(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
B01J 23/44

(45) 공고일자 2003년08월06일
(11) 등록번호 10-0379568
(24) 등록일자 2003년03월27일

(21) 출원번호 10-1995-0020592
(22) 출원일자 1995년07월13일

(65) 공개번호 특1996-0003800
(43) 공개일자 1996년02월23일

(30) 우선권주장 08/277056 1994년07월19일 미국(US)

(73) 특허권자 휘립프스피트로오리암캄파니
미합중국 오크라호오마주 74004 바아틀즈빌시

(72) 발명자 틴-택피이터츙
미합중국오크라호우마주74006바아틀즈빌시휘트니레인5829

마빈엠존슨
미합중국오크라호우마주74006바아틀즈빌시사우스이이스트웃드랜드로오드4413

(74) 대리인 차순영
차윤근

심사관 : 성영환

(54) 디엔의수소첨가반응에유용한촉매조성물

요약

디올레핀 수소첨가 촉매로서 효과적인 지지된 촉매 조성물은 팔라듐, 은 및 플루오르화 알칼리 금속으로 구성된다. 상기 촉매 조성물은 수소 기체로 C_4-C_{10} 디올레핀 (바람직하게 1,3-부타디엔)을 상응하는 모노올레핀으로 선택적 수소첨가시키는 데 사용된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 지지된 귀금속 촉매 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 지지된 귀금속 촉매 조성물을 사용한 선택적 디올레핀(디엔) 수소첨가 반응에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 지지된 귀금속 촉매 조성물을 사용하여 1,3-부타디엔을 부텐으로 선택적으로 수소첨가시키는 방법에 관한 것이다.
팔라듐, 은 및 지지 물질로 구성된 촉매는 디엔 수소첨가 촉매로 공지되어 있다. 예를 들면, 미합중국 특허 제 4,409,410 호에는 부타디엔을 부텐으로 선택적으로 수소첨가시키기 위해 Pd/Ag/Al_2O_3 촉매를 사용하는 것을 공개한다. 지지된 Pd/Ag 촉매가 효과적인 수소첨가 촉매이더라도, 이를 부가로 개선시키는 것 (예를 들면, 모노올레핀으로의 선택성을 개선시키고/거나 촉매의 유효 수명을 증가시키는 것)에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 본 발명은 개선시키

고 변형시킨 촉매 조성물, 및 디올레핀을 모노올레핀으로, 바람직하게는 1,3-부타디엔을 부텐으로 선택적으로 수소첨가하기 위한 방법에서 상기 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 디올레핀을 모노올레핀으로 선택적으로 수소첨가하는 데에, 예를 들면 1,3-부타디엔을 부텐으로 선택적으로 수소첨가하는 데에 사용할 수 있는 개선된 팔라듐/은-함유 촉매 조성물을 제공한다.

본 발명에 따르면, (a) 팔라듐 금속 및 팔라듐 화합물로 구성된 군으로 부터 선택된 하나 이상의 팔라듐-함유 물질, (b) 은 금속 및 은 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 은-함유 물질, (c) 하나 이상의 플루오르화 알칼리 금속, 및 (d) 하나 이상의 무기 지지 물질로 구성된 촉매 조성물이 제공된다. 바람직한 구체예에서, 무기 지지체는 알루미나이고, 플루오르화 알칼리 금속을 플루오르화 칼륨이다.

또한, 본 발명에 따라, 수소 기체로써 C_4-C_{10} 디올레핀을 상응하는 C_4-C_{10} 모노올레핀으로 선택적으로 수소첨가시키기 위한 개선된 방법을 본 발명의 촉매 조성물을 이용하여 수행한다. 바람직한 구체예에서, 본 발명의 촉매 조성물의 존재하에 수소 기체로써 (더욱 바람직하게는 부텐-함유 기체 흐름 내 소량으로 존재하는)1,3-부타디엔을 하나 이상의 부텐으로 선택적으로 수소첨가시킨다.

본 발명의 조성물은 (a) 팔라듐 금속 및/또는 하나 이상의 팔라듐 화합물(바람직하게 산화 팔라듐), (b) 은 금속 및/또는 하나 이상의 은 화합물 (바람직하게 산화 은), (c) 하나 이상의 플루오르화 알칼리 금속 (바람직하게 플루오르화 칼륨), 및 (d) 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 알루미노규산염, 알루민산 아연, 티탄산 아연, 상기 화합물의 2개 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 무기 지지 물질, 바람직하게 알루미나, 보다 바람직하게 알파-알루미나를 포 함한다(바람직하게는 필수적으로 이들로 구성된다). 일반적으로, 촉매 조성물은 0.01-2(바람직하게 약 0.05-0.6) 중량% Pd, 약 0.02-10 (바람직하게 약 0.1-5) 중량% Ag, 및 약 0.05-10 (바람직하게 약 0.2-5) 중량% 알칼리 금속 (바람직하게 K)로 구성된다. 사용된 용어 '필수적으로 로 구성된다'는 촉매 조성물이 그 용어 내에 인용되는 성분에 의해 촉매에 부여되는 원하는 특성에 실질적인 영향을 미치게 될 어떠한 성분도 포함하지 않음을 의미한다.

촉매 입자는 임의의 적합한 형태 (구형, 원주형, 삼엽형 등)를 가질 수 있으며, 바람직하게 구형 또는 원주형 압출물이다. 촉매 입자는 적합한 입자 크기를 가질 수 있고, 일반적으로 약 1-10 mm (바람직하게 약 2-6 mm)의 크기를 갖는다. 촉매 입자는 임의의 적합한 표면적 (N_2 를 사용한 Bruhauer, Emmett 및 Teller에 의한 BEST 방법으로 측정됨)을 가질 수 있으며, 일반적으로 약 1-200 (바람직하게 약 10-100) ㎡/g의 표면적을 가진다.

촉매 입자는 임의의 적합한 수단으로 제조할 수 있다. 촉진제 성분 (a), (b) 및 (c)는 임의의 적합한 수단에 의해 그리고 임의의 적합한 순서로 무기 지지물질 상에 부착되고/거나 지지 물질내에 혼입될 수 있다. 예를 들면, 플루오르화 알칼리 금속을 지지 물질내에 혼입시키고, 이어서 Pd 및 Ag 화합물 (예를 들면, H_2PdCl_4 및 $AgNO_3$)을 임의의 순서에 따라 순차적으로 또는 동시에 플루오르화물-함유지지 물질에 혼입시키고, 이어서 이렇게-혼입된 조성물을 건조시키고 하소시킬 수 있다. 또는, 은 화합물 및 플루오르화 알칼리 금속을 임의의 순서에 따라 순차적으로 또는 동시에 지지된 팔라듐 촉매 조성물 (바람직하게 예를 들어 펜실베니아주 에리에 소재한 Mallinckrodt Specialty Chemicals Company로부터 상업적으로 구입가능한 Pd/Al2O3 조성물)에 혼입시키고, 이어서 이렇게-혼입된 조성물을 건조시키고, 하소시킬 수 있다. 일반적으로 부가의 저온 습식-환원 단계 (즉, 약 60℃ 이하의 온도에서, 액체 매질 내 용해되거나 분산된 환원제로써 처리하는 단계) 를 포함하는 방법으로 촉매 조성물을 제조하는 것은 주로 경제적인 이유 때문에 현재 바람직하지 않다. 하기에 기재되는 바와 같이 지지된 플루오루화 알칼리 금속을 Pd/Ag-함유 염기 촉매에 혼입시켜 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 것이 바람직하다.

플루오르화 알칼리 금속을 혼입시킴으로써 본 발명에 따라 개선될 바람직한 출발 물질('기본 촉매'로도 언급됨)은 여타의 지지된 팔라듐- 및 은-함유 조성물일 수 있다. 기본 촉매 조성물은 새로운 부타디엔 수소첨가 촉매일 수 있거나; 사용된 것으로서 이후에 산화적으로 재생되는 부타디엔 수소첨가 촉매 조성물일 수 있거나; 또는 실시예 1에 서술되는 바와 같이, 약 60℃(바람직하게 약 10 - 50℃)이하의 저온에서 습식-환원제(예를 들면, 용해된 포름알데히드, 포름산, 아스코르빈산, 덱스트로스, 히드라진, 알칼리 금속 보로히드라이드 등)로 예비 처리된 부타디엔 수소첨가 촉매 조성물일 수 있다. 광범위하게, 기본 촉매는 약 0.01 - 2(바람직하게 약 0.05 - 0.6)중량% Pd, 약 0.02 - 10(바람직하게 약 0.1 - 5)중량% Ag 및 적합한 고체 무기지지 물질, 바람직하게 알루미나(더욱 바람직하게 알파-알루미나)를 함유할 수 있다. 바람직하게 촉매 내 Ag : Pd 중량비는 약 1 : 1 - 약 20 : 1, 더욱 바람직하게 약 2 : 1 - 약 10 : 1 이다. 지지된 Pd/Ag 기본 촉매 입자는 임의의 적합한 형태를 가지고, 바람직하게 구형 펠릿 또는 원주형 압출물이다. 일반적으로 상기 지지된 Pd/Ag 염기촉매 입자의 크기는 약 1 - 10mm, 바람직하게 약 2-6 mm 이고, 이의 표면은 일반적으로 약 1-200 ㎡/g 이다.

본 발명의 촉매 조성물의 바람직한 제조 방법에서, (상기 기재된) Pd,Ag-함유 기본 촉매는 촉매 조성물에 약 0.05-10 (바람직하게 약 0.2-5) 중량%의 알칼리 금속 (바람직하게 칼륨)을 혼입시키는 것과 같은 조건에서 하나 이상의 플루오르화 알칼리 금속 (바람직하게 KF)의 용액 (바람직하게 수용액)과 접촉시킨다. 일반적으로 접촉 (혼입) 용액 내 플루오르화 알칼리 금속의 농도는 약 0.1-10 mol/ℓ (바람직하게 약 0.2-3 mol/ℓ)이다. 바람직한 접촉 방법은 '부형제 습식 혼입'으로서, 다시말하자면, 근본적으로 기본 촉매의 구멍을 플루오르화 알칼리 금속 용액으로 거의 완전히 충진시키는 것이다. 일반적으로, 용액 대 고체 염기 촉매 조성물의 중량 비는 (혼입 용액의 플루오르화물 농도 및 본 발명의 촉매 조성물 내 원하는 플루오르화 알칼리 금속 농도에 따라 좌우하여) 약 0.2 : 1 - 약 2 : 1, 바람직하게 0.4 : 1 - 약 1 : 1의 범위내이다. 따라서, 촉매 조성물은 (바람직하게 0.5-20 시간동안 약 50-150℃ 에서) 거의 건조되고, 약 0.2-20 시간 (바람직하게 약 1-8 시간)동안 약 300-600℃ (바람직하게 약 300-500℃)의 온도에서 (바람직하게 산화 기체 분위기 하에서, 더욱 바람직하게 공기중에서) 하소된다.

본 발명의 촉매 조성물은 바람직하게 분자당 4-10개의 탄소 원자를 함유하는 디올레핀을 분자당 4-10개의 탄소 원자를 함유하는 상응하는 모노올레핀으로, 특히 1.3-부타디엔을 주로 부텐(부텐-1, 부텐-2)으로 선택적으로 수소첨가시키는데 사용 한다. 본 발명의 하소된 촉매 조성물을 상기 선택적 수소 첨가 방법에 직접 사용할 수 있다. 그러나, 촉

매 금속이 거의 환원될 때까지는 최적의 선택적 수소 첨가작용이 시작되지 않기 때문에, 먼저 촉매를 수소와 같은 환원성 기체로 처리하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 환원을 10분 이상 (바람직하게 약 1-10 시간)동안 약 10℃ - 약 100℃의 범위내 온도에서 실시한다.

본 발명의 방법으로 수소 첨가될 수 있는 분자 당 4-10 탄소 원자를 함유한 적합한 디올레핀의 비-제한적인 예로는, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,2-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,2-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 2-메틸-1, 2-펜타디엔, 2,3-디메틸-1-, 3-부타디엔, 헵타디엔, 옥타디엔, 노나디엔, 데카디엔, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 메릴시클로펜타디엔, 시클로헵타디엔, 메틸시클로헥사디엔, 디메틸시클로펜타디엔, 에틸시클로펜타디엔, 옥타디엔, 메틸헵타디엔, 디메틸헥사디엔, 에틸헥사디엔, 트리메틸펜타디엔, 메틸옥타디엔, 디메틸헵타디엔, 에틸헵타디엔, 트리메틸헵타디엔, 및 이들 디올레핀의 하나 또는 둘의 혼합물이 포함된다. 분자당 4-6개의 탄소 원자를 함유한 디올레핀이 현재 바람직하다.

또한, 본 발명의 수소 첨가 방법을 위한 디올레핀-함유 공급물은 다른 탄화수소, 구체적으로 모노올레핀을 함유할 수 있다. 공급물 내에 30 부피% 이상의 양으로 존재할 수 있는 상기 모노올레핀의 비제한적인 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 이소부틸렌, 1-펜텐, 2-펜텐, 메틸-1-부텐 (예를 들면 2-메틸-1-부텐), 메틸-2-부텐 (예를 들면 2-메틸-2-부텐), 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 메틸-1-펜 텐, 2,3-디메틸-1-부텐, 1-헵텐, 2-헵텐, 3-헵텐, 메틸-1-헥센, 메틸-2-헥센, 메틸-3-헥센, 디메틸펜텐, 에틸펜텐, 옥텐, 메틸헵텐, 디메틸헥센, 에틸헥센, 노넨, 메틸옥텐, 디메틸헵텐, 에틸헵텐, 트리메틸헥센, 시클로펜텐, 시클로헥센, 메틸시클로펜텐, 시클로헵텐, 메틸시클로헥센, 디메틸시클로펜텐, 에틸시클로펜텐, 시클로옥텐, 메틸시클로헵텐, 디메틸시클로헥센, 에틸시클로헥센, 트리메틸시클로헥센, 메틸시클로옥텐, 디메틸시클로옥텐, 에틸시클로옥텐, 및 상기 모노올레핀의 2개 이상의 혼합물이 포함된다. 분자당 4-6개의 탄소 원자를 함유한 모노올레핀이 현재 바람직하다.

일반적으로 (본 방법의 수소첨가 조건에서 액체 또는 기체일 수 있는)유체 공급물은 약 0.01-70 몰%의 하나 이상의 디올레핀, 바람직하게 약 0.01-약 10 몰%의 하나 이상의 디올레핀을 함유한다. 일반적으로, 유체 공급물은 하나 이상의 디올레핀 및 부가로 하나 이상의 모노올레핀, 바람직하게 약 30-99.9 몰%의 하나 이상의 모노올레핀을 포함한다. 그러나, 약 70 몰% 이상의 하나 이상의 디올레핀을 함유하는 공급물을 사용하는 것, 또는 필수적으로 하나 이상의 디올레핀으로 구성된 공급물을 사용하는 것 조차도 본 발명의 범위 내에 있다. 또한, 공급물은 불순물로서 소량 (일반적으로 약 0.01 몰% 이하)의 황 화합물 (예를 들면, H_2S, 메르캅탄, 유기 황화물) 및/또는 일산화 탄소 (또한 일반적으로 약 0.01 몰% 이하)를 함유할 수 있다.

본 발명의 선택적 수소첨가 방법은 일반적으로 하나 이상의 디올레핀 및 수 소 분자를 함유하는 공급 흐름을 촉매 (일반적으로 고정된 베드 내 함유됨)와 접촉시켜 실시한다. 일반적으로, 디올레핀의 각 몰당 약 1-10 몰의 수소를 사용한다. 본 발명의 선택적 수소 첨가 방법에 요구되는 온도는 촉매의 활성 및 디올레핀 수소첨가의 원하는 정도에 따라 크게 좌우된다. 일반적으로, 약 35℃ - 약 200℃ 범위내 온도가 사용된다. 적합한 반응 압력은 일반적으로 제곱 인치 게이지 당 약 20-2,000 파운드(psig)범위 내이다. 탄화수소 공급물의 시간당 액체의 공간 속도(LHSV)는 폭넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있다. 적합한 반응 조건은 약 35 - 100℃ 범위내 온도 및 50 - 100℃ psig 범위내 압력을 포함한다. 전형적으로, 공급물의 공간 속도는 시간당 촉매의 리터 당 약 3 - 약 100리터의 탄화 수소 공급물, 더욱 바람직하게는 약 20 - 약 80 리터/리터/시간의 범위내 일 것이다. 수소 첨가방법 조건은 (디올레핀의 수소 첨가로 형성되고/거나 초기에 공급물 내에 존재하는)모노올레핀의 파라핀으로의 중대한 수소첨가를 피하는 것이어야만 한다.

본 발명의 선택적 수소 첨가 방법의 바람직한 실시예에서 1,3-부타디엔 및 수소 분잘를 함유하는 탄화 수소 공급 흐름을 촉매(일반적으로 고정된 베드내에 함유됨)와 접촉시킨다. 종종, 탄화 수소 공급물은 주성분으로서 부텐(약 50중량% 이상을 구성함) 및 부성분으로서 1,3-부타디엔(부타디엔의 약 0.01 - 약 10중량%양으로 존재함)을 함유한다. 바람직하게, 상기 수소 첨가 방법은 약 1,3-부타디엔 몰 당 약 1 - 2 몰의 H2를 사용한다. 1,3-부타디엔의 선택적 수소 첨가에 필요한 반응 온도는 촉매의 활성 및 1,3-부타디엔 수소 첨가의 원하는 정도에 따라 크게 좌우되고, 일반적으로 약 35℃ - 약 100℃의 범위내이다. 여타의 적합한 반응 압력을 사 용할 수 있다. 일반적으로, 총 압력은 제곱 인치 게이지 당 약 50 - 1000 파운드(psig) 범위 내이다. 또한, 탄화수소 공급물의 시간당 액체의 공간 속도(LHSV)는 폭넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있다. 전형적으로, 공간 속도는 시간당 촉매의 리터 당 약 3 - 약 100 리터의 탄화 수소 공급물, 더욱 바람직하게 약 20 - 약 80 리터/리터/시간의 범위내 일 것이다. 수소 첨가 방법의 조건은 부텐의 부탄으로의 상당한 수소 첨가를 회피하도록 하는 것이어야 한다.

(디올레핀 수소 첨가 방법에서 사용한 후) 본 발명의 촉매 조성물은 약 10분 - 약 20 시간의 범위내 시간동안 바람직하게 700℃ 이하의 온도 (바람직하게 약 500-650℃ 온도)에서 산화 기체, 바람직하게 공기중에서 촉매를 가열시켜, 여타의 부착되거나 흡수된 유기 물질 (예를 들면, 중합 물질) 또는 목탄을 연소시킴으로써 재생시킬 수 있다. 상기 기재된 바와 같이, 재생시킨 촉매는 일반적으로 수소로 환원시킨 후에 본 발명의 선택적 수소 첨가 방법에 재사용할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 부가로 설명하기 위해 제시되며, 본 발명의 범위를 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예 I

본 실시예는 다양한 팔라듐-함유 촉매의 제조 방법 및 1,3-부타디엔의 부텐으로의 선택적 수소 첨가에서 그의 사용을 설명한다.

촉매 A1 (대조군)은 pd/Ag/Al2O3 촉매이었고, 이는 펜실베니아주 에리에 소재하는 Mallinckrodt Specialty chemicals Company의 Calsicat Catalyst 부서에 의해 제공되었다. 상기 촉매는 BET/N2 표면적 35 ㎡/g, 체적 밀도 0.90 cc/g, 및 입 자 크기 8-14 mesh를 가졌다. 상기는 0.28 중량% Pd 및 1.85 중량% Ag를 함유했다.

촉매 A2 (대조군)은 하기 절차에 따라 오클라호우마주, 바아틀즈빌시에 소재하는 Phillips Petroleum company의 R amp; D 실험실에서 제조되었다 : Pd/Al $_2$ O $_3$ 촉매('E-143 SDU' 제품명하에 Calsicat에 의해 판매된 약 0.3 중량% Pd를 함유한 1/16인치의 구) 20.03 그램을 AgNO3 1.03 그램을 함유한 수성 용액 22cc 내에 약 1시간 동안 담가둔다. 이어서, 과량의 용액을 버리고, 담가둔 촉매를 87.8℃ (190 ° F)에서 몇시간 동안 건조시키고, 건조된 촉매를 5시간동안 370℃에서 공기 중에서 하소시켰다. 상기 촉매는 0.35 중량% Pd 및 3.0 중량% Ag를 함유했다.

촉매 B (발명)는 약 1.5 시간동안 H2O 72.3 그램 내 AgNO3 4.08 그램의 수용액내에 Calsicat E-143 SDU (상기 기재됨) 80.17 그램을 담가 제조했다. Ag-혼입된 촉매로부터 과량의 액체를 버리고 나서 수일동안 82.2℃ (180 ° F)에서 건조시키고, 370℃ 에서 4.5 시간동안 공기 중에서 하소시켰다. 그리고나서, 상기 Pd/Ag/Al $_2$ O $_3$ 촉매 물질 20.07 g을 약 37 중량% 포름알데히드, 약 17 중량% 메탄올, 및 약 46 중량% 물을 함유한 포름알데히드 용액 30 cc 내에 담갔다. 고체 KOH 약 0.5 g을 촉매 및 포름알데히드 용액의 상기 혼합물에 첨가하고, 이어서 45분 동안 교반했다. 이어서 고체 KOH 약 0.5 g의 다른 부분 표본을 상기 혼합물에 첨가했다. 20분 동안 담가둔 후, 과량의 액체를 버리고, 촉매를 메탄올로 2회, 이어서 증류수로 2회 (여액이 약 7의 ph를 가질때까지) 세척했다. 상기 세척 절차에 의해 KOH가 제거된 상기 습식-환원된 촉매를 82.2℃ (180 ° F)에서 밤새 건조시켰다. 이어서 건조된 촉매 에 H2O 14.15g 내 KF 0.441g의 용액을 혼입했다. (과량의 액체를 미리 버리지 않은채로) 혼합물을 82.2℃(180 ° F)에서 가열시켜 그 혼합물로부터 다량의 물을 제거했다. 이어서, 얻은 KF-혼입된 Pd/Ag/Al2O3 촉매를 132℃ 에서 밤새 건조시키고, 370℃ 에서 3시간 동안 공기중에서 하소시켰다. 촉매 B는 약 0.28 중량% Pd, 약 2.6 중량% Ag 및 약 1.3 중량% K를 함유했다.

상기-기재된 촉매 물질을 하기 절차에 따라 1,3-부타디엔의 선택적 수소첨가에 대해 시험했다. 내부직경 0.5 인치 및 길이 약 18인치를 갖는 스테인레스 스틸 반응기 튜브내에 각각의 촉매 약 20 cc를 놓았다. 촉매 베드의 최상부 및 최하부 영역내로 열전기쌍을 삽입시키고, 이를 외부 노 (furnace)로 가열시켰다. 탄화수소 공급물은 액체이었고, 약 5.1 몰% 1,3-부타디엔, 약 16.4 몰% 시스-부텐-2, 약 27.4 몰% 트랜스-부텐-2, 약 44.1 몰% 부텐-1, 약 6.8 몰% n-부텐, 및 약 0.1 중량% C6+탄화수소를 함유했다. 약 1 : 1의 H2/부타디엔 몰비를 제공하도록 수소기체를 액체 탄화수소 공급물에 공급했다. 반응기내 총 압력을 약 500 psig에서 유지시켰다. 생성물 기체를 1-3 시간 마다 기체 크로마토그래피에 의해 분석했다. 적절한 반응 매개변수 및 시험 결과를 표 1에 요약하였다.

표 I

촉매	액체 탄화수소의 공급속도 (cc/분)	수소 기체의 공급 속도 (cc/분)	평균 반응 온도(℃)	부타디엔의 전환%	부텐의 선택성%	부탄의 선택성%
Al (대조군)	9	104	41.1	73.7	64.1	35.8
	9	104	40.0	76.2	67.9	32.2
	9	104	40.0	78.4	70.9	29.1
	9	104	41.7	77.6	71.2	29
	9	104	42.2	78.6	74.6	25.4
	9	104	41.1	78.5	74.4	25.8
	9	104	42.2	78.9	75.8	24.3
	18	217	43.8	84.7	82.7	17.2
	18	217	42.2	83.9	84.9	15.5
	18	217	41.7	84.7	85.6	14.7

촉매	액체 탄화수소의 공급속도 (cc/분)	수소 기체의 공급속도 (cc/분)	평균 반응 온도 (℃)	부타디엔의 전환%	부텐의 선택성%	부탄의 선택성%
	18	217	41.1	84.7	84.9	15.4
	18	217	42.2	84.1	86	14.4
A2 (대조군)	18	218	28.9	73.1	72.2	27.3
	18	218	36.1	85.1	83.7	15.4
	18	218	36.1	84.6	83.9	15.2
	18	218	40.0	84.8	83.4	15.7
	18	218	50.0	76.0	54.6	46.0
	18	218	50.6	75.4	60.8	39.8
	18	218	58.8	74.5	60.1	40.5
	18	218	60.5	74.0	70.4	30.1
B (발명	9	104	54.4	89.0	90.4	9.7
	9	104	50.0	90.4	91 7	8.4
	9	104	48.3	89.8	92.4	7.7
	9	104	47.2	88.6	92.5	7.5
	9	104	47.7	89.9	91.6	8.6
	9	104	37.8	88.6	93.5	6.6
	9	104	36.6	87.0	94.0	6.0
	9	104	37.2	87.1	94.0	6.1
	9	104	36.6	87.0	94.3	5.7
	9	104	41.7	88.9	92.1	7.8
	9	104	41.1	86.8	92.7	7.4
	9	104	31.7	85.2	93.7	6.5
	9	104	32.2	83.6	94.2	5.8
	9	104	31.1	82.4	94.1	5.7
	9	104	34.4	88.1	95.1	5.1
	9	104	32.2	85.2	95.0	5.1
	9	104	31.1	84.0	95.5	4.6
	9	104	32.7	84.5	95.4	4.7
	9	104	36.6	84.4	95.4	4.6
	9	104	37.8	85.2	95.0	5.1
	9	104	37.8	85.4	95.1	5.0

KF로써 Pd/Ag/Al_2O_3 촉매를 증진시키면 (촉매 B로 얻어짐) 대조군 촉매 Al 및 A2 (KF로 처리되지 않은 Pd/Ag/Al_2O_3)에 비해 얻어진 1,3-부타디엔 전환 및 부텐으로의 선택성(부타디엔 전환으로 나눈 부텐-1 및 부텐-2의 합한 수율)에 유리한 효과를 일관되게 얻을 수 있다는 것을 표 I의 시험 데이터로부터 명백히 알 수 있다. 또한, 상기 시험 데이터는 약 24 시간동안 지속된 본 발명의 시험동안 부타디엔 전환에 있어서 오히려 약간의 감소 및 실제로 원하는 부텐으로의 선택성에 있어서 약간의 증가에 의해 입증되는 바와 같이 촉매 B가 우수한 촉매적 안정성을 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 부텐 수율 (부텐으로의 전환 시간 선택성)은 대략 일정하게 유지되었다. 다른 칼륨 화합물로써 대조 촉매 Al (Pd/Ag/Al_2O_3)를 증진시키면, 촉매 활성이 상당히 감소된다는 것과 공정 조절 (특히 온도 조절)에 문제가 있다는 것에 의해 입증되는 바와 같이, 길이가 긴 부타디엔의 수소첨가 시험시에 불만족스러운 안정성을 나타내는 촉매가 생성됨을 부가의 시험 데이터 (본원에 제시되지 않음)로 부터 알 수 있다.

실시예 II

본 실시예는 부가로 1,3-부타디엔의 선택적 수소첨가에서 촉매로서 다른 KF-처리된 Pd/Ag/Al_2O_3 조성물을 사용하는 것을 설명한다.

촉매 C (발명)은 촉매 Al (실시예 I 에 서술된 Pd/Ag/Al_2O_3) 20.15g을 증류수 14.3g 내 KF 1.448g 의 수용액에 담가 제조했다. 얻은 물질을 82.2℃ (180 ° F)에서 몇시간동안 건조시키고 1.5 시간 동안 235℃에서 하소시켰다.

액체 탄화수소 공급물이 36.4 mole% 1,3-부타디엔, 13.1 mole% 트랜스-부텐- 2, 13.2 mole% 시스-부텐-2, 30.2 mole% 부텐-1, 7.2 mole% n-부텐, 및 0.01 mole% C_6 +탄화수소를 함유했다는 것을 제외하고, 실질적으로 실시예 I에 기재된 절차에 따라 1,3-부타디엔을 부텐으로 선택적으로 수소첨가시키기 위한 촉매로서 촉매 C를 시험했다. 총 반응기 압력은 약 500 psig 이었다. 액체 탄화수소 공급물의 공급 속도는 약 1.5 cc/분 (처음 2일 동안) 내지 약 3.

0 cc/분 (최종일 동안)범위이었고, H2 기체의 공급속도는 약 140 cc/분 (처음 하루 동안) 내지 320 cc/분(최종일 동안) 범위이었다. 생성물의 일부를 반응기로 재순환시켜 3-6 : 1의 재순환물/공급물 부피비를 얻었다. 촉매 베드의 중앙에서의 반응 온도는 약 5일간 지속시킨 전체의 시험기간동안 약 32.2-37.8℃ (90-100 ° F) 이었다. 반응이 안정한 상태에 도달했을 때 (약 12 시간 후), 생성물 내 1,3-부타디엔 함량은 약 6.0 mole%, 내지 약 4.5 mole% (최종일 동안) 범위이었고, 생성물 내 n-부텐 함량은 약 8.8 내지 약 8.2 mole% 범위었다. 따라서, 촉매 C는 우수한 촉매 활성 및 (부텐에 대한) 선택성을 나타냈다. 게다가, 촉매 성능이 시험의 말렵에서도 저하되지 않았다(그러나, 실제로 공급물 전환의 면에서는 개선되었다)는 사실은 촉매 C의 안정도가 우수하다는 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 팔라듐 금속 또는 팔라듐 화합물인 하나 이상의 팔라듐-함유 물질, (b) 은 금속 또는 은 화합물인 하나 이상의 은-함유 물질, (c) 하나 이상의 플루오르화 알칼리 금속, 및 (d) 하나 이상의 무기 지지 물질을 포함하는, 디엔의 수소첨가에 유용한 촉매 조성물.

청구항 2.
제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 무기지지 물질이 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 알루미노 규산염, 알루민산 아연, 티탄산 아연, 또는 상기 무기 지지 물질의 임의의 2개 이상의 혼합물인 조성물.

청구항 3.
제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 플루오르화 알칼리 금속이 플루오르화 칼륨이고, 상기 하나 이상의 무기 지지 물질이 알루미나인 조성물.

청구항 4.
제1항에 있어서, 0.01-2 중량% 팔라듐, 0.02-10 중량% 은, 및 0.05-10 중량% 알칼리 금속을 포함하는 조성물.

청구항 5.
제1항 내지 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물과 하나 이상의 디올레핀을 포함한 탄화수소 공급물을 접촉시키는 것을 포함하는, 수소 가스를 사용하여 분자당 4-10개의 탄소 원자를 함유하는 디올레핀을 분자당 4-10개의 탄소 원자를 함유하는 모노올레핀으로 선택적으로 수소 첨가하는 방법.

청구항 6.
제5항에 있어서, 하나 이상의 디올레핀이 분자당 4-6개의 탄소원자를 함유하고, 하나 이상의 모노올레핀이 분자당 4-6개의 탄소원자를 함유하는 방법.

청구항 7.
제5항에 있어서, 상기 하나 이상의 디올레핀이 1,3-부타디엔인 방법.

청구항 8.
제7항에 있어서, 상기 공급물 내 존재하는 1,3-부타디엔 몰당 약 1 - 2 몰의 수소를 사용하는 방법.

청구항 9.
제5항에 있어서, 상기 공급물이 시간당 촉매 조성물 리터 당 3-100 리터인 시간당 액체 공간 속도를 갖는 방법.

청구항 10.
제7항에 있어서, 상기 1,3-부타디엔이 공급물 내 0.01-70 몰퍼센트의 양으로 존재하는 방법.

청구항 11.
제10항에 있어서, 상기 공급물이 부텐을 주로 함유하고 1,3-부타디엔을 0.01-10 중량% 함유하는 방법.