

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2009년 8월 13일 (13.08.2009)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2009/099309 A2

- (51) 국제특허분류:
B01J 21/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/000573
- (22) 국제출원일: 2009년 2월 5일 (05.02.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0011933 2008년 2월 5일 (05.02.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이에너지 주식회사 (SK ENERGY CO., LTD.) [KR/KR]; 서울 종로구 서린동 99, 110-110 Seoul (KR). 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 대전 유성구 장동 100 번지, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 추대현 (CHOO, Dae Hyun) [KR/KR]; 부산 영도구 동삼동 220-1 도시아파트 102 동 407 호, 606-080 Busan (KR). 김홍찬 (KIM, Hong Chan) [KR/KR]; 대전 유성구 원촌동 140-1, 305-370 Daejeon (KR). 김석준 (KIM, Suk Joon) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 108 동 1002 호, 305-761 Daejeon (KR). 김지민 (KIM, Ji Min) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 209 동

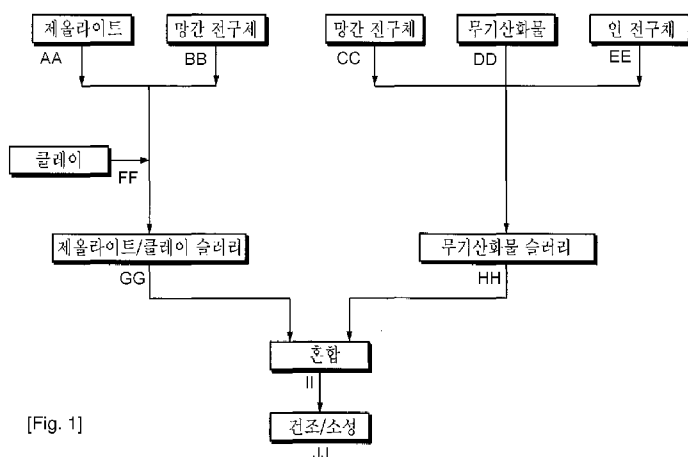
1504 호, 305-761 Daejeon (KR). 김태진 (KIM, Tae Jin) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 세종아파트 111 동 703 호, 305-728 Daejeon (KR). 최선 (CHOI, Sun) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 303 동 1703 호, 305-761 Daejeon (KR). 오승훈 (OH, Seung Hoon) [KR/KR]; 서울 강남구 대치동 선경아파트 3 동 1408 호, 135-280 Seoul (KR). 김용승 (KIM, Yong Seung) [KR/KR]; 서울 구로구 신도림동 신도림에스케이뷰 104 동 1403 호, 152-070 Seoul (KR). 박덕수 (PARK, Deuk Soo) [KR/KR]; 경기 고양시 일산서구 일산 3 동 후곡마을 8 단지아파트 807 동 1004 호, 411-734 Gyunggi-do (KR). 박용기 (PARK, Young Ki) [KR/KR]; 대전 유성구 어은동 한빛아파트 119 동 302 호, 305-755 Daejeon (KR). 이철위 (LEE, Chul Wee) [KR/KR]; 대전 유성구 반석동 양지마을 1 단지 삼부아파트 103 동 2304 호, 305-150 Daejeon (KR). 김희영 (KIM, Hee Young) [KR/KR]; 대전 유성구 어은동 한빛아파트 101 동 203 호, 305-755 Daejeon (KR). 최원춘 (CHOI, Won Choon) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 210 동 202 호, 305-761 Daejeon (KR). 강나영 (KANG, Na Young) [KR/KR]; 충청남도 예산군 고덕면 대철 1 리 3 구 33-1, 340-932 Chungcheongnam-do (KR). 송부섭 (SONG, Bu Sub) [KR/KR]; 대전 대덕구 상서동 345-1, 306-120 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 청운특허법인 (LEE & PARK); 서울 서초구 서초 3 동 1543-12 장생빌딩 6 층, 137-872 Seoul (KR).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATALYST FOR CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON, WHICH IS USED IN PRODUCTION OF LIGHT OLEFIN AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 경질올레핀 생산용 탄화수소 접촉 분해 촉매 및 그 제조방법



[Fig. 1]

AA ... Zeolite	FF ... Clay
BB ... Manganese precursor	GG ... Zeolite/clay slurry
CC ... Manganese precursor	HH ... Inorganic oxide slurry
DD ... Inorganic oxides	II ... Mixing
EE ... Phosphorus precursor	JJ ... Drying/firing

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst used in the production of light olefin through catalytic cracking of naphtha in a severe condition of high temperatures and high humidity. More particularly, this invention relates to a catalyst for catalytic cracking of hydrocarbon, which is used in production of light olefin and a production method thereof, wherein the catalyst is prepared by spray-drying and firing slurry mixed so that 0.01-5.0 wt% of MnO₂ and 1-15 wt% of P₂O₅ are simultaneously supported on zeolite, clay and inorganic oxides. The disclosed catalyst not only improves hydrothermal stability of a spherical catalyst which is obtained by modifying zeolite and inorganic oxides with manganese and phosphorus simultaneously, but also protects acid sites of the zeolite. Thus, the light olefin can be obtained at a high yield in catalytic cracking of hydrocarbon of C₄ or more such as naphtha. In addition, mass production is enabled and economical efficiency is increased through a simple production method of the catalyst.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2009/099309 A2



(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 고온 다습한 가혹한 분위기에서 나프타의 접촉분해를 통하여 경질올레핀을 제조하는데 사용되는 성형촉매에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 0.01~5.0 wt%의 MnO₂ 및 1~15 wt%의 P₂O₅가 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물에 동시에 담지 되도록 혼합한 슬러리를 분무 건조 및 소성하여 제조되는 경질올레핀 생산용 탄화수소 접촉분해 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 촉매는 망간과 인이 제올라이트와 무기 산화물을 동시에 수식함으로써, 얻어진 구형 성형촉매의 수열안정성을 향상시킬 뿐만 아니라, 제올라이트의 산점을 보호하여 나프타와 같은 C₄ 이상의 탄화수소 접촉분해시 높은 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있으며, 촉매의 제조방법이 간단하여 대량 생산이 용이하고 경제성이 제고되는 효과가 있다.

명세서

경질올레핀 생산용 탄화수소 접촉 분해 촉매 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 고온 다습한 가혹한 분위기에서 나프타의 접촉분해를 통하여 경질올레핀을 제조하는데 사용되는 성형촉매에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 망간 성분과 인 성분이 제올라이트, 클레이 및 무기 결합체에 동시에 담지된 경질올레핀 생산용 탄화수소 접촉분해 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [2] -Si-OH-Al- 골격을 갖는 다공성 분자체 촉매는 풍부한 기공 구조 및 큰 비표면적을 가지며, 활성자리가 많고 산의 세기가 커서 여러 화학반응에 촉매로 널리 적용되어 왔다. 그러나 이러한 다공성 분자체 촉매는 접촉분해 반응, 이성화 반응, 에스테르화 반응을 비롯하여 여러 종류의 산화/환원 반응 등의 불균일 촉매 반응, 특히 고온 다습한 가혹한 분위기 하에서 수열안정성이 요구되는 불균일 촉매 반응에 사용되는 경우, 수증기가 존재하는 500°C 이상의 분위기에 놓이면 사면체 골격에 위치한 알루미늄이 이탈되어(dealumination) 구조가 붕괴될과 동시에 촉매의 산점(acid site)들이 감소되어 촉매 활성도가 급격히 감소하는 문제점을 갖고 있었다.
- [3] 또한, 이러한 다공성 분자체 촉매가 나프타 접촉분해와 같은 대규모 유동층 석유화학공정에 사용되기 위해서는 높은 기계적 강도를 가져야 하기 때문에, 주로 무기결합체 및 매트릭스(클레이) 등과 결합된 구형 촉매의 형태로 제조되고 있다.
- [4] 이상과 같이, 성형촉매에는 활성촉매성분인 다공성 분자체뿐만 아니라 결합체, 매트릭스 성분 등과 같이 다양한 성분들이 함께 함유되어 있기 때문에 내구성 있는 성형촉매를 제조하기 위해서는 이들 각각의 성분들에 대한 수열안정 확보가 중요하다. 일례로, 성형촉매를 구성하는 성분 중 하나인 매트릭스의 구조가 붕괴될 경우에는 나프타 접촉분해시 분해율이 급격히 감소하게 된다.
- [5] 한편, 나프타를 접촉분해하여 에틸렌과 프로필렌 같은 경질 올레핀을 높은 수율로 얻기 위해서는 다공성 분자체인 제올라이트 촉매의 산점 특성을 적절히 조절해 주어야 한다. 제올라이트의 산점의 양 혹은 산점의 세기가 너무 크면 탈수소 반응이 과도하게 진행되어 메탄을 비롯한 포화 탄화수소 또는 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 화합물의 수율이 증가하게 되고, 너무 작으면 탄화수소 전환율이 감소하여 경질 올레핀 수율이 감소하게 된다.
- [6] 이상과 같이, 촉매를 사용한 접촉분해를 통하여 나프타와 같은 탄화수소로부터 경질올레핀을 효과적으로 제조하기 위해서는 다양한 종류의 촉매적 성질이 요구되고 있다. 특히, 접촉분해용 촉매는 고온 다습한 가혹한 공정 분위기에

장시간 노출되기 때문에 촉매의 수열안정성 확보가 무엇보다 중요하다고 할 수 있으며, 수열안정성을 향상시키기 위한 다양한 방법들이 제시되어 왔다.

- [7] 이와 관련하여, 미국특허 제5,039,644호에서는 고온에서 안정적인 촉매의 제조에 있어서 인산염의 역할을 제시하였는데, TiO_2 , ZrO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 혼합물, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 혼합물, 또는 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 혼합물과 같은 다공성 금속 산화물에 0.5~15 wt%의 P_2O_5 를 담지시킴으로써 고온 안정 특성을 향상시킬 수 있음을 개시하였다. 그러나 이 특허에서는 제올라이트의 사용 및 탄화수소의 접촉분해를 통한 경질 올레핀의 수율의 향상에 대해서는 전혀 고려하고 있지 않다.
- [8] 미국특허 제4,977,122호는 (a) 결정성 제올라이트, (b) 무기산화물 매트릭스(실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 지르코니아, 타이타니아, 보리아, 크로미아, 클레이 등), (c) 알카리토금속(Be, Mg, Ca, Sr, Ba) 인산염(alkaline earth metal salt of phosphoric salt) 또는 알카리토금속(Be, Mg, Ca, Sr, Ba) 아인산염(alkaline earth metal salt of phosphorous salt) 등을 함유한 알루미늄으로 이루어지는 수열안정성을 갖는 탄화수소 분해용 분자체 촉매에 대해 개시하고 있다.
- [9] 미국특허 제6,835,863호에는 5~75 wt%의 ZSM-5 및/또는 ZSM-11, 25-95 wt%의 실리카 또는 카올린(Kaolin), 0.5-10 wt%의 인을 함유한 성형촉매를 나프타(비점: 27~221°C) 접촉분해에 사용한 것이 개시되어 있으나, 인의 출발물질 및 성형 촉매의 수열안정화에 대한 언급이 없다.
- [10] 한편, 미국특허 제6,211,104호에는 10~70 wt%의 클레이(clay), 5~85 wt%의 무기산화물, 1~50 wt%의 제올라이트로 이루어진 열분해용 성형 촉매가 소개되어 있다. 상기 촉매는 0~25 wt%의 Y(또는 REY)-제올라이트 및 75~100 wt%의 펜타실(pentasil)형 제올라이트 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15\sim60$, 2~8 wt%의 P_2O_5 및 Al_2O_3 , MgO, CaO 중에서 선택된 하나가 0.3~3 wt% 만큼 포함된 ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 등)로 이루어져 있으며, Al, Mg 및 Ca의 출발물질로서 질산염, 염화수소염, 황산염 형태의 수용액을 사용함이 개시되어 있다. 특히, 상기 방법으로 제조한 촉매는 800°C, 100% 수증기 분위기 하에서 4~27시간 처리 후에도 경질 올레핀 생산수율이 우수한 것으로 기술되어 있다. 그러나 상기 특허는 제올라이트의 수열안정성 향상을 위한 P_2O_5 의 사용에 대해서만 언급하고 있을 뿐, P의 구체적 수식방법과 절차는 개시하고 있지 않다. 또한, 첨가된 금속의 종류도 Al, Mg, 및 Ca에 국한하여 제올라이트만을 수식하는 것으로 되어 있다. 일반적으로 Al, Mg, Ca 등과 같은 금속염을 수용액 상태로 제올라이트에 담지할 경우 이들 양이온들이 제올라이트의 양성자 (H^+)와 이온 교환되어 산점을 잃게 된다. 금속 담지 방법에 따라 촉매의 성질이 크게 바뀌게 된다. 즉, 금속 담지 과정에서 주의를 하지 않으면 제조한 촉매의 산도가 감소하여 경질 올레핀 제조용 촉매로서 적합하지 않게 된다.
- [11] 미국공개특허 제2005/0020867호에서는 경질 올레핀 제조용 촉매로서 1~10 wt%의 P_2O_5 , 0.7~15 wt%의 전이금속(Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Mn) 산화물로 수식된

ZSM-5를 건조와 소성과정을 거쳐 완성하고, 클레이 및 무기 결합제(실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄)와 함께 혼합 후 분무 건조하여 제조되는 촉매에 대해 개시하고 있다. 상기 특허에 사용된 ZSM-5는 방향족화 반응 및 수소전달 반응(hydrogen transfer reaction)을 줄여줄 수 있는 Si/Al의 몰 비율이 큰 특징을 갖고 있다(silica-rich). silica-rich한 ZSM-5는 합성 방법이 까다롭기 때문에 경제적이지 못하고, 고온 수증기 분위기에서 안정화되도록 설계되지 못한 무기 결합제와 클레이(clay) 성분은 성형 촉매 제조 후 가혹한 공정 운전 과정에서 열화되어 매트릭스(matrix)로서의 성능 저하와 구조적 불안정성이 증가하게 되며, 이로 인해 제올라이트의 접촉분해 활성 저하를 초래하는 문제가 있다.

- [12] 미국특허 제6,613,710호에서는 접촉분해용 촉매로 40~80 wt%의 P-수식된 클레이, 1~20 wt%의 반-염기성 알루미늄 및 0.5~15 wt%의 ZSM-5로 구성된 성형 촉매를 제안하고 있다. 촉매를 제조함에 있어, P-수식된 클레이는 클레이와 인산을 15~40°C에서 1~16 시간 동안 처리하여 제조하였으며, 반-염기성 알루미늄은 소듐 알루미늄에이트(sodium aluminate)와 알루미늄 설페이트(aluminum sulfate)를 pH 7.5~9로 유지한 슬러리 상에서 제조하였다. 상기와 같은 방법으로 제조된 촉매를 비점 315~528°C 영역의 잔사유 분해용 촉매의 첨가제로 사용할 경우 LPG 등의 수율이 증가된다고 보고한다. 상기 특허는 호스트 촉매(host catalyst)가 아닌 LPG 부스터(booster)용 첨가 촉매(additive catalyst)에 대한 것으로서, 촉매의 수열안정성 향상이나 경질 올레핀 생산을 위한 기술에 대해서는 언급된 바가 없다.
- [13] 미국특허 제5,670,037호에서는 경질 올레핀 수율을 증가시킬 수 있는 탄화수소 접촉분해용 촉매로서 희토류 금속으로 수식된 ZSM-5를 알루미늄 포스페이트 졸(aluminum phosphate sol)로 소결한 촉매를 제안하고 있다. 보다 상세하게는 P₂O₅:제올라이트 중량비가 1:5~99가 되도록 알루미늄 포스페이트 졸과 혼합, 건조, 소성 후 스티밍(steaming) 과정을 거쳐 성형촉매로 제조되었으며, 이때 성형촉매는 10~35 wt% 제올라이트, 5~90 wt%의 무기산화물(Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃-SiO₂ 등), 0~70 wt%의 클레이(clay)로 구성된 조성을 갖는다. 상기 특허에는 제올라이트의 수식에 대해서만 개시되어 있으며, 촉매의 수열안정성 확보를 위한 기술적 고려나 언급이 없다.
- [14] 미국특허 제6,080,698호에서는 탄화수소로부터 경질올레핀을 제조하기 위한 접촉분해용 촉매로 SiO₂/Al₂O₃ = 15~60인 ZSM-5가 1~10 wt%의 P₂O₅, 0.3~5 wt%의 알칼리토금속 산화물, 0.3~5 wt%의 전이금속 산화물로 수식된 펜타실형(pentasil-type) 제올라이트를 설명하였다. 상기 특허는 제올라이트의 수식을 위하여 Mg, Ni, Zn, Cu, Ca의 금속 산화물을 사용한 결과에 대해서만 개시하고 있으며, 인은 전이금속과 함께 제올라이트 수식에만 사용하는 것으로 한정하였다.
- [15] 미국특허 제6,080,303호에서는 탄화수소 접촉 분해용 제올라이트 촉매로서 알루미늄 포스페이트(AIPO₄)로 수식된 ZSM-5를 제안하고 있으며, 제조법은

다음과 같다; 1) 인(P)으로 수식된 ZSM-5를 제조 및 소성한다. 2) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 를 혼합하고, pH를 7~9 범위에 조절하여 AlPO_4 를 제조한다. 3) 인으로 수식된 ZSM-5를 AlPO_4 로 처리한 후 소성한다. 이때 AlPO_4 를 사용하여 처리하는 방법은 건조상태의 AlPO_4 또는 습윤 겔 상태의 AlPO_4 의 형태 모두 가능하다. 이 방법을 통하여 제조된 최종 성형 촉매의 조성은 0.5~10 wt% P, 1~50 wt% AlPO_4 , 5~60 wt% 제올라이트, 바인더 또는 클레이로 이루어진다. 본 특허에서는 제올라이트의 수열안정 특성 향상을 위해 인과 AlPO_4 로 처리하였고, 수열처리 후의 n-헥산 반응 결과로서 제안기술의 우수성을 설명하였다. 그러나 수열처리 전의 반응 결과가 명시되지 않았고, P와 AlPO_4 는 제올라이트의 수식에만 사용되고 있으며, 바인더와 클레이의 안정화 기술에 대해서는 전혀 고려하고 있지 않다.

- [16] 미국공개특허 제2006/0011513호에서는 FCC 공정의 첨가 촉매로서 ZSM-5, 베타, 모데나이트, 페리어라이트 및 실리카/알루미나 몰비가 12 이상인 제올라이트들을 알루미늄인산염과 금속인산염의 혼합 바인더를 사용하여 성형한 촉매를 제안하고 있다. 여기서 바인더로 사용된 금속인산염들은 IIA족, 란탄족, Sc, Y, La, Fe, La, Ca 중의 하나를 선택하여 사용하였으며, 인산염의 함량은 적어도 5 wt% 이상, 바람직하게는 4~50 wt%이다. 그러나 상기 특허에서는 금속인산염의 구체적인 화학적 구조에 대한 설명이 없고 그 역할 또한 활성종이 아닌 바인더이며, 올레핀 수율 향상을 위한 기술이 명시되지 않았다.
- [17] 미국특허 제5,380,690호에서는 클레이 0~70%, Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 등과 같은 무기 산화물 5~99%, 제올라이트 1~50%로 구성된 성형 촉매에 대해 개시하였는데, 상기 제올라이트는 펜타실 구조이며 0~25%는 Y 제올라이트, 75~100%는 P_2O_5 로 이루어져 있다. 1~30%의 Re_2O_3 로 개질된 ZSM-5를 알루미늄 포스페이트 졸($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=1:1\sim3$, 중량비)과 균일하게 섞은 후(P_2O_5 : 제올라이트:1:5~99), 소성하고 스티밍하여 촉매를 제조하였다.
- [18] 미국공개특허 제2006/0116544호에서는 펜타실 형 제올라이트를 희토류 금속과 망간 또는 지르코늄을 인과 함께 사용하여 수식함으로써, 수열안정성 및 경질올레핀의 수율이 향상됨을 보고하였다. 경질올레핀 수율 향상을 위해서는 반드시 희토류 금속과 인을 함유함과 동시에 망간 혹은 지르코늄을 함유하도록 제올라이트를 수식하여야함을 청구하고 있다. 또한, 수식방법에 있어서도 제올라이트 자체를 직접 희토류 금속, 망간 또는 지르코늄 및 인으로 수식하는 방법을 사용하고 있다. 상기 특허는 지금까지 설명한 이전 기술들과 유사하게 제올라이트의 내구성 향상을 주목적으로 하는 것으로, 무기 결합제나 매트릭스 성분의 안정화 기술이 결여되어 있다.
- [19] 미국특허 제4,956,075호에서는 옥탄가가 높은 가솔린을 생산하기 위하여 탄화수소 접촉분해용 촉매로 망간과 희토류 금속으로 수식된 Y 제올라이트 촉매를 제안하고 있다. 그러나 상기 촉매는 경질올레핀 수율 및 수열안정성

- 측면에서 펜타실 형 촉매보다 불리한 단점을 가지고 있다.
- [20] "Studies in Surface Science and Catalysis", V105, 1549(1996)에서는 ZSM-5에 망간을 첨가할 경우 수열안정성이 향상됨을 설명하고 있다. 그러나 단지 ZSM-5의 수열안정성 측면만을 설명하고 있으며, 탄화수소의 접촉분해를 통한 경질 올레핀 제조에 관해서는 전혀 언급되어 있지 않다.
- [21] 미국특허 제6,447,741호에서는 접촉분해용 촉매의 한 가지 성분으로 적용 가능한 망간으로 수식된 알루미늄노포스페이트(aluminophosphate)를 제조하였다. 그러나 상기 분자체를 합성하고 이를 이용한 촉매를 제조한 후, 탄화수소 분해에 적용한 결과가 제시되어 있지 않으며, 제올라이트 및 클레이와 바인더의 수열안정특성과 촉매특성을 향상시키기 위한 기술적 고려가 없다.
- [22] 이상에서 살펴본 바와 같이 촉매의 수열 안정성 및 탄화수소의 접촉분해를 통한 경질올레핀 제조를 위하여 망간을 비롯한 전이금속, 인, 희토류 금속 등과 같은 다양한 종류의 촉매들이 제안되어 왔다. 그러나 수열안정성 및 경질올레핀 수율을 극대화하고자 체계적으로 촉매를 수식하고, 이를 사용하여 고효성/고내구성 성형촉매를 제조하는 결과들은 보고된 바가 없다.
- [23] 이상의 비교 특허에서 설명한 바와 같이 제올라이트 촉매의 수열 안정성을 높이는 대표적 물질로서 인(P)을 들 수 있다. 인은 브란스테드 산점 역할을 하는 제올라이트의 -Si-OH-Al- 골격부분에 인산이온([PO₄]³⁻)이 작용하여 수증기에 의해 탈알루미늄된 골격의 알루미늄(Al)을 안정화시켜 수열안정성을 향상시킨다.
- [24] 그러나 인을 제올라이트에 도입하는 방법에 따라 수열 안정성이 크게 영향을 받는다. 수열 안정성을 높이고자 제올라이트에 인을 도입하는 방법에 있어, 종래기술들에서는 산도가 높은 인산을 직접 제올라이트에 투입하는 방법을 시도하였다. 그러나 이와 같이 산도가 높은 인산을 직접적으로 제올라이트에 투입할 경우 제올라이트 자체가 갖고 있는 산점이 손실되어 그 조절이 용이하지 않다. 수열 안정성 향상을 위한 또 다른 방법으로 La 등과 같은 희토류금속과 인산이온을 함께 사용하여 제올라이트를 수식하는 방법이 있다. 이 경우, 크기가 큰 La³⁺ 또는 인산 이온이 제올라이트의 기공 입구에 위치하게 되어 반응활성을 저하시킨다. 이들 기존 방법들의 더 큰 문제점은 수열 안정성 향상을 위하여 제올라이트 자체만을 안정화시키기 때문에, 최종적으로 이들 수식된 제올라이트를 사용하여 통상의 무기 결합체와 클레이로 성형촉매를 제조할 경우 그 열적 안정성이 확보되지 않아 제올라이트의 접촉분해 특성을 구현할 수 없는 문제점을 갖고 있다.
- [25] 따라서 ① 고온 다습한 분위기에서도 장시간 촉매가 안정하고, ② 수식 후에도 촉매의 산점을 유지하여 경질올레핀 수율을 최대화할 수 있는 촉매 수식 방법 찾고자 끊임없이 노력한 결과 본 발명에 이르게 되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [26] 본 발명의 목적은 수열 안정성이 확보된 접촉분해용 성형촉매를 제조하기 위하여 핵심 촉매성분인 제올라이트의 골격구조가 고온 다습한 분위기 하에서도 잘 유지될 수 있도록 함과 동시에 기계적 강도 확보를 위해 첨가되는 무기 산화물 결합제와 매트릭스 성분까지도 안정화 할 수 있는 첨가성분을 이용한 접촉분해용 성형촉매를 제시하는데 있다.
- [27] 또한, 기존의 성형촉매 제조법과 달리, 합성절차가 간단하여 대량 생산이 용이하고, 경제성을 제고할 수 있는 촉매의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

기술적 해결방법

- [28] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 C_4 이상의 탄화수소로부터 경질 올레핀을 생산하기 위한 접촉분해 촉매는 1~50 wt%의 제올라이트, 21~70 wt%의 클레이, 및 1~40 wt%의 무기 산화물로 이루어진 촉매성분에 0.01~5.0 wt%의 MnO_2 와 1~15 wt%의 P_2O_5 가 동시에 담지된 것을 특징으로 한다.
- [29] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 경질 올레핀 생산용 탄화수소 접촉분해 촉매의 제조방법은, (a) 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체를 혼합 교반하여 혼합 슬러리를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합 슬러리를 분무 건조 후 소성하는 단계를 포함하여 이루어진다.

유리한 효과

- [30] 본 발명에 따른 촉매는 망간과 인이 제올라이트뿐만 아니라 무기 산화물과 클레이를 동시에 수식함으로써, 얻어진 구형 성형촉매의 수열안정성을 향상시킬 뿐만 아니라, 제올라이트의 산점을 보호하여 나프타와 같은 C_4 이상의 탄화수소 접촉분해시 높은 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있으며, 촉매의 제조방법이 간단하여 대량 생산이 용이하고 경제성이 제고되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명에 따른 일 실시예를 나타내는 촉매 제조 개념도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 본 발명자들은 탄화수소로부터 접촉분해를 통하여 경질올레핀을 제조하기 위한 성형촉매 제조에 있어, 기존 촉매 제조법에 비하여 제조 절차가 간편하며, 수열 안정성이 우수하고, 높은 수율로 경질 올레핀을 얻을 수 있는 촉매성분 및 제조 방법을 발명하였다.
- [33] 즉, 본 발명에 따른 경질올레핀 제조용 성형촉매는,
- [34] 1) 구형(microspheroidal)의 성형촉매를 제조함에 있어, 망간으로 수식된 후 소성된 제올라이트를 사용하지 않고, 성형촉매 제조를 위한 슬러리 제조 과정에서 망간염에 의하여 제올라이트가 수식되게 함으로써 제올라이트의 산점이 최대로 보호되도록 하고,
- [35] 2) 성형촉매의 기계적 강도를 위해 첨가하는 무기 산화물의 슬러리 제조시

- 적당한 양의 인과 망간 성분을 투입함으로써, 무기 산화물을 안정화 시키며,
- [36] 3) 최종적으로 클레이, 제올라이트 슬러리 및 무기 산화물 슬러리를 혼합함으로써, 망간 및 인 성분이 클레이, 제올라이트 및 무기 산화물 모두에 동시에 수식되어 촉매의 안정성 및 분해 활성을 최대화하도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [37] 앞서 언급한 바와 같이, 제올라이트에 인산 또는 전이금속을 첨가할 경우 구조가 안정화된다는 사실은 이미 잘 알려져 있으나, C₄ 이상의 탄화수소로부터 접촉 분해를 통하여 고수율로 경질 올레핀을 안정적으로 얻기 위해서는 ① 망간과 인을 동시에 첨가하는 것이 효과적이며, ② 이들 망간과 인을 제올라이트에 직접 첨가하는 것보다, 구형의 촉매를 제조하기 위한 슬러리 제조단계에서 제올라이트의 산점을 최대한 유지하고 무기 산화물과 클레이 성분이 안정화 되도록 첨가하는 것이 효과적이라는 사실에 대해서는 아직 보고된 바가 없다.
- [38] 본 발명에 따른 C₄ 이상의 탄화수소로부터 경질 올레핀을 생산하기 위한 접촉분해 촉매는 1~50 wt%의 제올라이트, 21~70 wt%의 클레이, 및 1~40 wt%의 무기 산화물로 이루어진 촉매성분에 0.01~5.0 wt%의 MnO₂와 1~15 wt%의 P₂O₅가 동시에 담지된 형태로 이루어진다.
- [39] 상기와 같은 경질 올레핀 생산용 접촉분해 촉매는 (a) 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체를 혼합 교반하여 혼합 슬러리를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합 슬러리를 분무 건조 후 소성하는 단계를 통하여 제조된다.
- [40] 본 발명에 따른 일 구체예에서, 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체가 혼합된 혼합 슬러리는, 도 1에 나타나는 바와 같이, (i) 제올라이트를 망간 전구체와 혼합한 다음 상기 클레이를 첨가하고 교반하여 제올라이트/클레이 슬러리를 제조하는 단계; (ii) 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체를 혼합 교반하여 무기 산화물 슬러리를 제조하는 단계; 및 (iii) 상기 제올라이트/클레이 슬러리와 상기 무기 산화물 슬러리를 균일 혼합하는 단계를 통하여 제조된다.
- [41] 본 발명에 따른 다른 구체예에서, 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체가 혼합된 혼합 슬러리는, (i) 제올라이트를 망간 전구체와 혼합하여 제올라이트 슬러리를 제조하는 단계; (ii) 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체를 혼합 교반하여 무기 산화물 슬러리를 제조하는 단계; 및 (iii) 상기 제올라이트 슬러리, 상기 무기 산화물 슬러리 및 클레이를 균일 혼합하는 단계를 통하여 제조된다.
- [42] 본 발명에 따른 다른 구체예에서, 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체가 혼합된 혼합 슬러리는, 제올라이트, 클레이, 무기 산화물 전구체, 인 전구체 및 망간 전구체를 동시에 혼합하여 교반함으로써 제조될 수 있다.

- [43] 최종적으로, 상기와 같은 방법에 따라 제조된 혼합 슬러리를 분무 건조 후 500~700°C에서 5~10시간 동안 소성함으로써 본 발명에 따른 접촉분해용 촉매가 제조된다.
- [44] 이러한 방법으로 제조된 구형의 성형촉매는 수열안정성이 향상될 뿐만 아니라, 제올라이트의 산점이 보호되어 탄화수소 접촉분해시 높은 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있게 된다. 분무 건조를 위한 슬러리 제조시 망간, 인, 제올라이트 및 무기 산화물 간의 배합비율 및 혼합순서가 적절치 않을 경우에는 본 발명에서 요구하는 성능을 얻을 수 없게 된다.
- [45] 본 발명에 사용되는 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 200 이하인 ZSM-5, ZSM-11, 페리어라이트(Ferrierite), 모데나이트(Mordenite), MCM-22, SUZ-4, X, Y, L 형 제올라이트 중에서 선택될 수 있다. 제올라이트의 Si/Al 몰 비율이 200 보다 큰 경우에는 산점의 수가 적어 활성이 감소할 수 있으며, 또한 이러한 제올라이트 합성은 경제적이지 못하다는 단점을 갖는다. 본 발명에 따른 방법에 있어서, 제올라이트는 촉매의 총 중량을 기준으로 1~50 중량%가 사용된다.
- [46] 본 발명에 사용되는 망간 전구체로는 망간의 설페이트, 니트레이트, 클로라이드, 또는 아세테이트 화합물을 사용할 수 있으며, 보다 구체적인 망간 전구체의 예로는 클로라이드와 아세테이트 화합물을 들 수 있다.
- [47] 제올라이트의 슬러리 제조 단계 또는 제올라이트, 클레이 및 무기산화물의 혼합 슬러리 제조단계에 망간 전구체를 함께 넣고 교반하여 제올라이트의 산점을 최대한 보호함으로써 경질 올레핀의 수율을 개선할 수 있게 된다.
- [48] 망간 전구체의 사용량은 최종 촉매에 함유되는 망간 산화물(MnO_2)의 양이 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01~5.0 wt%가 되도록 하는 것이 바람직하다. 최종 촉매에 담지되는 망간 산화물(MnO_2)의 함량이 0.01 wt%보다 적은 경우에는 산점 보호 및 수열안정 효과가 미미하며, 반대로 5.0 wt%보다 많은 경우에는 산점이 급격히 감소하여 촉매 활성이 감소하는 문제가 있다.
- [49] 본 발명에 따른 접촉분해 촉매에 있어서, 클레이는 촉매의 총 중량을 기준으로 21~70 wt%의 범위로 사용될 수 있다. 클레이의 사용량이 21 wt%보다 적으면 마모 강도 및 촉매 비중과 같은 유동화 촉매의 물리적 특성 조절에 문제가 있고, 반대로 70 wt%보다 많으면 전체적인 촉매 활성이 감소될 우려가 있다.
- [50] 본 발명에 사용되는 무기 산화물은 구형의 촉매를 제조하기 위한 결합제로서, Al_2O_3 , SiO_2 , 또는 $Al_2O_3-SiO_2$ 일 수 있으며, 본 발명에 따른 접촉분해촉매의 제조방법에 사용되는 무기 산화물 전구체는 Al_2O_3 , SiO_2 , 또는 $Al_2O_3-SiO_2$ 를 포함하는 졸, 겔 또는 용액의 형태를 갖는다. 본 발명에 있어서 무기 산화물의 바람직한 사용량은 촉매의 총 중량을 기준으로 1~40 wt%이다. 무기 산화물의 사용량이 1 wt%보다 적으면 구형 성형촉매의 마모 강도가 부족할 우려가 있으며, 40 wt%보다 많으면 접촉분해 활성이 감소하는 문제가 있다.
- [51] 본 발명에 따른 접촉분해 촉매의 제조에 사용되는 인 전구체의 예로는 H_3PO_4 , $(NH_4)_3PO_4$, $H(NH_4)_2(PO_4)$ 및 $H_2(NH_4)PO_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 수용성

인 화합물을 들 수 있으며, 그 사용량은 최종 촉매 내에 존재하는 P_2O_5 의 함량이 1~15wt%가 되도록 하는 것이 바람직하다. 촉매에 대한 P_2O_5 의 함량이 1 wt%보다 적은 경우에는 제올라이트의 수열안정화 효과가 감소하는 문제가 있을 수 있고, 반대로 15 wt%보다 많은 경우에는 과도한 산점 감소로 인해 접촉분해 활성이 감소할 우려가 있다.

- [52] 혼합된 슬러리에 함유된 인 성분과 망간 성분은 슬러리에 용해된 상태로 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물 모두에 수식되어, 제올라이트의 산점을 보호하는 동시에, 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물의 열적 안정성을 향상시킴으로써, 촉매의 안정성 및 분해 활성을 최대화 할 수 있게 된다.
- [53] 최종적으로, 혼합된 상기 슬러리를 분무 건조 후 500~700°C에서 5~10시간 동안 소성함으로써 본 발명에 따른 접촉분해용 촉매가 제조된다.
- [54] 본 발명에 따라 제조된 상기 촉매는 C_4 이상의 탄화수소로부터 에틸렌과 프로필렌을 고수율 및 고선택성으로 제조하기 위한 유동층 접촉분해 반응용 구형(microspheroidal) 성형 촉매로서 사용되며, 여기에서 C_4 이상의 탄화수소는 30 200°C의 끓는점을 갖는 탄화수소를 의미한다.
- [55] 또한 본 발명에 따른 접촉분해용 촉매는 고온 다습한 분위기에서 높은 분해 활성 및 안정성을 나타내는 특징을 가지므로, 접촉분해 반응 외에도 이성화 반응, 알킬화반응, 에스테르화 반응 및 산화/환원 반응 등과 같이 수열 안정성이 요구되는 촉매반응에도 활용가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

- [56] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 목적을 구현하기 위한 구성 및 방법을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [57] **비교예 1 : P-La-Mn/ZSM-5 제조**
- [58] 200 g의 ZSM-5를 40.5 g의 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 가 녹아있는 3,000 ml 수용액에서 3시간 동안 상온 교반한 후 진공 건조 및 소성(650°C, 6시간)하였다. 소성하여 얻어진 시료 200 g을 89 g의 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 가 녹아있는 3,000 ml 수용액에서 3시간 동안 상온 교반한 후 진공 건조 및 소성(650°C, 6시간)하였다. 이후 계속하여 얻어진 시료 200 g을 25.5 g의 85% H_3PO_4 가 녹아있는 3,000 ml 수용액에서 3시간 상온 교반한 후 진공 건조 및 소성(650°C, 6시간)하였다.
- [59] **비교예 2 : P-Mn/ZSM-5 제조**
- [60] 200 g의 ZSM-5를 40.5 g의 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 가 녹아있는 3,000 ml 수용액에서 3시간 동안 상온 교반한 후 진공 건조 및 소성(650°C, 6시간)하였다. 소성하여 얻어진 시료 200 g을 25.5 g의 85% H_3PO_4 가 녹아있는 3,000 ml 수용액에서 3시간 동안 상온 교반한 후 진공 건조 및 소성(650°C, 6시간)하였다.
- [61] **비교예 3 : P/ZSM-5 제조**
- [62] 200 g의 ZSM-5를 25.5 g의 85% H_3PO_4 가 녹아있는 3,000 ml 수용액에서 3시간

동안 상온 교반한 후 진공 건조 및 소성(650°C, 6시간)하였다.

[63] **비교예 4~6**

[64] 비교예 1~3의 시료를 사용하여 접촉분해 반응 실험을 위한 구형 성형촉매를 다음과 같이 제조하였다.

[65] 비교예 1의 시료 120 g을 증류수 200 g에 서서히 넣으며 교반하여, 제올라이트 슬러리를 준비하였다. 이와 함께 클레이 144 g을 증류수 176 g에 동일한 방법으로 넣으며 교반하여 클레이 슬러리를 준비하였다. 제올라이트와 클레이를 결합하여 구형 성형촉매를 만드는 무기 산화물 결합체로서 알루미늄 졸 (고형분 함량 8.4%, pH2~3) 439 g을 사용하였다. 제올라이트 슬러리, 클레이 슬러리 및 알루미늄 졸을 함께 교반하여 균일하게 섞어주고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 비교예 4의 성형촉매를 제조하였다. 이하 동일한 절차와 방법으로 비교예 2와 3의 제올라이트를 사용하여 비교예 5와 6의 촉매를 제조하였다.

[66] **비교예 7**

[67] 비교예 1의 시료 120 g을 증류수 200 g에 서서히 넣으며 교반하여, 제올라이트 슬러리를 준비하였다. 이와 함께 클레이 144 g을 증류수 176 g에 동일한 방법으로 넣으며 교반하여 클레이 슬러리를 준비하였다. 제올라이트와 클레이를 결합하여 구형 성형촉매를 만드는 무기 산화물 결합체로는 알루미늄 졸 (고형분 함량 8.4%, pH2~3) 439 g과 85% H₃PO₄ 33.1 g을 균일하게 섞어 사용하였다. 제올라이트 슬러리, 클레이 슬러리 및 무기 산화물 결합체를 함께 교반하여 균일하게 섞어주고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 비교예 7의 성형촉매를 제조하였다.

[68] 하기 표 1에 비교예 4~7 촉매의 화학조성 결과를 정리하였다.

[69] 표 1

촉매	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
조성, 중량 %				
Zeolite	29.3	33.9	37.0	27.5
Clay	47.9	47.9	47.9	44.8
Al ₂ O ₃	12.3	12.3	12.3	11.5
SiO ₂	-	-	-	-
P ₂ O ₅	2.9	2.9	2.9	9.1
LaO	5.1	-	-	4.7
MnO ₂	2.6	3.0	-	2.5

[70] **실시예 1~2**

[71] 120 g의 ZSM-5를 4.5 g의 MnCl₂·4H₂O가 녹아있는 376 ml 수용액에서 6시간

동안 60°C에서 교반하였다. 이후 클레이 144 g을 소량씩 첨가하며 고점도 슬러리 혼합기를 사용하여 3시간 동안 교반하였다. 알루미늄 졸 (고형분 8.4%, pH2~3) 439 g을 85% 인산 30.5 g 및 1.8 g의 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 과 35°C에서 8시간 동안 충분히 섞으면서 안정화시켜 무기 산화물 결합제로 사용한다. 상기의 제올라이트/클레이 슬러리와 무기 산화물 슬러리를 균일 혼합하고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 실시예 1의 촉매를 제조하였다.

[72] ZSM-5의 수식과 결합제 안정화에 사용된 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양이 각각 11.2 g과 3.1 g이고, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 함께 결합제 안정화에 사용된 H_3PO_4 의 양이 43.8 g인 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 실시예 2의 촉매를 제조하였다.

[73] 실시예 3~4

[74] 120 g의 ZSM-5를 4.5 g의 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 가 녹아있는 376 ml 수용액에서 6시간 동안 60°C에서 교반하였다. 이후 클레이 144 g을 소량씩 첨가하며 고점도 슬러리 혼합기를 사용하여 3시간 동안 교반하였다. Pseudo Boehmite(Al_2O_3 함량 72%) 56.7 g을 498 g의 물에 분산시킨 후 85% 인산 30.5 g 및 1.8 g의 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 과 35°C에서 8시간 동안 충분히 섞고, 5.32 g의 개미산을 넣어 교반함으로써 안정화된 무기 산화물 슬러리를 준비하였다. 상기의 제올라이트/클레이 슬러리와 무기 산화물 슬러리를 균일 혼합하고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 실시예 3의 촉매를 제조하였다.

[75] ZSM-5의 수식과 결합제 안정화에 사용된 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양이 각각 15.5 g과 4.8 g이고, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 함께 결합제 안정화에 사용된 H_3PO_4 의 양이 51.3 g인 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 실시예 4의 촉매를 제조하였다.

[76] 실시예 5~6

[77] 120 g의 ZSM-5를 4.5 g의 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 가 녹아있는 376 ml 수용액에서 6시간 동안 60°C에서 교반하였다. 이후 클레이 144 g을 소량씩 첨가하며 고점도 슬러리 혼합기를 사용하여 3시간 동안 교반하였다. Al_2O_3 기준 8%의 황산알루미늄 용액 199 g에 SiO_2 기준 29% 물유리 23.6 g을 균일하게 섞은 후, 85% 인산 15.95 g 및 1.8 g의 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 과 35°C에서 8시간 동안 충분히 섞어 무기 산화물 슬러리를 준비하였다. 상기의 제올라이트/클레이 슬러리와 무기 산화물 슬러리를 균일 혼합하고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 실시예 5의 촉매를 제조하였다.

[78] ZSM-5 수식과 결합제 안정화에 사용된 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양이 각각 11.4 g과 5.8 g이고, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 함께 결합제 안정화에 사용된 H_3PO_4 의 양이 71.2 g인 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 실시예 6의 촉매를 제조하였다.

[79] 하기 표 2에 실시예 1~6 촉매의 화학조성 결과를 정리하였다.

[80] 표 2

축매	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
조성, 중량 %						
Zeolite	37.2	35.9	36.7	34.8	40.2	35.5
Clay	44.7	43.1	44.1	41.6	48.1	42.6
Al ₂ O ₃	11.4	11.0	12.5	11.8	5.3	4.7
SiO ₂	-	-	-	-	2.3	2.0
P ₂ O ₅	5.8	8.1	5.8	9.2	3.3	13.0
LaO	-	-	-	-	-	-
MnO ₂	0.9	1.9	0.9	2.6	0.8	2.2

[81] 실시예 7-8

[82] 90 g의 ZSM-5를 4.5 g의 MnCl₂·4H₂O가 녹아있는 376 ml 수용액에서 6시간 동안 60°C에서 교반하였다. 이후 클레이 144 g을 소량씩 첨가하며 고점도 슬러리 혼합기를 사용하여 3시간 동안 교반하였다. Al(NO₃)₃·9H₂O 62.4 g을 220 mL의 물에 녹인 후 85% 인산 21.5 g 및 1.3 g의 MnCl₂·4H₂O과 35°C에서 8시간 동안 충분히 섞은 다음, 상기의 제올라이트/클레이 슬러리와 균일 혼합하고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 실시예 7의 축매를 제조하였다.

[83] 사용된 ZSM-5의 양이 120 g이고, 제올라이트의 수식과 무기 산화물의 안정화에 사용된 MnCl₂·4H₂O의 양이 각각 11.4 g과 5.8 g이고, MnCl₂·4H₂O와 함께 무기 산화물 안정화에 사용된 H₃PO₄의 양이 61.2 g인 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 실시예 8의 축매를 제조하였다.

[84] 비교예 8

[85] 120 g의 ZSM-5를 376 ml의 물에서 6시간 상온 교반하였다. 이후 클레이 144 g을 소량씩 첨가하며 고점도 슬러리 혼합기를 사용하여 3시간 동안 교반하였다. Al(NO₃)₃·9H₂O 62.4 g을 220 mL의 물에 녹인 후 85% 인산 21.5 g과 충분히 섞고, 상기의 제올라이트/클레이 슬러리와 균일 혼합하고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 비교예 8의 축매를 제조하였다.

[86] 비교예 9

[87] 22.8 g의 MnCl₂·4H₂O과 AlCl₃·6H₂O 222.6 g가 녹아있는 576 ml 수용액에 85% H₃PO₄ 13.2 g을 넣고 3시간 동안 교반하였다. 이후 암모니아수를 천천히 떨어트리며 pH 11로 조절한다. 침전물을 걸러낸 후 100°C에서 건조하고 650°C에서 5시간 동안 소성하여 MnAlPOx를 제조하였다. MnAlPOx 32.6 g과 ZSM-5 120 g을 증류수 200 g에 넣고 교반하여, MnAlPOx/ZSM-5 슬러리를 제조하였다. 이후 클레이 111.4 g을 증류수 176 g에 동일한 방법으로 넣으며 교반하여 클레이 슬러리를 준비하였다. 제올라이트와 클레이를 결합하여 구형 성형축매를 만드는 무기 산화물 결합체로서 알루미나 졸(고형분 함량 8.4 %,

pH2~3) 439 g을 사용하였다. 제올라이트 슬러리, 클레이 슬러리 및 알루미늄나 졸을 함께 교반하여 균일하게 섞어주고, 분무 건조 후 650°C에서 6시간 동안 소성하여 비교예 9의 성형촉매를 제조하였다.

[88] 하기 표 3에 실시예 7-8 및 비교예 8, 9 촉매의 화학조성 결과를 정리하였다.

[89] 표 3

촉매	실시예 7	실시예 8	비교예 8	비교예 9
조성, 중량 %				
Zeolite	34.8	37.8	42.0	39.9
Clay	55.8	45.3	50.4	37.0
Al ₂ O ₃	3.3	2.7	3.0	20.0
SiO ₂	-	-	-	-
P ₂ O ₅	5.1	11.9	4.6	1.4
LaO	-	-	-	-
MnO ₂	1.0	2.38	-	1.7

[90] 실험예 1 : 촉매활성도 평가

[91] 비교예 4~9와 실시예 1~8의 촉매 14종에 대한 촉매의 활성도를 측정하기 위하여 760, 24시간 동안 100% 수증기 분위기에서 수열 처리하였다. 촉매 활성을 측정하기 위한 조건은 1) 반응온도 675°C, 2) WHSV=8/h, 3) 촉매 양 6 g이었으며, 나프타 (b.p. 30~135°C)를 반응물로 사용하였다. 하기 표 4~6에 비교예와 실시예에 따른 촉매의 반응 결과를 정리하였다.

[92] 결과로부터 알 수 있듯이 구형의 성형촉매를 제조함에 있어 Mn과 P를 본 발명의 실시예에 나타난 방법에 따라 도입함으로써 높은 반응 전환율과 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 첨가된 망간과 인은 제올라이트뿐만 아니라 무기 산화물과 클레이를 안정화시키는데 효과적일 뿐만 아니라, 제올라이트의 산점을 보호함으로써 높은 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있다., 2) WHSV=8/h, 3) 촉매 양 6 g이었으며, 나프타 (b.p. 30~135°C)를 반응물로 사용하였다. 하기 표 4~6에 비교예와 실시예에 따른 촉매의 반응 결과를 정리하였다.

[93] 결과로부터 알 수 있듯이 구형의 성형촉매를 제조함에 있어 Mn과 P를 본 발명의 실시예에 나타난 방법에 따라 도입함으로써 높은 반응 전환율과 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 첨가된 망간과 인은 제올라이트뿐만 아니라 무기 산화물과 클레이를 안정화시키는데 효과적일 뿐만 아니라, 제올라이트의 산점을 보호함으로써 높은 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[94] 표 4

	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
--	-------	-------	-------	-------	-------	-------

생성물 분포, wt%

C ₂ =	16.5	14.4	13.5	13.3	11.2	14.4
C ₃ =	19.6	19.4	19.4	19.2	18.1	19.2
C ₂ -	7.8	7.0	8.5	6.4	5.6	7.5
C ₃ -	4.9	4.3	6.0	3.2	2.3	4.1
C ₄	10.6	10.8	10.2	10.1	9.5	10.7
C ₅ (iso-C ₅ , n-C ₅)	7.4	9.3	10.6	10.6	12.3	6.8

[95] 표 5

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
--	-------	-------	-------	-------	-------

생성물 분포, wt%

C ₂ =	19.5	19.4	21.8	21.7	20.5
C ₃ =	21.4	20.9	20.0	19.8	21.5
C ₂ -	9.1	9.6	10.1	10.1	9.1
C ₃ -	5.8	5.8	4.5	4.3	3.9
C ₄	9.3	9.7	7.4	7.3	8.4
C ₅ (iso-C ₅ , n-C ₅)	4.4	4.2	1.6	1.4	3.6

[96] 표 6

	실시예 6	실시예 7	실시예 8
생성물 분포, wt%			
C ₂ =	20.8	21.7	21.9
C ₃ =	20.3	21.0	22.3
C ₂ -	9.8	9.5	9.8
C ₃ -	4.7	3.7	4.1
C ₄	8.5	7.6	7.0
C ₅ (iso-C ₅ , n-C ₅)	2.0	2.4	2.4

- [97] 즉, 본 발명에 따른 경질 올레핀 제조용 접촉분해 촉매는, 상업적 적용이 가능한 성형촉매를 제조함에 있어 경질올레핀의 수율향상을 위하여 제올라이트 산점을 망간으로 수식하고, 수식된 제올라이트가 성형촉매 구조에서 고효율 특성을 장시간 유지할 수 있도록, 인과 망간으로 무기 산화물 결합제와 매트릭스 성분을 안정화시킨 것으로서, 복잡한 제올라이트 수식 단계와 성형촉매 제조단계로 구성된 종래기술에 비하여 제조 과정이 경제적이라는 장점을 갖는다.
- [98] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 가능하나, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

- [1] 1~50 wt%의 제올라이트, 21~70 wt%의 클레이, 및 1~40 wt%의 무기 산화물로 이루어진 촉매성분에 0.01~5.0 wt%의 MnO_2 와 1~15 wt%의 P_2O_5 가 동시에 담지된 것을 특징으로 하는 C_4 이상의 탄화수소로부터 경질 올레핀을 생산하기 위한 접촉분해 촉매.
- [2] 제1항에 있어서, 상기 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 200 이하인 ZSM-5, ZSM-11, 페리어라이트(Ferrierite), 모데나이트(Mordenite), MCM-22, SUZ-4, X, Y, L 형 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매.
- [3] 제1항에 있어서, 상기 무기 산화물은 Al_2O_3 , SiO_2 , 또는 $Al_2O_3-SiO_2$ 인 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매.
- [4] 제1항에 있어서, 상기 C_4 이상의 탄화수소는 30~200°C의 끓는점을 갖는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매.
- [5] C_4 이상의 탄화수소로부터 경질 올레핀을 생산하기 위한 접촉분해 촉매의 제조방법에 있어서,
 (a) 제올라이트, 클레이 및 무기 산화물 전구체에 인 전구체 및 망간 전구체를 혼합 교반하여 혼합 슬러리를 제조하는 단계; 및
 (b) 상기 혼합 슬러리를 분무 건조 후 소성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [6] 제5항에 있어서, 상기 (a) 혼합 슬러리 제조단계는: (i) 상기 제올라이트를 상기 망간 전구체와 혼합한 다음 상기 클레이를 첨가하고 교반하여 제올라이트/클레이 슬러리를 제조하는 단계;
 (ii) 상기 무기 산화물 전구체에 상기 인 전구체 및 상기 망간 전구체를 혼합 교반하여 무기 산화물 슬러리를 제조하는 단계; 및
 (iii) 상기 제올라이트/클레이 슬러리와 상기 무기 산화물 슬러리를 균일 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [7] 제5항에 있어서, 상기 (a) 혼합 슬러리 제조단계는: (i) 상기 제올라이트를 상기 망간 전구체와 혼합하여 제올라이트 슬러리를 제조하는 단계;
 (ii) 상기 무기 산화물 전구체에 상기 인 전구체 및 상기 망간 전구체를 혼합 교반하여 무기 산화물 슬러리를 제조하는 단계; 및
 (iii) 상기 제올라이트 슬러리, 상기 무기 산화물 슬러리 및 클레이를 균일 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [8] 제5항에 있어서, 상기 (a) 혼합 슬러리 제조단계는 상기 제올라이트, 클레이, 무기 산화물 전구체, 인 전구체 및 망간 전구체를 동시에 혼합하여 교반함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [9] 제5항에 있어서, 상기 제올라이트는 Si/Al 몰 비율이 200 이하인 ZSM-5, ZSM-11, 페리어라이트(Ferrierite), 모데나이트(Mordenite), MCM-22, SUZ-4,

X, Y, 및 L 형 제올라이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.

- [10] 제5항에 있어서, 상기 무기 산화물 전구체는 Al_2O_3 , SiO_2 , 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 를 포함하고, 졸, 겔 또는 용액의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [11] 제5항에 있어서, 상기 C4 이상의 탄화수소는 30~200°C의 끓는점을 갖는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [12] 제5항에 있어서, 상기 망간 전구체는 망간의 설페이트, 니트레이트, 클로라이드, 또는 아세테이트 화합물인 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [13] 제5항에 있어서, 상기 인 전구체는 H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{H}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)$ 및 $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 로 이루어진 균으로부터 선택된 수용성 인 화합물인 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.
- [14] 제5항에 있어서, 상기 접촉분해 촉매는 1~50 wt%의 제올라이트, 21~70 wt%의 클레이, 및 1~40 wt%의 무기 산화물로 이루어진 촉매성분에 0.01~5.0 wt%의 MnO_2 와 1~15 wt%의 P_2O_5 가 동시에 담지된 형태로 이루어지는 것을 특징으로 하는 접촉분해 촉매의 제조방법.

[Fig. 1]

