

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0053799 (43) 공개일자 2009년05월27일
(51) Int. Cl. <i>B01J 27/04</i> (2006.01) <i>B01J 23/72</i> (2006.01) <i>B01J 37/20</i> (2006.01) <i>B01D 53/72</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-7004078 (22) 출원일자 2009년02월26일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2009년02월26일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/058792 국제출원일자 2007년08월24일 (87) 국제공개번호 WO 2008/023051 국제공개일자 2008년02월28일 (30) 우선권주장 60/840,026 2006년08월25일 미국(US)	(71) 출원인 바스프 에스이 독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056) (72) 발명자 루돌프 페터 독일 68526 라텐부르크 힌터러 린트백 5 벤더 미카엘 미국 07302 뉴저지주 저지 시티 아파트먼트 904 워싱턴 스트리트 155 코흐 미카엘 독일 67346 슈파이어 오베레 랑가쎄 30 아 (74) 대리인 김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 수소 풍부 올레핀 함유 가스 혼합물로부터 산소, 산화질소, 아세틸렌 및/또는 디엔을 제거하는 방법

(57) 요약

본 발명은 산소, 산화질소, 아세틸렌 및 디엔으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분과, 수소, 디엔이 아닌 하나 이상의 올레핀 및 경우에 따라 다른 가스 성분을 포함하는 가스 혼합물을 반응 영역에서 촉매와 접촉시켜, 상기 가스 혼합물로부터 산소, 산화질소, 아세틸렌 및 디엔으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분을 제거하는 방법에 관한 것으로서, 이때 상기 촉매는 황화구리(I)를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

산소, 산화질소, 아세틸렌 및 디엔으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분과, 수소, 디엔이 아닌 하나 이상의 올레핀 및 경우에 따라 다른 가스 성분을 포함하는 가스 혼합물을 반응 영역에서 촉매와 접촉시켜, 상기 가스 혼합물로부터 산소, 산화질소, 아세틸렌 및 디엔으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분을 제거하는 방법으로서, 이때 상기 촉매는 황화구리(I)를 포함하는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매는 지지체에 담지된 황화구리(I)를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가스 혼합물은 산소를 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가스 혼합물은 산화질소를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 가스 혼합물은 아세틸렌을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 가스 혼합물은 디엔을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 가스 혼합물은 올레핀으로서 에텐 및/또는 프로펜을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 공급 가스 혼합물의 산소 함량이 1 ppm~3 부피% 범위인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 공급 가스 혼합물의 산화질소 함량이 1~2000 ppm 범위인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 공급 가스 혼합물의 아세틸렌 함량이 5 ppm~1 부피% 범위인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 공급 가스 혼합물의 디엔 함량이 5 ppm~1 부피% 범위인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 가스 혼합물의 수소 함량이 1~70 부피% 범위인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 공급 가스 혼합물의 올레핀 함량이 1~60 부피% 범위인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 반응 영역의 온도는 150~300℃ 범위이고, 상기 반응 영역의 압력은 5~40 bar 범위인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 공급 가스 혼합물은 인, 비소, 카드뮴, 수은, 바나듐 및/또는 납을 포함하는 하나 이상의 화합물을 포함하고, 이것들은 촉매 상에 흡착되어 상기 가스 혼합물로부터 제거되는 것인 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 산소, 산화질소 및/또는 아세틸렌을 포함하는 수소 풍부 올레핀 함유 가스 혼합물로부터 이러한 성분들을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 수소 풍부 올레핀 포함 탄화수소 스트림은 파라핀의 열 분해에 의한 증기 분해기(올레핀 공정) 또는 FCC 공정(FCC: 유동상 촉매 분해)에서 파라핀의 촉매 분해에 의해 정련 장치에서 산업적으로 얻어진다. 이러한 분해 가스는 경질의(light) 포화 탄화수소(파라핀) 및 불포화 탄화수소(올레핀 및 아세틸렌)뿐 아니라 분자성 수소를 함유한다. 또한, 수 백만부 내지 수% 범위의 불순물이 이러한 분해 가스에 포함된다.
- <3> 목적 생성물로서, 증기 분해기 또는 FCC 공정의 분해 가스로부터 증류에 의해, 경우에 따라, 촉매 변환으로부터 올레핀, 그중에서 주로 에틸렌과 프로필렌이 얻어진다. 이러한 생성물은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 중합체 또는 스티렌, 쿠멘, 부티르알데히드 또는 프로필렌 옥시드와 같은 화학물질을 제조하기 위한 화학 공정에서 사용된다.
- <4> 분해 과정에서 형성된 부산물들은 1차적인 목적 생성물이지만 올레핀의 추가 과정에서 방해할 수 있는 아세틸렌 및 디엔이다. 특히 증기 분해기에서, 이러한 화합물들은 퍼센트 범위에서 얻어지고 선택적인 수소화에 의해 그곳에서 제거된다. 분해 가스가 우선 증류에 의해 분리된 후 선택적으로 수소화되면, 이는 말기(tail-end) 수소화라고 한다. 분해 가스가 우선 선택적으로 수소화된 후 여러가지 성분요소로 분리되면, 초기(front-end) 수소화라고 한다. 선택적인 수소화 단계는 소량의 귀금속이 산화적 촉매 지지체 상에서 활성 성분으로서 사용되는, 팔라듐을 포함하는 촉매를 사용하여 수행되는 것이 바람직하다. 초기 수소화의 경우에, 니켈을 포함하는 촉매들을 또한 대체물로서 사용할 수 있다.
- <5> 모든 선택적인 수소화 촉매들은 흡착의 결과로서 촉매 표면에 수집된 불순물들의 존재에 민감하다. 그 점에서, 그것들은 올레핀으로의 아세틸렌과 디엔의 촉매 전환을 다양한 방식으로 방해한다. 전형적으로, 아세틸렌과 디엔의 전환도는 감소하고, 이러한 화합물들의 잔여물은 목적하는 생성물 스트림에 잔존하여 후속 과정에서 문제를 야기시킨다.
- <6> 중독이라고도 불리는 이 과정은 보통 비가역적이다. 목적하는 전환도를 회복하기 위해 불활성화 촉매 베드는 새로운 촉매 베드로 대체되어야 한다. 또한, 분해 가스에 포함된 NO_x , 산소 및 아세틸렌과 같은 불순물은 부식 물질을 유도하거나 또는 공장 부품의 막힘을 유도하여 작업자 및 환경에 위험을 초래하고 또한 환경 피해를 야기시킬 수 있다. 따라서, 분해 가스 내 산화질소, 산소 및 아세틸렌은 증기 분해기, 저온 증류 공정의 증양 열 교환기의 "침냉(cold box)"에서 폭발성 침전물("블루 아이스", "블루 검", "블루 리퀴드"라고 알려짐)을 유도할 수 있다. 막힘을 피하기 위해 이러한 침전물들을 제거할 때 폭발이 일어날 수 있다.
- <7> 산화질소는 증기 분해기 및 특히 FCC 공정의 분해 가스에 ppm 범위로 포함된다. 그것들은 다양한 산화 과정에 의해 질소 포함 화합물로부터 형성된다. 산소는 FCC 공정으로부터의 분해 가스에 특히 존재한다. 미량의 산소는 FCC 공정의 재생기 부분으로부터 탑재에 의해 이 스트림에 들어간다. 그러므로, 폭발성 침전물을 피하기 위해, 산화질소 및 산소는 분해 가스들이 증기 분해기의 냉각 부분에서 작업되기 전에 이러한 분해 가스들로부터 제거되어야 한다. 현재, 니켈 함유 촉매들이 이 목적으로 사용되고 있으나 이것들은 분해 가스에 포함된 가치있는 올레핀의 일부를 덜 가치있는 파라핀으로 전환시킨다. 또한, 니켈 촉매들은 분해 가스 스트림에서 일산화탄소의 존재 시 독성있는 니켈 테트라카보닐을 유리시킬 수 있다.
- <8> 다른 불순물들은 황, 비소, 인, 수은, 바나듐, 카드뮴 또는 납과 같은 원소들의 화합물을 포함한다. 이러한 원소들은 마찬가지로 강한 촉매 독이고 선택적인 수소화 단계에서 촉매를 중독시킬 수 있다. 그것들은 그것들이 분해 가스에서 무해한 화합물로서 남아있을 수 있는 방식에 의해 화학적으로 반응할 수는 없다. 이러한 이유 때문에, 이러한 원소들은 물리적 또는 화학적 흡착에 의해 적절한 정제 흡착제 상에 수집되어 분해 가스로부터 제거된다. 이때 사용된 흡착제로는, 예를 들어 그것들이 내포한 환경적 위험 및 건강 위험 때문에 문제가 있는 산

화납을 포함하는 흡착제이다.

- <9> 언급한 정제 단계를 수행하기 위해, 분해 가스 스트림은 방해 성분을 제거하기 위한 각각의 화학 반응 또는 흡착이 수행되는 다수의 구분된 정제 장치들을 통과해야한다. 이는 석유화학 공정에서 정제 목적으로 다수의 반응기 및 촉매 베드를 초래한다. 그러므로, 다수의 정제 단계들을 단일 촉매 및 흡착 베드 상에서 동시에 수행하여 전반적인 과정의 복잡함을 줄이는 것이 바람직하다.
- <10> WO-A 2004/033598은 에탄과 같은 파라핀계 탄화수소에서 얻어진 것들을 포함하는 수소 풍부 올레핀 함유 가스 스트림으로부터 산소와 아세틸렌을 제거하는 방법을 개시하고 있다. 이때, 상기 가스 스트림은 지지체 상에서 원소 주기율표의 10족 또는 11족의 금속을 포함하는 촉매 또는 이의 산화물 하에서 반응된다. 바람직한 촉매들은 이산화구소 상의 백금 및 주석 또는 제올라이트 지지체에 담지된 구리를 포함한다.

발명의 상세한 설명

- <11> 본 발명의 목적은 수소 및 올레핀을 포함하는 가스 스트림으로부터 방해하는 2차적인 성분의 제거 방법을 제공하는 것으로서, 상기 방해하는 2차적인 성분은 목적하는 생성물로서 포함된 올레핀이 사실상 유의적인 정도로 반응되지 않고 흡수되거나 또는 문제없는 성분으로 효과적으로 전환된다. 특히, 본 발명의 목적은 분해(중기 분해 또는 촉매적 분해)에서 얻어진 수소 풍부 올레핀 포함 분해 가스 스트림의 정제 방법을 제공하는 것이다. 다른 목적은 가능한 상이한 바람직하지 않은 2차 성분들이 하나의 공정 단계에서 제거될 수 있도록 하는 방법을 제공하는 것이다.
- <12> 이 목적은 산소, 산화질소, 아세틸렌 및 디엔으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 성분과, 수소, 디엔이 아닌 하나 이상의 올레핀 및 경우에 따라 다른 성분을 포함하는 가스 혼합물을 반응 영역에서 촉매와 접촉시켜, 상기 가스 혼합물로부터 산소, 산화질소, 아세틸렌 및 디엔으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 성분을 제거하는 방법에 의해 달성되고, 이때 상기 촉매는 황화구리(I)이다.
- <13> 황화구리(I)를 포함하는 적절한 촉매는 금속성 구리로의 산화구리의 환원 및 황 포함 화합물에 의한 구리의 황화에 의해 산화구리(CuO)를 포함하는 물질로부터 얻어진다. 일반적으로, 산화구리를 포함하는 물질은 바람직하게는 다공성 비활성 지지체 물질, 예를 들어 산화알루미늄, SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 제올라이트, 점토, 및 다른 산화물 또는 Cr, Zr, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Sr, Mg, Ba 및 Ti의 혼합 산화물과, 이들의 혼합물, 예를 들어 시라록스(Siraloxes), CaTiO_3 , MgAl_2O_4 및 Mg_2SiO_4 과의 혼합물로서, 5~80 중량%, 바람직하게는 10~50 중량%의 CuO를 포함한다. 촉매의 제조는 함침 또는 침전에 의해 시행될 수 있고 선행 기술에 따라 수행될 수 있다. 이어서 상기 촉매는 압출 또는 정제화된다. 일반적으로, CuO는 수소 포함 분위기에서 금속성 구리로 환원된다. 그로 인해 황화가 수행되는 적절한 황 포함 화합물은 황화수소 및 유기 황 포함 화합물, 특히 디메틸 디설파이드, 디에틸 디설파이드 및 디프로필 디설파이드와 같은 디알킬 디설파이드 및 디-tert-부틸 폴리설파이드와 같은 디알킬 폴리설파이드이다. 황화는 활성 구리를 포함하는 환원된 물질 상에서 황화 반응물을 포함하는 가스를 통과시킴으로써, 또는 활성 구리를 포함하는 환원된 물질을 황화 반응물의 용액으로 처리함으로써 실시될 수 있다. 환원 단계 및 황화 단계는 또한, 동시에, 예를 들어 산화구리를 포함하는 물질 상에서 수소 및 황화수소를 포함하는 가스 혼합물을 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 본 발명의 방법에 있어서 황화 후 및 촉매의 사용 전에, 상기 촉매는 수소 포함 스트림에 의해 추가적으로 활성화될 수 있다.
- <14> 일 구체예에 있어서, 황화구리(I)를 포함하는 촉매는 압력, 예를 들어 0.1~10 bar 및 온도, 예를 들어 150~250℃에서 수소 함유 가스 스트림에 의한 산화구리를 포함하는 물질의 환원(활성화)과, 압력, 예를 들어 1~20 bar 및 온도, 예를 들어 150~250℃에서 H_2S 함유 가스 스트림에 의한 후속 황화에 의해 생성된다. 상기 H_2S 함유 가스 스트림은, 예를 들어 0.1~10 부피%의 수소 중 H_2S 를 포함한다.
- <15> 다른 구체예에 있어서, 수소로 이미 활성화된 구리 포함 물질은 수소 중 디알킬 디설파이드를 포함하는 가스 스트림으로 처리된다. 다른 구체예에 있어서, 상기 활성화된 구리 포함 물질은 탄화수소 용매, 예를 들어 헥탄에서 디알킬 폴리설파이드, 예를 들어 디-tert-부틸 폴리설파이드로 처리된다.
- <16> 상기 촉매는 일반적으로 고정된 베드로서 미립자 형태(예를 들어 펠렛 또는 압출물 형태)로 배열된다. 다수의 그러한 정제 베드는 일련의 다수의 반응기로 배열될 수 있다.
- <17> 상기 촉매는 바람직하게는 지지체에 담지된 황화구리(I)를 포함한다.
- <18> 정제될 올레핀 함유 가스 혼합물은 4가지 방해 성분인 산소, 산화질소, 아세틸렌(알킨) 또는 디엔 중 단지 1가

지, 4가지 성분들 중 2가지, 즉, 단지 산소와 산화질소, 단지 산소와 아세틸렌, 단지 산소와 디엔 또는 산화질소와 아세틸렌, 산화질소와 디엔, 또는 아세틸렌과 디엔, 상기 4가지 성분들 중 3가지, 즉, 산소, 산화질소와 아세틸렌 또는 산화질소, 아세틸렌과 디엔 또는 산소, 아세틸렌과 디엔 또는 산소, 산화질소와 디엔, 또는 4가지 성분 모두를 포함할 수 있다.

- <19> 아세틸렌은 예를 들어, 아세틸렌(에틴), 프로핀 및 1-부틴 또는 2-부틴이고; 디엔은 예를 들어, 알렌 또는 1,3-부타디엔 또는 1,2-부타디엔과 같은 부타디엔이다. 산화질소는 NO, NO₂ 및 N₂O₃이고, 이것들은 종종 혼합물로서 존재한다. 아세틸렌 및 디엔은 종종 함께 존재한다.
- <20> 올레핀으로서, 정제될 가스 혼합물은 바람직하게는 에텐 및/또는 프로펜을 포함한다.
- <21> 산소가 존재하는 경우, 정제될 공급 가스 혼합물 중 산소 함량은 일반적으로 1 ppm~3 부피%, 바람직하게는 1~2000 ppm 범위이다. 산화질소가 존재하는 경우, 상기 공급 가스 혼합물의 산화질소 함량은 일반적으로 1~2000 ppm, 바람직하게는 5~1000 ppm 범위이다. 아세틸렌이 존재하는 경우, 상기 공급 가스 혼합물의 아세틸렌 함량은 일반적으로 5 ppm~1 부피%, 바람직하게는 5~2000 ppm 범위이다. 디엔이 존재하는 경우, 상기 공급 가스 혼합물의 디엔 함량은 일반적으로 5 ppm~1 부피%, 바람직하게는 5~2000 ppm 범위이다. 상기 가스 혼합물의 수소 함량은 일반적으로 1~70 부피%, 바람직하게는 1~40 부피% 범위이다. 상기 가스 혼합물의 올레핀 함량은 일반적으로 1~60 부피%, 바람직하게는 1~20 부피% 범위이다.
- <22> 다른 가스 구성성분으로서, 정제될 가스 혼합물은 일반적으로 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄과 같은 알칸을 포함한다. 또한, 그것은 비닐아세틸렌을 더 포함할 수 있다. 또한, H₂S, COS, 티올 또는 티올에테르와 같은 황 포함 화합물이 또한 가스 스트림에 포함될 수 있다. 또한, 상기 가스 스트림은 또한 CO, CO₂, N₂ 및 질소 포함 화합물(예, NH₃)을 포함할 수 있다.
- <23> 추가적인 성분으로서, C₅ 및/또는 C₆ 성분들과 같은 고급 탄화수소가 존재할 수 있다.
- <24> 또한, 상기 공급 가스 혼합물은 인, 비소, 카드뮴, 수은, 바나듐 또는 납의 독성 화합물을 포함할 수 있다. 예로는 포스핀(PH₃), 아르신(AsH₃) 및 Hg이 있다. 이것들은 10~1000 ppm의 총량으로 가스 혼합물에 포함될 수 있다.
- <25> 그러므로, 본 발명은 또한 상기 공급 가스 혼합물이 인, 비소, 카드뮴, 수은, 바나듐 및/또는 납을 포함하는 하나 이상의 화합물을 포함하는 본 발명에 따른 방법을 제공하며, 이것들은 촉매 상에 흡착되어 상기 가스 혼합물로부터 제거된다.
- <26> 일반적으로, 상기 반응 영역의 온도는 150~300℃, 바람직하게는 150~275℃ 범위이고, 상기 반응 영역의 압력은 5~40 bar, 바람직하게는 5~35 bar 범위이다. 공간 속도(GHSV)는 일반적으로 500~3000 h⁻¹, 바람직하게는 1000~2000 h⁻¹ 범위이다.
- <27> 본 발명의 방법은 매우 높은 선택성을 나타낸다. 따라서, 일반적으로 간섭하는 성분들 O₂, NO_x, 아세틸렌 및/또는 디엔 중 98% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상이 정제될 올레핀 함유 가스 스트림으로부터 제거된다. 하지만, 상기 가스 스트림에 포함된 올레핀은 상응하는 알칸으로, 예를 들어 에텐은 에탄으로 또는 프로펜은 프로판으로 단지 매우 적은 수준으로 수소화된다. 따라서, 상기 가스 스트림에 포함된 올레핀의 1% 미만이 상응하는 알칸으로 수소화되는 것이 일반적인 경우이다.
- <28> 또한, 상기 가스 스트림에 포함된 인, 비소, 카드뮴, 수은, 바나듐 또는 납의 화합물은 마찬가지로 과정에서 촉매 상에 흡착된다. 따라서, 이러한 화합물 중 50% 이상, 바람직하게는 95% 이상이 정제 베드에서 촉매에 의해 흡착되는 것이 일반적인 경우이다.
- <29> 또한, 전체의 일련의 간섭하는 성분들은 본 발명의 방법에서 하나 동일한 촉매에 의해 제거될 수 있다. 상기 촉매는 단지 하나의 정제 베드에서 또는 직렬로 연결된 다수의 정제 베드의 캐스캐이드에서 배열될 수 있다. 반응기의 캐스캐이드가 사용되는 경우, 조건들은 최적의 정제 결과를 달성하기 위해 반응기별로 다양해질 수 있다.

실시예

- <30> 황화된 구리 촉매의 제조

<31> 실시예 1

<32> 산화구리를 포함하는 촉매(45% CuO, 16% MgO, 35% SiO₂, 0.9% Cr₂O₃, 1.1% BaO 및 0.6% ZnO)로부터 시작하여, 상기 산화구리를 제1 단계에서 수소 포함 분위기에서 환원에 의해 원소 구리로 전환하였다. 이 목적으로, 산화 형태의 산화구리 촉매 50 ml를 200 ml 반응기 안으로 도입하였다. 이 반응기를 비활성으로 하고, 대기압 하에 그것을 통해 수소 함유 가스를 통과시켰다(100 표준 l/h, N₂ 중 5% H₂, 200℃, 24 h). 이 환원에 이어, 상기 촉매를 황화하였다. 이 목적으로, 1 부피%의 H₂ 중 H₂S(50 표준 l/h)를 10 bar 및 220℃에서 환원된 촉매를 통해 6 시간 동안 통과시켰다. 이어서, 이러한 방식으로 얻은 황화된 구리 촉매를 분석하였다. XRD는 더 이상 임의의 원소 구리 결정체를 검출하지 않았고; 오히려, XRD는 Cu₂S 및 소량의 Cu₃₁S₁₆를 검출하였다. 원소 분석은 3.78의 Cu/S 질량비를 나타내었다. 1.8:1~2.4:1의 원자비가 황화 반응에 있어서 조건의 함수로서 얻어질 수 있다.

<33> 상기 촉매는 또한 상기 옥시드 촉매를 12 시간 동안 H₂S와 H₂의 혼합물(1 부피%의 H₂S, 5 부피%의 H₂, 94 부피%의 N₂)로 직접 처리함으로써 산화구리 촉매로부터 성공적으로 제조될 수 있다.

<34> 상기 촉매는 또한 회전식 튜브에서 H₂의 존재하에, H₂에 의해 환원된 구리 촉매를 디메틸 디설파이드, 디에틸 디설파이드 또는 디프로필 디설파이드와 같은 황 포함 반응물과 반응시킴으로써 성공적으로 제조될 수 있다.

<35> 실시예 2

<36> 상기 촉매는 또한 수소에 의해 환원된 구리 촉매를 액상에서 폴리설파이드와 반응시킴으로써 성공적으로 제조될 수 있다. 이 목적으로, 예를 들어 환원된 구리 촉매 200 g을 헵탄 200 g 중 디-tert-부틸 폴리설파이드 35 g의 용액에 첨가하였다. 이어서 상기 용매를 감압하에 50℃에서 증류하였다. 이어서, 상기 촉매를 50℃ 및 10 mbar에서 건조하였다.

<37> Cu/S의 질량비는 3.16이었다. 이어서, 수소 함유 가스(N₂ 중 5% H₂)에 의해 상기 촉매를 150℃에서 활성화하였다.

<38> 실시예 3

<39> 구리 포함 촉매인 퓨리스타 R3-81을 실시예 1에 기술된 방법으로 얻었고, 이 CuO 포함 전구체를 먼저 반응기 내에서 수소 함유 가스에 의해 활성화시키고 이어서 수소 중 H₂S에 의해 황화 형태로 전환시켰다.

<40> 촉매 테스트

<41> 실시예 4

<42> 연속적으로 작동되는 실험 반응기(50 ml의 촉매)에서 실험을 수행하였다. 개별적인 가스상 출발 성분을 혼합하고 이어서 반응기에 넣기 전에 반응 온도로 예열하였다. 열적으로 절연된 반응기를 통해 꼭대기에서 아래쪽으로 흐르는 반응 혼합물을 충분히 가열하면서 제공하였다. 반응 온도는 150~250℃에서 다양화하였다. 반응 압력은 10 bar이었다. 촉매 베드를 따라서 다수의 열전대에 의해 온도를 측정하였다. 실시예 3의 촉매를 펠렛 형태로 사용하였다. 반응기를 통과시킨 후, 생성 가스 혼합물을 대기압으로 감압하였다. 상기 생성 가스 혼합물의 탄화수소 성분을 온라인에서 GC에 의해 분석하였다. O₂ 농도도 마찬가지로 온라인에서 분석하였다. 출발 가스 혼합물은 다음과 같은 성분(MAPD = 메틸아세틸렌/프로파디엔)을 가졌다:

<43>	아세틸렌:	20 ppm
<44>	MAPD:	20 ppm
<45>	1,3-부타디엔:	20 ppm
<46>	1-부텐:	1 부피%
<47>	H ₂ S:	20 ppm
<48>	O ₂ :	200 ppm
<49>	NO _x :	250 ppm

- <50> CO: 3 부피%
- <51> H₂: 20 부피%
- <52> C₂H₄ 13 부피%
- <53> C₃H₆ 5 부피%
- <54> Hg 10 ppm
- <55> As 10 ppm
- <56> 에탄 0.002%
- <57> 프로판 0.002%
- <58> 메탄 나머지

<59> 상기 반응은 150~250℃, 10 bar의 압력 및 1000/h의 GHSV에서 수행하였다. 출발 가스 스트림을 도입하기 전에 N₂ 하에 150℃의 온도로 촉매를 예열하였다. 실험은 150℃에서 시작하고, 이어서 반응기의 진행 작동 동안 온도를 점차 250℃로 단계별로 증가시켰다. 산출량의 분석은 다음과 같은 결과를 주었다:

온도	150℃	175℃	250℃
아세틸렌 [ppm]	14	4	측정 불가
MAPD [ppm]	17	5.5	1
1,3-부타디엔 [ppm]	9	2	측정 불가
1-부텐 [%]	1.05	1.03	1
H ₂ S [ppm]	17	21	23
O ₂ [ppm]	38	6	< 0.5
NO _x [ppm]	118	3.5	< 1
CO [부피%]	3	3	2.9
H ₂ [부피%]	19.3	19.5	19.3
C ₂ H ₄ [부피%]	13.0	12.9	12.9
C ₃ H ₆ [부피%]	5.0	5.1	5.1
Hg [ppm]	< 100 ppb	< 100 ppb	< 100 ppb
As [ppm]	< 100 ppb	< 100 ppb	< 100 ppb
에탄 [%]	0.011	0.016	0.024
프로판 [%]	0.005	0.007	0.01
메탄	나머지		

- <61>
- <62> 실험의 결과들을 하기 표에서 요약한다:

온도 범위 [℃]	150~250℃		
	150℃	175℃	250℃
NO _x 전환 [%]	53	99	> 99.6
O ₂ 전환 [%]	82	97	> 99.7
아세틸렌 전환 [%]	30	80	> 99
에탄 형성 [%]	0.07	0.11	0.17
프로판 형성 [%]	0.06	0.1	0.16

<64> 상기 촉매는 불순물의 전환에 대해 높은 활성을 보였다. 단지 소량의 올레핀이 수소화되었다. 상기 불순물의 반응은 사실상 1500 시간의 테스트 시간에 걸쳐 정량적이었다. 상기 촉매는 테스트 동안 불활성화되었다. 사용된 촉매의 분석은 비소 및 수은이 촉매 상에서 수집되었음을 나타낸다. 하지만, 수집된 촉매 독의 양은 활성 구리

중의 불활성화를 초래하지는 않았다. 따라서, 황화된 구리 포함 촉매는 분해기로부터 분해 가스를 정제하는 데 매우 적합하다.