(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C10G 45/32
C10G 47/34

(45) 공고일자 2003년03월31일
(11) 등록번호 10-0367685
(24) 등록일자 2002년12월27일

(21) 출원번호 10-1995-0015032
(22) 출원일자 1995년06월08일

(65) 공개번호 특1996-0001090
(43) 공개일자 1996년01월25일

(30) 우선권주장 94-07044 1994년06월09일 프랑스(FR)
94-07045 1994년06월09일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 앵스띠뛰 프랑세 뒤 뻬뜨롤
프랑스공화국, 뤼 말메종 92506, 아브뉘 드 브와 쁘레오 4

(72) 발명자 칸누연탄
프랑스공화국,베르사이유,아브뉘드베르사이유37
블레즈디디롱
프랑스공화국,루이말메종,뤼디데로36
파뜨리끄사라젱
프랑스공화국,루이말메종,알레데글리신5
샤를르카메롱
프랑스공화국,파리,뤼뚜르네포르5

(74) 대리인 김성기
나영환
이상섭

심사관 : 원용준

(54) 촉매수소화방법및이방법에사용하기위한촉매

요약

본 발명은 기체상 C_2 또는 C_3 아세틸렌형 탄화수소 화합물을 이에 상응하는 에틸렌형 탄화수소 화합물로 선택적으로 수소화시키는 방법에 있어서, 팔라듐, 주기율표상의 하나 이상의 IB 족 금속 및 알루미나를 포함하는 소구체 또는 압출물 형태의 촉매상에서 수소의 존재하에 C_2 또는 C_3 하나 이상의 아세틸렌형 탄화수소 화합물을 포함하는 기체상 공급물을 통과시키는 것을 포함하고, 이때, IB 족 금속 대 팔라듐의 중량비는 0.05 내지 0.4 이며, 80 중량% 이상의 팔라듐 및 80 중량% 이상의 IB 족 금속이 촉매 소구체 또는 압출물의 평균 반경에 해당하는 반경 r_1 의 구면 또는 원통형 면 및 0.8 r_1 이상에 해당하는 반경 r_2 의 구면 또는 원통형 면에 의해 한정되는 촉매 둘레의 부피내에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법 및 이 방법에 사용하기 위한 촉매에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제1도 및 제2도는 본 발명의 촉매 입자내에서 원소의 평균 분배를 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기체상 C_2 또는 C_3 아세틸렌형 탄화수소 화합물(아세틸렌 또는 프로핀)을 이에 상응하는 에틸렌형 탄화수소 화합물(에틸렌 또는 프로필렌)로 선택적으로 수소화시키는 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 이러한 방법에 사용하기 위한 재사용 가능한 촉매에 관한 것이다.

에틸렌은 대다수의 중합체 제조시에 사용되는 단량체이다. 일반적으로, 이는 탄화수소 화합물의 열분해 또는 증기 분해 방법으로 얻는다. 이와 같이 생성된 에틸렌은 소량의 아세틸렌(일반적으로 3% 미만)을 함유하고 있기 때문에 사용 전에 제거시켜야만 한다. 중합체의 생성에 사용하기 위한 에틸렌 중의 허용 가능한 아세틸렌 함량은 일반적으로 10 ppm 미만, 보다 구체적으로는 5 ppm이다.

에틸렌 중의 아세틸렌을 제거하는데 사용되는 기법 중 하나는 알루미나(Alumina)와 같은 내화성 지지체 상에 지지된 팔라듐계 촉매의 존재 하에 이를 에틸렌으로 선택적으로 수소화시키는 기법이 있다. 이러한 단일 금속 촉매(알루미나상에 지지된 팔라듐만으로 구성됨) 사용 시의 일반적인 문제점으로는 작동 조건이 아세틸렌을 완전 제거하도록 하고자 할 경우, 약간의 에틸렌이 에탄으로 전환된다는 점이다. 게다가, 이러한 단일금속 촉매는 다량의 올리고머의 형성으로 인하여 안정도가 비교적 낮게 되는데, 이는 이러한 올리고머가 반응 조건 하에서 촉매의 표면을 점진적으로 덮게 되기 때문이다. 물론, 탄화수소 부착물은 산화 공정을 조절하여 제거될 수 있기는 하나, 공업상의 공정에서는 2가지 재생 단계 사이에서 촉매의 수명이 가능한 한 장시간이 되도록 하는 것이 이롭다.

촉매의 특성을 개선시키기 위해서, 팔라듐에 인핸서(enhancer)를 첨가하는 것이 제안되기도 하였다. 이와 같은 첨가제로는 예를 들면, 은(특허 US-A-2 802 889), 철과 은(특허 US-A-3 243 387) 등이 있다.

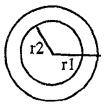
또한, 이러한 인핸서는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 예를 들면 리튬(특허 US-A-3 325 556), 칼륨 (특허 EP-A-124744) 또는 칼슘(특허 US-A-4 329 530)으로부터 선택될 수 있다.

단일금속 촉매(팔라듐계 촉매로만 이루어짐) 또는 인핸서가 첨가된 촉매(팔라듐 및 1 종 이상의 기타 원소를 포함하는 촉매)를 사용하건 간에, 당업자라면 팔라듐이 촉매 소구체 표면에 농축 상태로 존재할 경우, 이의 촉매 성능은, 팔라듐이 촉매 소구체에 균일하게 분배되어 있는 것과 동일한 형태를 갖는 촉매보다 실질적으로 우수하다는 것을 숙지하고 있을 것이다. 예를 들면, 팔라듐-은의 이중 금속 제제의 경우, 팔라듐이 촉매 소구체 주변에 위치하고, 은이 균일하게 분배되어 있어 촉매의 성능은 특히 에탄과 올리고머화 반응 생성물을 적게 생성하므로 그 특성이 개선된 것으로 밝혀졌다. (특허 US-A-4 404 124 ; EP-A-0064301 및 FR-A-2597113).

한편, 일본 특허 JP-A-04 108540에는 1,3-부타디엔에 대한 액상 선택적 수소화 촉매가 기재되어 있으며, 이때 은이 팔라듐 표면에 침강되어 있고, 팔라듐 표면에 의해 은이 지지되어 있다. 이러한 촉매에서, 지지체는 비표면적이 비교적 크고, Ag/Pd의 중량비가 0.3 5.0, 바람직하게는 0.5 3.0인 알루미나로 구성되어 있다.

이제 본 발명자는 기체상 C_2 또는 C_3 아세틸렌형 탄화수소 화합물(아세틸렌 또는 프로핀)을 이에 상응하는 에틸렌형 탄화수소 화합물(에틸렌 또는 프로필렌)로 선택적으로 수소화시키는 공정을 팔라듐, 주기율표상의 IB족 금속 1 종 이상 및 알루미나를 포함하는 소구체 또는 압출물 형태의 촉매를 사용하여 수행하는 것이 가능하다는 것을 발견하였다. 이러한 촉매에서는 80% 이상의 팔라듐 및 80% 이상의 IB족 금속이 촉매 소구체 또는 압출물의 평균 반경에 해당하는 반경 r_1 의 구면 또는 원통형 면과, 0.8 r_1 이상에 해당하는 반경 r_2 의 구면 또는 원통형 면에 의해 형성되는 촉매의 표층부 용적내에 존재한다는 것을 밝혀냈다. 은/팔라듐의 중량비는 0.05 0.4, 바람직하게는 0.05 0.25이다.

촉매의 형태가 소구체 또는 압출물 형태일 경우, r_1 및 r2는 하기와 같이 나타낼 수 있다.



특히, 팔라듐의 함량은 촉매 중량의 0.01 0.5 중량%이다. IB족 원소는 일반적으로 0.001 0.02 중량% 함량의 은이다.

사용된 지지체는 알루미나, 특히 α-알루미나이다. 일반적으로, 직경이 2 4 mm인 소구체 형태가 사용된다. 사용된 알루미나의 특성은 일반적으로 하기와 같다: 비표면적이 5 150 ㎡/g, 바람직하게는 5 60 ㎡/g이고; 공극 부피는 0.3 0.95 ㎤/g이며, 공극의 직경은 100 Å보다 크다. 상기 여러 가지 특성은 당업자에게 공지된 분석 기법으로 측정된다.

팔라듐은 지지체 소구체 표면에서 팔라듐이 분배되도록 당업자에게 공지된 기법을 사용하여 전술한 기준에 따라 투입할 수 있다. 팔라듐의 우수한 분배는 카스타잉 마이크로프로브와 같은 통상의 기법에 의해 확인할 수 있다. 예를 들어, 팔라듐 전구체의 수용액 또는 유기 용액에 침지시키는 기법에 의해 필라듐을 투입할 수 있다. 이러한 전구체는 예를 들면 염화팔라듐, 질산팔라듐, 이수산화팔라듐 테트라아민, 염화팔라듐 테트라아민과 같은 무기 화합물 또는 팔라듐 비스 π알릴 또는 팔라듐 비스 아세틸아세토네이트와 같은 유기 금속 화합물 등이 있다.

IB족 원소, 특히 은을 지지체 소구체 표층부에 집중적으로 존재하도록 하는 방식으로 투입한다. 촉매 소구체를 조절하여 연마시킨 후의 은 함량 분석에 의하면 촉매 소구체내에서 은의 분배가 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 사용된 전구체는 질산은이다. 또한, 예를 들면, 아세트산은, 시트르산은, 염화은 또는 탄산은도 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 기체상 C_2 또는 C_3 아세틸렌형 탄화수소 화합물을 이의 해당 에틸렌형 탄화수소 화합물로 선텍적으로 수소화시키는 방법은 1종 이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 촉매를 사용하여 수행될 수 있다.

촉매중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 함량은 팔라듐에 대한 알칼리금속 또는 알칼리 토금속의 원자비가 2 20, 바람직하게는 4 15가 되도록 선택되는 것이 이롭다. 상기 촉매 중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 함량은 촉매 중량의 0.05 중량% 0.2 중량%인 것이 바람직하다.

알칼리 금속으로서, 나트륨 또는 칼륨을 사용하는 것이 바람직하다.

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 당업자에게 공지된 기법으로 투입한다. 사용된 전구체로는 질산염, 아세트산염, 염화물, 탄산염, 수산화물 등이 통상적으로 사용된다.

팔라듐 및 IB족 금속 및 임의로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 통상의 전구체 용액에 의해 투입되거나, 또는 1 종 또는 2 종 원소를 함유하는 각각의 별도의 용액에 의해 투입될 수 있다. 120℃ 900℃의 온도에서의 건조, 하소 또는 환원처리는 2가지의 연속 침지 단계 사이에서 실시할 수 있다.

팔라듐 및 IB족 원소(특히 은)를 여러가지 용액에 의해 주입할때, 사용가능한 기법은 예를 들면, 전구체로서 염화은을 사용하는 특허 US-A-4 533 779, 또는 전구체로서 시트르산은을 사용하는 특허 US-A-4 504 593에 기재되어 있다.

이와 같이 하여 얻은 촉매를 실온 150℃의 온도에서 건조시킨다. 건조시킨 촉매를 그대로 사용하거나 또는 일반적으로는 사용 전에 하소 처리하여 금속 전구체로 분해시키는 것이 바람직하거나 및/또는 환원시킬 수 있는 것이 바람직하다. 일반적으로 하소는 400℃ 900℃의 온도에서 기류 하에 상기 촉매를 처리하여 수행한다. 환원은 실온 500℃의 온도 하에 수소를 함유하는 기체로 촉매를 처리하여 실시할 수 있다.

본 발명의 수소화 방법은 특히, 에틸렌을 함유하는 기체 중에 존재하는 아세틸렌의 수소화 반응에 특히 적절하다. 아세틸렌을 완전 제거하는 반응 조건에 접근하기 위해서, 아세틸렌에 대한 수소의 몰비는 일반적으로 1 2이고, 반응 온도는 일반적으로 25 100℃이며, 압력은 일반적으로 1 5 MPa이다. 촉매 1 ℓ당 1 시간당 기체 공급물(ℓ 단위)의 공급물 유속은 일반적으로 1000 10000 시$^{-1}$ 이다.

사용 시에, 촉매는 활성상을 점진적으로 덮게 되는 탄화수소 함유 화합물의 부착에 의해 탈활성화된다. 촉매의 성능이 불충분한 것으로 판단될 때에는 촉매를 재생시킬 수 있다. 촉매의 재생은 촉매상에 존재하는 탄화수소 화합물 종을 조절하는 연소에 의해 실시된다. 연소는 당업자에게 공지된 조건 하에서 수행하는데, 일반적으로 350 500℃의 온도에서 산소를 함유한 기체의 존재하에 촉매를 서서히 가열함으로써 실시한다.

또한, 본 발명은 신규한 생성물로서 팔라듐 및 전술한 IB족 원소(특히, 은) 1 종 이상을 포함하고, 팔라듐에 대한 IB족 금속(특히, 은)의 중량비가 0.05 0.25인 촉매에 관한 것이다.

마지막으로, 본 발명은 전술한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 1 종 이상을 포함하는 촉매에 관한 것이다.

하기 비제한적인 실시예는 본 발명을 예시한다. 실시예 3, 4, 10 및 11은 비교용으로 제시한다.

실시예 1 : 촉매 A의 제조 (본 발명에 속함)

α-알루미나계 지지체 100 g을 질산, 질산팔라듐, 질산은 용액 60 ㎖에 침지시켜 본 발명에 의한 촉매(촉매 A)를 제조하였다. 사용된 지지체는 직경이 2 4 mm이고, 비표면적이 10 ㎡/g이고, 공극 부피가 0.6 ㎤/g인 소구체 형태를 띤다. 침지 후에, 촉매를 120℃에서 건조시키고, 대기 중에 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 A는 0.05 중량%의 팔라듐 및 0.005 중량%의 은을 포함한다. 촉매 입자 내에서 원소 평균 분배를 제1도에 도시한다. 이 다이아그램에서, 가로축은 반경(㎛)을 나타내고, 왼쪽 세로축은 팔라듐의 국부적 중량 농도를 기재하였으며, 오른쪽 세로축은 히스토그램 형태로 나타낸 은의 국부적 중량 농도를 기재하였다.

이러한 분석에 의해 은 84%가 1.5 mm 반경(r_1)의 소구체 및 1.39 mm 반경(r_2)인 소구체로 형성된 촉매의 용적내에 집중되어 있다는 것을 알 수 있다. 그래서, r_2/r_1의 비는 0.93이며, 특히 0.80 보다 훨씬 크다. 팔라듐의 경우에는 94%의 팔라듐이 1.5 mm 반경(r_1)의 소구체 및 1.2 mm 반경(r_2)의 소구체로 형성된 용적내에 집중되어 있다. 이때 r_2/r_1 비는 0.8 이다. 그러므로, 촉매 입자내에서 원소의 분배는 본 발명에 적합하다.

실시예 2 : 촉매 B의 제조 (본 발명에 속함)

α-알루미나계 지지체 100 g을 질산, 질산팔라듐, 질산은 용액 60 ㎖에 침지시켜 본 발명에 의한 촉매(촉매 B)를 제조하였다. 사용된 지지체는 직경이 2 4 mm이고, 비표면적이 10 ㎡/g이며, 공극 부피가 0.6 ㎤/g인 소구체 형태를 띤다. 침지 후에, 촉매를 120℃에서 건조시키고, 대기하에 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 B는 0.05 중량%의 팔라듐 및 0.010 중량%의 은을 포함한다. 촉매 입자내에서 원소의 평균 분배는 본 발명에 적합하다.

실시예 3 : 촉매 C의 제조 방법 (비교용)

침지 용액이 질산 및 질산팔라듐을 포함하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 절차로 촉매 C를 제조하였다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 C는 팔라듐 0.05%를 포함한다. 촉매 A 및 C를 카스타잉 마이크로프로브로 분석한 바, 팔라듐 분배에 대해서 2가지 시료에서 커다란 상이점이 나타나지 않았다.

실시예 4 : 촉매 D의 제조 (비교용)

실온에서 은 8 mg을 포함하는 질산은 수용액 120 ㎖에 100 g의 지지체를 침지시켜 촉매 D를 제조하였다. 촉매를 수분 동안 교반시켰다. 이 때, 상층 용액을 제거한다. 촉매를 120℃에서 건조시키고, 500℃에서 하소시켰다. 촉매를 질산 및 질산팔라듐 용액 60 ㎖에 침지시켰다. 침지 후, 촉매를 120℃에서 건조시키고, 대기하에 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 D는 0.05 중량%의 팔라듐 및 0.005 중량%의 은을 포함한다. 촉매 A 및 D를 카스타잉 마이크로프로브로 분석한 바, 팔라듐 분배에 대해서 2가지 시료에서 커다란 상이점이 나타나지 않았다. 그 대신, 촉매 소구체를 조절하여 연마시킨 후의 은의 함량 분석은 촉매 소구체 내에서 은의 농도 차이를 검출해내지 못하였다.

실시예 5 : 촉매 E의 제조 (본 발명)

단일금속 촉매 C 50 g을 시트르산 수용액 중에서 환원시켰다. 상기 용액에 아세트산은 4 mg을 투입하였다. 반응 시스템을 8 시간 동안 약하게 교반시켰다. 촉매를 여과하고, 120℃에서 16 시간 동안 건조시키고, 2 시간 동안 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 A는 팔라듐 0.05 중량% 및 은 0.005 중량% 를 포함한다. 촉매 E 입자 내에서 원소의 평균 분배는 본 발명에 적합하다.

실시예 6 : 여러 가지 촉매의 수소화 특성 비교

에틸렌 98% 및 아세틸렌 2%를 포함하는 공급물 중에 포함된 아세틸렌의 수소화 반응시 이들의 선택성 및 안정성을 측정하기 위해 촉매 A, B, C, D 및 E에 촉매 테스트를 실시하였다.

우선, 테스트하고자 하는 촉매 15 ㎖를 철제 수직 반응기에 넣는다. 온도를 조절할 수 있는 오븐에 반응기를 넣었다. 2 시간 동안 수소 흐름하에, 150℃ 온도, 2 시간 동안 대기압하에 촉매를 환원시켰다. 1.5 ℓ/시 $^{-1}$ 수소 유속, 2.5 MPa의 압력하에 온도를 50℃로 승온시켰다. 에틸렌 98% 및 아세틸렌 2%로 구성된 공급물을 3300 시 $^{-1}$ 의 공간 속도에 해당하는 부피 유속으로 투입하였다. 반응기 출구에서 배출된 기체 유출물의 분석을 기체 상 크로마토그래피로 실시하였다. 상기 조건하에서, 촉매의 안정성은 아세틸렌이 반응기의 출구에서 검출되는 이후의 시간으로 정의한다. 촉매의 선택성은 아세틸렌을 완전 제거한 후, 공급물내의 에틸렌의 함량에 해당한다. 얻은 결과를 표 I에 제시한다.

표 I

아세틸렌의 수소화에 대한 촉매 A,B,C,D 및 E의 성능 비교

촉매	촉매 안정성(시)	촉매 선택성(%)
촉매 A (본 발명)	96	98.5
촉매 B (본 발명)	85	98.5
촉매 C (비교용)	22	98.3
촉매 D (비교용)	36	98 2
촉매 E (본 발명)	94	98.5

상기의 결과에 의하면, 본 발명에 따른 촉매(촉매 A, B 및 E)가 단일금속촉매 (촉매 C) 또는 촉매(촉매 D) 소구체내에서 은이 균일하게 분배된 촉매보다 우수한 촉매 성능(안정성 및 선택성)을 갖는다는 것을 알 수 있다.

실시예 7 : 본 발명에 따른 촉매의 재생

실시예 6의 조건 하에서 120 시간 동안 촉매 A를 사용한 후에, 촉매 A를 재생시켰다. 상기 재생 절차에서, 200℃에서 질소하에 촉매를 가열하고, 촉매상에 존재하는 탄화수소 화합물을 연소시키기 위해 200 500℃의 온도에서 희석된 공기하로 처리하였다.

재생시킨 후, 재생된 촉매 A의 성능을 실시예 6의 조건하에 평가하였다. 상기 재생된 시스템의 성능을 표 II에 제시한다.

표 II

촉매	촉매 안정성(시)	촉매 선택성(%)
촉매 A (본 발명)	96	98.5
촉매 A (재생처리됨)	95	98.7

상기 결과는 실험 오차 범위 내에서, 재생된 촉매 A는 새로운 촉매로서 아세틸렌을 수소화시키는 성능과 동일하다는 것을 나타낸다.

실시예 8 : 촉매 F의 제조 (본 발명)

α-알루미나계 지지체 100 g을 질산, 질산팔라듐, 질산은 및 질산나트륨 용액 60 ㎖에 침지시켜 본 발명에 의한 촉매(촉매 F)를 제조하였다. 사용된 지지체는 직경이 2 4 mm이고, 비표면적이 10 ㎡/g 이며, 공극 부피가 0.6 ㎤/g 인 소구체 형태를 띤다. 침지 후에, 촉매를 120℃에서 건조시키고, 대기 하에 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 F는 팔라듐 0.05 중량%, 은 0.005 중량% 및 나트륨 0.05 중량%를 포함한다. 촉매 입자 내에서 원소의 평균 분배를 제2도에 도시한다.

도표에서, 가로축은 반경(㎛)을 나타내고, 왼쪽 세로축은 □으로 나타낸 팔라듐의 국부 중량 농도를 나타내며, 오른쪽 세로축은 히스토그램 형태로 나타낸 은의 국부 중량 농도를 나타낸다.

상기 분석으로 84%의 은이 1.5 mm 반경(r_1)의 소구체 및 1.39 mm 반경(r_2)인 소구체로 형성된 용적내에 집중되어 있다는 것을 알 수 있다. 그래서, r_2/r_1의 비는 0.93이며, 특히 0.80 보다 크다. 팔라듐의 경우, 94%의 팔라듐이 1.5 mm 반경(r_1)의 소구체 및 1.2 mm 반경(r_2)의 소구체로 형성된 용적내에 집중되어 있다. 이때 r_2/r_1 비는 0.8이다. 그러므로, 촉매 입자 내에서 원소의 분배는 본 발명에 적합하다.

실시예 9 : 촉매 G의 제조 (본 발명에 속함)

α-알루미나계 지지체 100 g을 질산, 질산팔라듐, 질산은 및 질산나트륨 용액 60 ㎖에 침지시켜 본 발명에 의한 촉매(촉매 G)를 제조하였다. 사용된 지지체는 직경이 2 4 mm이고, 비표면적이 10 ㎡/g이며, 공극 부피가 0.6 ㎤/g인 소구체 형태를 띤다. 침지 후에, 촉매를 120℃에서 건조시키고, 대기하에 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 G는 팔라듐 0.05 중량%, 은 0.010 중량% 및 나트륨 0.05 중량%를 포함한다. 촉매 입자 내에서 원소의 평균 분배는 본 발명에 적합하다.

실시예 10 : 촉매 H의 제조 방법 (비교용)

침지 용액이 질산, 질산팔라듐 및 질산나트륨을 포함하는 것을 제외하고, 실시예 8과 동일한 절차로 촉매 H를 제조하였다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 H는 팔라듐 0.05% 및 나트륨 0.05%를 포함한다. 촉매 F 및 H를 카스타잉 마이크로프로브로 분석한 바, 팔라듐 분배에 대해서 2가지 시료에서 커다란 상이점이 나타나지 않았다.

실시예 11 : 촉매 I의 제조 (비교용)

실온에서 은 8 mg을 포함하는 질산은 수용액 120 ㎖에 지지체 100 g을 침지시켜 촉매 I를 제조하였다. 촉매를 수 분 동안 교반시켰다. 이때 상층 용액을 제거한다. 촉매를 120℃에서 건조시키고, 500℃에서 하소시켰다. 촉매를 질산, 질산 팔라듐 및 질산나트륨 용액 60 ㎖에 침지시켰다. 침지 후, 얻은 촉매 I는 팔라듐 0.05 중량%, 은 0.005 중량% 및 나트륨 0.05%를 포함한다. 촉매 F 및 I의 카스타잉 마이크로프로브로 분석한 바, 팔라듐 분배에 대해서 2가지 시료에서 커다란 상이점이 나타나지 않았다. 그 대신, 촉매 소구체를 조절하여 연마시킨 후의 은의 함량 분석은 촉매 소구체 내에서 은의 농도 차이를 검출해 내지 못하였다.

실시예 12 : 촉매 J의 제조 (본 발명)

α-알루미나계 지지체 100 g을 질산, 질산팔라듐, 질산은 및 질산나트륨 용액 60 ㎖에 침지시켜 본 발명에 의한 촉매(촉매 J)를 제조하였다. 사용된 지지체는 직경이 2 4 mm이고, 비표면적이 10 ㎡/g 이고, 공극 부피가 0.6 ㎤/g인 소구체 형태를 띤다. 침지 후에, 촉매를 120℃에서 건조시키고, 대기하에 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 J는 팔라듐 0.05 중량%, 은 0.020 중량% 및 나트륨 0.05 중량%를 포함한다. 촉매 입자 내에서 원소의 분배는 본 발명에 적합하다.

실시예 13 : 촉매 K의 제조 (본 발명)

α-알루미나계 지지체 100 g을 질산, 질산팔라듐, 질산은 및 질산나트륨 용액 60 ㎖에 침지시켜 본 발명에 의한 촉매(촉매 K)를 제조하였다. 사용된 지지체는 직경이 2 4 mm이고, 비표면적이 10 ㎡/g이며, 공극 부피가 0.6 ㎤/g인 소구체 형태를 띤다. 침지 후에, 촉매를 120℃에서 건조시키고, 대기하에 750℃에서 하소시켰다. 이와 같이 하여 얻은 촉매 K는 팔라듐 0.05 중량%, 은 0.010 중량% 및 나트륨 0.1 중량%를 포함한다. 촉매 입자 내에서 원소의 평균 분배는 본 발명에 적합하다.

실시예 14 : 여러가지 촉매의 수소화 특성 비교

에틸렌 98% 및 아세틸렌 2%를 포함하는 공급물내에 포함된 아세틸렌의 수소화 반응시 이들의 선택성 및 안정성을 측정하기 위해 촉매 F, G, H, I, J 및 K에 촉매 테스트를 실시하였다.

우선, 테스트하고자 하는 촉매 15 ㎖를 철제 수직 반응기에 넣는다. 온도를 조절할 수 있는 오븐에 반응기를 넣는다. 2 시간 동안 수소 흐름하에, 150℃ 온도, 2 시간 동안 대기압하에 촉매를 환원시켰다. 1.5 ℓ/시 $^{-1}$ 수소 유속, 2.5 MPa의 압력하에 온도를 50℃로 승온시켰다. 98%의 에틸렌 및 2%의 아세틸렌으로 구성된 공급물을 3300 시 $^{-1}$ 의 공간 속도에 해당하는 부피 유속으로 투입하였다. 반응기 출구에서 배출된 기체 유출물 분석을 기체 상 크로마토그래피로 실시하였다. 상기 조건하에서, 촉매의 안정성은 아세틸렌이 반응기의 출구에서 검출되는 이후의 시간으로 정의한다. 촉매의 선택성은 아세틸렌을 완전 제거한 후, 공급물내의 에틸렌의 함량에 해당한다. 얻은 결과를 표 III에 제시한다.

표 III

아세틸렌의 수소화에 대한 촉매 F, G, H, I, J 및 K의 성능 비교

촉매	촉매 안정성(시)	촉매 선택성(%)
촉매 F (본 발명)	105	98.2
촉매 G (본 발명)	120	98.3
촉매 H (비교용)	65	98.3
촉매 I (비교용)	66	98.2
촉매 J (본 발명)	101	98.3
촉매 K(본 발명)	121	98.7

상기 결과로부터 본 발명에 따른 촉매(촉매 F, G, J 또는 K)가 단일금속 촉매 (촉매 H) 또는 촉매(촉매 I) 소구체내에서 은이 균일하게 분배된 촉매보다 우수한 촉매 성능(안정성 및 선택성)을 갖는다는 것을 명백하게 알 수 있다.

실시예 15 : 본 발명에 따른 촉매의 재생

실시예 14의 조건하에서 120 시간 동안 촉매 F를 사용한 후에, 촉매 F를 재생시켰다. 상기 재생 절차에서, 200℃로 질소의 존재 하에 촉매를 가열하고, 촉매 상에 존재하는 탄화수소 함유 화합물을 연소시키기 위해 200 500℃의 온도에서 희석된 공기의 존재 하에 처리하였다.

재생시킨 후, 재생된 촉매 F의 성능을 실시예 14의 조건 하에 평가하였다. 상기 재생된 시스템의 성분을 표 IV에 제시한다.

표 IV

촉매	촉매 안정성(시)	촉매 선택성(%)
촉매 F (본 발명)	105	98.5
촉매 F (재생처리시킴)	104	98.7

상기 결과는 실험 오차 범위 내에서 재생된 촉매 F는 새로운 촉매로서 아세틸렌을 수소화시키는 성능과 동일하다는 것을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기체상 C_2 또는 C_3 아세틸렌형 탄화수소 화합물을 이에 상응하는 에틸렌형 탄화수소 화합물로 선택적으로 수소화시키는 방법에 있어서,

팔라듐(Pd), 1종 이상의 주기율표 상의 IB족 금속 및 알루미나(Alumina)를 포함하는 소구체 또는 압출물 형태의 촉매 상에서 수소의 존재 하에 1종 이상의 C_2 또는 C_3 아세틸렌형 탄화수소 화합물을 포함하는 기체상 공급물을 통과시키는 단계를 포함하고, 이때, 팔라듐에 대한 IB족 금속의 중량비는 0.05 0.4이며, 팔라듐의 80 % 이상 및 IB족 금속의 80 % 이상이 촉매 소구체 또는 압출물의 평균 반경에 해당하는 반경 r_1 의 구면 또는 원통형 면과, 0.8 r_1 이상에 해당하는 반경 r_2 의 구면 또는 원통형 면에 의해 형성되는 촉매의 표층부 용적 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 알루미나의 비표면적이 5 150 ㎡/g이고; 팔라듐의 함량이 0.01 0.5 중량%이며; IB족 금속의 함량이 0.001 0.02 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 알루미나의 비표면적이 5 60 ㎡/g인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 팔라듐에 대한 IB족 금속의 중량비가 0.05 0.25인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 촉매가 1종 이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 팔라듐에 대한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 원자비가 2 20인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 촉매 중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 함량이 0.05 0.2 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

팔라듐, 은 및 알루미나를 포함하고, 팔라듐에 대한 은의 중량비가 0.05 0 25이며, 팔라듐의 80 % 이상 및 은의 80 % 이상이 촉매 소구체 또는 압출물의 평균 반경에 해당하는 반경 r_1 의 구면 또는 원통형 면과, 0.8 r_1 이상에 해당하는 반경 r_2 의 구면 또는 원통형 면에 의해 형성되는 촉매의 표층부 용적 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 소구체 또는 압출물 형태의 촉매.

청구항 9.

제8항에 있어서, 알루미나의 비표면적이 5 150 ㎡/g이고; 팔라듐 함량이 0.01 0.5 중량%이며; 은 함량이 0.001 0.02 중량%인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, 알루미나의 비표면적이 5 60 ㎡/g인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 촉매가 1종 이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 12.

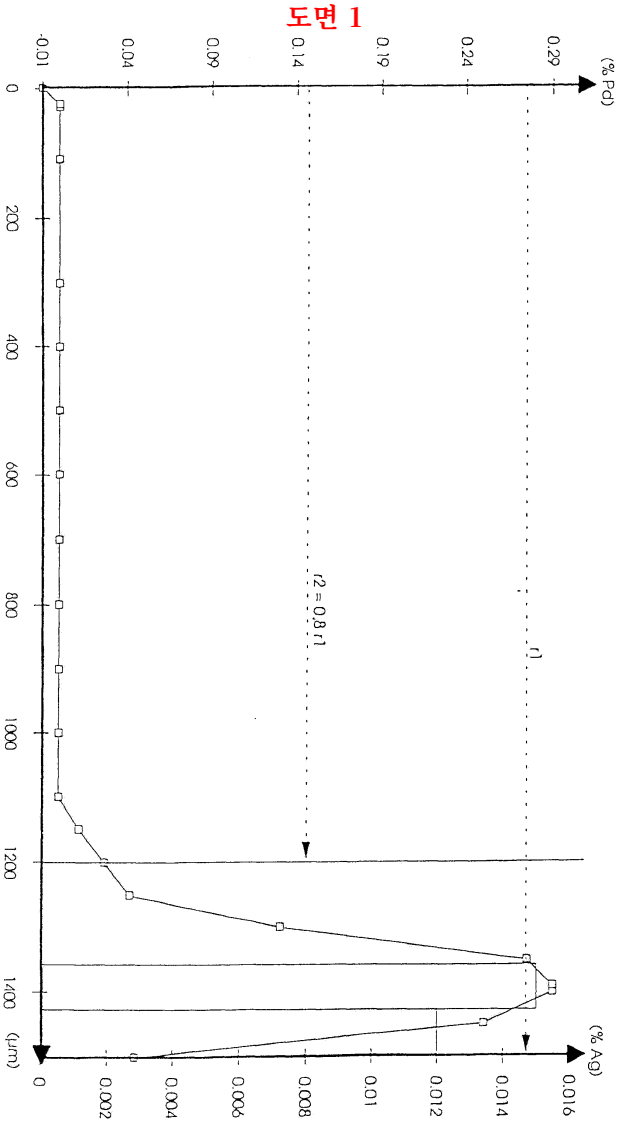
제11항에 있어서, 팔라듐에 대한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 원자비가 2 20인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 13.

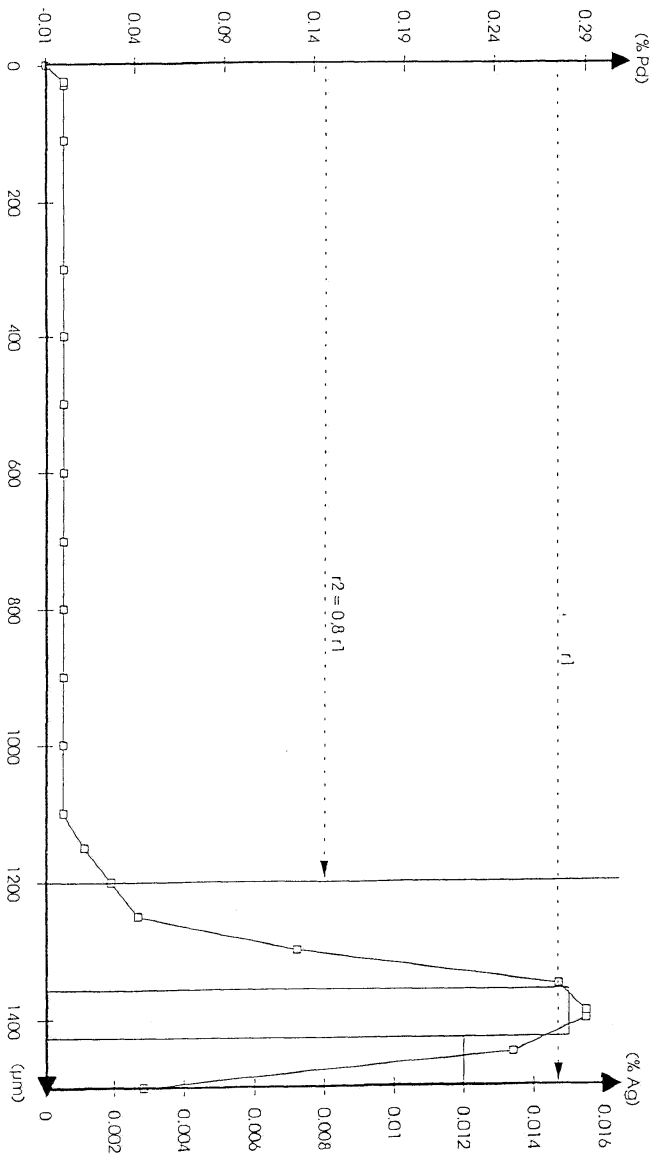
제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 촉매 중의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 함량이 0.05 0.2 중량%인 것을 특징으로 하는 촉매.

도면

도면 1


-0.01
0.04
0.09
0.14
0.19
0.24
0.29
(% Pd)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
(μm)
r2 = 0.8 r1
r1
0
0.002
0.004
0.006
0.008
0.01
0.012
0.014
0.016
(% Ag)

도면 2


-0.01
0.04
0.09
0.14
0.19
0.24
0.29
(% Pd)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
(μm)
r2 = 0.8 r1
r1
0
0.002
0.004
0.006
0.008
0.01
0.012
0.014
0.016
(% Ag)