



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 5/03 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0132811

(43) 공개일자 2006년12월22일

(21) 출원번호 10-2006-7006354

(22) 출원일자 2006년03월31일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년03월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/004434

(87) 국제공개번호 WO 2005/094418

국제출원일자 2005년02월14일

국제공개일자 2005년10월13일

(30) 우선권주장 10/828,823 2004년04월21일 미국(US)
60/554,627 2004년03월19일 미국(US)

(71) 출원인 캐틸리틱 디스틸레이션 테크놀로지스
미국 텍사스 77507 패서드나 베이 에어리어 불러바드 10100

(72) 발명자 류 제이. 용
미국 텍사스 77507 패서드나 베이 에어리어 불러바드 10100

(74) 대리인 차윤근

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) N i 촉매, 촉매 제조방법 및 선택적 수소화 방법

(57) 요약

선택성 및 효율성이 뛰어난 Ni 수소처리 촉매는 압출된 알루미늄과 같은 다공성 지지체의 최외각 표면에 존재하는 Ni 함량이 총 Ni의 약 60% 이상인 것으로서, 분무화된 Ni 화합물의 용액을 상기 지지체 위에 분무한 뒤, 200 내지 600℃ 범위의 온도에서 건조하여 제조할 수 있다. 예컨대, 부타디엔 스트림에서 아세틸렌계 화합물을 제거하는 데 사용하는 경우, 종래의 촉매에 의해 가능한 것보다 더 낮은 아세틸렌 함량 및 낮은 중질 중합체 침착과 함께 목적하는 부타디엔이 더 높은 회수율로 수득된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

다공성 지지체에 침착된 Ni를 함유하는 선택적 수소화 촉매 조성물에 있어서, 상기 다공성 지지체의 최외각 층에 침착된 Ni의 양이 총 Ni의 약 60% 이상인 것을 특징으로 하는 선택적 수소화 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, Cu, Pd, Re, Zn, Mg, Mo 또는 Bi로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하는 것이 특징인 선택적 수소화 촉매.

청구항 3.

제1항에 있어서, 다공성 지지체는 BET 표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 것임이 특징인 선택적 수소화 촉매.

청구항 4.

제1항에 있어서, 다공성 지지체는 평균 소공 직경이 약 $100\text{\AA}$ 내지 약 $450\text{\AA}$ 범위인 것임이 특징인 선택적 수소화 촉매.

청구항 5.

제1항에 있어서, 다공성 지지체는 총 질소 흡착 소공 부피가 약 0.4cc/g 내지 약 1cc/g 범위인 것임이 특징인 선택적 수소화 촉매.

청구항 6.

제1항에 있어서, 촉매의 총 니켈 함량은 약 3 내지 20wt% 범위인 것이 특징인 선택적 수소화 촉매.

청구항 7.

제1항에 있어서, 다공성 지지체는 BET 표면적이 약 $20\text{m}^2/\text{g}$ 내지 약 $150\text{m}^2/\text{g}$ 범위이고, 평균 소공 직경이 약 $100\text{\AA}$ 내지 약 $450\text{\AA}$ 범위이며, 총 질소 흡착 소공 부피가 약 0.4cc/g 내지 약 1cc/g 범위인 것이 특징인 선택적 수소화 촉매.

청구항 8.

제7항에 있어서, Cu, Pd, Re, Zn, Mg, Mo 또는 Bi로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하는 것이 특징인 선택적 수소화 촉매.

청구항 9.

제1항에 기재된 촉매와 아세틸렌계 화합물을, 수소 존재하의 반응 구역에서 상기 아세틸렌계 화합물을 이 화합물보다 불포화도가 적은 상응하는 화합물로 적어도 부분적으로 수소화하는 온도 및 압력 조건하에 접촉시키는 것을 포함하는 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 아세틸렌계 화합물이 C_2 내지 C_{12} 탄화수소의 혼합 스트림에 존재하는 것이 특징인 선택적 수소화 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 존재하는 수소의 최소량이, 존재하는 총 아세틸렌계 화합물 농도의 50몰% 이상인 것이 특징인 선택적 수소화 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 촉매가 적어도 2개의 반응 구역에 존재하는 것이 특징인 선택적 수소화 방법.

청구항 13.

제2항에 기재된 촉매와 아세틸렌계 화합물을, 수소 존재하에서 상기 아세틸렌계 화합물을 이 화합물보다 불포화도가 적은 상응하는 화합물로 적어도 부분적으로 수소화하는 온도 및 압력 조건하에 접촉시키는 것을 포함하는 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 아세틸렌계 화합물이 C_2 내지 C_{12} 탄화수소의 혼합 스트림에 존재하는 것이 특징인 선택적 수소화 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 존재하는 수소의 최소량이, 존재하는 총 아세틸렌계 화합물 농도의 50몰% 이상인 것이 특징인 선택적 수소화 방법.

청구항 16.

제14항에 있어서, 촉매가 적어도 2개의 반응 구역에 존재하는 것이 특징인 선택적 수소화 방법.

청구항 17.

분무화된 니켈 화합물 용액을 다공성 지지체 위에 분무하는 단계 및 상기 용액을 건조하는 단계를 포함하는, 선택적 수소화 촉매 조성물의 제조방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 니켈을 보유하는 다공성 지지체가 200 내지 800℃ 범위의 온도에서 건조되는 것이 특징인 제조방법.

청구항 19.

제17항에 있어서, 다공성 지지체가 알루미늄을 포함하는 것이 특징인 제조방법.

청구항 20.

제17항에 있어서, 다공성 지지체가 BET 표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 보다 큰 것임이 특징인 제조방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 다공성 지지체가 Cu, Pd, Re, Zn, Mg, Mo 또는 Bi 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하는 것이 특징인 제조방법.

명세서**기술분야**

본 발명은 새로운 선택적 수소화 촉매 및 수소화에 유용한, 예컨대 미정제 올레핀 및 디올레핀 스트림에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화 등에 유용한 상기 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 니켈계 촉매에 관한 것이다.

배경기술

에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌 등과 같은 올레핀의 제조에서, 각종 미정제 혼합 C_2 내지 C_5 스트림에 존재하는 아세틸렌, 메틸 아세틸렌, 비닐 아세틸렌, 에틸 아세틸렌, 2-메틸-1-부텐-3-인 등과 같은 아세틸렌계 불순물은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔, 이소프렌 등과 같은 원료 스트림의 유효 물질의 손실을 최소화하면서 제거되어야 할 필요가 있다.

1,3-부타디엔은 부타디엔-스티렌 공중합체와 같은 각종 중합체의 생산에 사용되는 중요한 원료 물질이다. 1,3-부타디엔을 생산하는 방법 중 하나는 석유 분획의 증기 분해로 각종 올레핀을 공동 생산하는 방법이다. 증기 분해기 유래의 미정제 혼합 C_4 스트림은 선택적 수소화에 의해 C_4 아세틸렌계 화합물을 부분적으로 제거한다. 이와 같이 선택적 수소화된 스트림은 1,3-부타디엔 회수 장치로 이송되고, 여기서 용매 추출 증류법이 사용되어 혼합 스트림의 나머지 성분으로부터 1,3-부타디엔이 분리된다. 하지만, 용매 추출 증류는 작동 비용이 많이 들고, 에너지 소비도 많다.

1,3-부타디엔의 높은 회수율과 함께, 스트림 중의 C_4 아세틸렌계 화합물의 완전한 제거는 1,3-부타디엔의 생산 비용을 감소시키고 중합체 제조를 위한 최고 품질의 산물을 생산하는 데 매우 바람직하다. 하지만, 1,3-부타디엔의 과다 수소화로 인한 허용할 수 없을 정도의 많은 1,3-부타디엔 손실 없이 선택적 수소화를 통해 미정제 혼합 스트림에서 C_4 아세틸렌을 완전하게 분리하는 것은 지금까지 기술적으로 불가능했다. 따라서, 고도의 활성 및 선택성의 촉매를 통한 개선된 저가 방법이, 과다 수소화로 인한 많은 1,3-부타디엔 손실의 손해를 지불함이 없이 최고 품질의 1,3-부타디엔을 생산하는 데 절실히 요구된다.

상업적으로 실시되는 바람직한 정제 기술은 수소화 촉매에서의 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화 방법이다. 아세틸렌의 수소화에 유용한 촉매로는 지지된 Pd, Ni, Cu 및 Co 촉매가 공지되어 있다(Handbook of Commercial Catalyst, pp. 105-138, Howard F. Rase, CRC Press, 2000). 종래 아세틸렌의 선택적 수소화가 이용된 상업적 용도에서 가장 바람직한 촉매는 알루미늄과 같은 지지체 상의 Pd, Pd/Pb, Pd/Ag 또는 Pd/Au와 같은 팔라듐계 촉매 및 알루미늄과 같은 지지체 상의 구리 촉매이다. Pd 촉매는 다른 금속 촉매에 비해 높은 활성과 아마도 우수한 선택성으로 인해 가장 바람직한 촉매로 사용되었다.

하지만, 팔라듐계 촉매는 과다 수소화로 인한 1,3-부타디엔의 허용할 수 없을 정도의 손실 없이 C_4 아세틸렌을 완전하게 제거하기에 충분한 선택성은 아니다. 또 다른 팔라듐계 촉매 고유의 문제점은 수소화가 액체상 존재 하에 수행되는 경우

비닐 아세틸렌과 촉매 표면 상의 Pd 원자와의 반응으로 인해 가용성 Pd 착물 화합물이 형성되기 때문에 팔라듐이 유실 및 이동된다는 것이다. 이러한 팔라듐 유실을 최소화하고 아세틸렌계 화합물의 접촉 중합을 감소시키기 위해 은 및 금이 사용되었다.

한편, 구리계 촉매는 혼합 스트림으로부터 1,3-부타디엔의 회수율이 팔라듐계 촉매에 비해 매우 높은 정도로 선택성이 크다. 하지만, 구리 촉매의 활성은 팔라듐계 촉매의 활성에 비해 매우 낮기 때문에 다량의 촉매와 대형 반응기가 요구된다. 또한, 촉매에 중질의 탄소질 성분이 침착되기 때문에 촉매의 빈번한 재생은 다수의 반응기를 필요로 한다.

Ni 촉매는 어떤 형태이든지 아세틸렌과 디엔의 선택적 수소화에 매우 활성적인 촉매이다. R.S.만(R.S.Mann et al., Can.J.Chem. 46, p.623, 1968)에 따르면, Ni 및 Ni-Cu 합금 촉매는 메틸 아세틸렌 수소화에 효과적이다. 이러한 촉매 활성은 니켈에 구리를 합금 촉매 중의 25wt% 이하의 양으로 첨가하면 급격하게 증가한다. 프로필렌에 대한 선택성과 중합 정도는 합금 중의 구리의 증가에 따라 증가한다. H. 구트만 및 H. 린들라(H.Gutmann and H.Lindlar, Organic Synthesis, Chapter 6)에 따르면, 비닐 아세틸렌 및 2-메틸-1-부텐-3-인은 통상의 팔라듐, 니켈 또는 코발트 촉매를 사용하여 1,3-부타디엔 및 이소프렌으로 선택적 수소화 하기가 어렵다. 니켈계 촉매는 올레핀 및 디올레핀의 혼합 스트림에서 아세틸렌계 불순물을 선택적으로 수소화하는 상업용 방법에 사용되었다.

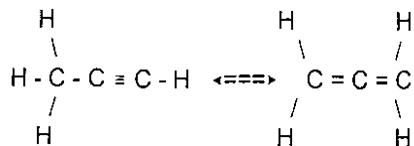
발명의 상세한 설명

발명의 개요

개략하면, 신규 촉매는 다공성 지지체 상에 침착된 니켈(Ni)을 함유하는 개선된 선택적 수소화 촉매로서, 다공성 지지체 표면, 즉 상기 다공성 지지체의 최외각 표면에 상기 Ni의 적어도 60%가 침착되어 있는 것을 특징으로 하는 선택적 수소화 촉매이다. 이러한 촉매는 Ni를 함유하거나 Ni 및 Cu, Pd, Re, Zn, Mg, Mo 또는 Bi 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유한다. 이 촉매는 올레핀 또는 디올레핀 스트림에 존재하는 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화와 같은 수소화 반응에 유용하다. 니켈이 주요 활성 금속 성분인 것이 바람직하며, 즉 니켈이 다공성 지지체에 침착된 활성 금속 성분(Ni, Cu, Pd 등)의 50중량%를 넘는 것이 좋다.

활성 금속 성분은 다공성 지지체, 예컨대 750℃ 내지 1200℃ 범위의 온도에서 하소하여 수득한 전이 알루미늄과 같은 지지체 상에 침착된다. 바람직한 지지체는 평균 소공 직경이 약 100Å 내지 약 450Å 범위이고, BET 표면적이 10m²/g 보다 큰, 바람직하게는 약 20m²/g 내지 약 150m²/g 범위이며, 총 질소 흡착 소공 부피가 약 0.4cc/g 내지 약 1cc/g 범위이다. 성형된 다공성 지지체의 최외각 층에는 적어도 60%의 Ni가 침착된 것이 바람직하다. 촉매의 최외각 층의 바람직한 두께는 약 0.03m 내지 약 0.7mm 범위, 바람직하게는 약 0.04mm 내지 약 0.6mm 범위가 좋다. 최외각 층에 침착된 니켈의 바람직한 양은 약 0.03 내지 약 3.5mg/m² 범위, 바람직하게는 0.05 내지 2.5mg/m² 범위가 좋다. 촉매 상에 Ni의 침착은 1단계 또는 다단계로 실시한다. 지지체 최외각 층에 Ni를 침착시키는 바람직한 방법은 분무 피막 함침 또는 경우에 따라 초기 습식 함침, 분무 피막 함침과 같은 통상의 함침을 병용하는 방법이다. 촉매 상의 Pd 대 Ni의 중량비는 0.05 미만, 바람직하게는 약 0.04 미만이다.

Pd 개량된 Ni 촉매는 특히 MAPD를 제거하는 데 유용하다. 메틸 아세틸렌/프로파디엔(MAPD)은 하나의 화합물이 아니고 다음과 같이 나타낼 수 있는 메틸 아세틸렌과 프로파디엔의 불안정한 화합물들이다:



실시예

비교예 1A

(종래의 촉매)

시판되는 28wt% Ni 촉매(HTC 600-RP1.2, Syntex에서 입수)를 이용하여 미정제 증기 분해된 부타디엔 스트림의 C₄ 아세틸렌계 불순물을 선택적 수소화로 제거하는 시험을 수행했다. 촉매 50g을 직경 3mm의 유리구 70ml와 혼합하고 수직

장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 상기 촉매는 직경이 1.2mm인 삼엽형 압출물이다. 촉매 구역의 양 말단에 2개의 온도계를 장착하여 반응기 온도를 조절했다. 촉매는 활성화 및 보호된 형태로서 제조업체에서 공급받아서 수소 기체류 중에서 482°F 하에 재활시킬 것을 권장한다. 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min의 기체 유속으로 1.5시간 동안 통과시킨 뒤, 575°F에서 5시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 재활시켰다. 이 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 미정제 증기 분해된 부타디엔 원료에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 80sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 55sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 원료는 비닐 아세틸렌 1.071wt%, 에틸 아세틸렌 0.16wt% 및 메틸 아세틸렌 0.22wt%, 1,3-BD 71.33wt%, 1,2-BD 0.18wt%, 부텐 15.03wt% 등으로 구성되어 있었다. 수소화 반응의 발열로 인해, 촉매 층 말단의 온도는 촉매 층 전단의 온도보다 높았다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 118 내지 124°F였고, 촉매 층 전단에서 88 내지 99°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 97.4%에서 190ppm VA와 150ppm EA를 함유하고 있었다. 그 결과를 도 1과 2에 예시한다.

비교예 1B

(종래의 촉매)

시판되는 28wt% Ni 촉매(KL6564-TL1.2, CRI에서 입수)를 이용하여 미정제 증기 분해된 부타디엔 스트림의 C₄ 아세틸렌계 불순물을 선택적 수소화로 제거하는 시험을 수행했다. 촉매는 직경이 1.2mm인 삼엽형 압출물이다. 이 촉매의 BET 표면적은 113m²/g이고, 총 N₂ 흡착 소공 부피는 0.43cm³/g이며, 평균 소공 직경은 12.8nm였다. 촉매 50g을 직경 3mm의 유리구 60ml와 혼합하고 수직 장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 촉매 구역의 양 말단에 2개의 온도계를 장착하여 반응기 온도를 조절했다. 촉매는 활성화 및 보호된 형태로서 제조업체에서 공급받아서 수소 기체류에서 450°F 하에 재활시킬 것을 권장한다. 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min의 기체 유속으로 1.5시간 동안 통과시킨 뒤, 575°F에서 5시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 재활시켰다. 이 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 비교예 1A에 사용된 것과 동일한 원료에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 80sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 50sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 118 내지 125°F였고, 촉매 층 전단에서 76 내지 90°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 95.1%에서 18ppm VA와 19ppm EA를 함유하고 있었다. 그 결과를 도 1과 2에 예시한다.

실시예 1C

(본 발명)

촉매는 상온에서 2단계 분무 피막 함침으로 제조했다. 이러한 니켈 촉매를 제조하는데 사용된 감마-알루미나는 오일 적화 젤화법으로 제조한 직경 1.68mm의 구이다. 제조업체에서 입수한 알루미나의 물리적 성질은 표 1에 정리했다. 이 알루미나에 존재하는 소공의 약 90% 이상은 직경이 100Å보다 크다. 소공의 평균 직경은 214Å이다. 이러한 알루미나는 그대로 본 발명에 따른 촉매의 제조에 사용하기에는 적합하지 않다. 따라서, 이 알루미나를 촉매 제조에 적합한 알루미나로 만들기 위하여 공기 중에서 1100°C 하에 3시간 동안 하소했다. 하소 후, 알루미나 구의 평균 직경은 1.68mm에서 1.45mm로 축소되었다. 소공 평균 직경은 362Å였다. 이와 같이 하소된 알루미나의 물리적 성질은 표 2에 정리했다. 이러한 하소 알루미나의 XRD는 일부 델타를 보유한 테타 알루미나임을 시사한다. 이와 같이 하소된 알루미나 위에, 하기 기술되는 바와 같은 질산니켈 용액을 복수회 함침 처리하여 니켈 금속을 약 0.38mm 두께의 표면 층으로서 침착시켰다.

[표 1]

ABD, g/cc	0.48
BET, m ² /g	170.2
미세 소공 면적, m ² /g	0
P/P ₀ =0.9801에서 반경이 493Å 미만인 소공들의 총 소공 부피 (cc/g)	0.912
평균 소공 직경, Å	214.4

[표 2]

ABD, g/cc	0.62
BET, m ² /g	67.4
미세 SA, m ² /g	3.0
P/P ₀ =0.9801에서 반경이 493 Å 미만인 소공들의 총 소공 부피(cc/g)	0.701
평균 소공 직경, Å	362

제1 함침을 위한 질산니켈 용액은 NiNO₃·6H₂O 70g을 물 36g에 용해하여 제조했다. 하소된 알루미늄 300g을 회전식 함침기에 넣고, 그 다음 상기 질산니켈 용액을 아토마이저를 사용하여 상온에서 약 10분간에 걸쳐 회전하는 알루미늄 구 위에 분무했다. 이러한 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 함침 산물을 약 200℃에서 건조한 후, 건조된 산물을 350℃에서 약 2시간 동안 하소했다. 제2 함침을 위한 다른 니켈 용액은 NiNO₃·6H₂O 60g을 물 31.5g에 용해하여 제조했다. 제2 함침은 제1 함침과 유사한 방식으로 하소된 제1 함침 산물 위에 실시했다. 200℃에서 건조한 후, 420℃에서 하소를 2시간 동안 실시했다. 알루미늄 지지체 상에 침착된 니켈 양은 사용된 질산니켈의 총 양을 기준으로 8.05wt%이다. 이러한 촉매는 다음과 같은 물리적 성질을 나타냈다: BET 표면적 70.3m²/g, 총 질소 소공 부피 0.590cm³/g 및 평균 소공 직경 317Å. 하소된 산물을 현미경 조사한 결과, 알루미늄 구 상에 침착된 표면 니켈 산화물 층의 두께가 약 0.38mm인 것을 확인했으며, 이는 이 층에 Ni 금속 적재량이 1m²당 약 0.78mg 임을 의미한다.

이러한 촉매 80g을 비교예 1에 사용된 것과 동일한 반응기에 적재했다. 이 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min 기체 유속으로 1.5시간 동안 처리한 후, 670°F에서 3시간, 750°F에서 3시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 활성화시켰다. 이 반응기를 상온으로 냉각시켰다. 비교예 1A에서 사용된 것과 동일한 원료에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 65sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 55sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 촉매 층 말단의 온도는 촉매 층 전단의 온도보다 높았다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 120 내지 130°F였고, 촉매 층 전단에서 약 74°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 97.5%에서 VA 0ppm과 EA 6ppm을 함유하고 있었다. 이러한 본 발명의 니켈 촉매는 비교예 1A 및 1B의 촉매에 비해 촉매 성능이 우수함을 입증했다.

비교예 2A

(종래의 촉매)

시판되는 28wt% Ni 촉매(KL6564-TL1.2, CRI에서 입수)를 이용하여 미정제 증기 분해된 부타디엔 스트림의 C₄ 아세틸렌계 불순물을 선택적 수소화로 제거하는 시험을 수행했다. 촉매 50g을 직경 3mm의 유리구 60ml와 혼합하고 수직 장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 촉매 구역의 양 말단에 2개의 온도계를 장착하여 반응기 온도를 조절했다. 촉매는 활성화 및 보호된 형태로서 제조업체에서 공급받아서 수소 기체류에서 450°F 하에 재활시킬 것을 권장한다. 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min의 기체 유속으로 1.5시간 동안 통과시킨 뒤, 670°F에서 5시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 재활시켰다. 이 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 미정제 증기 분해된 부타디엔 원료에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 65sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 40sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 원료는 비닐 아세틸렌 0.98wt%, 에틸 아세틸렌 0.12wt%, 메틸 아세틸렌 0.08wt%, 1,3-BD 72.52wt%, 1,2-BD 0.01wt% 및 부텐 14.05wt% 등을 함유하고 있었다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 120 내지 124°F였고, 촉매 층 전단에서 90 내지 99°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 95.9%에서 VA 5ppm과 EA 0ppm을 함유하고 있었다. 그 결과를 도 3과 4에 예시한다.

실시예 2B

(본 발명)

다음은 비교예 2A의 촉매 성능에 비해 본 발명의 촉매의 우수한 성능을 입증하기 위한 것이다. 촉매는 고온 알루미늄 지지체 위에 질산니켈 용액을 2회 분무 피막 함침으로 처리하여 제조했다. 실시예 1C에서 사용한 것과 같이 1100℃에서 3시간 동안 하소시킨 동일 알루미늄을 본 실시예의 니켈 촉매 제조에 사용했다.

제1 함침을 위한 질산니켈 용액은 $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 86.5g을 물 48g에 용해하여 제조했다. 하소된 알루미늄 300g을 오븐에서 약 205℃의 온도로 예열한 뒤, 이러한 고온 알루미늄을 회전식 함침기에 넣고 아토마이저를 사용하여 상기 질산니켈 용액으로 약 20분간에 걸쳐 함침시켰다. 분무 피막 함침 동안 회전식 함침기는 열풍으로 가열했다. 함침 산물은 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 약 200℃에서 건조했다. 건조된 산물은 420℃에서 3시간 동안 하소했다. 제2 함침을 위해 또 하나의 질산니켈 용액을 동일 농도로 제조했다. 제2 함침은 제1 함침과 유사한 방식으로 약 205℃로 예열된 하소된 제1 함침 산물 위에 실시했다. 200℃에서 건조한 후, 450℃에서 3시간 동안 하소했다. 알루미늄 지지체 상에 침착된 니켈의 순수 양은 사용된 질산니켈의 총 양을 기준으로 10.4wt%였다. 건조된 산물을 현미경 관찰한 결과, 층 두께가 0.32mm인 것을 확인했고, 이는 이 층에 Ni 금속 적재량이 약 2.09mg/m²임을 의미한다.

이러한 촉매 60g을 수직 장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min 기체 유속으로 1.5시간 동안 통과시킨 후, 670°F에서 3시간, 770°F에서 3시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 활성화시켰다. 이 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 비교예 2A에서 사용된 것과 동일한 원료에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수산화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 55sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 45sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 수산화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 118 내지 123°F였고, 촉매 층 전단에서 약 80°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 97.4%에서 VA 0ppm과 EA 0ppm을 함유하고 있었다. 이러한 결과는 본 실시예의 성능이 비교예 2A 보다 우수함을 보여주는 것으로서, 도 3과 4에 예시했다.

실시예 2C

(본 발명)

본 실시예의 촉매는 상온에서 질산니켈 용액을 2회 분무 피막 함침 처리하여 제조했다.

제1 함침을 위한 질산니켈 용액은 $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 86.5g을 물 25.95g에 용해하여 제조했다. 실시예 1C에 사용된 것과 동일한 하소된 알루미늄 300g을 회전식 함침기에 넣고, 이 회전식 함침기 내에서 회전하는 알루미늄 구 위에 상기 질산니켈 용액을 아토마이저를 사용하여 약 10분간에 걸쳐 분무함으로써 함침을 수행했다. 함침 산물은 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 약 200℃에서 건조했다. 건조된 산물은 350℃에서 약 3시간 동안 하소했다. 제2 함침을 위해 또 하나의 니켈 용액을 $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 47.3g을 물 14.19g에 용해하여 제조했다. 제2 함침은 제1 함침과 유사한 방식으로 하소된 제1 함침 산물 위에 실시했다. 200℃에서 건조한 후, 건조된 함침 산물을 350℃에서 2시간 동안 하소했다. 알루미늄 지지체 상에 침착된 니켈의 양은 사용된 질산니켈 6수화물의 총 양을 기준으로 8.26wt%였다. 최종 마무리된 촉매는 다음과 같은 물리적 성질을 나타냈다; BET 표면적 64.7m²/g, 평균 소공 직경 311Å 및 총 질소 소공 부피 0.694cm³/g.

최종 마무리된 촉매 구를 현미경 관찰한 결과, 각 촉매 구에는 3개의 영역, 즉 최외각층, 내부층 및 중심 핵 영역이 존재하는 것을 확인했다. 최외각 층의 평균 두께는 약 0.32mm(알루미늄 구 직경의 1.45mm)이었다. 따라서, 이 층에 총 Ni 금속 적재량은 평균 약 1.61mg/m²이었다. 이러한 최외각 층의 두께 범위는 약 0.125에서 약 0.145mm 였다. 최외각 층은 제2 분무 피막 함침에 의해 형성시켰다. 백색 중심 핵 영역에는 어떠한 니켈 침착도 관찰되지 않았다. 따라서, 제1 함침 시, 최외각 층 및 내부 층에 함침된 니켈 적재량은 약 1.04mg/m²였다. 하지만, 제2 함침은 최외각 층에 0.70mg/m²을 침착시켰고, 그 결과 순수 Ni 침착물의 양이 약 1.74mg/m²였다. 따라서, 촉매 상에 총 Ni의 88wt%는 최외각 층에 적재되었고, 12wt%는 내부 층에 적재되었다.

이러한 촉매 60g을 수직 장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min 기체 유속으로 1.5시간 동안 통과시키고, 그 다음 670°F에서 3시간, 770°F에서 3시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 활성화시켰다. 이 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 미정제 증기 분해된 부타디엔 원료에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수산화는 탄화수소 원료 6ml/min에서, 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 52sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 44sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 원료는 비닐 아세틸렌 1.06wt%, 에틸 아세틸렌 0.15wt%, 메틸 아세틸렌 0.16wt%, 1,3-BD 71.34wt%, 1,2-BD 0.19wt%, 부텐 14.59wt% 등으로 구성되어 있었다. 수산화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 119 내지 122°F였고,

촉매 층 전단에서 76 내지 83°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 97.7%에서 VA 0ppm과 EA 0ppm을 함유하고 있었다. 이러한 결과는 본 실시예의 성능이 비교예 2A 보다 우수함을 보여주는 것으로서, 도 3과 4에 예시했다.

비교예 3A

본 실험에서는 4가지 다른 시판용 니켈 촉매를 시험했다.

시험 촉매는 HTC-600(Ni 28%), HTC-500(Ni 20%), KL6564(Ni 28%) 및 KL6560(Ni 18%)이다. 이러한 촉매는 모두 직경이 1.2mm인 삼엽형 압출물이다. 이 촉매들은 활성화 및 보호된 형태로서 제조업체로부터 공급받았다.

각 촉매 50g을 증기 분해기 유래의 미정제 부타디엔 스트림에 존재하는 C₄ 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화에 사용했다. 시험은 비교예 1A와 유사한 방식으로 수행했다. 원료는 비닐 아세틸렌 1.07wt%, 에틸 아세틸렌 0.16wt%, 메틸 아세틸렌 0.16wt%, 1,3-BD 71.40wt%, 1,2-BD 0.19wt%, 부텐 14.59wt% 등으로 구성되어 있었다. 선택적 수소화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 85sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 50sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 120 내지 128°F였고, 촉매 층 전단에서 약 88 내지 99°F였다. 최상의 성능은 1,3-BD 회수율 95.3%에서 VA와 EA의 100% 전환을 나타냈다. 이러한 결과는 도 5와 6에 예시했다.

실시예 3B

(본 발명)

본 실시예의 촉매는 제1 단계에서 통상의 습식 함침을 수행하고 제2 단계에서 분무 피막 함침을 수행하여 제조했다. 실시예 1C에 사용한 것과 동일한 하소된 알루미늄(1100°C)를 사용하여 본 실시예의 니켈 촉매를 제조했다.

제1 함침을 위한 질산니켈 용액은 NiNO₃·6H₂O 94g을 물 285g에 용해하여 제조했다. 실시예 1C에 사용된 것과 동일한 하소된 알루미늄 300g을 회전식 함침기에 넣고, 이 회전식 함침기 내의 알루미늄 지지체 위에 상기 질산니켈 용액을 투입했다. 10분 동안 냉간 압연한 후, 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 약 200°C에서 건조했다. 건조된 함침 산물은 350°C에서 3시간 동안 하소했다. 이러한 제1 함침에서 수득되는 알루미늄 상에 니켈의 적재량은 사용된 질산니켈 6수화물의 양을 기준으로 5.95wt%였다. 이러한 제1 함침 후 하소된 산물을 현미경 관찰한 결과, 니켈 금속이 알루미늄 구 전반에 다소 균일하게 분산되어 있는 것을 확인했다. 제2 함침을 위해 또 하나의 질산니켈 용액을 NiNO₃·6H₂O 50g을 물 15g에 용해하여 제조했다. 제2 함침은 회전식 함침기에서 상기 제1 함침 후 수득된 하소된 산물 위에 상기 질산니켈 용액을 상온에서 약 15분간에 걸쳐 분무 피막시킴으로써 실시했다. 이러한 함침 산물을 약 200°C에서 건조한 후, 350°C에서 2시간 동안 하소했다. 제2 함침 단계에서 알루미늄 지지체 상에 침착된 니켈의 양은 사용된 질산니켈의 양을 기준으로 3.26wt%였다. 최종 산물에 존재하는 계산된 순수 니켈 함량은 8.84wt%였다. 별도의 실험으로 진행한 관찰을 통해서, 제2 분무 피막 함침이 니켈 금속을 알루미늄 구 상에 약 0.26mm 두께로 침착시킨 것을 알 수 있었다. 따라서, 촉매 상에 적재된 총 Ni의 약 82.8%가 최외각 층에 침착되었으며, 이는 최외각 층에 Ni 적재량이 1.62mg/m² 이고 알루미늄 구의 내부 핵 영역에 Ni 적재량이 0.94mg/m²인 것을 의미한다.

이러한 촉매 60g을 수직 장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min 기체 유속으로 1.5시간 동안 통과시키고, 그 다음 670°F에서 3시간, 770°F에서 3시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 활성화시켰다. 이 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 비교예 3A에 사용된 것과 동일한 원료 스트림에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화를 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 110psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 55sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 37sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 119 내지 121°F였고, 촉매 층 전단에서 81 내지 89°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 97.3%에서 VA 0ppm과 EA 0ppm을 함유하고 있었다. 이러한 결과는 본 실시예의 성능이 비교예 3A의 종래의 니켈 촉매 보다 우수함을 보여주는 것으로서, 도 5와 6에 예시했다.

실시예 3C

(본 발명)

본 실시예의 촉매는 제1 단계에서 통상의 습식 함침을 수행하고 제2 단계에서 분무 피막 함침을 수행하여 제조했다. 본 실시예에서 촉매를 제조하는 데 사용한 알루미늄은 이전 실시예에서보다 낮은 온도에서 하소된 알루미늄을 사용했다. 실시예 1C에서 사용한 것과 동일한 감마-알루미늄을 대기 하에 800℃에서 2시간 동안 하소했다. 이와 같이 하소된 알루미늄은 BET 표면적 128m²/g, 총 N₂ 소공 부피 0.88cm³/g, 평균 소공 직경 230Å 이었다. 알루미늄 구의 평균 직경은 1.60mm이고 ABD 0.55g/cc였다.

제1 함침을 위한 질산니켈 용액은 NiNO₃·6H₂O 100g을 물 285g에 용해하여 제조했다. 800℃에서 2시간 동안 하소된 알루미늄 300g을 회전식 함침기에 넣고, 이 회전식 함침기 내의 알루미늄 지지체 위에 상기 질산니켈 용액을 투입했다. 10분 동안 냉간 압연한 후, 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 약 200℃에서 건조했다. 건조된 함침 산물은 350℃에서 3시간 동안 하소했다. 이러한 제1 함침에서의 알루미늄 상에 적재된 니켈의 양은 사용된 질산니켈 6수화물의 양을 기준으로 6.31wt%였다. 이러한 제1 함침 후 하소된 산물을 현미경 관찰한 결과, 니켈 금속이 알루미늄 구 전반에 다소 균일하게 분산되어 있는 것을 확인했다. 제2 함침을 위해 또 하나의 질산니켈 용액을 NiNO₃·6H₂O 66g을 물 19.5g에 용해하여 제조했다. 제2 함침은 회전식 함침기에서 상기 제1 함침 후 수득된 하소된 산물 위에 상기 질산니켈 용액을 상온에서 약 15분 간에 걸쳐 분무 피막함으로써 실시했다. 이러한 함침 산물을 약 200℃에서 건조한 후, 350℃에서 2시간 동안 하소했다. 제2 함침 단계에서 알루미늄 지지체 상에 침착된 니켈의 양은 사용된 질산니켈의 양을 기준으로 4.25wt%였다. 최종 산물에 존재하는 계산된 순수 니켈 함량은 10.05wt%였다. 별도의 실험으로 진행한 관찰에 따르면, 제2 분무 피막 함침은 니켈 금속을 알루미늄 구 상에 약 0.335mm 두께의 층으로 침착시켰다. 따라서, 촉매 상에 적재된 총 Ni의 약 88.2%가 최외각 층에 침착되었으며, 이는 최외각 층에 Ni 적재량이 0.958mg/m² 이고 알루미늄 구의 내부 핵 영역에 Ni 적재량이 0.526mg/m²인 것을 의미한다.

이러한 촉매 60g을 수직 장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매는 250°F에서 질소 중의 33부피% 수소 기체를 300cc/min 기체 유속으로 1.5시간 동안 통과시키고, 그 다음 670°F에서 3시간, 770°F에서 3시간 동안 순수 수소 기체 350cc/min를 통과시켜 활성화시켰다. 이 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 비교예 3A에 사용된 것과 동일한 원료 스트림에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 110psig 하에 수소 유속을 반응 초기의 51sccm/min에서부터 반응 마지막으로 갈수록 37sccm/min으로 감소시키면서 실시했다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 119 내지 121°F였고, 촉매 층 전단에서 81 내지 89°F였다. 본 실험에서 수득된 최상의 산물은 1,3-부타디엔 회수율 97.5%에서 VA 5ppm과 EA 10ppm을 함유하고 있었다. 이러한 결과는 본 실시예의 성능이 비교예 3A의 종래의 니켈 촉매 보다 우수함을 보여주는 것으로서, 도 5와 6에 예시했다.

실시예 4

(본 발명)

본 실시예는 2개의 접촉 반응 구역에 대한 개념을 입증하기 위한 것이다. 촉매는 실시예 2C에 기술된 바와 동일한 방식으로 제조했다. 혼합 부타디엔 스트림에 저농도의 C₄ 아세틸렌을 함유하는 원료를 사용하여 고정층 반응기의 제2 접촉 반응 구역에서 상기 촉매를 시험했다.

촉매 40g을 수직 장착된 상향식 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매를 실시예 2C에 기술된 것과 동일한 방식으로 활성화시켰다. 반응기를 상온까지 냉각시켰다. 원료는 비닐 아세틸렌 280wt.ppm, 에틸 아세틸렌 120wt.ppm, 메틸 아세틸렌 97wt.ppm, 1,3-BD 49.18wt%, 1,2-BD 190wt.ppm, 부텐 28.05wt% 등을 함유하고 있었다. 선택적 수소화는 탄화수소 원료 6ml/min에서 총 반응기 압력 108psig 하에 수소 유속 7sccm/min 하에 실시했다. 수소화 온도는 각각 촉매 층 말단에서 119°F였고, 촉매 층 전단에서 77°F였다. 산물 스트림의 분석 결과, 원료 중의 모든 아세틸렌계 화합물이 완전히 제거된 것을 알 수 있었다. 1,3-BD 회수율은 99.1%였다.

실시예 5

본 실시예에서, 혼합 C₃ 올레핀 스트림 중의 MAPD(메틸 아세틸렌 및 프로파디엔)는 선택적 수소화에 의해 제거되었다. 3가지 촉매(시판용 PD 촉매와 Cu 및 Cu/Pd 촉진된 2가지 Ni 촉매)를 시험하여 Pd계 촉매 대비의 본 발명에 따른 촉매의 성능을 입증했다. 팔라듐계 촉매는 상업적 프로필렌 생산에서 미정제 C₃ 스트림 중의 MAPD를 제거하는 데 널리 사용되고 있다.

촉매 A(비교용)

본 촉매는 알파 알루미나 위에 지지되어 있는 시판용 Pd(0.3wt%) 촉매이다. 이 촉매는 2.6mm 알루미나 압출물 위에 달걀 껍질형 팔라듐 침착을 갖고 있다. 촉매 양은 40g을 사용했다. 이 촉매를 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매를 400°F, 300 sccm/min 수소 기체 유속 하에 2시간 동안 활성화시켰다.

촉매 B; Cu 촉진된 Ni 촉매(본 발명)

이 촉매는 2단계 분무 함침법으로 제조했다. 제1 함침을 위한 질산니켈과 질산구리의 혼합 용액은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 86.5g과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 2.5g을 물 26g에 용해하여 제조했다. 실시예 1C에서 사용된 것과 같은 1100°C에서 하소된 알루미나 300g을 회전식 함침기에 넣고, 회전하는 알루미나 구 위에 상기 혼합 용액을 아토마이저를 사용하여 상온에서 약 10분 간에 걸쳐 분무했다. 이러한 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 함침 산물을 약 200°C에서 건조한 후, 건조된 산물을 350°C에서 약 2시간 동안 하소했다. 제2 함침을 위한 또 다른 질산니켈과 질산구리 혼합 용액은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 65g과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 1.8g을 물 19.5g에 용해하여 제조했다. 제2 함침은 상기 제1 함침과 유사한 방식으로 상기 하소된 제1 함침 산물 위에 실시했다. 200°C에서 건조한 후, 380°C에서 2시간 동안 하소했다. 알루미나 지지체 위에 침착된 니켈과 구리의 양은 사용된 질산니켈과 질산구리의 총 양을 기준으로 Ni 9.22wt%와 Cu 0.35wt%였다. 하소된 산물을 현미경 조사한 결과, 알루미나 구 위에 혼합 금속 산화물 표면층의 두께가 약 0.33mm인 것을 확인했다. 이러한 촉매 50g을 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 촉매의 활성화는 실시예 1C에 기술된 바와 동일한 방식으로 수행했다.

촉매 C; Cu 및 Pd 촉진된 Ni 촉매(본 발명)

본 촉매는 2단계 함침법으로 제조했다. 제1 함침을 위한 질산니켈과 질산구리의 혼합 용액은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 106.5g과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 4.5g을 물 305g에 용해하여 제조했다. 실시예 1C에서 사용된 것과 같은 1100°C에서 하소된 알루미나 300g을 회전식 함침기에 투입했다. 회전식 함침기에서 회전하는 알루미나 구 위에 상기 혼합 용액을 상온에서 투입한 다음, 알루미나를 10분 동안 냉간 압연했다. 이러한 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 함침 산물을 약 200°C에서 건조한 후, 건조된 산물을 350°C에서 2시간 동안 하소했다. 제2 함침을 위한 또 다른 질산니켈과 질산구리 및 질산팔라듐의 혼합 용액은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60g과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 2.54g 및 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0.74g(Pd 42.8wt%)을 물 20.3g에 용해하여 제조했다. 제2 혼합 용액을 회전식 함침기에서 회전하는 제1 함침 후의 알루미나 구 위에 아토마이저를 사용하여 상온에서 약 10분간에 걸쳐 분무했다. 200°C에서 건조한 후, 380°C에서 2시간 동안 하소했다. 알루미나 지지체 위에 침착된 니켈과 구리 및 팔라듐의 양은 사용된 질산니켈과 질산구리 및 질산팔라듐의 총 양을 기준으로 Ni 9.98wt%와 Cu 0.57wt% 및 Pd 0.09wt%였다. 이러한 촉매 50g을 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 촉매의 활성화는 실시예 1C에 기술된 바와 동일한 방식으로 수행했다.

이러한 3가지 촉매의 성능은 프로필렌 94.6wt%, 프로판 1.0wt%, 메틸 아세틸렌(MA) 2.3wt%, 프로파디엔(PD) 0.9wt%, C_2 1.0wt% 및 $\text{C}_4\text{-C}_5\text{S}$ 0.2wt%로 구성된 원료를 사용하여 시험했다. 시험 동안 원료의 흐름 방향은 상향식이었다. 그 결과는 표 3에 정리했다. 촉매 B와 C의 성능은 종래의 팔라듐 촉매 A에 비해 우수했다.

[표 3]

촉매	A	B	C
압력, psig	380	380	380
온도, °F			
in	7.1	137	140
out	135	120	123
HC 원료 속도, ml/min	4.5	4.5	4.5
H_2 속도, sccm/min	110	105	90
WHSV	3.4	2.7	2.7
프로필렌 수율(m%)	101.0	101.3	102.1

C3H6에 대한 MAPD 선택성(%)	34.7	43	67
산물 중의 MAPD, wt.ppm	54.9MAPD	12MA	0

실시예 6

본 실시예에서는 본 발명의 Ni 촉매 및 시판용 Ni 촉매 상에 침착되는 중질 중합체의 정도에 대해 조사했다. 촉매(촉매 D)는 다음과 같은 본 발명에 개시된 방법에 따라 2단계 분무 함침법으로 제조했다.

제1 함침을 위한 질산니켈 용액은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 86.5g을 물 26g에 용해하여 제조했다. 실시예 1C에서 사용된 것과 같은 1100℃에서 하소된 알루미늄 300g을 회전식 함침기에 넣고, 회전하는 알루미늄 구 위에 상기 용액을 아토마이저를 사용하여 상온에서 약 10분간에 걸쳐 분무했다. 회전식 함침기에 열풍을 불어넣어 함침 산물을 약 200℃에서 건조한 후, 건조된 산물은 350℃에서 약 2시간 동안 하소했다. 제2 함침을 위해 또 하나의 질산니켈 용액을 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 47.3g을 물 14.2g에 용해하여 제조했다. 제2 함침은 제1 함침과 유사한 방식으로 상기 하소된 제1 함침 산물 위에 실시했다. 200℃에서 건조한 후, 380℃에서 2시간 동안 하소했다. 알루미늄 지지체 상에 침착된 니켈의 양은 사용된 질산니켈의 총량을 기준으로 Ni 8.26wt%였다. 하소된 산물을 현미경 조사한 결과, 알루미늄 구 상에 침착된 혼합 금속 산화물의 두께가 약 0.33mm인 것을 확인했다.

촉매 40g을 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매는 실시예 1C에 기술된 것과 동일한 방식으로 활성화시켰다.

비교예 1B에 사용된 것과 동일한 시판용 Ni 촉매(KL6564-TL1.2) 40g을 다른 스테인리스 고정층 반응기(직경 1인치 x 길이 20인치)에 적재했다. 이 촉매를 비교예 1B에 기술된 것과 동일한 방식으로 활성화시켰다.

두 촉매 상에 침착된 중질 중합체에 대한 조사는, 다양한 조건 하에 4000 시간 이상 동안 미정제 부타디엔 스트림에 존재하는 C4 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화를 두 촉매를 가지고 반응시켜 실시했다. 소모된 두 촉매 상의 탄소 함량을 분석했다. 그 결과는 표 4에 정리했다. 촉매 D에 존재하는 탄소 함량은 KL6564에 비해 훨씬 낮았다.

[표 4]

촉매	촉매 D	KL6564
총 진행 시간	4046	4094
소모된 촉매 상의 탄소 wt%	1.78	29.5

도면의 간단한 설명

도 1은 1,3-부타디엔 회수율 대 비닐 아세틸렌 회수율에 대하여 비교예 1A 및 1B와 본 발명의 실시예 1C를 비교한 도표이다.

도 2는 1,3-부타디엔 회수율 대 에틸 아세틸렌 회수율에 대하여 비교예 1A 및 1B와 본 발명의 실시예 1C를 비교한 도표이다.

도 3은 1,3-부타디엔 회수율 대 비닐 아세틸렌 회수율에 대하여 비교예 2A와 본 발명의 실시예 2B 및 2C를 비교한 도표이다.

도 4는 1,3-부타디엔 회수율 대 에틸 아세틸렌 회수율에 대하여 비교예 2A와 본 발명의 실시예 2B 및 2C를 비교한 도표이다.

도 5는 1,3-부타디엔 회수율 대 비닐 아세틸렌 회수율에 대하여 비교예 3A와 본 발명의 실시예 3B 및 3C를 비교한 도표이다.

도 6은 1,3-부타디엔 회수율 대 에틸 아세틸렌 회수율에 대하여 비교예 3A와 본 발명의 실시예 3B 및 3C를 비교한 도표이다.

발명의 상세한 설명

촉매

촉매의 약 60% 이상의 니켈 성분은 다공성 지지체 위의 성형된 지지체의 최외각 층 표면에 약 0.03mm 내지 약 0.7mm, 바람직하게는 0.04mm 내지 약 0.6mm 범위의 두께로 침착된 것이 바람직하다. 최외각 표면 층에 침착된 니켈의 바람직한 양은 약 0.03 내지 약 3.5mg/m², 바람직하게는 0.05 내지 2.5mg/m² 범위인 것이 좋다.

바람직한 다공성 지지체는 평균 소공 직경이 약 100Å 내지 약 450Å 범위이고, BET 표면적이 약 20m²/g 내지 약 150m²/g 범위이며, 총 질소 흡착 소공 부피가 약 0.4 내지 약 1cc/g 범위인 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 탈사이트, 실리카-알루미늄, 차콜 또는 임의의 무기 지지체를 예로 들 수 있다. 특히, 알루미늄이 바람직한 지지체이다. 바람직한 알루미늄은 촉매 제조에 사용하기 전에 약 750℃ 내지 약 1200℃ 범위, 바람직하게는 약 800℃ 내지 1150℃ 범위의 온도에서 하소하여 수득한 전이 금속이다. 촉매에 존재하는 총 니켈 함량의 바람직한 범위는 약 1 내지 약 20중량%, 바람직하게는 2 내지 15중량% 범위이다.

이러한 촉매는 C₂ 내지 C₁₂ 올레핀, 디올레핀 및 스티렌의 다양한 혼합 스트림에서 아세틸렌계 불순물을 제거하기 위한 선택적 수소화 및 벤젠의 시클로헥산으로의 수소화 등과 같은 수소화 반응에 유용하다. 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화와 같은 수소화 반응은 하나의 접촉 반응 구역 또는 2개의 일련의 접촉 반응 구역을 통해 수소 기체와 탄화수소 원료 스트림의 혼합물을 통과시켜 수행한다. 접촉 반응 구역은 하나의 촉매 또는 여러 종류의 촉매를 함유할 수 있다. 선택적 수소화가 2개의 일련의 접촉 반응 구역에서 수행된다면, 제2 반응 구역의 촉매는 경우에 따라 촉진제 및 개량제로서 Cu를 함유할 수 있다. 제2 접촉 반응 구역에서 Cu 촉진된 니켈 촉매에 대한 유기 머캡탄 및 유기 수은 화합물의 피독 효과는 제1 접촉 반응 구역에서 중화된다. 제1 접촉 반응 구역에 존재하는 촉매의 일부는 피독성 불순물에 대한 방어층으로서 희생된다. 본 발명의 수소화 방법에서 이루어지는 개선은 통상의 니켈 촉매 또는 통상의 팔라듐계 촉매를 기반으로 한 방법보다 모노올레핀, 디올레핀 또는 이의 혼합물과 같은 유효 물질에 대한 선택성 또는 회수율이 더 높다는 점이다. 혼합 미정제 부타디엔 스트림에 존재하는 C₄ 아세틸렌계 불순물은 종래 기술의 니켈 촉매보다 본 방법에서 1,3-부타디엔의 더 높은 회수율 하에 선택적 수소화에 의해 완전하게 제거될 수 있다. 따라서, 본 발명은 2개의 추출 증류 컬럼 중 하나를 필요로 하지 않아서, 혼합 스트림으로부터 1,3-부타디엔을 더 간편하고 저렴하게 분리해낼 수 있다.

촉매는 아세틸렌계 화합물의 선택적 수소화를 수행하는 임의의 물리적 장치에 제공될 수 있다. 본 발명과 관련된 화학 반응이 일어나는 이러한 장치의 예에는 고정층 반응기, 증류컬럼 반응기, 용매추출증류컬럼 반응기, 비등점 반응기, 살수층 반응기, 이동층 반응기, 유동 반응기, 교반 탱크 반응기, 분할벽 반응기, 분할벽 증류 컬럼 반응기 등 중에서 선택되는 하나 또는 임의의 조합이 있다.

촉매는 지지체 상에 Ni 만을 함유하거나 또는 촉매 활성, 안정성 및 미정제 혼합 스트림으로부터 올레핀 및 디올레핀의 회수율을 향상시키기 위한 Cu, Pd, Re, Zn, Mg, Mo 또는 Bi 중에서 선택되는 하나 이상의 원소와 Ni을 함유할 수 있다. Cu, Pd 및 Re의 주요 역할은 더 높은 촉매 활성을 위한 촉진제일 뿐만 아니라, 올레핀 및 디엔 산물의 회수율을 향상시키기 위한 개량제로서의 역할이다. 이러한 활성 금속 성분은 알루미늄, 실리카, 염기성 실리카-알루미늄, 탄소, 차콜 등의 다공성 지지체 상에 침착된다. Ni 침착 전에 알칼리 또는 알칼리 토금속이 알루미늄 지지체에 첨가될 수도 있다.

바람직한 지지체는 다음과 같은 성질을 갖는 것이다. 바람직한 성형된 지지체는 크기가 약 0.2 내지 7mm 범위인 것이다. 바람직한 지지체는 평균 소공 직경이 약 100 내지 약 450Å 범위, 더 바람직하게는 약 140 내지 약 400Å 범위, BET 표면적이 약 20 내지 약 150m²/g 범위, 총 질소 흡착 소공 부피가 약 0.4 내지 1cc/g 범위인 것이다. 알루미늄은 바람직한 지지체 중 하나이다. 본 발명의 바람직한 알루미늄은 소공의 적어도 30%, 바람직하게는 적어도 50%가 직경이 100Å보다 크고, 총 소공 부피가 약 0.45cc/g 내지 1cc/g 범위이며, ABD(겉보기 밀도)가 약 0.35 내지 약 0.75g/cc 범위인 것이다.

Cu, Pd, Zn, Mg, Mo 또는 Bi 중에서 선택되는 하나 이상의 원소로 개량된 Ni 촉매는 이러한 개량 성분의 적당한 양을 제조 중의 알루미늄이나, 바람직하게는 화합물로서 첨가함으로써 제조할 수 있다.

본 발명에 개시된 바람직한 알루미늄은 당업계에 공지된 다양한 기술로 제조할 수 있다. 본 발명에 개시된 바람직한 알루미늄 중 하나는 US 2,620,314(1952) 및 4,273,735(1981)에 개시된 바와 같은 소위 오일 적하 젤화법(oil dropping gelation)으로 제조할 수 있다. 구형 알루미늄은 알루미늄 금속을 염산 수용액에서 분해시켜 제조한 알루미늄 하이드록시 클로라이드 졸로 제조한다. 소적 형태의 구형 알루미늄 졸 물질은 염기성 액체 오일 상에서 젤화된 다음, 경화, 세척, 건조 및 하소를 통해, 승온에서의 상업적 생산에서 통상적인 감마 알루미늄을 형성한다. 또는, 바람직한 구형 알루미늄은 US 4,179,408(1979)에 개시된 바와 같은 분산된 비마이트 또는 슈도비마이트 알루미늄 졸을 사용하여 오일 적하 젤화법으로 제조할 수도 있다. 이러한 알루미늄 졸은 적당한 비마이트, 슈도비마이트 또는 비마이트와 슈도비마이트 알루미늄의 혼합물을 산성수에 분산시켜 제조한다. 슈도비마이트 또는 비마이트 원료 물질은 알콕시화알루미늄을 가수분해한 후 결정화하여 제조하거나, 소듐 알루미늄에이트를 황산알루미늄과 같은 알루미늄 염과 반응시킨 후 결정화하여 제조한다. 각종 비마이트 알루미늄 또는 분산된 비마이트 알루미늄 졸은 시중에서 입수할 수 있다. 공급업체 중 하나는 콘데아(Condea)이다. 소공 구조가 본 명세서에 개시된 바와 같은 바람직한 구형 알루미늄의 제조에는 Disperal HP 14/2, Dispal 11N7-80, Dispal 23N4-20, Disperal HP 14, Deperal 40, Pural 200, Pural 100, Pural NG 등이나 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 알루미늄은 약 750°C 내지 약 1200°C 범위의 온도에서 하소된 전이 알루미늄으로서, 감마, 델타, 카파, 테타 및 알파 결정형이나 이의 혼합물이 포함된다.

또한, 각종 압출물 형태의 바람직한 알루미늄은 전술한 바람직한 비마이트 또는 슈도비마이트 알루미늄을 압출시킨 후, 약 750°C 내지 1200°C 범위의 승온에서 하소하여 제조할 수 있다. 본 명세서에 개시된 개량제(Cu, Re, Zn, Mg, Mo 및 Bi 또는 당업계에 공지된 기타 다른 것)는 적어도 일부가 압출 전 알루미늄에 첨가될 수 있다. 알루미늄의 표면적은 승온에 반복 노출됨으로써 더욱 안정된 결정 형태로 서서히 결정화됨으로써 수축하는 경향이 있다. 이러한 표면적의 수축은 대기 수분의 존재 또는 알루미늄에 미량의 나트륨의 존재 또는 이 모두에 의해 가속화된다. 촉매 제조에 통상적인 알루미늄 지지체는 약 550°C 내지 700°C 범위의 온도에서 하소되어 감마 알루미늄으로서 상업적으로 생산된다. 바람직한 알루미늄의 물리적 형태는 직경이 약 1/4인치 미만, 바람직하게는 1/8인치이고, 압출물 또는 펠릿의 경우 길이가 약 1/2인치 미만, 바람직하게는 1/4인치 미만인, 구, 압출물, 펠릿 및 과립 등의 임의의 형태일 수 있다.

촉매 상의 60% 이상의 니켈 금속은 지지체 내부가 아닌, 성형된 다공성 지지체의 최외각 층에 침착되어 있는 것이 바람직하다. Ni 촉매의 최외각 층의 바람직한 두께는 약 0.03mm 내지 약 0.7mm 범위, 더 바람직하게는 0.04mm 내지 0.6mm, 가장 바람직하게는 0.04mm 내지 0.50mm 범위이다. 지금까지, 성형된 다공성 지지체의 최외각 층에 니켈 금속이 바람직하게 침착되어 있는 수소화 반응용 물질의 사용에 대해서는 종래 기술이나 문헌에 개시된 바가 전혀 없다. 촉매의 총 니켈 함량은 약 3 내지 20wt% 범위, 더 바람직하게는 4 내지 15wt% 범위인 것이 좋다. 촉매 상에 원하는 두께의 층 안에 소정의 금속 조성을 획득하기 위해서는, 적당히 제조한 니켈 화합물 용액 또는 니켈과 개량제 화합물의 혼합 용액을 지지체 상에 1회 또는 복수회 함침시켜 실현할 수 있다. 최외각 층에 니켈 금속을 침착시키는 바람직한 기술은 니켈 화합물의 적당한 용액을 지지체 상에 분무 피막 함침시키는 방법이다. 분무 피막 함침을 복수회 수행하는 경우에는 함침 단계 유래의 산물을 후속 함침 전에 200 내지 800°C 범위, 바람직하게는 250 내지 500°C 범위의 온도에서 건조 또는 하소하는 것이 바람직하다. 촉매는 1단계 또는 다단계로 제조할 수 있다. 촉매의 니켈 성분이나 니켈과 다른 성분은 니켈 화합물 용액이나 니켈과 개량제 화합물의 혼합 용액을 지지체 상에 분무 피막하여 침착시킬 수 있다. 경우에 따라, 니켈 성분과 구리 성분을 각각 연속된 2회 이상의 함침을 수행하여 침착시킬 수도 있다.

또한, Ni과 함께 팔라듐이 최외각층에 침착되는 경우에, 촉매 상의 Pd의 양은 총 촉매의 1wt% 이하, 바람직하게는 0.005 내지 0.25wt% 범위이다. 촉매 상에 Pd의 침착은 Ni 화합물과 Pd 화합물의 혼합 용액을 사용하여 Ni 침착과 동시에 수행하거나 또는 Pd를 별도의 단계로 임의의 순서에서 침착시킬 수도 있지만, Ni 다음에 Pd를 침착시키는 것이 바람직하다. 촉매 상의 Pd는 지지체 내부보다 성형된 다공성 지지체의 최외각 층에 100% 침착되는 것이 바람직하다.

또 다른 복수의 함침법에서, 지지체 상의 니켈 금속의 침착은 통상의 함침 및 분무 피막 함침을 연속으로 조합하여 실시할 수도 있다. 예를 들어, 초기 습식 함침과 같은 통상의 함침을 제1 함침으로 실시한 다음, 분무 피막 함침을 제2 단계로 수행한다. 초기 습식 함침 유래의 산물은 분무 피막 함침 전에 약 200°C 내지 800°C 범위, 더 바람직하게는 약 250°C 내지 약 500°C 범위의 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다. 경우에 따라, 제1 단계에서는 분무 피막 함침을 실시하고 제2 단계에서는 통상의 함침을 실시할 수 있다.

구리 함유 Ni 촉매를 알루미늄 지지체를 가지고 제조할 때, 촉매 상의 구리의 함량은 약 0.005 내지 약 10wt% 범위이다. 니켈 화합물 용액은 니켈 화합물을 물에 용해하거나 또는 유기 니켈 화합물을 유기 용매 또는 물에 용해하여 제조한다. 질

산니켈 6수화물과 같은 니켈 화합물의 용융된 액체는 질산니켈 수용액 대신에 분무 피막 함침에 사용될 수 있다. 니켈 화합물의 예에는 질산니켈과 같은 니켈 염이나 아세트산 니켈, 포름산 니켈, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 알콕사이드 등과 같은 유기 금속 니켈 화합물이 있다. 지지체 상에 용액의 분무를 완료한 후, 함침 산물은 약 200 내지 약 800°C, 더 바람직하게는 약 250 내지 약 500°C 범위의 온도에서 10분 내지 24시간 동안 열처리하는 것이 바람직하다. 분무 피막 함침에 바람직한 액체 부피는 지지체 총 소공 부피를 기준으로 약 2 내지 70부피%, 바람직하게는 2 내지 약 25부피% 범위이다. 지지체 상에 분무 피막 함침을 수행하기 위한 니켈 화합물 함침 용액의 미세 액체 소적은 액체 분무기 또는 아토마이저를 사용하여 형성시킬 수 있다. 이러한 분무 피막은 상온에서 또는 승온에서 실시한다. 승온에서의 분무 피막은 약 100 내지 350°C 범위의 온도에 제공된 다공성 지지체 상에 실시한다. 미세 액체 소적은 회전식 함침기에서 회전하는 성형 지지체 상에 분무하거나 또는 편평한 표면에 분무하는 것이 바람직하다.

수소화 공정

아세틸렌계 화합물 및 다른 불포화 화합물을 함유하는 원료는 기체상, 액체상 또는 기체와 액체의 혼합상으로 접촉 반응 구역을 통해 통과한다. 이러한 공정의 가장 중요한 변수 중의 하나는 접촉 반응 구역에서의 선택적 수소화 반응의 온도이다. 이 온도는 약 50°F 내지 약 420°F, 바람직하게는 약 55°F 내지 약 380°F 범위이다. 하지만, 이 온도는 수소화하기 위한 아세틸렌계 화합물의 종류 및 특정 접촉 반응 구역에서의 탄화수소의 물리적 성상에 따라 결정된다. 예를 들어, 혼합 C₂ 또는 C₃ 올레핀계 탄화수소 원료에 존재하는 C₂ 또는 C₃ 아세틸렌인 경우에, 선택적 수소화 온도는 약 55°F 내지 380°F 범위이다. 혼합 부타디엔 스트림에 존재하는 C₄ 아세틸렌계 화합물인 경우에, 선택적 수소화 온도는 약 50°F 내지 200°F 범위, 바람직하게는 55°F 내지 180°F 범위이다. 혼합 C₅ 디올레핀계 탄화수소 스트림에 존재하는 C₅ 아세틸렌계 화합물인 경우에, 선택적 수소화 온도는 약 60°F 내지 약 250°F 범위이다. C₅ 보다 무거운 탄화수소에 존재하는 C₅ 아세틸렌보다 중질의 아세틸렌계 탄화수소인 경우에, 선택적 수소화 온도는 약 65°F 내지 약 350°F 범위이다.

접촉 반응 구역에 존재하는 수소의 농도 역시 또 하나의 절대적으로 중요한 공정 변수이다. 접촉 반응 구역에 존재하는 수소 농도는 많은 요인, 즉 특정 반응 구역으로 유입되는 원료 스트림에 존재하는 아세틸렌계 화합물의 농도, 아세틸렌 화합물의 종류, 특정 접촉 반응 구역 통과 중에 목적하는 아세틸렌의 전환 정도, 단일상 또는 혼합상 여부에 관계없이 접촉 반응 구역의 탄화수소 상, 특정 접촉 반응 구역의 온도, 특정 반응 구역의 촉매 조성 및 접촉 반응 구역의 특정 물리적 장치, 예컨대 고정층 반응기 또는 접촉 증류 컬럼 반응기 등에 따라 달라진다. 일반적으로, 수소의 최소량은 특정 접촉 반응 구역으로 유입되는 스트림에 존재하는 총 아세틸렌 농도의 50몰% 이상, 바람직하게는 70몰%이다. 고정층 방식에서 접촉 반응 구역에 존재하는 수소의 최대량은 총 아세틸렌계 화합물의 물을 기준으로 5배 이하, 바람직하게는 3배 이하이다. 일반적으로, 접촉 증류 또는 접촉 추출 증류 방식에서는 고정층 방식에서보다 많은 수소를 필요로 한다.

접촉 반응 구역의 압력은 다음과 같은 세부사항, 즉 접촉 반응 구역의 특정 물리적 장치, 용매의 사용 여부, 특정 접촉 반응 구역에서의 선택적 수소화 반응에 의도된 온도 및 접촉 반응 구역에 존재하는 의도된 탄화수소 상(기체상, 액체상 또는 기체와 액체의 혼합상)에 따라 결정된다.

특정 반응 구역에서의 탄화수소 유속은 다음과 같은 요인, 즉 촉매 조성, 접촉 반응 구역의 특정 물리적 장치, 특정 접촉 반응 구역을 통과하는 중의 의도된 아세틸렌계 화합물의 전환 정도, 및 특정 접촉 반응 구역에서의 수소의 농도, 온도 및 압력에 따라 결정된다.

촉매 성능의 평가는 소정 원료 모액에서 소정의 아세틸렌계 화합물의 전환율 하에 또는 종래 기술에 대비하여 특정 산물의 품질을 충족시키는데 필요한 전환율 하에 목적 산물의 회수 정도를 비교하여 실시한다. 예를 들어, 미정제 부타디엔 스트림에서 C₄ 아세틸렌계 화합물이 선택적으로 수소화될 때, 1,3-부타디엔은 원료 스트림으로부터 회수하고자 하는 목적 산물이며, 1,3-BD의 회수율은 다음과 같은 수학적식으로 정의된다.

$$1,3\text{-BD 회수율}(\%) = 100 - (N_F - N_P) \times 100 / N_F$$

여기서, N_F= 원료 스트림에 존재하는 1,3-BD의 중량%이고,

N_P= 산물 스트림에 존재하는 1,3-BD의 중량%이다.

비닐 아세틸렌(VA) 또는 에틸 아세틸렌(FA)의 회수율도 이와 동일한 방식으로 정의될 수 있다. 비닐 아세틸렌은 수소화에 의해 1,3-BD로 전환될 수 있으므로, 1,3-BD의 회수율은 수학적으로 100%보다 커질 수도 있다. 이는 또한 미정제 C₃ 분획(cut) 스트림에 존재하는 메틸 아세틸렌(MA)의 선택적 수소화 시에도 마찬가지이다. 미정제 C₃ 분획 스트림으로부터 프로필렌의 회수율은 MAPD가 선택적 수소화에 의해 프로필렌으로 전환될 수 있기 때문에 100%보다 커질 수 있다.

1,3-부타디엔의 높은 회수율과 함께, C₄ 아세틸렌의 완전한 또는 거의 완전한 전환(전체 C₄ 아세틸렌의 함이 30ppm 미만 이 되는)은 혼합 스트림으로부터 1,3-부타디엔을 분리하는 데 2개의 추출 증류 장치 중 하나를 필요 없게 한다. 이러한 결과는 1,3-부타디엔의 생산비를 낮추게 된다.

1,3-BD의 더 양호한 회수를 위해 2개의 연속 접촉 반응 구역에서 선택적 수소화를 실시할 때, 제1 접촉 반응 구역에서 배출되는 산물 스트림에 존재하는 혼합 아세틸렌계 불순물의 농도는 원료 스트림에 존재하는 아세틸렌계 불순물의 농도에 따라서 약 100wt.ppm 내지 약 5000wt.ppm 범위이다. 제1 접촉 반응 구역을 따라 수득되는 1,3-부타디엔의 회수율은 약 96wt%보다 높게 유지되는 것이 바람직하다. 또한, 제1 접촉 반응 구역은 프로파디엔을 메틸 아세틸렌으로 및 1,2-부타디엔을 1,3-부타디엔으로 이성체화하는 반응을 최대화하는 작용을 한다. 더욱이, 단일 접촉 반응 구역을 통해 통과시켜 원료 스트림에 존재하는 모든 아세틸렌계 불순물을 완전하게 제거할 수도 있다.

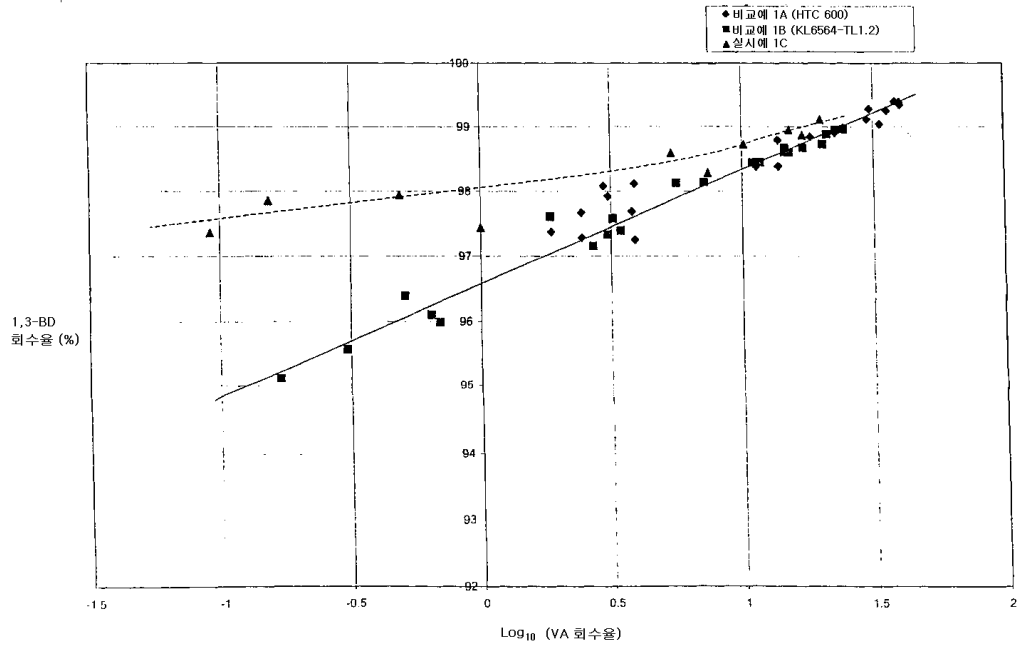
제1 접촉 반응 구역 유래의 산물 스트림은 최적 공정 조건에서 수소의 조정 여부에 관계없이 제2 접촉 반응 구역을 통과한다. 제2 접촉 반응 구역 유래의 산물 스트림에 존재하는 혼합 C₄ 아세틸렌계 불순물의 농도는 0wt.ppm 내지 약 30wt.ppm 범위이다. 제2 접촉 반응 구역을 통과한 1,3-부타디엔의 회수율은 약 97wt%보다 양호하다.

Ni 촉매 또는 2종의 다른 Ni 촉매는 임의의 작업 방식의 임의의 물리적 장치에 존재하는 단일 반응기에 적재될 수 있다. 경우에 따라 2개의 다른 반응기를 2종의 다른 촉매가 적재된 2개의 접촉 반응 구역으로서 사용할 수도 있다. 아세틸렌계 불순물의 선택적 수소화는 다양한 구성의 반응 구역에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 고정층 반응기, 접촉 증류 반응기, 용매 추출 접촉 증류 반응기, 비등점 반응기, 이동층 반응기, 유동 반응기, 분할벽 반응기 등과 같은 방식들의 임의의 조합으로의 반응 수행은 본 발명의 일부이다. 이러한 예에는 2개의 연속 고정층 반응기가 사용되는 조합, 제1 접촉 반응 구역에는 접촉 증류 컬럼 반응기가 사용되고 제2 접촉 반응 구역에는 제2 고정층 반응기가 사용되는 조합, 제1 반응 구역에 고정층 반응기가 사용되고 제2 반응 구역에 용매 추출 접촉 증류 컬럼 반응기가 사용되는 조합 등이 있다.

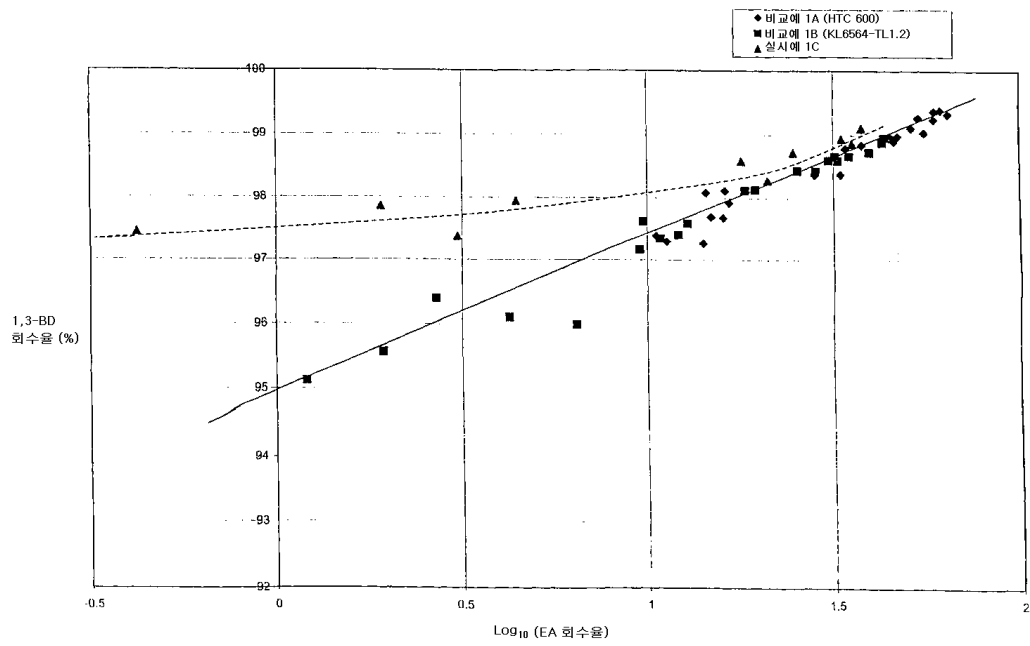
촉매의 성능은 다양한 이유로 인해 작업 시간이 경과함에 따라 열화된다. 이러한 이유 중 하나는 촉매 표면에 피독성 탄소질 물질의 저속 축적이다. 따라서, 촉매 순환 또는 유효 시간을 연장시키기 위해서는 용매를 사용하여 중질 중합체를 세척해냄으로써 촉매 상에 피독성 탄소질 물질의 축적 속도를 지연시켜야 한다. 즉, 중질 중합체는 선택적 수소화 조건 하에 용매 중에 적어도 어느 정도까지 용해성이어야 한다. 이러한 용매의 예에는 시클로헥산, 메틸 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 알킬 니트릴, 푸르푸랄, 디메틸 아세트아미드, 디메틸 포름아미드, 메틸피롤리돈, 포밀모르폴린 및 에테르(예컨대, 테트라하이드로퓨란) 등이 있다. 이러한 용매는 재순환을 위해 반응기 배출 스트림으로부터 회수한다. 용매는 경우에 따라, 통상 원료의 소량 성분이지만 접촉 반응 구역에서 선택적 수소화동안 올리고머화 및 중합을 통해 생산되기도 하는 중질 성분을 재순환시킴으로써 장치의 기동 시에 시스템에 구성되어 있을 수 있다. 용매는 고정층 방식에서는 접촉 반응 구역에 원료와 함께 공급된다. 접촉 증류 또는 추출 접촉 증류 방식에서는 컬럼 중간 상부의 위치에서 용매가 첨가된다. 또 다른 대안적 작업 절차는 70°F 내지 750°F 범위의 온도에서 0 내지 500psi의 압력 하에, 바람직하게는 수소 존재 하에서 촉매를 용매로 간헐 세척하는 것이다. 선택적 수소화 촉매 상에 중질 중합체의 침착은 촉매를 실효시켜 재생을 필요로 할 수 있다. 본 발명의 Ni 촉매는 시중 촉매에 비해 중합체 침착이 매우 적은 것으로 확인된다.

도면

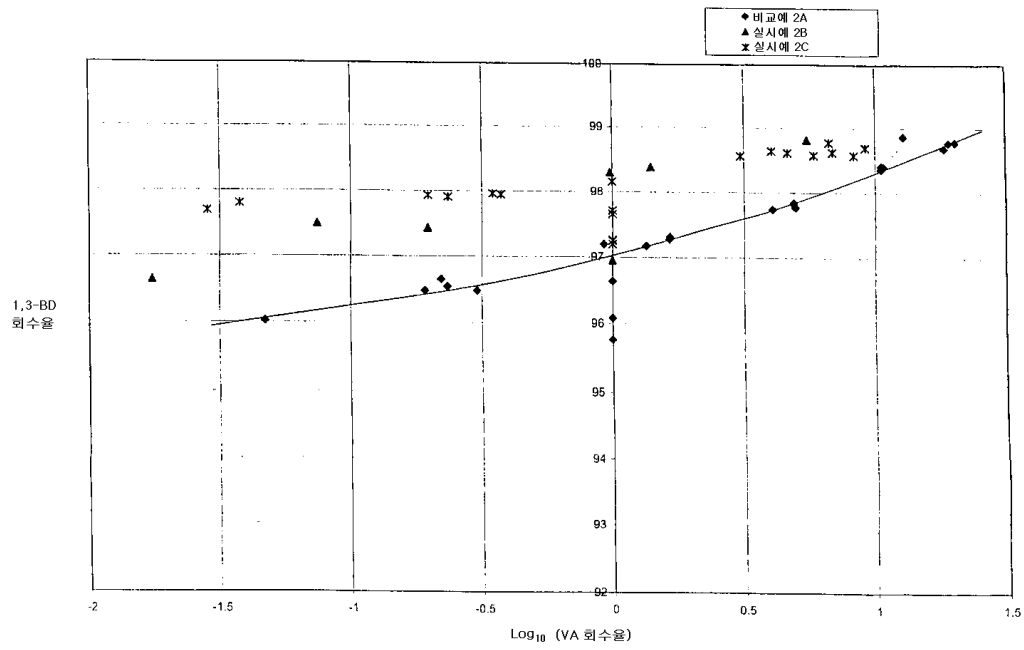
도면1



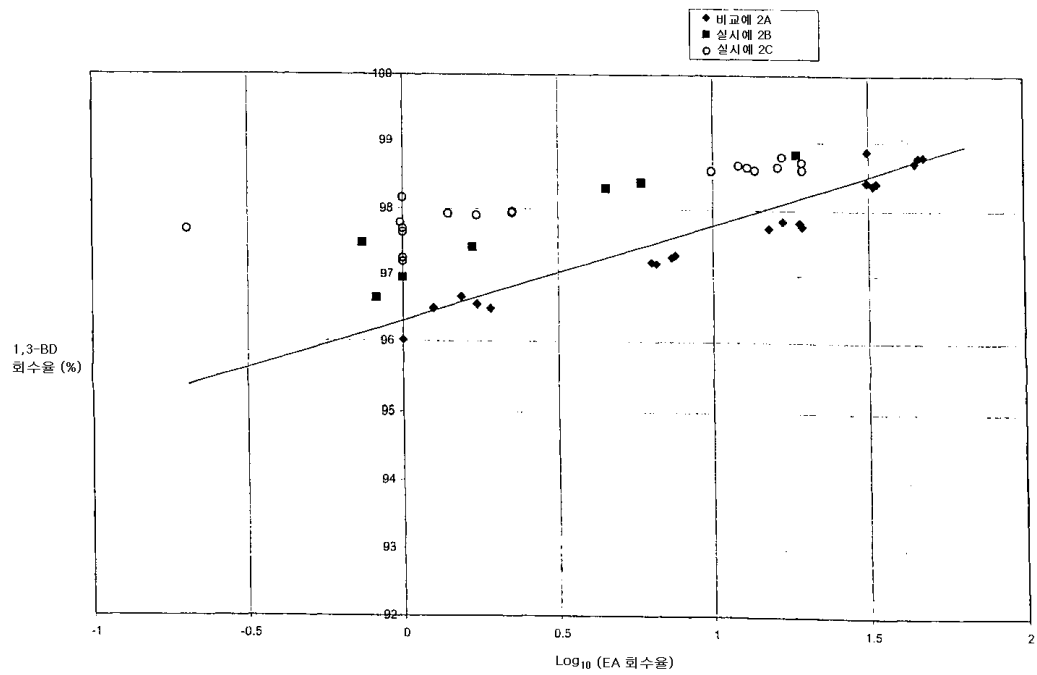
도면2



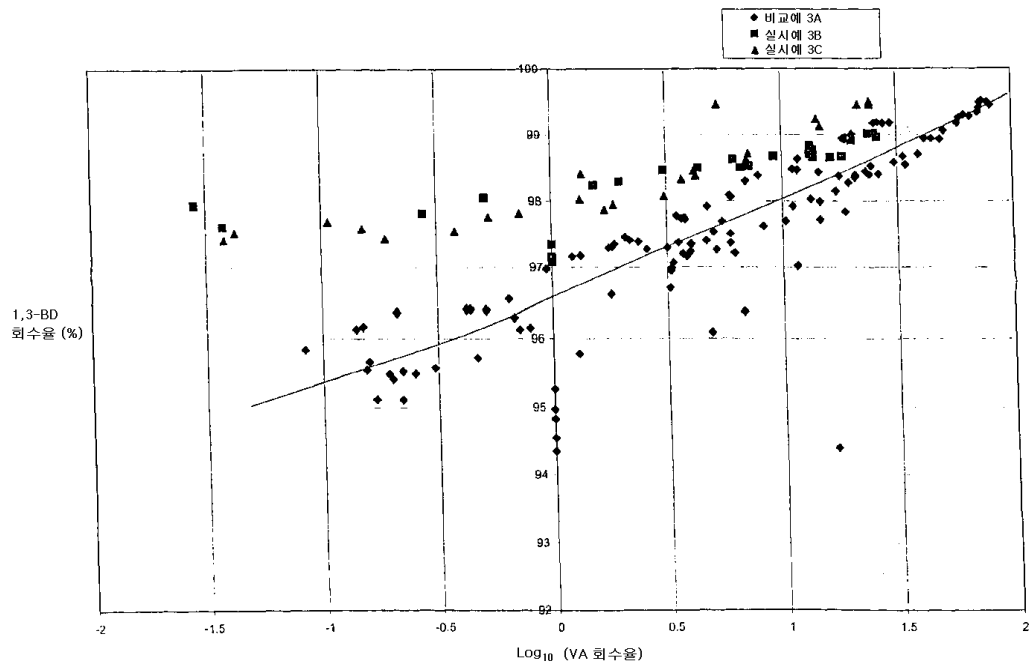
도면3



도면4



도면5



도면6

