



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0083497
(43) 공개일자 2020년07월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/08 (2006.01) *B01J 23/62* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 5/00* (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/08 (2013.01)
B01J 23/62 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7014111
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월04일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년05월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/054283
- (87) 국제공개번호 WO 2019/089176
 국제공개일자 2019년05월09일
- (30) 우선권주장
 62/578,677 2017년10월30일 미국(US)

- (71) 출원인
클라리언트 코퍼레이션
 미국, 켄터키 40210, 루이스빌, 웨스트 힐 스트리트 1600
- (72) 발명자
상 룡
 미국, 켄터키 40241, 루이빌, 화이트블라섬 에스 테이츠 코트 4008
프리드만 블라디미르
 미국, 켄터키 40245, 루이빌, 글렌스포드 드라이브 418
- (74) 대리인
강명구

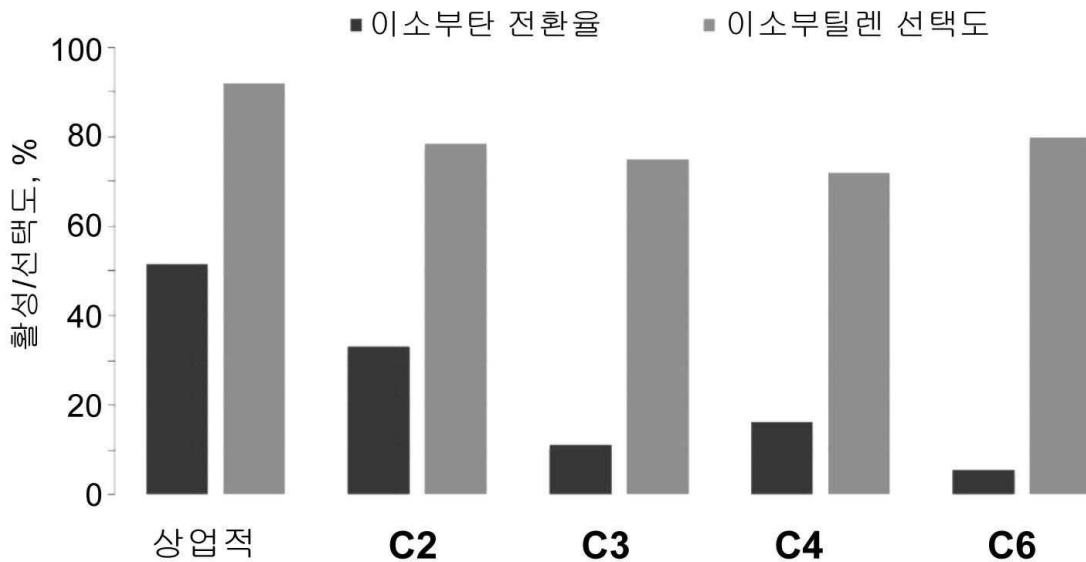
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **탈수소화 촉매**

(57) 요약

본 발명은 갈륨 및 지르코늄계 혼합 산화물 지지체를 포함하는 촉매 조성물, 그러한 촉매 제조 방법, 및 그러한 촉매를 사용하여 탄화수소를 탈수소화하는 방법에 관한 것이다. 예를 들어, 한 구체예에서, 촉매 조성물은 적어도 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체를 포함하고, 혼합 산화물 지지체는 약 40 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하고; 지지상에 배치되고, 갈륨은 하소 기준으로 Ga₂O₃로서 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 30 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/63 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C07C 5/00 (2013.01)

C07C 5/322 (2013.01)

C07C 2523/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체, 상기 혼합 산화물 지지체는 약 40 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재함; 및 (예를 들어, 임의의 결정질/비정질 상의 산화 갈륨의 형태로) 하소 기준으로 Ga_2O_3 로서 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 30 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 지지체상에 배치된 갈륨을 포함하는 하소된 탈수소화 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 갈륨은 하소 기준으로 Ga_2O_3 로서 계산하여 약 3 wt.% 내지 약 15 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 촉매 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하소 기준으로 산화물로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 지지체상에 배치된 백금, 이리듐, 란타넘, 아연, 철, 로듐, 팔라듐, 및 루테튬으로부터 선택된 하나 이상의 일차 촉진제를 추가로 포함하는 촉매 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 백금 촉진제는 하소 기준으로 PtO_2 로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된 촉매 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하소 기준으로 산화물로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.1 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하고 지지체상에 배치된 칼륨, 나트륨, 세슘, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 하나 이상의 이차 촉진제를 추가로 포함하는 촉매 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 적어도 약 80 wt.%, 적어도 약 90 wt.%, 또는 적어도 약 95 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄, 란타넘, 세륨, 구소, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨의 산화물의 총량은 적어도 95 wt.%, 예를 들어, 적어도 98 wt.%인 촉매 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 약 2 wt.% 미만, 예를 들어 약 1 wt.% 미만, 또는 약 0.1 wt.% 미만의 실리카를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 약 2 wt.% 미만, 예를 들어 약 1 wt.% 미만, 또는 약 0.1 wt.% 미만의 알루미늄을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 75 wt.% 내지 약 99 wt.%, 또는 약 83.5 wt.% 내지 약

98.85 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 혼합 산화물 지지체; 하소 기준으로 Ga_2O_3 로서 계산하여 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 15 wt.% 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 갈륨; 및 하소 기준으로 PtO_2 로서 계산하여 약 0.05 wt.% 내지 약 1 wt.%, 또는 약 0.05 wt.% 내지 약 0.5 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 백금 일차 촉진제를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 조성물은 하소 기준으로 K_2O 로 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 2 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 칼륨 이차 촉진제를 추가로 포함하는 촉매 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 0.2 wt.% 미만의 크롬 및 0.2 wt.% 미만의 철을 포함하는 촉매 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체를 제공하는 단계; 혼합 산화물 지지체상에 하나 이상의 갈륨 공급원 및 하나 이상의 임의의 일차 또는 이차 촉진제 공급원 및 촉매 조성물에 존재해야 하는 세륨을 배치하는 단계; 및 형성된 지지된 조성물을 하소시키는 단계를 포함하는 탈수소화 촉매 조성물 제조 방법.

청구항 14

탄화수소 공급물을 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화수소 탈수소화 방법.

청구항 15

제32항에 있어서, 탄화수소 공급물은 하나 이상의 C_3-C_5 알칸을 포함하고, 탄화수소 공급물은 약 $0.1 h^{-1}$ 내지 약 $2 h^{-1}$ LHSV의 범위 내의 공간 속도로 촉매와 접촉되고, 탈수소화는 약 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 약 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위 내의 온도에서 수행되고 탈수소화는 약 0.1 bar 내지 약 1 bar의 범위 내의 압력에서 수행되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 10월 30일에 출원된 미국 특허 가출원 제62/578,677호를 우선권으로 주장하고, 이는 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 발명의 배경

[0004] 발명의 분야

[0005] 본 발명은 일반적으로 촉매 물질에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 탄화수소의 탈수소화에서 유용한 갈륨 및 혼합 산화물 지지체를 포함하는 촉매, 그러한 촉매의 제조 방법, 및 그러한 촉매를 사용하여 탄화수소를 탈수소화하는 방법에 관한 것이다.

[0006] 기술적 배경

[0007] 알칸 탈수소화는 예컨대 고분자 산업에서 사용하기 위한 프로펜 제조를 위한 프로판의 탈수소화, 타이어 제조에 유용한 n-부텐 또는 알킬레이트 및 부타디엔 제조를 위한 n-부탄의 탈수소화, 및 가솔린을 보충하고 농축시키기 위한 메틸 tert-부틸 에테르, 이소옥탄, 및 알킬레이트로의 전환에 적합한 이소부틸렌 제조를 위한 이소부탄의 탈수소화에서와 같이 다양한 유용한 탄화수소 생성물의 제조를 위한 인지된 공정이다. 경질 알칸의 촉매적 탈수

소화에 유용한 현재의 상업적인 촉매는 수십 년 동안 사용되어 온 CrOx/Al₂O₃ 및 Pt-Sn/Al₂O₃ 촉매를 포함한다.

[0008] CrOx/Al₂O₃ 탈수소화 촉매는 전형적으로 대부분의 크롬을 Cr(III) 산화 상태로 함유한다. 그러나, 일반적으로 소량의 Cr(VI)가 잔존하며, 이는 발암성이므로 촉매 취급 및 조작 동안 건강 위험을 야기한다. Pt-Sn/Al₂O₃ 촉매는 비싸다. 또한, 사용된 Pt-Sn/Al₂O₃ 촉매에 초기 활성을 제공하기 위해서, Cl₂ 함유 가스를 사용하는 조업 동안의 처리가 요구된다. 그러한 가스는 치명적일 수 있으므로 조업 동안 심각한 위험을 야기한다. 이들은 또한 심각한 환경 염소 오염을 유발할 수 있다.

[0009] 갈륨계 탈수소화 촉매는 약 이십 년 동안 알려져 왔다. 이들은 일반적으로 위험하지 않으며, 이들의 적용은 중대한 환경 문제를 야기하지 않는다. 그러나, 이들 촉매는 특히 프로판, n-부탄 및 이소부탄의 상업적으로 중요한 탈수소화에 대해 활성 및 안정성에 한계를 갖는다.

[0010] 따라서, 특히 이소부탄의 탈수소화에서 개선된 활성 및 안정성을 제공하는 갈륨계 탈수소화 촉매에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0011] **발명의 요약**

[0012] 본 발명의 한 양태는 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체, 상기 혼합 산화물 지지체는 약 40 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재함; 및 하소 기준으로 Ga₂O₃로서 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 30 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하고 지지체상에 배치된 갈륨을 포함하는 하소된 탈수소화 촉매 조성물이다.

[0013] 본 발명의 다른 양태는 본원에 기재된 탈수소화 촉매 조성물 제조 방법이고, 상기 방법은 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체를 제공하는 단계; 혼합 산화물 지지체상에 하나 이상의 갈륨 공급원 및 하나 이상의 임의의 일차 또는 이차 촉진제 공급원 및 촉매 조성물에 존재해야 하는 세륨을 배치하는 단계; 및 형성된 지지된 조성물을 하소시키는 단계를 포함한다.

[0014] 혼합 산화물 지지체는 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하고, 혼합 산화물 지지체는 약 40 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재한다.

[0015] 본 발명의 다른 양태는 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 탈수소화 촉매이다.

[0016] 본 발명의 다른 양태는 탄화수소 탈수소화 방법이고, 상기 방법은 탄화수소 공급물을 본원에 기재된 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다.

[0017] 본 발명의 다른 양태는 본 명세서의 개시를 고려하여 당업자에게 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 (각 막대 세트에서 좌측에서 우측으로) 본원에 기재된 다양한 촉매에 대한 이소부탄 탈수소화 전환율 및 이소부틸렌 선택도 데이터를 나타내는 막대 그래프이다.

도 2는 (각 막대 세트에서 좌측에서 우측으로) 본원에 기재된 다양한 촉매에 대한 이소부탄 탈수소화 전환율, 이소부틸렌 선택도 및 코크 수율 데이터를 나타내는 막대 그래프이다.

도 3은 (각 막대 세트에서 좌측에서 우측으로) 본원에 기재된 다양한 촉매에 대한 이소부탄 탈수소화 전환율 및 이소부틸렌 선택도를 나타내는 막대 그래프이다.

도 4는 (각 막대 세트에서 좌측에서 우측으로) 본원에 기재된 다양한 촉매에 대한 이소부탄 탈수소화의 제1 사이클, 제2 사이클, 및 제3 사이클에 대한 이소부탄 전환율을 나타내는 막대 그래프이다.

도 5는 (각 막대 세트에서 좌측에서 우측으로) 본원에 기재된 다양한 촉매에 대한 온건한 노화 (300 사이클 동안 650 °C) 전후의 이소부탄 탈수소화 전환율을 나타내는 막대 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] **상세한 설명**

- [0020] 본원에 나타난 세부 사항은 단지 예로서 그리고 본 발명의 바람직한 구체예의 예시적인 논의를 목적으로 하며, 본 발명의 다양한 구체예의 원리 및 개념 측면의 가장 유용하고 쉽게 이해되는 설명인 것으로 여겨지는 것을 제공하기 위해 제시된다. 이와 관련하여, 본 발명의 기본적인 이해를 위해 필요한 것보다 더 상세하게 본 발명의 구조적 세부사항을 보여주도록 시도되지 않으며, 본 발명의 여러 형태가 실제로 어떻게 구현되는지 당업자에게 명백하도록 도면 및/또는 실시예와 함께 설명이 이루어진다. 따라서, 개시된 공정 및 장치가 설명되기 전에, 본원에 기재된 양태가 특정 구체예, 장치, 또는 구성에 제한되지 않으며 물론 다양할 수 있음을 이해해야 한다. 본원에서 사용된 용어는 단지 특정 양태를 설명할 목적이며, 본원에서 구체적으로 정의되지 않는 한, 제한하려는 의도가 아님을 또한 이해해야 한다.
- [0021] 달리 지시되거나 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 본 발명을 설명하는 맥락에서 (특히, 하기 청구범위의 맥락에서) 사용된 용어 "a", "an", "the" 및 유사한 지시어는 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 본 명세서에서 값의 범위의 언급은 단지 그 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 속기 방법을 제공하도록 의도된다. 본원에서 달리 지시되지 않는 한, 각각의 개별적인 값은 마치 본 명세서에서 개별적으로 언급된 것처럼 명세서에 포함된다. 본원에서 범위는 "약" 하나의 특정 값 및/또는 내지 "약" 또 다른 특정 값으로 표현될 수 있다. 그러한 범위가 표현될 때, 다른 양태가 하나의 특정 값 및/또는 내지 다른 특정 값을 포함한다. 유사하게, 값이 선행하는 "약" 을 사용하여 근사치로 표현될 때, 특정 값이 또 다른 양태를 형성함이 이해될 것이다. 각 범위의 중점은 다른 중점과 관련하여, 그리고 다른 중점에 무관하게 중요함이 또한 이해될 것이다.
- [0022] 본원에 기재된 모든 방법은 본원에서 달리 지시되거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 임의의 적합한 순서의 단계로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 그리고 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들어, "예컨대")의 사용은 단지 본 발명을 더 잘 설명하도록 의도되며 달리 청구된 본 발명의 범위에 제한을 가하지 않는다. 본 명세서의 어떤 언어도 본 발명의 실시예에 필수적인 임의의 청구되지 않은 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0023] 문맥상 달리 명확하게 요구되지 않는 한, 상세한 설명 및 청구범위 전체에 걸쳐, 단어 '포함하다', '포함하는' 등은 배타적이거나 철저한 의미와는 달리 포괄적 의미로; 다시 말해서 "포함하지만 이에 제한되지 않는" 의 의미로 해석되어야 한다. 단수 또는 복수를 사용하는 단어는 각각 복수 및 단수를 또한 포함한다. 또한, 단어 "여기에서," "위의," 및 "아래의" 및 유사한 의미의 단어는, 본 출원에서 사용될 때, 본 출원의 임의의 특정 부분이 아니라 전체로서 본 출원을 지칭해야 한다.
- [0024] 당업자가 이해할 것과 같이, 본원에 개시된 각각의 구체예는 이의 특정한 언급된 요소, 단계, 성분 또는 구성요소를 포함하거나, 필수적으로 이로 구성되거나, 이로 구성될 수 있다. 본원에서 사용된 전이 용어 "포함하다" 는 포함하지만 이에 제한되지 않음을 의미하고, 명시되지 않은 요소, 단계, 성분, 또는 구성요소를 포함하는 것을 상당한 양으로도 허용한다. 전이구 "구성되는" 은 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 성분 또는 구성요소를 배제한다. 전이구 "필수적으로 구성되는" 은 구체예의 범위를 명시된 요소, 단계, 성분 또는 구성요소 및 구체예에 실질적으로 영향을 미치지 않는 것으로 제한한다.
- [0025] 달리 지시되지 않는 한, 명세서 및 청구범위에서 사용된 성분의 양, 특성, 예컨대 분자량, 반응 조건 등을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약" 에 의해 변형될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 명세서 및 첨부된 청구범위에 제시된 수치 파라미터는 본 발명에 의해 획득하도록 추구되는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 적어도 균등론의 적용을 청구범위의 범위로 제한하려는 시도는 아니지만, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 자릿수의 수에 비추어 그리고 일반적인 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다. 추가의 명확성이 요구되는 경우, 용어 "약" 은 언급된 수치 값 또는 범위와 함께 사용될 때 당업자에 의해 합리적으로 간주되는 의미, 즉 언급된 값의 $\pm 20\%$; 언급된 값의 $\pm 19\%$; 언급된 값의 $\pm 18\%$; 언급된 값의 $\pm 17\%$; 언급된 값의 $\pm 16\%$; 언급된 값의 $\pm 15\%$; 언급된 값의 $\pm 14\%$; 언급된 값의 $\pm 13\%$; 언급된 값의 $\pm 12\%$; 언급된 값의 $\pm 11\%$; 언급된 값의 $\pm 10\%$; 언급된 값의 $\pm 9\%$; 언급된 값의 $\pm 8\%$; 언급된 값의 $\pm 7\%$; 언급된 값의 $\pm 6\%$; 언급된 값의 $\pm 5\%$; 언급된 값의 $\pm 4\%$; 언급된 값의 $\pm 3\%$; 언급된 값의 $\pm 2\%$; 또는 언급된 값의 $\pm 1\%$ 의 범위 이내까지 언급된 값 또는 범위보다 다소 크거나 다소 작음을 나타내는 의미를 갖는다.
- [0026] 본 발명의 넓은 범위를 제시하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에 제시된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나 임의의 수치 값은 각각의 테스트 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필연적으로 발생하는 특정한 오차를 본질적으로 포함한다.
- [0027] 본원에 개시된 발명의 대안적인 요소 또는 구체예의 그룹화는 제한으로서 해석되지 않아야 한다. 각각의 그룹

구성원은 개별적으로 또는 본원에서 발견된 그룹의 다른 구성원 또는 다른 요소와 임의의 조합으로 언급되고 청구될 수 있다. 편의성 및/또는 특허성의 이유로 그룹의 하나 이상의 구성원이 그룹에 포함되거나 그룹에서 삭제될 수 있는 것으로 예상된다. 그러한 임의의 포함 또는 삭제가 일어날 때, 본 명세서는 변형된 그룹을 포함하는 것으로 간주되어 첨부된 청구범위에 사용된 모든 마쿠쉬 그룹의 기재된 설명을 충족시킨다.

[0028] 본 발명의 일부 구체에는 본 발명을 수행하기 위해 발명자들에게 알려진 최상의 방식을 포함하여 본원에 기재된다. 물론, 이들 기재된 구체에의 변형이 전술한 설명 독해시 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명자들은 당업자가 그러한 변형을 적절히 채택할 것을 기대하며, 본 발명자들은 본원에 구체적으로 기재된 것과 다르게 본 발명을 실시하고자 한다. 따라서, 본 발명은 적용 가능한 법률에 의해 허용되는 바와 같이 여기에 첨부된 청구범위에 인용된 발명 대상의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 또한, 모든 가능한 변형으로 위에 기재된 요소의 임의의 조합이 본원에 달리 지시되거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 본 발명에 포함된다.

[0029] 또한, 본 명세서 전반에 걸쳐 특허 및 인쇄된 간행물에 대한 수많은 참조가 이루어졌다. 인용된 참고문헌 및 인쇄된 간행물 각각은 그 전체가 참조로 본원에 개별적으로 포함된다.

[0030] 끝으로, 본원에 개시된 발명의 구체에는 본 발명의 원리를 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 사용될 수 있는 다른 변형이 발명의 범위 내에 있다. 따라서, 제한이 아닌 예로서 본 발명의 대안적인 구성이 본원의 교시에 따라 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 도시되고 설명된 바와 같이 정확하게 제한되지 않는다.

[0031] 본 발명은 혼합 산화물 지지체 및 (예를 들어, 산화물의 형태로) 갈륨을 포함하는 하소된 탈수소화 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 크롬-함유 물질이 없을 수 있는 그러한 촉매가 CrOx/Al₂O₃ 촉매 및/또는 실리카- 및 알루미늄-지지된 촉매에 필적하거나 더 높은 활성을 나타냄을 입증한다.

[0032] 본 발명의 한 양태는 하소된 탈수소화 촉매 조성물이다. 촉매 조성물은 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체, 상기 혼합 산화물 지지체는 약 40 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재함; 및 하소 기준으로 Ga₂O₃로서 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 30 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 지지체상에 배치된 갈륨을 포함한다. 본원에 기재된 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 하소 기준으로 산화물로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는, 지지체상에 배치된, 백금, 이리듐, 란타넘, 아연, 철, 로듐, 팔라듐, 및 루테튬으로부터 선택된 하나 이상의 일차 촉진제를 포함한다. 본원에 기재된 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는, 지지체상에 배치된, 칼륨, 나트륨, 세슘, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 하나 이상의 이차 촉진제를 포함한다. 혼합 산화물 지지체는, 본원에 달리 기재된 촉매 조성물의 특정 구체예에서, 란타넘, 세륨, 규소, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨 중 하나 이상의 산화물을 포함할 수 있다.

[0033] 예를 들어, “혼합 산화물,” “산화 갈륨,” 등을 비롯하여, 본원에서 사용된 용어 “산화물”은, 모든 형태 및 결정질 상의 산화물을 포함한다. 예를 들어, “산화 갈륨”은 Ga₂O₃, Ga₂O_x를 포함하고 여기서 x는 1 내지 3의 범위 내에 있다. 달리 지시되지 않는 한, 산화물의 실제 화학량론에 관계 없이, 산화물은 중량 퍼센트 결정의 목적을 위해 가장 안정적인 산화물로서 계산된다. 예를 들어, 당업자는 갈륨의 비-화학량론적 산화물, 또는 심지어 다른 형태의 갈륨이 여전히 Ga₂O₃로서 계산될 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 달리 지시되지 않는 한, 조성물은 하소된 그대로의 기준으로 설명된다.

[0034] 이론에 구속되지 않고, 본 발명자들은 갈륨이 본원에 기재된 촉매 조성물에 의해 매개되는 탈수소화 반응에서 일차 촉매 중으로서 작용하는 것으로 생각한다. 위에 기재된 바와 같이, 본 발명의 조성물의 한 양태에서, 갈륨은 Ga₂O₃로서 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 30 wt.%의 범위 내의 양으로 존재한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 갈륨은 하소 기준으로 Ga₂O₃로서 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 27.5 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 25 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 22.5 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 17.5 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 12.5 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 2.5 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 5 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 7.5 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 10 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 12.5 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 15 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 17.5 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 20 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 27.5 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 25 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 22.5 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 또는 약 2 wt.% 내지 약 17.5 wt.%, 또는 약 3 wt.% 내지 약 15 wt.%의 범위 내의 양으로 존재한다.

- [0035] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 촉매 조성물은 백금, 이리듐, 란타넘, 아연, 철, 로듐, 팔라듐, 및 루테튬으로부터 선택된 하나 이상의 일차 촉진제를 추가로 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 백금, 이리듐, 란타넘, 아연, 철, 로듐, 팔라듐, 및 루테튬으로부터 선택된 하나 이상의 일차 촉진제는 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%의 범위 내의 총량으로 존재한다. 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 백금, 이리듐, 란타넘, 아연, 철, 로듐, 팔라듐, 및 루테튬으로부터 선택된 하나 이상의 일차 촉진제는 하소 기준으로 산화물로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 4.5 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 4 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 3.5 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 3 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 2.5 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 1.5 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 0.5 wt.%, 또는 약 0.025 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.05 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.075 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.25 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.75 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 1.5 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 2 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 2.5 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 3 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.05 wt.% 내지 약 4.5 wt.%, 또는 약 0.075 wt.% 내지 약 4 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 3.5 wt.%, 또는 약 0.25 wt.% 내지 약 3 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 2.5 wt.%의 범위 내의 총량으로 존재한다.
- [0036] 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 백금은 하소 기준으로 PtO_2 로서 계산하여 예를 들어 조성물의 약 0.005 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를 들어, 약 0.005 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.
- [0037] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 루테튬은 하소 기준으로 RuO_2 로서 계산하여 예를 들어 조성물의 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.
- [0038] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 이리듐은 하소 기준으로 IrO_2 로서 계산하여 예를 들어 조성물의 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.
- [0039] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 란타넘은 하소 기준으로 La_2O_3 로서 계산하여 예를 들어 조성물의 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.
- [0040] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 아연은 하소 기준으로 ZnO_2 로서 계산하여 예를 들어 조성물의 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.
- [0041] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 철은 하소 기준으로 Fe_2O_3 로서 계산하여 예를 들어 조성물의 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.
- [0042] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 망간은 하소 기준으로 MnO_2 로서 계산하여 예를 들어 조성물의 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.
- [0043] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 촉매 조성물은 (예를 들어, 하나 이상의 일차 촉진제와 함께) 칼륨, 나트륨, 세슘, 리튬, 갈륨, 마그네슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 하나 이상의 이차 촉진제를 추가로 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 하나 이상의 이차 촉진제는 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%의 범위 내의 총량으로 존재한다. 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 칼륨, 나트륨, 세슘, 리튬, 갈륨, 마그네슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 하나 이상의 이차 촉진제는 하소 기준으로 산화물로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 12.5 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 7.5 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 4 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 3 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%, 또는 약 0.025 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.05 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.075 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는

약 0.25 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.75 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 1.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 2 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 2.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 7.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.025 wt.% 내지 약 12.5 wt.%, 또는 약 0.05 wt.% 내지 약 10 wt.%의 범위 내의 총량으로 존재한다.

[0044] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 칼륨은 하소 기준으로 K_2O 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0045] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 마그네슘은 하소 기준으로 MgO 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0046] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 나트륨은 하소 기준으로 Na_2O 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0047] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 세슘은 하소 기준으로 Cs_2O 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0048] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 리튬은 하소 기준으로 Li_2O 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0049] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 칼슘은 하소 기준으로 CaO 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0050] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 스트론튬은 하소 기준으로 SrO 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0051] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 바륨은 하소 기준으로 BaO 로서 계산하여 예를 들어 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된다.

[0052] 본원에 달리 기재된 특정 구체에에서, 촉매 조성물은 지지체상에 배치된 산화 세륨을 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 산화 세륨은 CeO_2 로서 계산하여 하소 기준으로 약 0.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.5 wt.% 내지 약 12.5 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 7.5 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 4.5 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 4 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 3.5 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 3 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 2.5 wt.%, 또는 약 0.75 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 1.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 2 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 2.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 3 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 4 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 6 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 7 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 8 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 9 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 10 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 0.75 wt.% 내지 약 12.5 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 2 wt.% 내지 약 9 wt.%, 또는 약 3 wt.% 내지 약 8 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치되어 존재한다. 이론에 구속되지 않고, 본 발명자들은 세륨의 첨가가 물질을 추가로 안정화시킬 수 있는 것으로 생각한다.

[0053] 특히, 본 발명의 촉매 조성물은 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는, 전체 촉매 조성물에 약 40 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 혼합 산화물 지지체를 갖는다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체에에서, 혼합 산화물 지지체는 전체 촉매 조성물에 약 45 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 50 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 55 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 60 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 65 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 70 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 75 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 80 wt.% 내지 약 99.9 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 99.5 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 99 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 98 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 95 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 90 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 85 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 80 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 75 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 70 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 65 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 60 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 55 wt.%, 또는 약 45 wt.% 내지 약 60 wt.%, 또는 약 50 wt.% 내지 약 65 wt.%, 또는 약 55 wt.% 내지 약 70 wt.%, 또는 약 60 wt.% 내지 약 75 wt.%, 또는 약 65 wt.% 내지 약 80 wt.%, 또는 약 70 wt.% 내지 약 85 wt.%, 또는 약 70 wt.% 내지 약 97 wt.%, 또는 약 75 wt.% 내지 약 90 wt.%, 또는 약 80 wt.% 내지 약 95 wt.%, 또는 약 85 wt.% 내지 약 95 wt.%, 또는 약 90 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 존재한다.

wt.%, 또는 약 80 wt.% 내지 약 95 wt.%, 또는 약 85 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 존재한다.

- [0054] 혼합 산화물 지지체는 지르코늄 이외의 하나 이상의 산화물을 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 란타넘, 세륨, 구소, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄, 란타넘, 세륨, 구소, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨의 산화물의 총량은 적어도 80 wt.%, 적어도 90 wt.%, 적어도 95 wt.%, 적어도 98 wt.%, 또는 적어도 99 wt.%이다. 본원에 달리 기재된 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 란타넘, 세륨, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄, 란타넘, 세륨, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨의 산화물의 총량은 적어도 80 wt.%, 적어도 90 wt.%, 적어도 95 wt.%, 적어도 98 wt.%, 또는 적어도 99 wt.%이다.
- [0055] 본원에 달리 기재된 본 발명의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 란타넘, 구소 및 세륨 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 약 80 wt.% 내지 약 99 wt.%, 예를 들어, 약 80 wt.% 내지 약 85 wt.%, 또는 약 85 wt.% 내지 약 90 wt.%, 또는 약 90 wt.% 내지 약 95 wt.%, 또는 약 95 wt.% 내지 약 99 wt.%의 산화 지르코늄, 및 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 예를 들어, 약 1 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 5 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 10 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 15 wt.% 내지 약 20 wt.%의 란타넘, 구소 및 세륨 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄, 란타넘, 구소 및 세륨의 산화물의 총량은 적어도 80 wt.%, 적어도 90 wt.%, 적어도 95 wt.%, 적어도 98 wt.%, 또는 적어도 99 wt.%이다.
- [0056] 다른 예에서, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 산화 티타늄을 포함한다. 예를 들어, 그러한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 약 50 wt.% 내지 약 75 wt.%, 예를 들어, 약 50 wt.% 내지 약 55 wt.%, 또는 약 55 wt.% 내지 약 60 wt.%, 또는 약 60 wt.% 내지 약 65 wt.%, 또는 약 65 wt.% 내지 약 70 wt.%, 또는 약 70 wt.% 내지 약 75 wt.%의 산화 지르코늄, 및 약 25 wt.% 내지 약 50 wt.%, 예를 들어, 약 25 wt.% 내지 약 30 wt.%, 또는 약 30 wt.% 내지 약 35 wt.%, 또는 약 35 wt.% 내지 약 40 wt.%, 또는 약 40 wt.% 내지 약 45 wt.%, 또는 약 45 wt.% 내지 약 50 wt.%의 산화 티타늄을 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄 및 티타늄의 산화물의 총량은 적어도 80 wt.%, 적어도 90 wt.%, 적어도 95 wt.%, 적어도 98 wt.%, 또는 적어도 99 wt.%이다.
- [0057] 본원에 달리 기재된 본 발명의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 이트륨 및 텅스텐 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 약 80 wt.% 내지 약 99 wt.%, 예를 들어, 약 80 wt.% 내지 약 85 wt.%, 또는 약 85 wt.% 내지 약 90 wt.%, 또는 약 90 wt.% 내지 약 95 wt.%, 또는 약 95 wt.% 내지 약 99 wt.%의 산화 지르코늄, 및 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 예를 들어, 약 1 wt.% 내지 약 5 wt.%, 또는 약 5 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 10 wt.% 내지 약 15 wt.%, 또는 약 15 wt.% 내지 약 20 wt.%의 란타넘, 구소 및 세륨 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄, 이트륨 및 텅스텐의 산화물의 총량은 적어도 80 wt.%, 적어도 90 wt.%, 적어도 95 wt.%, 적어도 98 wt.%, 또는 적어도 99 wt.%이다.
- [0058] 당업자는 혼합 산화물 지지체에, 본원에 달리 기재된 일부 구체예에서, 알루미늄의 양이 적거나 실질적으로 없을 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 약 5 wt.% 미만, 또는 약 4 wt.% 미만, 또는 약 3 wt.% 미만, 또는 약 2 wt.% 미만, 또는 약 1 wt.% 미만, 또는 약 0.05 wt.% 미만, 또는 약 0.01 wt.% 미만의 알루미늄을 포함한다.
- [0059] 당업자는 혼합 산화물 지지체에, 본원에 달리 기재된 일부 구체예에서, 실리카의 양이 적거나 실질적으로 없을 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 약 5 wt.% 미만, 또는 약 4 wt.% 미만, 또는 약 3 wt.% 미만, 또는 약 2 wt.% 미만, 또는 약 1 wt.% 미만, 또는 약 0.05 wt.% 미만, 또는 약 0.01 wt.% 미만의 실리카를 포함한다.
- [0060] 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 조성물은 약 75 wt.% 내지 약 99 wt.%, 또는 약 83.5 wt.% 내지 약 98.85 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 혼합 산화물 지지체, 및 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 15 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 갈륨을 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 약 0.05 wt.% 내지 약 1 wt.%, 또는 약 0.05 wt.% 내지 약 0.5 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 백금 촉진제를 추가로 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 칼륨 이차 촉진제를 추가로 포함한다. 그러한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 약 80 wt.% 내지 약 99 wt.%의 산화 지르코늄, 및 1 wt.% 내지 약 20 wt.%의 란타넘, 구

소, 및 세륨 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 그러한 다른 구체예에서, 혼합 산화물 지지체는 약 50 wt.% 내지 약 75 wt.%의 산화 지르코늄, 및 약 25 wt.% 내지 약 50 wt.%의 산화 티타늄을 포함한다.

- [0061] 당업자는 촉매 조성물에 크롬이 실질적으로 없을 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 Cr₂O₃로서 계산하여 약 1 wt.% 미만, 또는 약 0.9 wt.% 미만, 또는 약 0.8 wt.% 미만, 또는 약 0.7 wt.% 미만, 또는 약 0.6 wt.% 미만, 또는 약 0.5 wt.% 미만, 또는 약 0.4 wt.% 미만, 또는 약 0.3 wt.% 미만, 또는 약 0.2 wt.% 미만, 또는 약 0.1 wt.% 미만, 또는 약 0.05 wt.% 미만, 또는 약 0.01 wt.% 미만의 크롬을 포함한다.
- [0062] 당업자는 촉매 조성물에 란타넘 및 세륨 이외의 각각의 란타나이드가 실질적으로 없을 수 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 촉매 조성물은 각각 La₂O₃ 및 CeO₂로서 계산하여 약 1 wt.% 미만, 또는 약 0.9 wt.% 미만, 또는 약 0.8 wt.% 미만, 또는 약 0.7 wt.% 미만, 또는 약 0.6 wt.% 미만, 또는 약 0.5 wt.% 미만, 또는 약 0.4 wt.% 미만, 또는 약 0.3 wt.% 미만, 또는 약 0.2 wt.% 미만, 또는 약 0.1 wt.% 미만, 또는 약 0.05 wt.% 미만, 또는 약 0.01 wt.% 미만의 란타넘 및 세륨 이외의 란타나이드를 포함한다.
- [0063] 본원에 달리 기재된 조성물의 바람직한 특정 구체예에서, 혼합 산화물 지지체, (예를 들어, 임의의 결정질 상의 산화 갈륨 형태의) 갈륨, 하나 이상의 일차 촉진제 (예를 들어, 백금, 이리듐, 란타넘, 아연, 철, 로듐, 팔라듐, 및 루테튬), 하나 이상의 이차 촉진제 (예를 들어, 칼륨, 나트륨, 세슘, 리튬, 갈륨, 마그네슘, 스트론튬, 및 바륨), 및 산화 세륨의 총량은 조성물의 적어도 약 80 wt.%, 또는 적어도 약 85 wt.%, 또는 적어도 약 90 wt.%, 또는 적어도 약 95 wt.%, 또는 적어도 약 97.5 wt.%, 또는 적어도 약 99 wt.%이다.
- [0064] 본 발명의 다른 양태는 본원에 기재된 탈수소화 촉매 조성물 제조 방법이다. 상기 방법은 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체를 제공하는 단계, 하나 이상의 갈륨 공급원 및 하나 이상의 임의의 일차 또는 이차 촉진제 공급원 및 세륨을 혼합 산화물 지지체상에 (예를 들어, 함침에 의해) 배치하는 단계, 이후 지지된 조성물을 하소하는 단계를 포함한다. 다양한 성분(예를 들어, 혼합 산화물 지지체, 촉진제, 이차 촉진제, 및 산화 세륨)의 양 및 실체는 본 발명의 촉매 조성물과 관련하여 위에 달리 기재된 바와 같을 수 있다. 당업자는 원하는 양의 갈륨을 제공하기에 적합한 갈륨 공급원을 제공할 수 있다. 당업자는 본원의 개시에 기초하여 예를 들어 함침, 공침, 또는 졸-겔 합성을 사용하여 본 발명의 촉매 조성물 제조를 위해 통상적인 방법을 사용할 것이다. 사용된 공급원의 유형은 사용될 특정 합성 기술에 따라 당업자에 의해 제공될 것이며; 예를 들어, 질산염과 같은 염이 함침 기술이 사용되어야 할 경우 금속 공급원으로서 사용될 수 있다.
- [0065] 위에 기재된 바와 같이, 상기 방법은 지지된 조성물(예를 들어, 함침된 지지체)을 하소시키는 단계를 포함한다. 본원에 달리 기재된 방법의 특정 구체예에서, 지지된 조성물은 약 250 °C 내지 약 850 °C의 범위 내의 온도에서 하소된다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 방법의 특정 구체예에서, 지지된 조성물은 약 250 °C 내지 약 800 °C, 또는 약 250 °C 내지 약 750 °C, 또는 약 250 °C 내지 약 700 °C, 또는 약 250 °C 내지 약 650 °C, 또는 약 250 °C 내지 약 600 °C, 또는 약 250 °C 내지 약 550 °C, 또는 약 250 °C 내지 약 500 °C, 또는 약 300 °C 내지 약 850 °C, 또는 약 350 °C 내지 약 850 °C, 또는 약 350 °C 내지 약 850 °C, 또는 약 400 °C 내지 약 850 °C, 또는 약 450 °C 내지 약 850 °C, 또는 약 500 °C 내지 약 850 °C, 또는 약 300 °C 내지 약 800 °C, 또는 약 350 °C 내지 약 750 °C, 또는 약 400 °C 내지 약 700 °C, 또는 약 450 °C 내지 약 650 °C, 또는 약 500 °C 내지 약 600 °C의 범위 내의 온도에서 하소된다.
- [0066] 본원에 달리 기재된 방법의 일부 구체예에서, 지지된 조성물은 약 5 분 내지 약 12 시간의 범위 내의 기간 동안 하소된다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 방법의 특정 구체예에서, 함침된 지지체는 약 10 분 내지 약 12 시간, 또는 약 15 분 내지 약 12 시간, 또는 약 20 분 내지 약 12 시간, 또는 약 30 분 내지 약 12 시간, 또는 약 45 분 내지 약 12 시간, 또는 약 1 시간 내지 약 12 시간, 또는 약 1.5 시간 내지 약 12 시간, 또는 약 2 시간 내지 약 12 시간, 또는 약 5 분 내지 약 11 시간, 또는 약 5 분 내지 약 10 시간, 또는 약 5 분 내지 약 9 시간, 또는 약 5 분 내지 약 8시간, 또는 약 5 분 내지 약 7.5 시간, 또는 약 5 분 내지 약 7 시간, 또는 약 5 분 내지 약 6.5 시간, 또는 약 5 분 내지 약 6 시간, 또는 약 5 분 내지 약 5.5 시간, 또는 약 5 분 내지 약 5 시간, 또는 약 30 분 내지 약 11 시간, 또는 약 1 시간 내지 약 10 시간, 또는 약 1.5 시간 내지 약 9 시간, 또는 약 2 시간 내지 약 8 시간의 범위 내의 기간 동안 하소된다.
- [0067] 본원에 달리 기재된 방법의 일부 구체예에서, 지지된 조성물은 하소 전에 건조된다 (예를 들어, 특히 함침-기반 방법의 경우에). 본원에 달리 기재된 방법의 일부 구체예에서, 지지된 조성물은 약 40 °C 내지 약 200 °C의 범

위 내의 온도에서 건조된다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 방법의 특정 구체예에서, 지지된 조성물은 약 60 °C 내지 약 200 °C, 또는 약 80 °C 내지 약 200 °C, 또는 약 100 °C 내지 약 200 °C, 또는 약 40 °C 내지 약 180 °C, 또는 약 40 °C 내지 약 160 °C, 또는 약 40 °C 내지 약 140 °C, 또는 약 60 °C 내지 약 180 °C, 또는 약 80 °C 내지 약 160 °C, 또는 약 100 °C 내지 약 140 °C의 범위 내의 온도에서 건조된다.

[0068] 본원에 달리 기재된 방법의 일부 구체예에서, 지지된 조성물은 약 4 시간 내지 약 36 시간의 범위 내의 기간 동안 건조된다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 방법의 특정 구체예에서, 지지된 조성물은 약 4 시간 내지 약 30 시간, 또는 약 4 시간 내지 약 24 시간, 또는 약 4 시간 내지 약 22 시간, 또는 약 4 시간 내지 약 20 시간, 또는 약 6 시간 내지 약 36 시간, 또는 약 8 시간 내지 약 36 시간, 또는 약 10 시간 내지 약 36 시간, 또는 약 12 시간 내지 약 36 시간, 또는 약 6 시간 내지 약 30 시간, 또는 약 8 시간 내지 약 24 시간, 또는 약 10 시간 내지 약 22 시간, 또는 약 12 시간 내지 약 20 시간의 범위 내의 기간 동안 건조된다.

[0069] 본 발명의 다른 양태는 본원에 기재된 방법에 의해 제조된 촉매 조성물이다.

[0070] 유리하게는, 본 발명자들은 본원에 기재된 촉매 조성물의 사용이 통상적인 크롬-함유 또는 알루미늄- 및/또는 실리카-지지된 촉매 물질에 필적하거나 더 우수한 효율로 탄화수소 탈수소화 반응을 촉매화할 수 있는 것으로 결정했다.

[0071] 본원에 기재된 조성물은 탄화수소 탈수소화 반응에서 특히 유용하다. 따라서, 본 발명의 다른 양태는 탄화수소 탈수소화를 야기하기에 충분한 조건하에 탄화수소 공급물을 본원에 기재된 촉매 조성물과 접촉시키는 것을 포함하는 알칸 탈수소화 방법이다.

[0072] 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 일부 구체예에서, 탄화수소 공급물은 하나 이상의 C₃-C₅ 알칸을 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 탄화수소 공급물은 주로 이소부탄을 포함한다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 탄화수소 공급물은 주로 프로판을 포함한다.

[0073] 공급물을 본원에 기재된 촉매 조성물과 접촉시키는 것은 당업자에게 익숙한 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 통상적인 장비 및 공정이 본 발명의 촉매 조성물과 함께 사용되어 유리한 성능을 제공할 수 있다. 따라서, 촉매는 반응기 용기 내의 하나의 층에 포함되거나 반응기 내의 복수의 층에 분할될 수 있다. 반응 시스템은 하나 이상의 반응 용기를 직렬로 포함할 수 있다. 반응 구역으로의 공급물은 전형적인 플러그 흐름 반응기에서 촉매층을 통해 수직으로 상향 또는 하향으로, 또는 반경방향 흐름 유형 반응기에서 촉매층을 가로질러 수평으로 흐를 수 있다.

[0074] 공급물과 촉매 조성물의 접촉은 통상적인 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 공급물은 일정한 속도로, 또는 대안으로 가변적인 속도로 촉매 조성물을 포함하는 반응 구역에 도입될 수 있다.

[0075] 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 공급물은 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 2 h⁻¹의 범위 내의 액체 시간 공간 속도(liquid hourly space velocity, LHSV)로 제공된 촉매 조성물과 접촉된다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 공급물은 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 1.75 h⁻¹, 또는 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 1.5 h⁻¹, 또는 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 1.25 h⁻¹, 또는 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 1.0 h⁻¹, 또는 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 0.75 h⁻¹, 또는 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 5 h⁻¹, 또는 약 0.25 h⁻¹ 내지 약 2 h⁻¹, 또는 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 2 h⁻¹, 또는 약 0.75 h⁻¹ 내지 약 2 h⁻¹, 또는 약 1 h⁻¹ 내지 약 2 h⁻¹, 또는 약 1.25 h⁻¹ 내지 약 2 h⁻¹, 또는 약 1.5 h⁻¹ 내지 약 2 h⁻¹, 또는 약 0.25 h⁻¹ 내지 약 1.75 h⁻¹, 또는 약 0.5 h⁻¹ 내지 약 1.5 h⁻¹, 또는 약 0.75 h⁻¹ 내지 약 1.25 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도에서 제공된 촉매 조성물과 접촉된다.

[0076] 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 상기 방법은 약 400 °C 내지 약 750 °C의 범위 내의 온도에서 수행된다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 상기 방법은 약 400 °C 내지 약 700°C, 또는 약 400 °C 내지 약 650°C, 또는 약 400 °C 내지 약 600°C, 또는 약 400°C 내지 약 550 °C, 또는 약 450 °C 내지 약 750 °C, 또는 약 500 °C 내지 약 750 °C, 또는 약 550 °C 내지 약 750 °C, 또는 약 600 °C 내지 약 750°C, 또는 약 450 °C 내지 약 700 °C, 또는 약 500 °C 내지 약 650 °C의 범위 내의 온도에서 수행된다.

[0077] 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 상기 방법은 약 0.1 bar 내지 약 1 bar의 범위 내의 압

력에서 수행된다. 예를 들어, 본원에 달리 기재된 탈수소화 방법의 특정 구체예에서, 상기 방법은 약 0.1 bar 내지 약 0.9 bar, 또는 약 0.1 bar 내지 약 0.8 bar, 또는 약 0.1 bar 내지 약 0.7 bar, 또는 약 0.1 bar 내지 약 0.6 bar, 또는 약 0.1 bar 내지 약 0.5 bar, 또는 약 0.2 bar 내지 약 1 bar, 또는 약 0.3 bar 내지 약 1 bar, 또는 약 0.4 bar 내지 약 1 bar, 또는 약 0.5 bar 내지 약 1 bar, 또는 약 0.2 bar 내지 약 0.9 bar, 또는 약 0.3 bar 내지 약 0.8 bar, 또는 약 0.4 bar 내지 약 0.7 bar의 범위 내의 압력에서 수행된다.

[0078] **실시예**

[0079] 하기 실시예는 본 발명의 특정 구체예 및 이의 다양한 용도를 예시한 것이다. 이들은 단지 설명의 목적으로 제시되며, 본 발명을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

[0080] **실시예 1. Ga 촉매 제조**

[0081] 촉매 **A1**은 14.77 g Ga(NO₃)₃, 0.08 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 0.23 g KNO₃, 및 7.3 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 La-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61156)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 공기 중에서 120 °C에서 5 시간 동안 건조되고 550 °C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소되었다.

[0082] 촉매 **A2**는 14.77 g Ga(NO₃)₃, 0.07 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 0.23 g KNO₃, 및 8.9 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Si-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61152)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 공기 중에서 120 °C에서 5 시간 동안 건조되고 550 °C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소되었다.

[0083] 촉매 **A3**은 10.71 g Ga(NO₃)₃, 0.06 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 0.21 g KNO₃, 및 8.86 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Si-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61152)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 공기 중에서 120 °C에서 5 시간 동안 건조되고 550 °C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소되었다.

[0084] 촉매 **A4**는 10.70 g Ga(NO₃)₃, 0.22 g KNO₃, 0.060 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 및 12.93 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Ti-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ311140)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 공기 중에서 120 °C에서 2 시간 동안 건조되고 550 °C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소되었다.

[0085] 촉매 **A5**는 2.33 g Ga(NO₃)₃, 0.16 g KNO₃, 0.050 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 및 7.36 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Ce-Zr 혼합 산화물 지지체(MelChemical, XZO 1289/01)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 공기 중에서 120 °C에서 16 시간 동안 건조되고 550 °C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소되었다.

[0086] 촉매 **A6**은 14.71 g Ga(NO₃)₃, 0.22 g KNO₃, 0.0654 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 3.95 g Mg(NO₃)₂, 및 7.35 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 La-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61156)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 공기 중에서 120 °C에서 16 시간 동안 건조되고 600 °C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소되었다.

[0087] 촉매 **A7**은 3.34 g Ga(NO₃)₃, 0.21 g KNO₃, 0.06 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 및 8.85 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Si-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61152)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 공기 중에서 120 °C에서 16 시간 동안 건조되고 550 °C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소되었다.

[0088] 비교의 알루미늄-지지된 갈륨 촉매 **C1**이 통상적인 방법에 따라 제조되었다.

표 1

표 1. Ga 촉매 조성물

촉매	혼합 산화물 지지체				함침된 물질			
	산화물	wt. %	산화물	wt. %	Ga (wt. %)	Pt (wt. %)	K (wt. %)	Mg (wt. %)
A1	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	12	0.1	0.25	-
A2	SiO ₂	3.3	ZrO ₂	96.7	12	0.1	0.25	-
A3	SiO ₂	3.3	ZrO ₂	96.7	9	0.1	0.25	-
A4	TiO ₂	40	ZrO ₂	60	9	0.1	0.25	-
A5	CeO ₂	16.5	ZrO ₂	83.5	3	0.1	0.25	-
A6	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	12	0.1	0.25	1
A7	SiO ₂	3.3	ZrO ₂	96.7	3	0.1	0.25	-
C1	Al ₂ O ₃	100	-	-	3	-	0.1	-

[0089]

[0090]

실시예 2. Ce-포함 Ga 촉매 제조

[0091]

촉매 B1은 5.18 g Ga(NO₃)₃, 0.12 g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 0.95 g Ce(NO₃)₃·6H₂O, 0.22 g KNO₃, 및 3.74 g Mg(NO₃)₂, 및 9.0 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Si-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61152)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 120°C에서 16 시간 동안 건조되고 600°C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소된다.

표 2

표 2. Ce-포함 Ga 촉매 조성물

촉매	혼합 산화물 지지체				함침된 물질				
	산화물	wt. %	산화물	wt. %	Ga (wt. %)	Pt (wt. %)	Ce (wt. %)	K (wt. %)	Mg (wt. %)
B1	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	4.5	0.1	1	0.25	1

[0092]

[0093]

실시예 3. 비교 촉매 제조

[0094]

촉매 C2는 0.070 g RuCl₃, 및 7.32 g 탈이온수를 함유하는 수용액을 초기 습윤에 의해 La-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61156)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 120°C에서 16 시간 동안 건조되고 550°C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소된다.

[0095]

촉매 C3은 0.080 g RuCl₃, 및 8.84 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Si-Zr 혼합 산화물 지지체(NorPro, SZ61152)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 120°C에서 16 시간 동안 건조되고 550°C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소된다.

[0096]

촉매 C4는 0.080 g RuCl₃, 및 12.97 g 탈이온수를 함유하는 수용액으로 초기 습윤에 의해 Ti-Zr 혼합 산화물 지지체(Norpro, SZ311140)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 120°C에서 2 시간 동안 건조되고 550°C에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소된다.

[0097]

C5는 0.16 g RuCl₃, 및 7.35 g 탈이온수를 함유하는 수용액을 초기 습윤에 의해 La-Zr 혼합 산화물 지지체

(NorPro, SZ61156)를 함침시켜 제조되었다. 촉매는 120℃에서 16 시간 동안 건조되고 550℃에서 공기 중에서 4 시간 동안 하소된다.

표 3

표 3. 비교 촉매 조성물

촉매	혼합 산화물 지지체				함침된 물질 Ru (wt.%)
	산화물	wt. %	산화물	wt. %	
C2	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	0.1
C3	SiO ₂	3.3	ZrO ₂	96.7	0.1
C4	TiO ₂	40	ZrO ₂	60	0.1
C5	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	0.2

[0098]

[0099]

실시예 4. 이소부탄 탈수소화

[0100]

실시예 1-3에 따라 제조된 촉매 조성물은 고정층 반응기에서 제조된 그대로 테스트되었다. 100 mol.% 이소부탄을 함유하는 공급물은 0.5 bar의 총 압력, 2.1 h⁻¹ 액체 시간 공간 속도(LHSV), 540-600 °C의 범위 내의 온도에서 15 mL 촉매층에 통과되었다. 반응기 출구에서의 생성물 유출물 농도는 인라인 가스 크로마토그래프(GC)를 사용하여 모니터링되었다. 결과가 하기 표 4에 제공된다.

표 4

표 4. 이소부탄 탈수소화

	T (°C)	이소부탄 전환율 (wt. %)	이소부틸렌 선택도 (wt. %)
C1	540	17.2	84.7
A1	540	47.2	80.7
A2	540	46.4	66.6
A3	540	48.5	66.6
A4	540	35.7	72.6
A5	540	25.6	83.9
A6	540	43.5	85.7
B1	540	35.7	84.8
C1	540	33.1	78.6
C2	540	11.1	74.8
C3	540	16.3	71.9
C4	540	28.2	71.2

[0101]

[0102] 표 4에 나타나는 결과는 Ga-함유 촉매가 갈륨이 없는 통상적인 알루미늄-지지된 촉매, 및 지르코늄-지지체 촉매에 필적하거나 더 우수한 탄화수소 탈수소화 효율을 제공함을 입증했다.

[0103] **실시예 5. 프로판 탈수소화**

[0104] 실시예 1-3에 따라 제조된 촉매 조성물은 고정층 반응기에서 제조된 그대로 테스트되었다. 100 mol.% 프로판을 함유하는 공급물은 0.5 bar의 총 압력, 2.1 h⁻¹ 액체 시간 공간 속도(LHSV), 540-600 °C의 범위 내의 온도에서 15 mL 촉매층에 통과되었다. 반응기 출구에서의 생성물 유출물 농도는 온라인 가스 크로마토그래프(GC)를 사용하여 모니터링되었다. 결과가 하기 표 5에 제공된다.

표 5

표 5. 프로판 탈수소화

	T (°C)	프로판 전환율 (wt. %)	프로필렌 선택도 (wt. %)
C1	540	11.0	87.8
A3	540	24.9	78.6
A4	540	30.0	67.9
A5	540	15.4	74.6
B1	540	18.6	78.1
C2	540	17.2	57.1
C3	540	9.9	55.4
C4	540	16.5	72.8

[0105]

[0106] 표 5에 나타나는 결과는 촉매가 갈륨이 없는 통상적인 알루미늄-지지된 촉매, 및 지르코늄-지지체 촉매에 필적하거나 더 우수한 탄화수소 탈수소화 효율을 제공함을 보여준다.

[0107] **실시예 6. 프로판 탈수소화**

[0108] 촉매 조성물 C2-C5, 실시예 3과 유사한 방식으로 제조된 갈륨이 없는 구리-포함 촉매 (C6, 하기 표 6에 나타남), 임의의 함침된 물질이 없는 지지체 (C7, 하기 표 6에 나타남) 및 상업적으로 입수 가능한 알루미늄-지지된 크롬 촉매가 실시예 4와 유사한 방식으로 고정층 반응기에서 538 °C의 온도에서 테스트되었다. 활성 및 선택도 결과가 도 1-2에 제공된다.

표 6

표 6. 비교 촉매 조성물

촉매	혼합 산화물 지지체				함침된 물질 (wt.%)
	산화물	wt. %	산화물	wt. %	
C6	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	Cu
C7	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	

[0109]

[0110] 테스트된 무 크롬 촉매 조성물 중에서, 촉매 C2는 최상의 이소부탄 전환율 33%를 나타냈지만, 여전히 상업적인

알루미늄-지지된 크롬- 촉매보다 20% 더 낮은 활성을 나타냈다 (도 1 참조). 0.1 wt.%의 루테튬 로딩은 (C2) 이소부탄 전환율을 2.6%로부터 (C7) 33%까지 개선했지만, 0.2 wt.%에서 (C5), 이소부탄 전환율은 28.2%까지 감소했다 (도 2 참조). 또한, 루테튬 로딩으로 코크 수율이 증가했다 (도 2 참조).

[0111] 실시예 7. 프로판 탈수소화

[0112] 촉매 조성물 A1-A2, 실시예 1와 유사한 방식으로 제조된 촉매 (A7-A9, 하기 표 6에 나타남), 및 상업적으로 입수 가능한 크롬-알루미늄 촉매가 실시예 4와 유사한 방식으로 고정층 반응기에서 540 °C의 온도에서 테스트되었다. 활성 및 선택도 결과가 도 3에 제공된다.

표 7

표 7. Ga 촉매 조성물

촉매	혼합 산화물 지지체				함침된 물질			
	산화물	wt.%	산화물	wt.%	Ga (wt.%)	Pt (wt.%)	K (wt.%)	Mg (wt.%)
A7	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	3	0.1	0.25	-
A8	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	6	0.1	0.25	-
A9	La ₂ O ₃	10	ZrO ₂	90	9	0.1	0.25	-

[0113] 도 5의 그래프에서 나타나는 바와 같이, Ga 로딩이 3 wt.%로부터 (A7) 6 wt.%까지 (A8) 증가함에 따라, 이소부탄 전환율이 23.8%로부터 36.8%까지 증가했다 (54.6%의 증가). Ga 로딩이 9 wt.%까지 (A9) 증가함에 따라, 이소부탄 전환율이 45%까지 증가했다 (22.3%의 증가). Ga 로딩이 12 wt.%까지 (A1) 증가함에 따라, 이소부탄 전환율은 단지 0.5% 증가했고, 촉매 활성 정체를 시사한다. Ga 로딩이 3 wt.%로부터 (A7) 12 wt.%까지 (A1) 증가함에 따라 이소부탄 선택도는 대략 선형적으로 85.8%로부터 80.7%까지 감소했다.

[0115] 도 3의 무 크롬 촉매 조성물의 최고 성능을 나타내는 A1의 활성 및 선택도는 알루미늄 지지된 크롬 촉매보다 각각 4% 및 11% 더 낮았다. La-Zr상에 지지된 촉매 A1은 Si-Zr상에 지지된 A2와 유사한 활성을 나타냈지만, 14.2% 더 높은 선택도를 나타냈다.

[0116] 실시예 8. 프로판 탈수소화 사이클링

[0117] 실시예 7의 촉매 조성물은 실시예 4와 유사한 방식으로, 3회 연속 사이클 동안 테스트되었다. 각각의 사이클에 대한 활성 결과가 도 4에 제공된다. 도 4에 나타나는 바와 같이, 무 크롬 촉매는 우수한 스타트-오브-런(start-of-run, SOR) 안정성을 나타냈다.

[0118] 실시예 9. 촉매 노화

[0119] 촉매 조성물의 장기 안정성을 평가하기 위해, 촉매 A1-A2 및 A7-A9 및 상업적으로 입수 가능한 크롬-알루미늄 촉매가 300 회의 산화환원 사이클 동안 650 °C에서 온건한 노화를 거쳤다. 노화 전후의 활성 결과가 도 5에 제공된다. 촉매 A2의 이소부탄 전환율이 ~4% 증가했지만, 대부분의 촉매는 다양한 정도의 활성 손실을 나타냈다. 특히, 노화 후 이소부탄 전환율의 절대 변화는 La-Zr-지지된 촉매(A7-A9, A1)에서 유사했다; 따라서, 고 Ga 로딩을 갖는 촉매 조성물이 비교적 더 낮은 불활성화를 나타냈다. La-Zr-지지된 촉매에 대한 이소부틸렌 수율의 절대 및 상대 감소는 비교 크롬-알루미늄 촉매와 유사하거나 (A7, A8) 더 우수했다 (A9, A1). 노화 전 촉매 A2의 이소부틸렌 수율은 비교적 낮은 선택도로 인해 크롬-알루미늄 촉매보다 ~20% 더 낮았다. 그러나 노화 후, 촉매 A2의 이소부틸렌 수율이 증가되는 반면, 알루미늄 지지된 크롬 촉매의 이소부틸렌 수율은 감소했다.

[0120] 본 발명의 추가적 양태는 다음의 번호가 매겨진 구체예에서 제공되며, 이들은 임의의 논리적으로 및 기술적으로 연관된 방식으로 조합될 수 있다.

[0121] 구체예 1. 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체, 상기 혼합 산화물 지지체는 약 40 wt.% 내지 약 99.9 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재함; 및 (예를 들어, 임의의 결정질/비정질 상의 산화 갈륨의 형태로) 하소 기준으로 Ga₂O₃로서 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 30 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물

에 존재하는 지지체상에 배치된 갈륨을 포함하는 하소된 탈수소화 촉매 조성물.

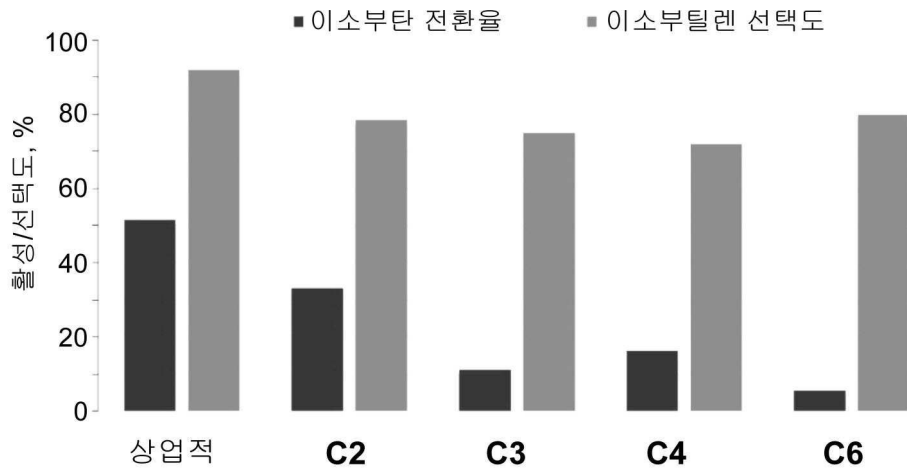
- [0122] 구체예 2. 구체예 1에 있어서, 갈륨은 하소 기준으로 Ga_2O_3 로서 계산하여 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 촉매 조성물.
- [0123] 구체예 3. 구체예 1에 있어서, 갈륨은 하소 기준으로 Ga_2O_3 로서 계산하여 약 3 wt.% 내지 약 15 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 촉매 조성물.
- [0124] 구체예 4. 구체예 1에 있어서, 하소 기준으로 산화물로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 지지체상에 배치된 백금, 이리듐, 란타넘, 아연, 철, 로듐, 팔라듐, 및 루테튬으로부터 선택된 하나 이상의 일차 촉진제를 추가로 포함하는 촉매 조성물.
- [0125] 구체예 5. 구체예 1-4 중 어느 하나에 있어서, 백금 촉진제는 하소 기준으로 PtO_2 로서 계산하여 약 0.05 wt.% 내지 약 0.5 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된 촉매 조성물.
- [0126] 구체예 6. 구체예 1-5 중 어느 하나에 있어서, 백금 촉진제는 하소 기준으로 PtO_2 로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치된 촉매 조성물.
- [0127] 구체예 7. 구체예 1-6 중 어느 하나에 있어서, 하소 기준으로 산화물로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.1 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 0.01 wt.% 내지 약 5 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하고 지지체상에 배치된 갈륨, 나트륨, 세슘, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 및 바륨으로부터 선택된 하나 이상의 이차 촉진제를 추가로 포함하는 촉매 조성물.
- [0128] 구체예 8. 구체예 1-7 중 어느 하나에 있어서, 칼륨은 하소 기준으로 K_2O 로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치되는 촉매 조성물.
- [0129] 구체예 9. 구체예 1-8 중 어느 하나에 있어서, 마그네슘은 하소 기준으로 MgO 로서 계산하여 약 0.01 wt.% 내지 약 2 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치되는 촉매 조성물.
- [0130] 구체예 10. 구체예 1-9 중 어느 하나에 있어서, 세륨은 하소 기준으로 CeO_2 로서 계산하여 약 0.5 wt.% 내지 약 15 wt.%, 예를 들어, 약 0.5 wt.% 내지 약 10 wt.%, 또는 약 0.5 wt.% 내지 약 5 wt.%의 범위 내의 양으로 지지체상에 배치되는 촉매 조성물.
- [0131] 구체예 11. 구체예 1-10 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 약 70 wt.% 내지 약 97 wt.%의 범위 내의 양으로 전체 촉매 조성물에 존재하는 촉매 조성물.
- [0132] 구체예 12. 구체예 1-11 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 적어도 약 80 wt.%, 적어도 약 90 wt.%, 또는 적어도 약 95 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 촉매 조성물.
- [0133] 구체예 13. 구체예 1-12 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 란타넘, 세륨, 규소, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨 중 하나 이상의 산화물을 포함하는 촉매 조성물.
- [0134] 구체예 14. 구체예 13에 있어서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄, 란타넘, 세륨, 규소, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨의 산화물의 총량은 적어도 95 wt.%, 예를 들어, 적어도 98 wt.%인 촉매 조성물.
- [0135] 구체예 15. 구체예 1-12 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 란타넘, 세륨, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨 중 하나 이상의 산화물을 포함하는 촉매 조성물.
- [0136] 구체예 16. 구체예 15에 있어서, 혼합 산화물 지지체 중의 지르코늄, 란타넘, 세륨, 티타늄, 텅스텐, 및 이트륨의 산화물의 총량은 적어도 95 wt.%, 예를 들어, 적어도 98 wt.%인 촉매 조성물.
- [0137] 구체예 17. 구체예 1-16 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 약 80 wt.% 내지 약 99 wt.%의 산화 지르코늄; 및 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%의 란타넘, 규소, 및 세륨 중 하나 이상의 산화물을 포함하는 촉매 조성물.
- [0138] 구체예 18. 구체예 1-16 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 약 50 wt.% 내지 약 75 wt.%의 산화 지르코늄; 및 약 25 wt.% 내지 약 50 wt.%의 산화 티타늄을 포함하는 촉매 조성물.
- [0139] 구체예 19. 구체예 1-18 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 약 2 wt.% 미만, 예를 들어 약 1 wt.%

미만, 또는 약 0.1 wt.% 미만의 실리카를 포함하는 촉매 조성물.

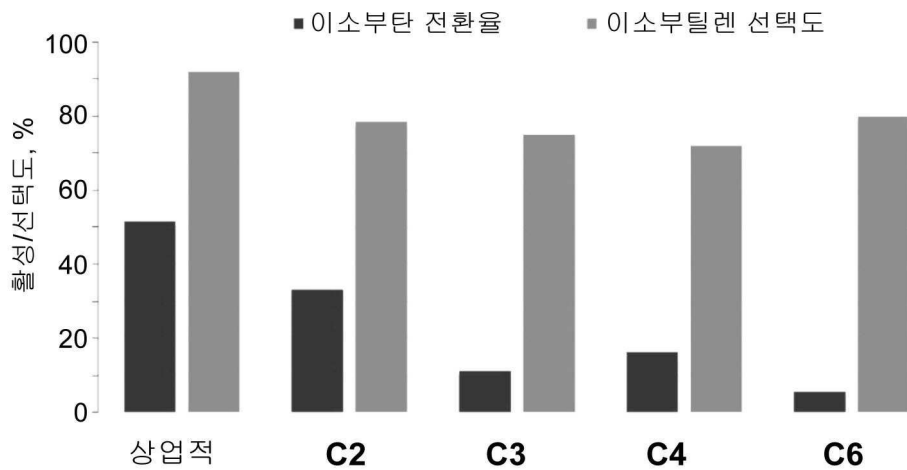
- [0140] 구체예 20. 구체예 1-19 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체는 약 2 wt.% 미만, 예를 들어 약 1 wt.% 미만, 또는 약 0.1 wt.% 미만의 알루미늄을 포함하는 촉매 조성물.
- [0141] 구체예 21. 구체예 1-20 중 어느 하나에 있어서, 조성물은 약 75 wt.% 내지 약 99 wt.%, 또는 약 83.5 wt.% 내지 약 98.85 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 혼합 산화물 지지체; 하소 기준으로 Ga_2O_3 로서 계산하여 약 1 wt.% 내지 약 20 wt.%, 또는 약 1 wt.% 내지 약 15 wt.% 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 갈륨; 및 하소 기준으로 PtO_2 로서 계산하여 약 0.05 wt.% 내지 약 1 wt.%, 또는 약 0.05 wt.% 내지 약 0.5 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 백금 일차 촉진제를 포함하는 촉매 조성물.
- [0142] 구체예 22. 구체예 21에 있어서, 조성물은 하소 기준으로 K_2O 로 계산하여 약 0.1 wt.% 내지 약 2 wt.%, 또는 약 0.1 wt.% 내지 약 1 wt.%의 범위 내의 양으로 조성물에 존재하는 칼륨 이차 촉진제를 추가로 포함하는 촉매 조성물.
- [0143] 구체예 23. 구체예 1-22 중 어느 하나에 있어서, 조성물은 0.2 wt.% 미만의 크롬을 포함하는 촉매 조성물.
- [0144] 구체예 24. 구체예 1-23 중 어느 하나에 있어서, 조성물은 0.2 wt.% 미만의 철을 포함하는 촉매 조성물.
- [0145] 구체예 25. 구체예 1-24 중 어느 하나에 있어서, 조성물은 1 wt.% 미만의 란타넘 및 세륨 이외의 란타나이드를 포함하는 촉매 조성물.
- [0146] 구체예 26. 구체예 1-25 중 어느 하나에 있어서, 혼합 산화물 지지체, 산화 갈륨, 하나 이상의 일차 촉진제, 하나 이상의 이차 촉진제, 및 산화 세륨의 총량은 촉매 조성물의 적어도 약 80 wt.%, 적어도 약 85 wt.%, 적어도 약 90 wt.%, 적어도 약 95 wt.%, 적어도 약 97.5 wt.%, 또는 적어도 약 99 wt.%인 촉매 조성물.
- [0147] 구체예 27. 구체예 1-26 중 어느 하나에 있어서, 적어도 약 50 wt.%의 산화 지르코늄을 포함하는 혼합 산화물 지지체를 제공하는 단계; 혼합 산화물 지지체상에 하나 이상의 갈륨 공급원 및 하나 이상의 임의의 일차 또는 이차 촉진제 공급원 및 촉매 조성물에 존재해야 하는 세륨을 배치하는 단계; 및 형성된 지지된 조성물을 하소시키는 단계를 포함하는 탈수소화 촉매 조성물 제조 방법.
- [0148] 구체예 28. 구체예 27에 있어서, 하소 온도는 약 250°C 내지 약 850°C의 범위 내에 있는 방법.
- [0149] 구체예 29. 구체예 29에 있어서, 하소 온도는 약 400°C 내지 약 700°C의 범위 내에 있는 방법.
- [0150] 구체예 30. 구체예 27-29 중 어느 하나에 있어서, 하나 이상의 갈륨 공급원 및 하나 이상의 임의의 일차 또는 이차 촉진제 공급원 및 촉매 조성물에 존재해야 하는 세륨은 함침을 사용하여 혼합 산화물 지지체상에 배치되는 방법.
- [0151] 구체예 31. 구체예 26-29 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 구체예 1-26 중 어느 하나에 따른 촉매 조성물.
- [0152] 구체예 32. 탄화수소 공급물을 구체예 1-26 또는 31 중 어느 하나의 촉매 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화수소 탈수소화 방법.
- [0153] 구체예 33. 구체예 32에 있어서, 탄화수소 공급물은 하나 이상의 C_3 - C_5 알칸을 포함하는 방법.
- [0154] 구체예 34. 구체예 33에 있어서, 탄화수소 공급물은 이소부탄을 포함하는 방법.
- [0155] 구체예 35. 구체예 33에 있어서, 탄화수소 공급물은 프로판올을 포함하는 방법.
- [0156] 구체예 36. 구체예 32-35 중 어느 하나에 있어서, 탄화수소 공급물은 약 $0.1\ h^{-1}$ 내지 약 $2\ h^{-1}$ LHSV의 범위 내의 공간 속도로 촉매와 접촉되는 방법.
- [0157] 구체예 37. 구체예 32-36 중 어느 하나에 있어서, 탈수소화는 약 400°C 내지 약 750°C의 범위 내의 온도에서 수행되는 방법.
- [0158] 구체예 38. 구체예 32-37 중 어느 하나에 있어서, 탈수소화는 약 0.1 bar 내지 약 1 bar의 범위 내의 압력에서 수행되는 방법.

도면

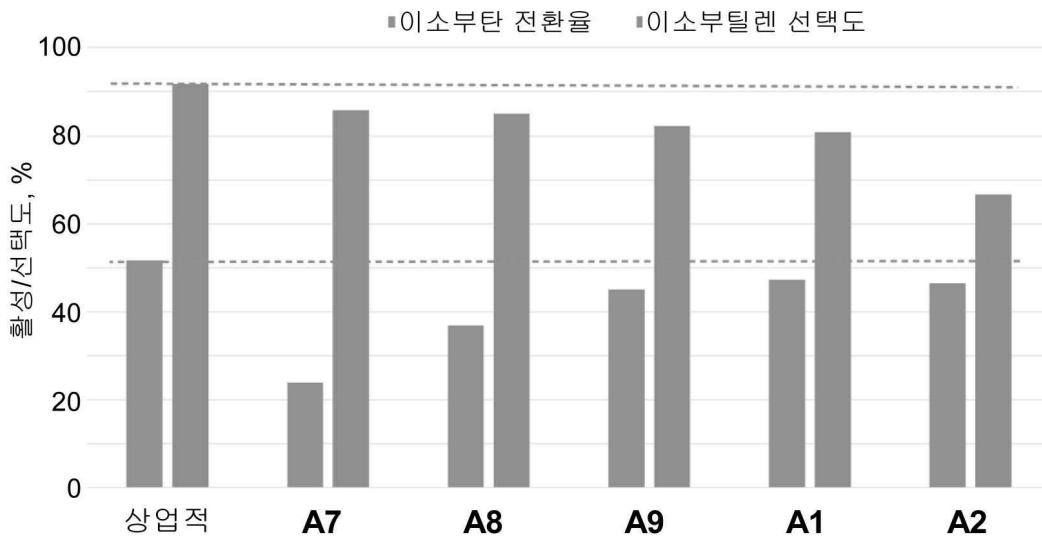
도면1



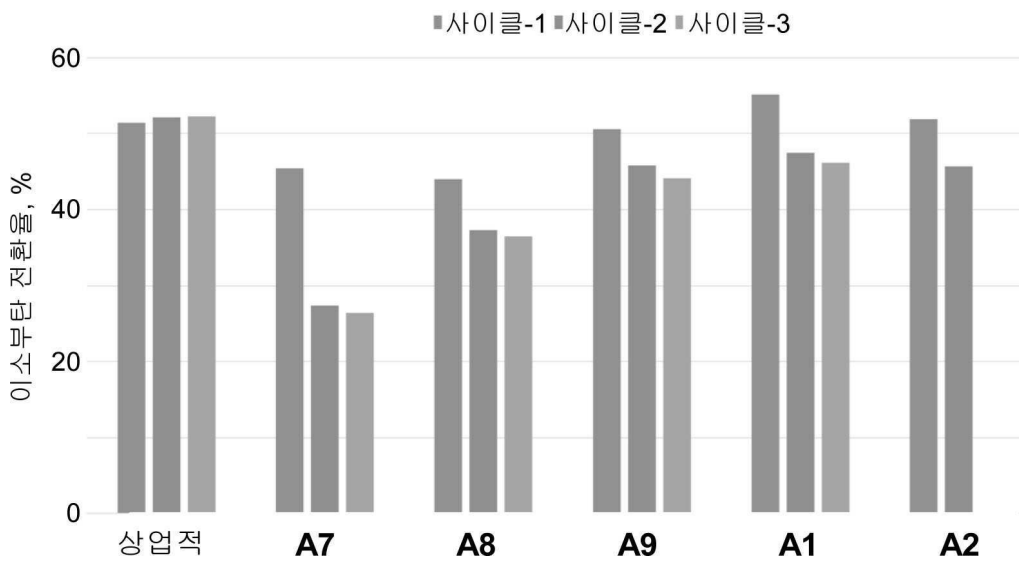
도면2



도면3



도면4



도면5

