



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

B01J 23/56 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년03월12일

(11) 등록번호

10-0693968

(24) 등록일자

2007년03월06일

(21) 출원번호

10-2002-7007261

(65) 공개번호

10-2002-0059441

(22) 출원일자

2002년06월07일

(43) 공개일자

2002년07월12일

심사청구일자

2005년10월18일

번역문 제출일자

2002년06월07일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2000/012283

(87) 국제공개번호

WO 2001/41922

국제출원일자

2000년12월06일

국제공개일자

2001년06월14일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 크로아티아, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 감비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

19959064.8

1999년12월08일

독일(DE)

(73) 특허권자

바스프 악티엔게젤샤프트

독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자

프렌첼, 안드레아

독일 데-67117 릴부르거호프폰-데니스-스트라쎄 10아

혜세, 미카엘

독일 데-67549 보름스 바인비트스트라쎄 10

안스만, 안드레아스

독일데-69168비슬로흐임쾨프플레6

슈바프, 에크게하르트
독일 데-67434 노이스타트베르바르쯔타인스트라쎄 4

(56) 선행기술조사문현
EP0839573A1 * US05489565A1 *
* 심사관에 의하여 인용된 문현

심사관 : 이영완

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 알킨 및 디엔의 선택적 수소화를 위한 담체 촉매

(57) 요약

본 발명은 C2-C5⁺ 올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화용 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매 시스템은, (a) 주기 율표의 10족 금속, (b) 주기율표의 11족 금속, 및 (c) 필요하다면, 주기율표의 1족 또는 2족 금속의 화합물을 함유하며, 상기 금속들은 실리카, 이산화 티탄, 산화 지르코늄, 스페넬, 알루미늄산 아연, 티탄산 아연 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 지지체상에 지지된다. 원소 주기율표의 11족 금속은 촉매 입자의 단면에 균질하게 분포한다. 원소 주기율표의 10족 금속은 촉매 입자의 표면에 근접한 연부 층에 위치한다. 상기 촉매는 바람직하게 먼저 11족 금속을 지지체의 제조 동안 도포하고, 10족 금속을 바람직하게 적합한 금속 염의 용액에 함침시킴으로써 제조된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 주기율표의 10족 금속, 및

(b) 주기율표의 11족 금속

을 함유하며, 상기 금속들은 실리카 지지체에 도포되고, 11족 금속은 촉매 입자의 단면에 균질하게 분포되며 10족 금속은 촉매 입자의 표면에 근접한 연부 층에 존재하는, C₂-C₅⁺-올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화를 위한 촉매.

청구항 2.

작제

청구항 3.

작제

청구항 4.

작제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

제1항에 있어서, 주기율표의 1족 또는 2족 금속의 화합물을 더 포함하는 촉매.

청구항 13.

제1항 또는 제12항에 있어서, 10족 금속이 팔라듐인 촉매.

청구항 14.

제1항 또는 제12항에 있어서, 11족 금속이 은인 촉매.

청구항 15.

제1항 또는 제12항에 있어서, 10족 금속이 0.005 내지 1 중량%의 양으로 존재하는 촉매.

청구항 16.

제1항 또는 제12항에 있어서, 11족 금속이 0.005 내지 1 중량%의 양으로 존재하며, 11족 금속의 10족 금속에 대한 비는 0.01 내지 100인 촉매.

청구항 17.

먼저 11족 금속을 균일하게 분포되도록 지지체에 도포한 후 10족 금속을 도포하는 것인, 제1항 또는 제12항에 따른 촉매의 제조 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 11족 금속의 도포를 지지체의 성형 전 또는 후에 수행하는 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 11족 금속을 예지 밀링 단계 동안 지지체 물질과 함께 혼련시킴으로써 도입하는 방법.

청구항 20.

제1항 또는 제12항에 따른 촉매를 수소화에 사용하는 C₂-C₅⁺-올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 수소화 반응이 0 내지 250 °C 및 0.01 내지 50 bar에서 수행되는 방법.

명세서

본 발명은 촉매 분야에 관한 것이다. 더욱 자세하게는, 본 발명은 크랙킹 공정에 의해 얻어진 올레핀 혼합물 중 아세틸렌 및 디엔과 같은 보다 고불포화도의 탄화수소를 선택적으로 수소화시킬 수 있는 신규한 수소화 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 촉매의 제조 방법 및, 이러한 촉매를 이용한 올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화 방법에 관한 것이다.

올레핀은 일반적으로 크랙킹 공정에서, 예를 들어 FCC에 의한 증기 크랙킹 또는 촉매 크랙킹에 의해 공업적으로 제조된다. 특정한 광유 종류액을 약 900 °C의 온도로 가열하면 제공된 알칸으로부터 올레핀이 제조된다. 이어서 얻어진 조 혼합물을 종류에 의해 분리하는데 C₂ 내지 C₅⁺-올레핀이 서로 분리되는 방법으로 분획물을 분리한다. 얻어진 올레핀을 이어서 다음 가공에 사용한다. 그러나, 크랙킹 조건 하에서 알킨 (아세틸렌) 및 디엔도 생성되는데 그 생성량은 선택한 공정과 실험 조건에 따라 다르다. 그러나, 종종 이를 알킨 및 디엔은 추가의 가공 및 보관 도중에 문제를 일으킨다. 이는 한편으로는 올리고머화 및 중합되는 경향 때문이다. 즉, 추가의 가공 도중에 종종 추가 가공에 의한 생성물로부터 제거해야 하는 생성물이 생성될 수 있다. 다른 한편으로는, 알킨 및 디엔은 착화합물을 형성하는 강한 경향을 갖는다. 이는 특히 올레핀이 추가의 가공 단계에서 촉매 공정을 거칠 때 문제점을 일으킨다. 알킨 또는 디엔은 촉매와 반응하여 촉매를 비활성화시키거나 그 활성을 변화시킬 수 있는데, 이는 물론 바람직하지 않다.

예를 들어, 에틸렌을 함유하는 C₂ 커트에서 아세틸렌이 바람직하지 않은 부산물로 존재한다. 대량의 에틸렌을 촉매에 의해 더 가공하여 폴리에틸렌을 생성한다. 이러한 중합에 사용되는 에틸렌은 일반적으로 아세틸렌 함량이 겨우 약 1 ppm 미만이어야 한다. 이는, 프로펜 이외에 프로파디엔 (알렌) 및 프로핀을 함유하는 C₃ 스트림에서도 동일하게 적용된다. 또한, 프로펜을 대량의 에틸렌의 가공과 유사한 방법으로 촉매에 의해 더 가공하여 폴리프로펜을 생성한다. 중합에 사용할 수 있는 프로펜은 일반적으로 약 10 ppm 미만의 알렌 및 프로핀을 함유할 수 있다.

크랙킹 공정의 다른 커트에서도 역시, 목적하는 추가의 가공 형태에 바람직하지 않은 생성물이 형성된다. 수익성 체인으로의 통합에 따라, C₄ 커트 비닐 아세틸렌 중 불순물은 부타디엔 추출전에 수소화된다. 다르게는, 부타디엔을 부텐으로 특이적으로 변환될 수 있으며 이러한 C₄ 스트림의 정제가 바람직하다. C₅⁺ 커트는 시클릭 펜텐 및 펜타디엔을 함유하고, 이는 선형 C₅ 빌딩 블록 및 불포화 C₅⁺ 성분과 같이 문제를 일으키지 않는 생성물로 변환시켜야 한다.

상기 부산물을 제거하는 방법은 이를 알킨 및 디엔의 선택적 수소화 반응이다. 불순물을 추가의 가공 중에 문제가 없는 성분으로 또는 바람직하게는 탄화수소 분획물의 바람직한 생성물로 변환시킨다. 이러한 공정의 주된 문제점은 사용 촉매가 올레핀에 비해 비교적 소량으로 존재하는 부산물을 완전히 수소화하여 불순물의 함량을 추가의 가공에서 허용될 수 있는

값으로 만들기에 충분한 활성을 가져야 한다는 것이다. (폴리에틸렌의 경우와 같은) 몇몇 경우에는 불순물의 함량이 1 ppm 미만이 돼야 한다는 것을 생각하면, 선택적 수소화 반응에 사용되는 촉매가 매우 높은 활성을 가져야만 한다는 것이 명백할 것이다.

한편, 이러한 촉매는 또한 매우 높은 선택성, 즉 더 가공하려는 올레핀은 전혀 수소화되지 않거나 또는 상응하는 알칸에 대해서라도 극히 소량만이 수소화되고 더이상 반응하지 않는 정도로, 가공하려는 올레핀에 대해 낮은 특이적 활성을 가져야만 한다.

또한, 선택적 수소화 반응에 사용되는 촉매는 알킨 및 디엔의 올리고머화를 촉매하지 않는 특성도 가져야만 한다. 사실, 이러한 반응은 촉매에 축적되는 오일성 잔류물의 형성을 야기한다. 촉매의 비활성화는 형성된 부산물의 양에 따라 1개월이 되기 전에도 발생할 수 있는 결과이다.

종래 기술에 기재된 방법에 따르면, 선택적 수소화 반응은 일반적으로 지지체상에 고정되고 일반적으로 수소화 반응에서 사용되는 금속을 포함하는 촉매, 주로 주기율표 10족의 불균일 촉매, 즉 Ni, Pd 및 Pt를 사용해 수행된다. 대부분의 경우 Pd가 사용된다.

사용되는 지지체는 일반적으로 다공성 무기 산화물, 예를 들어 실리카, 알루미노실리케이트, 이산화 티탄, 이산화 지르코늄, 알루미늄산 아연, 티탄산 아연, 스피넬 및(또는) 이러한 지지체들의 혼합물이며, 일반적으로는 알루미나 또는 실리카를 사용한다. 또한, 조촉매 또는 다른 첨가제가 존재할 수 있다. 탄화수소 스트림 중 불포화 화합물의 선택적 수소화 방법은 실수층 또는 액체상 공정에 의한 액체상 수소화 반응 또는 혼합 기체상/액체상 수소화 반응의 형태, 및 순수한 기체상 수소화 반응 형태 둘 다로 알려져 있다.

목적하는 선택성을 달성하기 위해 상기 촉매를 변형한다. 일반적으로 상기 언급한 금속의 경우, 종종 수소화 반응 동안 CO의 첨가에 의해 목적하는 선택성 증가를 달성할 수 있다고 알려져 있다. 그러나, 이는 CO의 독성으로 인해 특별한 안전 기준을 필요로 한다. 또한, CO-함유 생성물이 형성되므로 더 사용하기 위해서는 먼저 정제하여 CO를 제거해야 한다.

종래 기술에는, 탄화수소 스트림 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화 반응에서 조촉매의 첨가에 의해 변형된 지지된 팔라듐 촉매의 사용을 기재하고 있는 많은 문헌이 있다. 본 발명과 관련하여, 지지체 물질로서 알루미나의 사용이 개시되어 있는 하기 문헌들은 특히 관련이 있다.

EP-A 제0 064 301호에는 Ag를 사용하여 변형된 Pd로 구성되고 사용 지지체는 α -알루미나인 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매가 기재되어 있다. Pd 함량은 0.01 내지 0.025 중량%이고 Ag는 Pd 함량의 2 내지 10배의 양으로 존재한다. 제조된 촉매에서, 은은 모든 촉매 입자에 분포되지만, 팔라듐의 90 %는 300 μm 의 연부 지역에 존재한다.

두 개의 출원 EP-A 제0 686 615호 및 EP-A 제0 780 155호에는 C2 또는 C3 스트림 중 알킨의 선택적 기체상 수소화용 촉매가 기재되어 있다. 이 촉매는 11족 금속이 첨가된 팔라듐이다. 각 경우 사용한 지지체 물질은 알루미나이다. 두 가지 금속의 80 % 이상은 촉매 입자의 연부로부터 촉매 입자의 외부 반경의 80%인 범위로 연장되는 지역에 존재한다. 팔라듐 함량은 촉매 중 0.01 내지 0.5 중량%이고 11족 금속의 팔라듐에 대한 비율은 0.05 내지 0.4 (제0 686 615호) 또는 0.4 내지 3 (제0 780 155호)이다. 두 출원에서 바람직한 11족 금속은 모두 은이다.

1998년 8월 28일에 출원된 독일 출원 제198 39 459.4호는 알루미나 지지체 상에 1종 이상의 수소화-활성 금속을 함유하고 미사용 상태에서는 X-선 회절 패턴에서 4.52, 2.85, 2.73, 2.44, 2.31, 2.26, 2.02, 1.91, 1.80, 1.54, 1.51, 1.49, 1.45 및 1.39 (단위: 10^{-10} m)의 결정면 간격에 해당하고 고유 상대 세기를 갖는 반사를 나타내는 선택적 수소화 반응용 촉매를 기재하고 있다. 바람직한 실시태양에서, 수소화-활성 금속은 구리 및(또는) 은이 도핑된 백금 및(또는) 팔라듐이다.

1998년 9월 3일에 출원된 독일 출원 제198 40 373.9호에는, 알루미나 지지체 상의 원소 주기율표 10족 금속 1종 이상 및 원소 주기율표 11족 금속 1종 이상을 함유하며, 10족 금속(들)은 주로 촉매 입자의 표면에 가까운 연부 층에 집중되어 있고 11족 금속(들)은 주로 촉매 입자의 부피 전체에 걸쳐 본질적으로 균일하게 분포되어 있으며, 11족 금속(들)의 10족 금속(들)에 대한 중량비가 1.95 이하인 촉매로 탄화수소 스트림 중의 불포화 화합물을 수소화하는 방법이 개시되어 있다.

상기 언급된 모든 문헌에서는 알루미나를 지지체로 사용하는 촉매를 개시하고 있다. 몇몇의 문헌만이 알루미나 이외의 지지체에 도포된 선택적 수소화 촉매를 개시하고 있다.

예컨대, DE-A 제2 156 544호에는, 실리카 지지체에 도포된 팔라듐 촉매를 사용하여 올레핀 제조에서 C2 커트 중 아세틸렌의 선택적 촉매 기체상 수소화에 의해 에틸렌을 얻는 방법이 개시되어 있다. 촉매는 아연에 의해 변형된다.

그러나, 이러한 방법은 현재 요건보다 너무 높은 범위로 올리고머가 형성된다는 단점을 갖는다. 또한, 선택성도 종종 불충분하고 CO의 첨가가 필수적이다.

EP-A 제0 764 463호에는 주기율표의 1족 및 2족 조촉매 금속을 사용해 변형된 팔라듐을 포함하는 선택적 수소화 촉매가 개시되어 있다. 이 문헌에서도 또한 촉매는 실리카 기체 지지체에 도포된다.

또한, 이 문헌에서도 올리고머가 형성되어 촉매의 타임-온-스트림 (time-on-stream)이 감소되는 것이 종종 관찰된다.

DE-P 제31 19 850호에는 부트-1-엔-함유 C4 분획물 중 부타디엔의 선택적 수소화 반응을 포함하는 방법이 개시되어 있다. 사용한 촉매는, 비표면적이 10 내지 200 m^2/g 인 알루미나 또는 실리카에 도포되고, 촉매는 팔라듐 및 은, 또는 이들 금속의 화합물의 혼합물로 구성된다. 팔라듐 함량은 0.05 내지 5 중량%이고 은 함량은 0.05 내지 1 중량%이다. 그러나, 이 문헌에 기재된 촉매는 C4 스트림 중 부타디엔의 선택적 수소화에만 적합하다.

1998년 9월 3일 출원된 독일 출원 제198 40 372.0호에는 활성 물질로 0.05 내지 1.0 중량%의 원소 주기율표 10족 금속 또는 그의 화합물 1종 이상 및 0.05 내지 1.0 중량%의 원소 주기율표 11족 금속 또는 그의 화합물 1종 이상을 함유하고, 존재하는 11족 금속의 존재하는 10족 금속에 대한 중량비는 0.95 내지 1.05이고, 지지체로서 BET 비표면적이 2 내지 400 m^2/g 인 실리카-함유 촉매 지지체를 포함하고, 촉매의 총 기공 부피의 20 % 이상이 100 나노미터 초파의 직경을 갖는 기공으로 존재하는 촉매가 기재되어 있다. 이 촉매는 원료 스트림으로부터 알킨, 디엔 및(또는) 단일불포화 탄화수소를 제거하기 위해 사용되었다.

지금까지는, 실리카와 같은 알루미나 이외의 지지체 물질에 도포되며 지지체 물질로서의 알루미나에 도포된 촉매와 동일한 효율을 갖는, 알킨 및 디엔의 선택적 수소화 촉매를 제공하는 것이 불가능하였다고 말할 수 있다.

본 발명의 목적은 알루미나 이외의 지지체에 도포되지만 알루미나가 지지체로 사용되는 촉매와 동일한 효율을 갖는, C2-C5⁺-올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화를 위한 촉매를 제공하는 것이다. 또한, 이러한 촉매의 제조는 매우 간단하여야 한다. 바람직하게는, 촉매는 또한 알루미나가 지지체 물질로 사용되는 지지체보다 가벼워야 한다.

본 발명자들은 이 목적이,

- (a) 주기율표의 10족 금속,
- (b) 주기율표의 11족 금속, 및
- (c) 필요하다면, 주기율표의 1족 및 2족 금속의 화합물

을 함유하며, 상기 금속들은 실리카, 이산화 티탄, 산화 지르코늄, 스페넬, 알루미늄산 아연, 티탄산 아연 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 지지체에 도포되고, 11족 금속은 촉매 입자의 단면에 균질하게 분포되며 10족 금속은 촉매 입자의 표면에 근접한 연부 층에 집중되어 있는, C2-C5⁺-올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화를 위한 촉매에 의해 달성됨을 알게 되었다.

또한, 본 발명자들은 이 목적이 먼저 11족 금속을 지지체에 균질하게 도포한 후 10족 금속을 도포하는 이러한 촉매의 제조 방법에 의해 달성됨을 알게 되었다. 바람직하게, 11족 금속은 지지체의 성형 전에 혼입되고, 10족 금속은 바람직하게 각 금속 염의 용액을 함침시켜 도포된다.

유리하게는, 이러한 촉매는 C2-C5⁺-올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화에 사용될 수 있다. 본 발명과 관련하여, 올레핀 혼합물은 바람직하게 탄화수소 스트림 (즉, 크랙킹 광유 증류물 또는 친연 가스에서 얻어진 생성물이고 올레핀을 주로 포함)을 의미하는 것으로 이해된다. 그러나, 신규 방법은 당업계의 기술자들에게 공지된 다른 공정에서 얻어진 올레핀 혼합물 중 알킨 및 디엔의 선택적 수소화에 사용할 수도 있다.

놀랍게도, 11족 금속 및 10족 금속의 선택적 도포는 알킨 및 디엔의 선택적 수소화 촉매 (알루미나가 아닌 지지체 물질에 도포됨)를 제공한다. 그러나, 얻어진 촉매는 알루미나 지지체에 도포된 촉매와 동등하게 효과적이다.

본 발명의 내용에 적합한 지지체 물질은 특히 실리카이고, 이를 이용해 최상의 결과를 달성할 수 있었다. 실리카는 알루미나보다 실질적으로 낮은 비중을 갖는 장점을 갖는다. 낮은 벌크 밀도를 갖는 지지된 촉매는 일반적으로 높은 벌크 밀도를 갖는 촉매보다 더욱 경제적이다. 그러나, 다른 지지체 물질도 신규한 수소화 촉매에 사용하기에 적합하다. 이러한 물질은 예를 들어 이산화 티탄, 산화 지르코늄, 알루미늄산 아연, 티탄산 아연 또는 이들 물질의 혼합물이다.

본 발명에 사용한 지지체 물질은 20 내지 400, 바람직하게는 100 내지 160 m²/g의 BET 표면적을 갖고, 0.1 내지 1.5, 바람직하게는 0.7 내지 1.2 mL/g의 기공 부피를 갖는다.

10족 금속은 신규 촉매 중 총 질량을 기준으로 0.005 내지 1, 바람직하게는 0.02 내지 0.6 중량%의 양으로 존재한다. 이러한 10족 금속들, 즉 니켈, 팔라듐 및 백금 중 팔라듐을 사용하는 것이 최상의 결과를 달성한다는 것을 알게 되었다. 따라서 팔라듐을 사용하는 것이 바람직하다.

10족 금속은 지지체의 표면에 균접한 연부 층에 본질적으로 촉적된다. 일반적으로, 80 중량% 초과, 바람직하게는 90 중량% 초과, 특히 바람직하게는 95 중량% 초과의 금속(들)이 두께 0.6 mm 이하의 층에 함유되고 촉매 입자의 기하학적 표면에 의해 결합된다. 바람직하게는, 이러한 층의 두께는 0.45 mm 이하이다.

본 발명에 따른 촉매의 중요한 요소는 주기율표의 11족 금속 (즉, 구리, 은 또는 금)인 조촉매 금속이다. 본 발명에 따른 수소화 촉매에서 이러한 금속의 첨가 및 그의 특정 배열은 높은 활성 및 선택성을 갖는 알킨 및 디엔의 선택적 수소화 반응을 허용한다. 동시에, 올리고머를 형성하는 경향과 촉매 비활성화가 감소된다.

11족 금속은 신규 촉매 중 총 질량을 기준으로 0.005 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.6 중량%의 양으로 존재한다. 11족 금속의 10족 금속에 대한 비율은 10족 금속을 기준으로 0.01 내지 100이다. 바람직하게는, 이러한 비율은 0.5 내지 30, 특히 바람직하게는 1.5 내지 20의 범위이고, 이러한 범위에서 최상의 결과가 달성될 수 있었다. 또한, 11족 금속이 은인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 촉매는 11족 금속 1종 및 10족 금속 1종, 또는 이들 금속의 화합물이 존재하는 조성을 가질 수 있다. 그러나, 2종 이상의 11족 금속 또는 10족 금속, 또는 이들의 화합물이 촉매 중 서로 독립적으로 존재할 수 있다. 특히 바람직하게, 본 발명에 따른 촉매는 팔라듐 및 은을 함유한다.

11족 금속은 신규 촉매 중 촉매 입자의 단면 전체에 걸쳐 분포되어 있다.

이는 성형된 지지체를 함침시키는 담지법 (incipient wetness method)과 같은 당업자에게 공지된 방법에 의해 달성될 수 있다. 바람직하게는, 11족 금속은 지지체가 성형되기 전 도포된다. 이러한 목적을 위해, 하기와 같은 당업자에게 공지된 방법을 사용할 수 있다:

- 침강된 지지체 물질에 11족 금속 또는 그의 화합물을 함침시키는 방법,
- 지지체 화합물 및 11족 금속 또는 그의 화합물을 공침시키는 방법,
- 지지체 물질을 건조 또는 습윤 상태의 11족 금속 또는 그의 화합물과 혼합하는 방법, 및
- 11족 금속을 지지체 물질에 기상 증착시키는 방법.

따라서, 지지체 단면에 균일하게 분포된 11족 금속을 포함하는 지지체가 먼저 얻어진다.

모든 경우에, 11족 금속은 10족 금속의 도포 전 수행되는 단계에서 도포된다. 10족 금속은 또한 당업계의 기술자들에게 공지된 통상의 수단을 통해 지지체에 고정된다. 그러나, 또한 이러한 도포가 각 금속의 적합한 염 용액과의 함침에 의해 수행되는 것이 역시 바람직하다. 바람직하게는 용액이 지지체의 기공 부피에 의해 사실상 완전히 흡수되는 방법으로 수행된다 (담지법). 그러나, 함침 용액에 대한 지지체의 흡수성은 완전히 소진될 필요는 없으므로, 함침 용액은 함침시켜야 하는 지

지체에 의해 흡수된 액체 부피의 100 부피% 미만의 양으로, 예를 들어 95 부피% 이하, 90 부피% 이하 또는 85 부피% 이하의 양으로 사용된다. 용액 중 염의 농도는 함침 및 함침된 지지체의 최종 촉매로의 변환 후 촉매 상에 침전되는 성분이 목적 농도로 존재하게 되는 정도이다. 염은 촉매의 제조 또는 그의 다음 사용 동안 문제를 야기할 수 있는 문제점인 임의의 잔류물을 남기지 않는 것을 선택한다. 일반적으로, 질산염 또는 암모늄 염이 사용된다.

10족 금속의 신규한 바람직한 분포는 우선 11족 금속의 균질한 도포를 수행함으로써 달성된다는 것을 알게 되었다.

신규한 촉매는 또한 주기율표의 1족 및 2족으로부터 선택된 조촉매 금속을 더 포함할 수 있다. 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 바륨이 바람직하게 사용된다. 도포는 당업자에게 공지된 적합한 방법, 예를 들어 10족 및 11족 금속의 도포와 동시에, 및 선택된 도포 순서와는 독립적으로 함침시킴으로써 수행된다.

금속의 도포 후, 얻어진 조질의 촉매를 건조하고 통상의 온도에서 하소하며, 이는 단일 단계 또는 2개의 별개의 단계에서 수행될 수 있다. 건조는 50 내지 250 °C, 바람직하게는 70 내지 100 °C에서 수행된다. 하소는 250 내지 700 °C, 바람직하게는 300 내지 650 °C에서 수행되고, 예를 들어 회전 튜브, 벨트 하소기 또는 머플 노를 사용할 수 있다. 성형물은 예를 들어 압출물, 구, 고리 또는 펠렛과 같은 통상의 형상을 갖고, 예를 들어 지지체의 펠렛화 또는 압출에 의해 제조된다.

신규한 촉매는 알킨 및 디엔과 올레핀의 혼합물 중, 일반적으로 크랙킹에서 얻어진 탄화수소 스트림 중 일반적으로 탄소수 2 내지 5의 모든 알킨 및 디엔의 선택적 수소화에 적합하다. 수소화는 불균일 촉매 하의 공지된 수소화 공정과 유사하게 기체상으로 및 액체상으로 수행될 수 있다. 수소화는 순수한 기체상 공정으로서 또한 기체상/액체상 공정으로서 수행될 수 있다. 이들 공정들은 당업계의 기술자들에게 공지되어 있다. 반응 파라미터, 예를 들어 탄화수소 생산량, 온도 및 압력을 공지된 방법과 유사하게 선택된다.

수소 사용량은 완전한 반응을 위해 화학량론적으로 필요한 양의 0.8 내지 5배, 바람직하게는 0.95 내지 2 배이다.

신규 촉매를 사용할 수 있는 수소화 방법의 예는 하기와 같다:

- C2 스트림 중 아세틸렌을 선택적 수소화시켜 에틸렌을 얻는 방법 (이하, 방법 A라 함),
- C3 스트림 중 프로핀 및(또는) 프로파디엔을 선택적 수소화시켜 프로필렌을 얻는 방법 (이하, 방법 B라 함),
- C4 스트림 중 1-부틴, 2-부틴, 1,2-부타디엔 및(또는) 비닐아세틸렌을 선택적 수소화시켜 1,3-부타디엔, 1-부텐, 시스- 및(또는) 트랜스-2-부텐을 얻는 방법 (이하, 방법 C라 함),
- 부타디엔이 풍부한 C4 스트림 (조질의 C4 커트) 또는 부타디엔-저함량 C4 스트림 (라피네이트 I)의 경우, C4 스트림 중 1-부틴, 2-부틴, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔 및(또는) 비닐아세틸렌을 선택적 수소화시켜 1-부텐, 시스- 및(또는) 트랜스-2-부텐을 얻는 방법 (이하, 방법 D라 함), 및
- C5⁺ 스트림 중 불포화 화합물 및(또는) 방향족 화합물의 불포화 치환체를 선택적 수소화시켜 보다 고포화도의 화합물 및(또는) 보다 고포화도의 치환기가 있는 방향족 화합물을 얻는 방법 (이하, 방법 E라 함).

방법 A는 보통 0 내지 250 °C 및 0.01 내지 50 bar에서 촉매 부피를 기준으로 공간 속도가 500 내지 10,000 m³/m³ · h인 기체상 C2 스트림을 사용하여 1단계 또는 다단계 기체상 공정으로 수행된다.

방법 B는 보통 0 내지 180 °C 및 0.01 내지 50 bar에서 촉매 부피를 기준으로 공간 속도가 500 내지 10,000 m³/m³ · h인 기체상 C2 스트림을 사용하여 1단계 또는 다단계 기체상 공정으로, 또는 촉매 부피를 기준으로 공간 속도가 1 내지 50 m³/m³ · h인 C3 스트림을 사용하여 기체상/액체상 공정으로 수행된다.

방법 C는 보통 0 내지 180 °C 및 2 내지 50 bar에서 촉매 부피를 기준으로 공간 속도가 1 내지 50 m³/m³ · h인 기체상 C4 스트림을 사용하여 기체상/액체상 공정으로 수행된다. 방법 C는 예를 들어 부타디엔 추출 전에 선택적 전단부 (front-end) 비닐아세틸렌 수소화 반응으로 사용할 수 있다.

방법 D는 보통 반응기 주입구 온도가 20 내지 90 °C, 바람직하게 20 내지 70 °C이고 5 내지 50 bar, 바람직하게는 10 내지 30 bar에서 촉매 부피를 기준으로 공간 속도가 0.1 내지 60 m³/m³ · h, 바람직하게는 1 내지 50 m³/m³ · h인 C4 액체 스트림을 사용하여 1단계 또는 2단계 기체상/액체상 방법으로 수행된다. 예를 들어, 이 방법은 2 단계로 수행되는데, 제1단계에서 통상적으로 증기 크랙킹 장치로부터의 C4 스트림 중 총 스트림을 기준으로 20 내지 80 중량%를 차지하는 부타디엔 함량을 0.1 내지 20 중량%의 함량으로 줄이고, 제2단계에서 수 중량ppm 내지 약 1 중량%의 목적하는 잔류 함량으로 줄인다. 또한, 총 반응을 2 개 이상 (예를 들어 3개 또는 4개)의 반응기에 분배하는 것도 가능하다. 각 반응 단계는 탄화수소 스트림을 부분적으로 재활용하면서 수행될 수 있고, 환류비는 보통 0 내지 30이다. 방법 D를 수행하면 이소부텐은 본질적으로 변화되지 않고 유지되고, 방법 D를 수행하기 전 또는 후에 공지된 방법에 의해 C4 스트림으로부터 분리할 수 있다. 방법 D는 예를 들어 C4 스트림 중 부타디엔 수소화 반응으로서 (부타디엔이 목적 생성물로서 회수되지 않는 경우), 또는 C4 스트림으로부터 부타디엔 추출 후 선택적 후단부 (tail-end) 비닐아세틸렌 수소화 반응으로서 사용될 수 있다.

바람직하게, 방법 E는 0 내지 180 °C 및 2 내지 50 bar에서 촉매 부피를 기준으로 공간 속도가 0.5 내지 30 m³/m³ · h인 액체 C5⁺ 스트림을 사용하여 기체상/액체상 공정으로 수행된다. 방법 E는 예를 들어 열분해 가솔린의 선택적 수소화, 리포메이트 (reformate) 스트림 중 올레핀의 선택적 수소화, 또는 코크 퍼니스 축합물 및 스티렌의 에틸벤젠으로의 수소화에 사용될 수 있다.

11족 금속을 첨가함으로써, 동일한 지지체에 도포된 다른 촉매와는 달리 수소화 중 올리고며 형성이 실질적으로 감소되는 방법으로 신규 촉매 중에서 지지체를 미리 컨디셔닝할 수 있다. 따라서, 촉매의 타임-온-스트림은 실질적으로 증가된다.

또한, 여전히 종종 요구되는 선택성-조절제로서 CO의 첨가는 또한 더 이상 필요하지 않다. 신규 촉매에서, 10족의 수소화-활성 금속은 관찰된 수소화 반응 동안 활성의 손실없이 11족의 조촉매 금속을 매우 과량으로 사용하여서도 제공될 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 예시하고 있다.

실시예

<실시예 1 (신규 촉매 A)>

에지 밀링 단계 동안, 사용한 SiO₂의 양을 기준으로 0.05 % 중량% 양의 질산은 형태의 은을 에지 밀 재료에 첨가하는 방법으로 실리카 지지체를 압출형 (4 mm 압출물, BET 표면적 120 내지 140 m²/g, 기공 부피 0.8 내지 0.95 mL/g)으로 제조함으로써 신규 촉매를 제조하였다. 압출하여 4 mm 압출물을 제공한 후, 지지체를 하소시키고 이어서 사용한 지지체 재료를 기준으로 0.025 중량% 양의 질산 팔라듐 형태의 팔라듐을 사용하여 실온에서 함침시켰다. 사용한 용액 부피는 지지체의 물 흡수율의 90 %에 상응하였다. 촉매를 80 °C에서 건조시킨 후 500 °C에서 하소시켰다.

<실시예 2 (신규 촉매 B)>

에지 밀 단계 동안, 사용한 SiO₂의 양을 기준으로 0.2 % 중량% 양의 질산은 형태의 은을 에지 밀 재료에 첨가하는 방법으로 실리카 지지체를 압출형 (4 mm 압출물, BET 표면적 120 내지 140 m²/g, 기공 부피 0.8 내지 0.95 mL/g)으로 제조함으로써 신규 촉매를 제조하였다. 압출하여 4 mm 압출물을 제공한 후, 지지체를 하소시키고 이어서 사용한 지지체 재료를 기준으로 0.06 중량% 양의 질산 팔라듐 형태의 팔라듐을 사용하여 실온에서 함침시켰다. 사용한 용액 부피는 지지체의 물 흡수율의 90 %에 상응하였다. 촉매를 80 °C에서 건조시킨 후 500 °C에서 하소시켰다.

<비교예 1 (비교 촉매 C)>

실온에서 압출물 형태의 알루미나 지지체 (BET 표면적 8 m²/g)에, 사용한 지지체 재료를 기준으로 0.045 중량%의 질산은 형태의 은 및 사용한 지지체 재료를 기준으로 0.025 중량%의 질산 팔라듐 형태의 팔라듐의 질산 함유 수성 용액을 함침시킴으로써 비교 촉매를 제조하였다 (전체 Ag/Pd 비 = 6.7:1). 사용한 용액 부피는 지지체의 물 흡수율의 90 %에 상응하였다. 촉매를 80 °C에서 건조시킨 후 400 °C에서 하소시켰다.

<비교예 2 (비교 촉매 D)>

또 다른 비교 촉매 (얻어진 4 mm 압출물 형태의 실리카겔 지지체 상에서 0.025 %의 팔라듐 및 0.01 %의 아연을 함유하는 촉매)를 DE 제2156544호의 실시예 8과 유사하게 제조하였다.

<실시예 3>

촉매 A 내지 D의 성능 시험

화학량론적 양을 기준으로 80 % H₂ 과량과 함께 20 bar 및 적재량 3000 l/h에서 약 1 %의 알킨을 함유하는 C2 스트립 중 아세틸렌의 선택적 수소화 공정에서 촉매 A 내지 D를 시험하였다. 각 반응 온도를 참조로 하여 측정한 활성, 반응 비활성화 속도를 참조로 측정한 안정성, 및 올리고머 형성의 감소를 참조로 측정한 선택성을 시험하고 비교하였다. 표 1은 촉매 A 내지 D의 시험 결과를 나타내고 있다.

[표 1]

촉매	A	B	C	D
별크 밀도	470	470	1100	470
팔라듐 [중량%]	0.025	0.06	0.025	0.025
Ag/Pd 비	2	3.3	1.8	-
성능 안정화를 위한 CO 첨가	불필요	불필요	불필요	필요
반응 온도 [°C]	65	50	45	65
반응의 비활성화율 [%/h]	-0.048	-0.002	-0.001	-0.159
올리고머 형성량 [g/h]	0.024	0.012	0.014	0.051

얻어진 결과는, 은을 지지체에 첨가하면 모든 특성이 개선된 촉매가 얻어진다는 것을 보여준다 (D와 비교한 A 및 B). 또한, 은을 지지체에 첨가하는 것을 통해 선택성을 증가시키기 위한 CO의 첨가가 불필요하게 되고 (D와 비교한 A 및 B) Ag/Pd 비율이 높을수록 더 적은 코킹 및 더 느린 비활성화 속도가 얻어진다 (D와 비교한 A)는 것이 명백하다. 또한, 팔라듐의 양이 증가함으로써 활성에서 실질적인 증가가 달성될 수 있다 (B 및 D와 비교한 A).

촉매 C에 비해, 촉매 A 및 특히 촉매 B는 실질적으로 더 가볍기 때문에 조작자에게 더욱 경제적인 촉매이며, 종래 기술 (촉매 C)에 상응하는 매우 양호한 성능을 나타낸다.

<실시예 4>

신규 촉매 E 내지 U를 하기 방법에 의해 표 2에 기재된 개별 제조 파라미터를 변화시켜 얻었다:

황산을 첨가함으로써 나트륨 물유리 암모니아 용액으로부터 pH 6에서 실리카를 침전시키고, 수성상으로부터 실리카를 여과제거하고, 물로 세척함으로써 그의 전도성을 제거하고, 이를 분무하여 분말 (별크 밀도 (제법에 따라 다양) 350 내지 450 g/l, 물함량 약 25 %)을 얻음으로써 4 mm 압출물 형태의 은-도핑된 SiO₂ 지지체를 제조하였다. 얻어진 분무 건조된 분말을 물과 함께 혼련시키고 (즉, 에지 밀로 가공함), 사용한 고체 재료를 기준으로 소정량의 수성 질산은 용액 형태의 은을 1 시간 동안 첨가하여 압출 가능한 물질을 얻었다. 에지 밀로 가공한 물질을 성형하여 4 mm 압출물을 얻었다. 압출물을 120 °C에서 건조하고 소정의 온도에서 하소시켰다. BET 표면적이 110 내지 160 m²/g이고 별크 밀도가 440 내지 480 g/l인 생성물을 얻었다. 정확한 표면적 값 및 별크 밀도는 상기 표 1에 제시되어 있다.

이어서, 이러한 지지체 물질을 사용한 지지체 물질을 기준으로 정해진 양의 수성 질산 팔라듐 용액 형태의 팔라듐과 함께 실온에서 교반하면서 함침시켰다. 사용한 용액 부피는 지지체의 물 흡수율 95 %에 상응하였다. 얻어진 물질을 소정의 온도에서 공기를 통과시켜 교반하면서 건조한 후 소정의 온도에서 1 시간 동안 교반하면서 하소시켰다. 정확한 제조 파라미터는 상기 표 1에 도시되어 있다.

<촉매 E 내지 U의 성능 시험>

촉매 E 내지 U를 직선 패스 중 1 bar에서 시험하였다. GHSV는 3000 l/h이었다. 스트림은 에틸렌 중 1 부피%의 아세틸렌으로 구성되었고, 사용한 C₂H₂의 양을 기준으로 1.8 당량의 H₂를 첨가하였다. 아세틸렌의 90 % 변환율을 위해 필요한 온도 및 얻어진 선택성 값은 하기 표 2에 도시되어 있다.

[표 2]

지지체 특성		E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
백급 [중량%]		0.025	0.025	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.065	0.025	
온 [중량%]		0.15	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
Ag/Pd 비		6	8	3.33	5	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.1	8	
온도 [°C]		850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	940	
밀도 [g/ml]		470	430	430	400	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	470	
BET 표면적 [m ² /g]		144	124	124	112	140	140	159	159	159	159	159	159	159	159	159	97	
물 흡수율 [ml/g]		1.06	0.98	0.98	0.82	0.89	0.89	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.86	
촉매 조건																		
온도 [°C]		80	80	80	200	200	100	200	300	200	200	200	200	200	200	200	80	
시간 [h]		2	2	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2	
간조될 때까지의 수분 지속 시간 [h]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
촉매 하소 조건																		
온도 [°C]		360	500	500	500	500	500	500	500	300	350	400	450	500	500	500	500	
성능 실험																		
90% 변환율을 위한 온도 [°C]		119	104	73	81	64	54	61	63	57	81	69	62	67	63	71	103	
90% 변환율에서 선택성 [%]		63	40	19	41	28	38	42	27	31	40	38	18	35	26	15	6	