기에서 사용되는 촉매는 바람직하게는 표면 루이스 산도 0.3 내지 1.8 μmol/g, 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5 μmol/g, 특히 0.8 내지 1.2 μmol/g을 가진다. 나타내진 수치들은 390℃에서 프로브 분자로서 피리딘을 사용하는 고-진공 푸리에 전이 적외선 분광기(HV-FTIR)에서 산도를 측정함으로써 얻어진 것이며 그리고 상이한 IR 흡수 밴드를 특징으로 하는 루이스 중심은 피크 면적을 적분함으로써 정량적으로 측정되었다. Turk. J. Chem. 23 (1999), pages 319-327에 기재된 방법은 이 목적을 위해 수행되었다. 5.1 mm의 압축된 촉매 펠렛에 대해 홀더의 내부 직경으로 그 수치들이 측정되었다.

[0026] 통상적인 유동-베드 촉매는 BET 표면적 50 내지 350 ㎡/g, 바람직하게는 100 내지 250 ㎡/g을 가진다. 소공 부피는 0.1 내지 1.0 ml/g의 범위이다. 이 촉매의 평균 입자 크기는 10 내지 500 μm이다.

[0027] 구체화된 촉매의 존재시 본 방법은, 350℃ 내지 450℃, 바람직하게는 380℃ 내지 420℃에서, 절대압력 1 내지 15바, 바람직하게는 1 내지 10 바, 특히 5 내지 8 바에서, 유동 베드 상에서 체류 시간 1 내지 50 s, 바람직하게는 2 내지 30 s으로 및 촉매에 대한 공간 속도 20 내지 700 kg의 우레아/t(촉매)·h, 바람직하게는 50 내지 500 kg의 우레아/t(촉매)·h에서 수행된다.

[0028] 주 반응기는 일반적으로 원통형 또는 원뿔형 형상이다. 본 발명의 하나의 구체예에서, 주 반응기로 사용되는 유동-베드 반응기는 원뿔형 구조를 가진다. 이는 들어오는 기체의 속도를 증가시키게 되며 따라서 더 안정한 유동화 경향을 얻게한다.

[0029] 후-반응기에서 사용되는 촉매는 바람직하게는, 반응 조건 하에서 주 반응기에서 사용된 촉매의 1.5 내지 6배, 바람직하게는 3 내지 5배인 부피-표준화 표면 루이스 산도를 가진다.

[0030] 후-반응기에서 사용되는 촉매의 표면 산도는 바람직하게는 2 내지 12 μmol/g, 더 바람직하게는 3 내지 10 μmol/g, 특히 3.5 내지 6 μmol/g을 가진다. 주어진 수치들은 390℃에서 프로브 분자로서 피리딘을 사용하는 고-진공 푸리에 전이 적외선 분광기(HV-FTIR)에서 산도를 측정함으로써 얻어진 것이며 그리고 상이한 IR 흡수 밴드를 특징으로 하는 루이스 중심은 피크 면적을 적분함으로써 정량적으로 측정되었다. Turk. J. Chem. 23 (1999), pages 319-327에 기재된 방법은 이 목적을 위해 수행되었다. 5.1 mm의 압축된 촉매 펠렛에 대해 홀더의 내부 직경으로 그 수치들이 측정되었다.

[0031] 주 반응기에서 사용된 촉매와 같이, 후-반응기 중 촉매는 바람직하게는, 알루미늄 옥사이드, 규소 옥사이드 및 알루미노실리케이트, 및 알루미늄 옥사이드, 규소 옥사이드 및/또는 알루미노실리케이트의 혼합물로 구성되는 군 유래의 1 이상의 광물을 포함한다. 후-반응기에 사용되는 촉매는 0 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 50 중량%의 SiO_2, 및 100 내지 40 중량%, 바람직하게는 95 내지 50 중량%의 Al_2O_3를 함유한다. 알루미노실리케이트 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.

[0032] 촉매는 BET 표면적 150 내지 400 ㎡/g, 바람직하게는 200 내지 350 ㎡/g을 가진다.

[0033] 요구되는 산도를 얻기 위해 필요한 측정은 본 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있다. 주어진 광물(예컨대 알루미늄 옥사이드 중 이산화규소) 내로의 상이한 원자가의 이온의 도입 및/또는 열 처리에 의해 목적하는 산도가 얻어질 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 언급되는 광물은, 사용 전에 350 내지 950℃에서, 바람직하게는 450 내지 750℃에서 열 처리함으로써 활성화된다.

[0034] 촉매의 소공 부피는 0.1 내지 1.5 ml/g, 바람직하게는 0.2 내지 0.9 ml/g (N_2), 또는 0.1 내지 2.0 ml/g, 바람직하게는, 0.2 내지 1.0 ml/g (Hg 소공측정법)이다. 소공 직경은 10 내지 100 Å, 바람직하게는 30 내지 90 Å이다.

[0035] 본 발명의 방법은 후-반응기 중 체류 시간 0.1 내지 20 s, 바람직하게는 0.5 내지 10 s로, 및 후-반응기 중 촉매에 대한 공간 속도 0.05 내지 2 g의 HNCO/t(촉매)·h, 바람직하게는 0.1 내지 1 g의 HNCO/t(촉매)·h에서 수행된다. 온도는 350 내지 500℃, 바람직하게는 390 내지 450℃이고, 압력은 1 내지 15 바, 바람직하게는 1 내지 10 바, 특히 5 내지 8 바의 절대 압력이다.

[0036] 후-반응기에서, 촉매는 본 기술 분야에서 당업자에게 공지된 적절한 형태, 예컨대 고정 베드 또는 유동 베드로 존재할 수 있다. 후반응기 중 촉매가 반응 도중 단지 소량의 역혼합이 발생하는 것을 허용하는 형태인 것이 이롭다는 것을 발견하였다. 예컨대, 고정-베드 촉매의 경우, 후-반응기 중에 고정-베드 촉매를 사용하게 되는 것이 바람직하다. 유리하게는 고정-베드 촉매는 성형된 바디로서 존재한다. 주 반응기로부터 운반되는 미세 촉매 더스트가 이를 통과할 수 있는 성형된 바디, 예컨대 중공(hollow) 압출물, 모노리스(monolith), 스타(star) 압출물, 펠렛 또는 분쇄 재료(crushed material)을 선택하는 것이 바람직하다. 특히 유용한 형상은 벌집형 및 중공 압출물, 특히 벌집형이다. 언급된 성형된 바디 중에서, 벌집형이 반응 기체가 통과하는 동안 압력 차이와 관련된 최적의 특성을 가진다.

[0037] 전체적으로 γ-알루미늄 옥사이드로 구성되거나 또는 본질적으로 γ-알루미늄 옥사이드로 구성되는 벌집형을 사용하는 것이 바람직하다. γ-Al_2O_3 60 내지 100 중량% 및 SiO_2 0 내지 40 중량%를 함유하는 벌집형이 바람직하다.

[0038] 벌집형 내에서 형상화되는 조성물은 건조 혼합되고 그리고 해교제(peptizing agent), 바람직하게는 질산, 그리고 물과 혼합되며, 이후 팬 밀(pan mill)에서 혼합된다. 적절한 해교제는 본 기술 분야에서 당업자에게 알려져 있다. 또한, 만약 목적한다면, 가열시 잔류물을 남기지 않고 분해되는 유기 보조제를 사용하는 것이 가능하다. 그 예는 카보네이트 및 셀룰로스 유도체이다. 특정 예는 암모늄 카보네이트, 암모늄 옥살레이트 및 하이드록시메틸셀룰로스(예컨대 Walocel® 이라는 상품명으로 판매되는 제품, Wolff Walsrode)를 포함한다. 혼합된 조성물은 이후 압력 하에서 압출되어 목적하는 벌집형 기하를 제공하게 된다. 형상화된 바디는 건조되고 최종적으로, 바람직하게는 〈 600℃에서 하소된다.

[0039] 본 방법은 바람직하게는, 주 반응기에서 전환의 대부분이 발생하고 그리고 후-반응기에서 더 적은 분획으로 전환(나머지 전환)이 발생하도록 수행된다.

[0040] 본 발명은 이하의 실시예로 설명된다. 도면을 참고로 A = 전환 [%]; B = 유기 침착물 [중량%]; C = 작동 시간 [h]이다.

실 시 예

[0041] 실시예 1 (비교예)

[0042] 직경 80 cm 및 촉매 베드 높이 약 8 m를 가지는 파일럿 반응기에서, 약 400℃에서 우레아를 멜라민으로 전환시켰다. 실험된 3개의 촉매[하소된 실리콘-도핑된 알루미늄 옥사이드(촉매 1), 하소된 알루미늄 옥사이드(촉매 2) 및 몬모릴로나이트 유형의 하소되지 않은 알루미노실리케이트(촉매 3)]는 반응 조건 하에서 각각 루이스 산도

4.4, 3.6 및 1.0 μmol/g을 가진다. 유동화 기체 흐름은 약 300 표준 ㎥/h이다.

[0043] 도 1에서 보여지는 바와 같이, 대부분의 산성 촉매(촉매 1)의 초기 전환은 약 90%로 최고이다. 그렇지만, 작동 시간 단지 약 250 시간 이후 촉매 불활성화가 발생하고 전환은 60% 이하로 떨어진다. 촉매 불활성화는 촉매 상에 불활성화의 원인이 되는 유기 침착물의 구축을 수반한다 (도 2).

[0044] 도 3은 최소 산성 촉매(촉매 3, 루이스 산도 단지 1 μmol/g)를 사용하는 대응하는 테스트를 보여준다. 그 촉매는 단지 약 75%의 전환을 나타내지만, 일정한 유기 침착물 때문에 일정한 전환으로 작동한다.

[0045] 따라서, 산성 촉매가 높은 전환을 보장하지만, 그들은 빠르게 불활성화된다는 것을 발견하였다. 더 낮은 산도를 가지는 촉매는 덜 활성이지만, 단지 현저하지 않은 불활성화의 문제점이 있다.

[0046] 실시예 2

[0047] 실시예 1로부터 최소 산성 촉매(촉매 3)를 사용하여 작동된 유동-베드 반응기로부터 30 표준 ㎥/h의 기체를 직경 13.5 ㎝ 및 촉매 베드 높이 1.5 m를 가지는 고정-베드 후-반응기 내에 충진시켰다.

[0048] 고정-베드 후-반응기에 사용된 촉매는 실리콘-도핑된 알루미늄 옥사이드의 10 × 20 × 5 ㎜ 중공 압출물이며 이는 95%의 Al_2O_3 및 5%의 SiO_2 조성을 가지며 그리고 압출 이후 550℃에서 밤새 하소되었던 것이다.

[0049] 약 400℃ 및 절대 압력 1.5 바에서, 또한 촉매의 불활성화 없이 〉90% 전체 전환에서 〉1500 시간의 작동 기간이 가능하다는 것을 보여줄 수 있다 (도 4).

[0050] 상이한 산도의 촉매를 포함하는 주 반응기와 후-반응기의 조합의 결과로서, 낮은 촉매 불활성화와 조합된 높은 선택성으로 높은 전환을 관찰하였다.

[0051] 실시예 1과 2에서 얻어진 초기 및 최종 전환은 이하의 표에 다시 한번 요약하였다.

[0052] 표 1: 실시예 1과 2의 전환

[0053]

	$전환_{초기}$ (%)	$전환_{500\ h}$ (%)
촉매 1	88	56
촉매 2	83	51
촉매 3	73; 일정	
촉매 3 + 후-반응기	92; 일정	

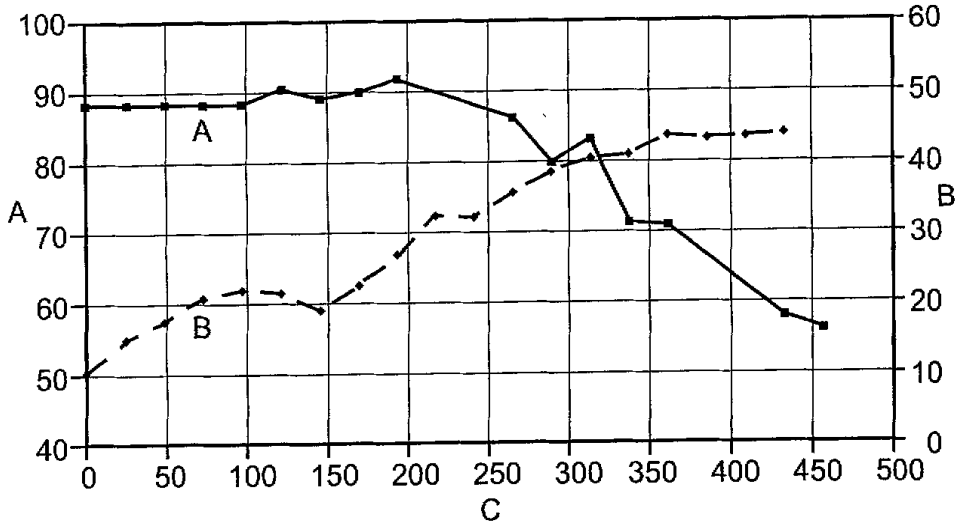
[0054] 실시예 3

[0055] 5%의 SiO_2 및 95%의 알루미늄 옥사이드 하이드록사이드로 구성되는 3 kg 물질 및 5%의 SiO_2 및 95%의 γ-Al_2O_3로 구성되는 물질 7 kg을 5분 동안 건조 혼합하고, 그리고 0.635 kg의 69.3% 강도 HNO_3를 첨가한 이후, 2.5 kg의 탈이온수로 희석하였으며 그리고 Mix-Muller에서 혼합하는 동안 추가로 4.3 kg의 탈이온수와 혼합하였다.

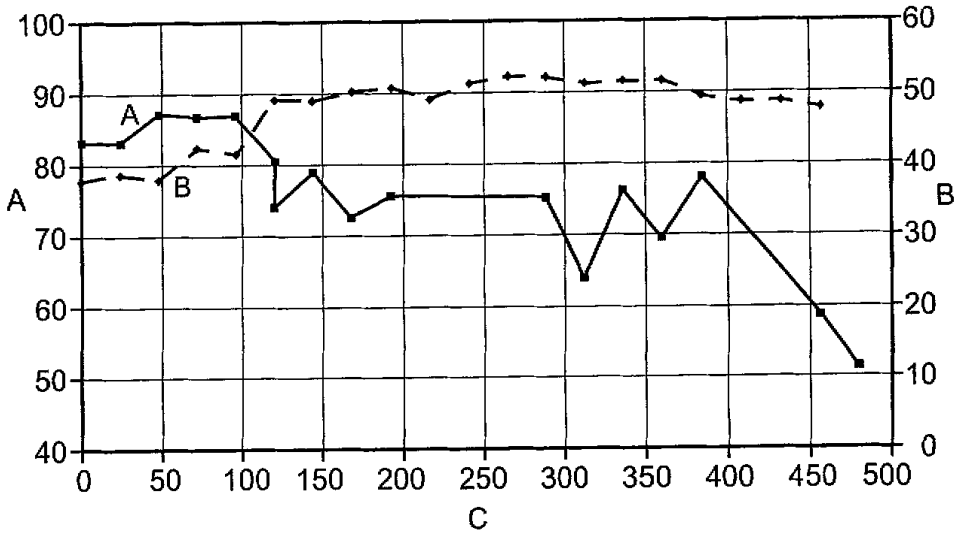
[0056] 모서리 길이 45×45 ㎜ 및 길이 320 ㎜를 가지며 그리고 내부 직경 5.7×5.7 ㎜ 및 웹 두께 1.8 ㎜를 가지는 6×6 셀을 소유하는 벌집형을 50 바의 몰딩 압력 및 온도 20℃에서 압출하였다. 성형된 바디를 실온에서 건조시켰다. 건조 오븐에서, 벌집형을 30℃에서 24시간 동안, 이후 24시간 동안 각 단계에서 10℃ 단계로 60℃까지 건조시켰다. 벌집형을 추가 24시간 동안 60℃에서 건조시켰다. 최종적으로 그 벌집형을 500℃에서 7시간 동안 하소시켰다.

도면

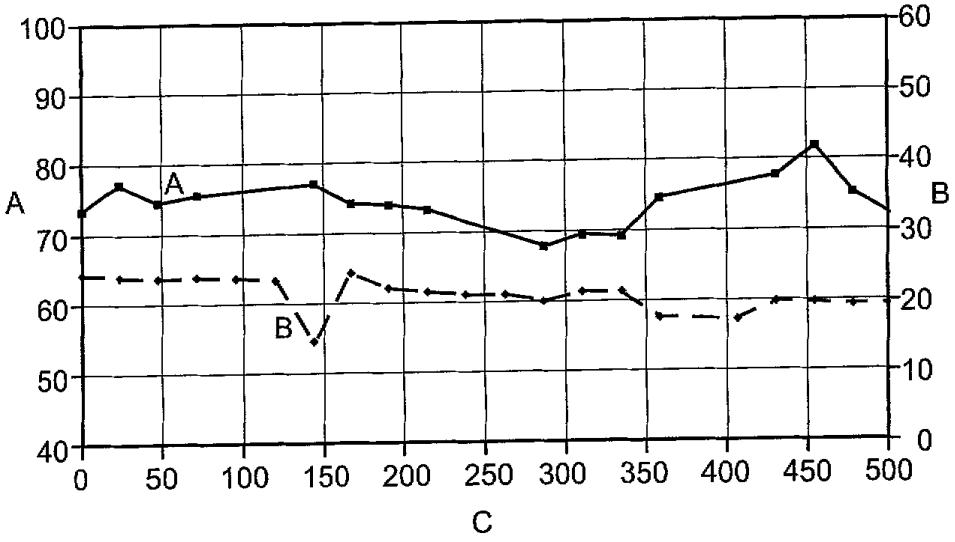
도면1


100
90
80
70
60
50
40
A
60
50
40
30
20
10
0
B
A
B
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
C

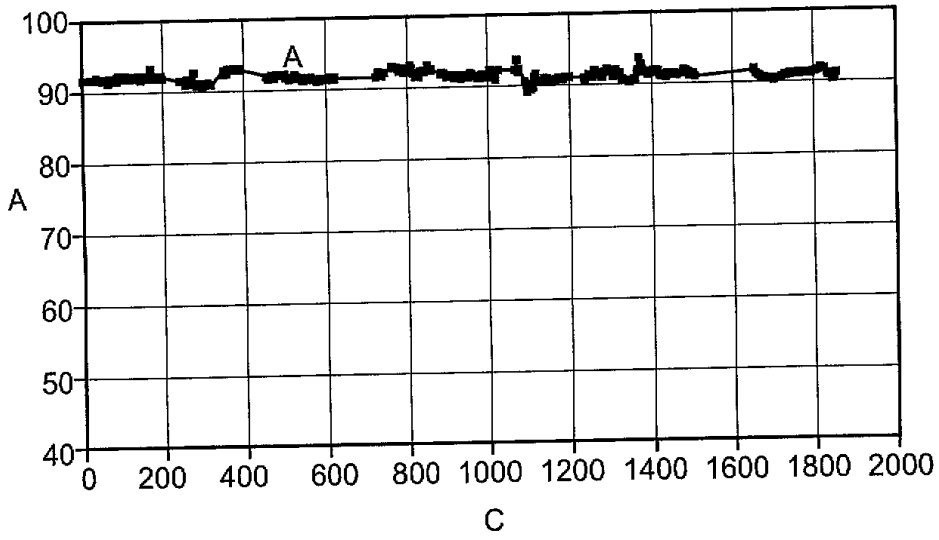
도면2


100
90
80
70
60
50
40
A
60
50
40
30
20
10
0
B
A
B
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
C

도면3


100
90
80
70
60
50
40
A
A
B
B
60
50
40
30
20
10
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
C

도면4


100
90
80
70
60
50
40
A
A
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
C