



등록특허 10-2431019



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월11일
(11) 등록번호 10-2431019
(24) 등록일자 2022년08월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 11/05 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01) *C10G 11/18* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 11/05 (2013.01)
B01J 29/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7002121
- (22) 출원일자(국제) 2017년06월22일
심사청구일자 2020년06월16일
- (85) 번역문제출일자 2019년01월22일
- (65) 공개번호 10-2019-0020793
- (43) 공개일자 2019년03월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/038740
- (87) 국제공개번호 WO 2017/223310
국제공개일자 2017년12월28일

(30) 우선권주장
15/190,327 2016년06월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

CN102439121 A*

(뒷면에 계속)

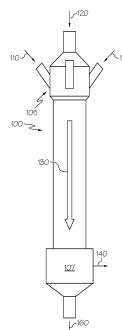
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 임병서

(54) 발명의 명칭 고 가혹도의 유동 접촉 분해 장치를 위한 공정

(57) 요약

가스 응축물을 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 방법의 구현예는, 하향 유동 고-가혹도 유동 접촉 분해 반응기(HSFCC)의 상부 영역에 가스 응축물을 공급하는 단계를 포함하되, 상기 가스 응축물은 파라핀을 적어도 50중량% 및 올레핀을 0.1중량% 미만 포함한다. 상기 방법은 촉매 대 가스 응축물 중량비가 약 5:1 내지 약 40:1인 것을 특징으로 하는 양으로 촉매를 하향 유동 HSFCC 반응기의 상부 영역에 공급하는 단계를 추가로 포함하되, 상기 촉매는 평균 입자 직경이 0.01 내지 0.2 μm 이고, Si/A1 몰비가 20 내지 40이고, 표면적이 적어도 20cm²/g인 나노-ZSM-5 제올라이트 촉매를 포함한다. 상기 방법은 약 500°C 내지 약 700°C의 반응 온도에서 촉매의 존재 하에 상기 가스 응축물을 분해하여 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림을 생성시키는 단계를 추가로 포함한다.

대 표 도

(52) CPC특허분류

C07C 4/06 (2013.01)

C10G 11/18 (2013.01)

C07C 2529/08 (2013.01)

C07C 2529/40 (2013.01)

C07C 2529/80 (2013.01)

C10G 2400/20 (2013.01)

(72) 발명자

알-아실 아메드

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퓨터 내

알고지브 왈라

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퓨터 내

알-그라미 무사에드

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퓨터 내

(56) 선행기술조사문현

KR1020090098805 A*

US20120088654 A1*

KR1020110034594 A*

US20090035191 A1*

CN1915516 C

KR101347189 B1

KR1020080035701 A

US20090288990 A1

KR1020110111293 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

가스 응축물을 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림으로 전환하는 방법으로서, 하향 유동 고 가혹도 유동 접촉 분해 반응기(HSFCC)의 상부 영역에 가스 응축물을 공급하고, 상기 가스 응축물이 적어도 50중량%의 파라핀을 포함하는 단계; 촉매 대 가스 응축물의 중량비가 5:1 내지 40:1인 것으로 특징지어지는 양으로 촉매를 하향 유동 HSFCC 반응기의 상부 영역에 공급하고, 상기 촉매가 평균 입자 직경이 0.01 내지 $0.2\mu\text{m}$ 이고, Si/Al 몰비가 20 내지 40이고, 표면적이 적어도 $20\text{cm}^2/\text{g}$ 인 나노 ZSM-5 제올라이트 촉매를 포함하는 단계; 및 500°C 내지 700°C의 반응 온도에서 상기 촉매의 존재 하에 상기 가스 응축물을 분해하여 프로필렌을 포함하는 상기 생성물 스트림을 생성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하향 유동 HSFCC 반응기의 상부 영역으로 수증기(steam)를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 분해가 1 내지 2 기압의 압력에서 발생하여 프로필렌을 포함하는 상기 생성물 스트림을 생성하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가스 응축물이 올레핀을 0.1중량% 미만 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 Si/Al 원자비가 25 내지 35인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 생성물 스트림이 적어도 20중량% 수율의 프로필렌을 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 생성물 스트림이 적어도 10중량% 수율의 에틸렌을 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 나노 ZSM-5 촉매가 인으로 함침된, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 촉매가 나노 ZSM-5 촉매를 10 내지 50중량%를 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매가 USY(초안정성 Y 제올라이트)를 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 가스 응축물은 하향 유동 유동 접촉 분해 반응기에서의 체류 시간이 0.7초 내지 10초인,

방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 가스 응축물이 나프텐 및 방향족을 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 가스 응축물이 파라핀 65중량%, 올레핀 0중량%, 나프텐 21중량% 및 방향족 15중량%를 포함하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 가스 응축물이 진정한 비등점 분석에 따라 측정될 때, 초기 비등점이 적어도 0°C이고 최종 비등점이 적어도 450°C인, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 가스 응축물이 ASTM 2699 또는 ASTM 2700에 따르는 연구 옥탄가(RON)가 70 내지 75인, 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 그 전체가 참조로 편입된, 2016년 6월 23일자로 출원된 미국 특허 출원 제15/190,327호에 우선권을 주장한다.

[0003]

기술 분야

[0004]

본 발명의 구현예는 일반적으로 유동 접촉 분해 공정에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 고 가속도 유동 접촉 분해(HSFCC) 장치에 사용되는 분해 촉매에 관한 것으로, 상기 분해 촉매는 나노-ZSM-5 제올라이트를 포함한다.

배경 기술

[0005]

경질 올레핀에 대한 전세계 수요의 증가는 많은 통합 정유소에서 여전히 중요한 과제이다. 특히, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 같은 일부 유용한 경질 올레핀의 생산은 순수 올레핀 스트림이 중합체 합성의 기초 블록으로 여겨지면서 주목을 끌고 있다. 경질 올레핀의 생산은 공급 유형, 작동 조건 및 촉매 유형과 같은 여러 공정 변수에 따라 달라진다. 보다 높은 수율의 프로필렌 및 경질 올레핀의 제조에 사용될 수 있는 방안들에도 불구하고, 이 분야에서 치열한 연구 활동이 여전히 수행되고 있다. 상기의 방안에는 HSFCC 장치의 사용, 상기 공정에 대한 보다 선택적 촉매의 개발 및 보다 유리한 환경 설정을 위한 공정의 구성 강화가 포함된다.

[0006]

HSFCC 공정은 기존의 유동 접촉 분해 장치보다 최대 4 배 높은 프로필렌 수율을 생성하고, 어느 범위의 석유 증기에 대한 전환율을 높일 수 있다. 즉, 광범위한 공급물 품질에서 최대의 프로필렌과 전환율을 달성하는 것이 HSFCC에 대한 촉매 설계에 상당한 과제이다.

[0007]

더욱이, 종래의 FCC 공급원료는 가수 분해된 바닥부터 진공 가스 오일 및 대기 잔류물과 같은 중질 공급물 분획에까지 이른다. 그러나 이러한 공급 원료는 제한되어 있고, 비용이 많이 들고 에너지 집약적인 정유 단계를 거쳐 획득됨으로써, 증가하는 시장 수요를 충족시키지 못할 것으로 예상된다.

[0008]

HSFCC 촉매에 제올라이트의 첨가가 경질 올레핀의 수율을 향상시키기 위해 활용되는데, 그것의 형상 선택성, 특수 기공 구조 및 큰 비표면적 때문이다. 그러나, 제올라이트의 결정 크기가 경질 탄화수소의 분자 직경에 가까운 경우, 미세 기공 내에서 반응물/생성물 분자의 확산은 일반적으로 반응의 속도 제한 단계이다. 또한, 제올라이트의 결정 표면은 코크스 형성에 민감하여, 미세 기공의 접근성을 방해함으로써 촉매를 불활성화시킨다.

발명의 내용

[0009]

본 발명의 구현예들은 나노-ZSM-5 제올라이트상의 코크스 형성 및 기공 확산을 감소시키면서 나노 ZSM-5 촉매를 갖는 촉매를 사용하여 가스 응축물을 경질 올레핀으로 전환시키는, 개선된 HSFCC 분해 장치에 관한 것이다.

[0010]

일 구현예에서, 가스 응축물을 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 방법이 제공된다. 상기 방법은 가스 응축물을 하향 유동 고-가속도 유동 접촉 분해 반응기(HSFCC)의 상부 영역에 공급하는 단계를 포함하되, 상기 가스 응축물은 파라핀을 적어도 50중량% 포함하고, 일부 구현예에서는, 올레핀을 0.1중량% 미만 포함한다. 상기 방법은 추가로 촉매 대 가스 응축물 중량비가 약 5:1 내지 약 40:1인 것을 특징으로 하는 양으로 하향 유동 HSFCC 반응기의 상부 영역에 촉매를 공급하는 단계를 포함하되, 상기 촉매는 평균 입경이 0.01~0.2 μm 이고 Si/Al 원자 비가 20~40이고, 표면적이 적어도 20 cm^2/g 인 나노-ZSM-5 제올라이트 촉매를 포함한다. 상기 방법은 약 500°C 내지 약 700°C의 반응 온도에서 촉매의 존재 하에 가스 응축물을 분해하여 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림을 생성시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0011]

본 발명에 설명된 구현예의 부가적인 특징 및 이점은 다음의 상세한 설명에서 설명될 것이고, 부분적으로는 해당 설명으로부터 당업자에게 명백하거나, 또는 이하 상세한 설명, 청구범위 및 첨부 도면을 포함하여, 본 발명에 기술된 구현예를 실행함으로써 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 본 발명의 하나 이상의 구현예에 따른 하향 HSFCC 반응기의 개략도이다.

도 2a는 다양한 수산화나트륨에서의 나노-ZSM-5계 촉매 구현예의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

도 2b는 도 2a의 XRD 패턴의 확대된 부분이다.

도 3은 합성 용액 중 Al/Si 및 Na/Si 비에 기초한 촉매 합성 용액의 상 선택도를 나타내는 그래프이다.

도 4a는 미크론 크기의 ZSM-5 제올라이트 구현예의 환경 주사 전자 현미경(ESEM) 현미경 사진이다.

도 4b는 나노-ZSM-5 제올라이트 구현예의 ESEM 현미경 사진이다.

도 5a는 상이한 Na 및 Al 농도로 합성된 ZSM-5 제올라이트 구현예에서 수행된 열 중량 분석(TGA)의 결과를 나타내는 중량 분율 대 온도의 그래프이다.

도 5b는 상이한 Na 및 Al 농도로 합성된 ZSM-5 제올라이트 구현예에 대해 수행된 도 5a의 TGA 분석의 결과를 추가로 도시하는 차동 중력 분석 대 온도의 그래프 플롯이다.

도 6a는 다중 질량 대 전하(m/z) 비에서 $Si/Al = 100$ 으로 제조된 고-실리카 MFI 형 제올라이트 구현예를 도시하는 열 탈착 분광기(Thermal Desorption Spectroscopy, TPD) 곡선이다.

도 6b는 다수의 m/z 비에서 $Si/Al = 20$ 으로 제조된 저-실리카 MFI 형 제올라이트 구현예를 도시하는 TPD 곡선이다.

도 7a는 Y 제올라이트 구현예의 ESEM 영상이다.

도 7b는 도 7a의 ESEM에 대응하는 Y 제올라이트 구현예의 에너지 분산 스펙트럼(EDS)이다.

도 8a는 란타늄-함침 Y 제올라이트 구현예의 ESEM 영상이다.

도 8b는 도 8a의 ESEM에 상응하는 란타늄-함침 Y형 제올라이트 구현예의 EDS이다.

도 9는 란타늄-함침 Y 제올라이트 형태에 대한 모체(parent) Y 제올라이트 구현예의 XRD 패턴이다.

도면에 기재된 구현예는 본질적으로 예시적인 것이며 청구 범위를 한정하려는 의도는 아니다. 또한, 도면의 개개의 특징은 상세한 설명의 견지에서 보다 완전히 명백해지고, 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

본 발명의 구현예는 나노 ZSM-5 제올라이트 촉매를 포함하는 촉매 슬러리의 존재 하에 하향 유동의 고-가혹도 유동 접촉 분해(HSFCC) 반응기에서 가스 응축물을 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 단계를 포함하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

[0014]

도 1에 도시된 바와 같이, 상기 장치 및 방법은 하향 유동 HSFCC 반응기(100)를 이용하되, 상기 가스 응축물(110)이 FCC 반응기(100)의 상부 영역(105)에 공급될 수 있다. 이와 유사하게, 촉매(120)는 촉매(120) 대 가스 응축물(110)의 중량비가 약 5:1 내지 약 40:1인 것을 특징으로 하는 양으로 HSFCC 반응기(100)의 상부 영역(105)에 공급될 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 촉매(120) 및 가스 응축물(110)은 하향 유동 HSFCC 반응기(100)의 상부 영역(105)에서 상이한 유입구를 통해 공급될 수 있다. 공급된 후에, 가스 응축물(110)은 약 500°C 내지 약 700°C의 반응 온도에서 촉매(120)의 존재 하에 분해되어 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림(140)을 생성한다. 일부 구현예에서, 촉매층은 HSFCC 반응기(100)의 바닥에 고정될 수 있다. 도시되지는 않았지만, 증기가 하향 유동 HSFCC로 주입되어 필요한 높은 작동 온도를 달성할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 가스 응축물(110)은 화살표(130)로 표시된 바와 같이 하향 경로를 따라 이동하면서 분해된다. 도시된 바와 같이, 촉매(120) 및 생성물 스트림(140)은 HSFCC 반응기(100)의 바닥에 있는 분리기 영역(107)을 통해 분리된 다음, 하향 유동 HSFCC 반응기(100)로부터 별도로 통과될 수 있다. 가스 응축물(110) 및 프로필렌을 포함하는 생성물 스트림(140)은 분리기 영역(107)에서 분리될 수 있다. 일부 구현예에서, 액체 생성물은 액체 수용기에서 수집될 수 있고, 가스 생성물은 물 치환에 의해 가스 뷔렛에서 수집될 수 있다.

[0015]

이론에 구애됨이 없이, 본 구현예는 기존의 HSFCC 반응기와 비교하여, 상기 생성물 스트림(140)에 보다 큰 프로필렌 수율을 제공할 수 있다. 특정 구현예에서, 생성물 스트림(140)은 적어도 20중량% 수율의 프로필렌을 포함

한다. 다른 구현예에서, 생성물 스트림(140)은 적어도 10중량% 수율의 에틸렌을 포함할 수 있다. 또한, 생성물 스트림(140)은 적어도 30중량% 수율의 에틸렌 및 프로필렌을 포함할 수 있다. 생성물 스트림은 3중량% 미만의 코크스, 또는 1중량% 미만의 코크스를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 하류 유동 HSFCC 반응기(100)는 고온, 보다 짧은 체류 시간 및 높은 촉매 대 오일 비를 특징으로 한다. 하나 이상의 구현예에서, 반응 온도는 500°C 내지 700°C, 또는 550°C 내지 630°C이다. 체류 시간과 관련하여, 가스 응축물은 체류 시간이 0.7초 내지 10초, 또는 1초 내지 5초, 또는 1초 내지 2초일 수 있다. 또한, 촉매 대 가스 응축물의 비는 5:1 내지 40:1, 또는 5:1 내지 25:1, 또는 5:1 내지 15:1, 또는 5:1 내지 10:1일 수 있다.

[0017] 가스 응축물(110)은 적어도 파라핀 50중량% 및 올레핀 0.1중량% 미만을 포함하는 고도 파라핀계 조성물이다. 또한, 가스 응축물(110)은 나프텐 및 방향족을 포함할 수 있다. 특성의 관점에서, 가스 응축물(110)은 진정한 비등점 분석에 따라 측정될 때, 초기 비등점이 적어도 0°C이고 최종 비등점이 적어도 450°C일 수 있다. 가스 응축물은 ASTM 2699 또는 ASTM 2700에 따라, 연구 옥탄가(RON)가 70 내지 75 일 수 있다.

[0018] 특정 구현예에서, 가스 응축물 파라핀 65중량%, 올레핀 0중량%, 나프텐 21중량% 및 방향족 화합물 15중량%을 포함하는 Khuff 가스 응축물(KGC)을 포함 할 수 있다. KGC같은 공급물은 낮은 황, 질소, 금속 및 콘라드슨(Conradson) 탄소 잔류 물(CCR)의 관점에서 매력적인 공급원료의 특성을 갖는다. 즉, KGC와 같이 가스 응축물의 파라핀이 높으면 프로필렌과 같은 경질 올레핀으로 분해하는 것은 매우 어려운 일이다. 적용 분야에 국한되지 않고, 본 발명의 하류 유동 HSFCC 장치는 KGC를 사용하여 이러한 과제를 극복하고 우수한 프로필렌 수율을 생성하면서, 현재 정유 FCC 반응기에 보완적인 역할을 한다.

[0019] 앞서 언급한 바와 같이, 슬러리 형태일 수 있는 촉매(120)는 평균 입경이 0.01 내지 0.2 μm 이고, Si/Al 몰비가 20 내지 40이고, 표면적이 적어도 $20\text{cm}^2/\text{g}$ 인 나노 ZSM-5 제올라이트를 포함한다. 추가의 구현예에서, 상기의 Si/Al 몰비는 25 내지 35이고, 상기 나노 ZSM-5는 표면적이 $30\text{cm}^2/\text{g}$ 이다. 달리 말하면, 나노 ZSM-5는 표면적이 $30\text{cm}^2/\text{g}$ 내지 $60\text{cm}^2/\text{g}$, 또는 $40\text{cm}^2/\text{g}$ 내지 $50\text{cm}^2/\text{g}$ 이다. 상기 나노-ZSM-5 제올라이트는 분해 반응 동안 발생하는 화산 한계를 해결함으로써, 분해 반응의 속도를 향상시켜 더 많은 올레핀을 생성시킨다. 또한, 나노-ZSM-5 제올라이트는 촉매의 표면에서 코크스 형성을 감소시킴으로써, 나노-ZSM-5 제올라이트 촉매의 수명을 연장시킨다.

[0020] 촉매 분해 활성의 증가를 위해, 나노-ZSM-5 제올라이트 촉매가 추가 성분으로 함침될 수 있다고 생각된다. 일 구현예에서, 나노 ZSM-5 촉매는 인이 함침되어 있다. 특정 구현예에서, 나노 ZSM-5 촉매는 인 1 내지 20중량% 또는 인 2 내지 10중량%를 포함한다. 선택적으로, 상기 나노 ZSM-5 촉매는 희토류 산화물로 함침된다.

[0021] 다양한 양의 나노 ZSM-5 제올라이트가 촉매와 함께 고려된다. 예를 들어, 촉매는 나노 ZSM-5 촉매를 10 내지 50중량%, 또는 나노 ZSM-5 촉매를 15 내지 40중량%, 또는 나노 ZSM-5 촉매를 15 내지 25중량% 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 촉매는 USY(초 안정성 Y 제올라이트)를 포함할 수 있다. 촉매 분해 활성의 증가를 위해, USY 촉매는 또한 추가 성분으로 함침될 수 있다. 특정 구현예에서, USY 촉매는 란타늄으로 함침될 수 있다. 다양한 양의 USY 촉매가 상기 촉매 내에 고려된다. 예를 들어, 상기 촉매는 USY 촉매를 10 내지 50중량%, 또는 USY 촉매를 15 내지 40중량%, 또는 USY 촉매를 15 내지 25중량% 포함할 수 있다.

[0023] 란타늄을 사용한 USY 제올라이트 함침은 경질 올레핀에 대한 선택성에 영향을 미친다. 희토류 함침 역시 촉매의 안정성과 활성을 향상시키는 역할을 한다. USY 제올라이트(또한 Y 제올라이트라고도 함)에서 란타늄 함침은 제올라이트 구조에서 탈 알루미늄 억제제로 작용하기 때문에, 활성 및 수열 안정성을 향상시키는데 사용된다.

[0024] 다양한 양의 알루미나가 역시 촉매 내에 고려된다. 하나 이상의 구현예에서, 촉매는 알루미나를 2 내지 20중량%, 또는 알루미나를 5 내지 15중량% 포함한다. 상기 촉매는 또한 실리카를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 촉매는 실리카를 0.1 내지 10중량%, 또는 실리카를 1 내지 5중량% 포함한다. 이론에 구애됨이 없이, 알루미나는 촉매의 결합제로서 작용할 수 있다.

[0025] 예를 들어 비제한적으로, 점토는 카울린, 몬모릴로나이트, 할로이사이트 및 벤토나이트에서 선택된 하나 이상의 성분을 포함한다. 특정 구현예에서, 점토는 카울린을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 촉매는 점토 30 내지 70중량%, 또는 점토 40 내지 60중량%를 포함할 수 있다.

[0026] 하나 이상의 구현예에서, 촉매는 나노 ZSM-5 촉매, USY 촉매, 알루미나, 점토 및 실리카를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 촉매는 나노 ZSM-5 촉매를 10 내지 50중량%, USY 촉매를 10 내지 50중량%, 알루미나를 2

내지 20중량%, 점토를 30 내지 70중량%, 및 실리카를 0.1 내지 10중량%를 포함한다. 또한, 상기 촉매는 나노 ZSM-5 촉매를 15 내지 25중량%, USY 촉매를 15 내지 25중량%, 알루미나를 5 내지 15중량%, 점토를 40 내지 60 중량% 및 실리카를 1 내지 5중량% 포함할 수 있다.

[0027] **실시예**

[0028] 다음의 실시예들은 앞서 기술된 본 발명의 하나 이상의 추가 특징을 도시한다.

[0029] 연구에 사용된 모든 화학 물질과 용매는 표 1에 나와 있다.

표 1

화학 물질 및 용매

화학 물질	공급자
루독스 TM40 콜로이드 실리카(SiO ₂)	듀퐁
테트라 프로필 암모늄 하이드록사이드(TPAOH, C ₁₂ H ₂₈ NOH), 40% w/w	알파 애사르
수산화나트륨(NaOH)	시그마 알드리치
알루미늄 이소프로록시드(Al(OI-Pr) ₃)	시그마 알드리치
Y 제올라이트(CBV-780)	제올리스트 인터내셔널
포름산	시그마 알드리치
점토	페트로 브라스
알루미나, Pural SB 그레이드	페트로 브라스
인산 수소 디암모늄	시그마 알드리치
질산 란타늄(III) 수화물	플루카

[0031] 실시예에서 사용한 Khuff 가스 응축물(KGC)의 기본 특성을 하기와 같이 표 2에 나타내었다.

표 2

KGC 특성

특성	석유 응축물 -1
밀도 @ 15°C, gm/cc	0.7695
탄소 잔류물(MCR), 중량%	0.03
유황, ppm	271
수소 함량, 중량%	14.1
금속, ppb	
V	<20
니켈	<20
Fe	<20
Na	50
PONA 분석, 중량%	
파라핀	63.9
올레핀	0
나프텐	21.3
방향족	14.8
TBP 분석, 중량%/°C	
5/10/30/	24/57/112/
50/80/FBP	163/273/478

[0033] **촉매 제조 과정**

[0034] **ZSM-5 제올라이트 합성**

[0035] Si 대 Al 률비가 100인 미크론 크기의 ZSM-5 제올라이트의 합성에 대한 세부 사항을 하기 표 3에 나타내었다.

Si 대 Al 비가 20 내지 33 인 나노 ZSM-5 제올라이트의 합성에 대한 세부 사항을 각각 표 4 및 표 5에 나타내었

다. 모든 성분 및 시약을 함께 혼합하고 이를 실온에서 하루 동안 교반함으로써 전구체 합성 용액을 제조하였다. 그리고 나서, 상기 혼합물을 테프론으로 라이닝된 강철 오토 클레이브로 옮기고 140°C에서 4 일 동안 가열하였다. 그 후, 용액을 원심 분리하고 고체 생성물을 수집 하였다. 그리고 나서, 상기 고체 생성물을 탈이온수에 분산시키고 원심 분리하여 최종 생성물을 얻은 다음, 80°C 오븐에서 건조시켰다. 생성물을 하기의 프로그램을 사용하여 하소시켰다. 3°C/분의 가열 속도를 사용하여, 상기 생성물을 200°C에서 2 시간 동안 유지시키고, 550°C에서 8 시간 동안 유지시켰다. 입자 직경이 1.1 μm 인 미크론 크기의 ZSM-5를 제조하는 한편, 일 실시 예에서는 Si 대 Al 몰비가 20이고 입자 크기가 0.07 μm 이고, 제 2 실시예에서는 Si 대 Al 몰비가 33이고 입자 크기가 0.084 μm 인 나노-ZSM-5 제올라이트를 제조하였다.

표 3

[0036] Si 대 Al 몰비가 100인 나노-ZSM-5 제올라이트에 대한 완성된 합성 용액 조성, 합성 세부 사항, 수율 및 상 선택도

샘플	합성 조건				합성 솔. 조성(mole/mole)					수율	생성물
	가열 시간(h)	가열 온도 (°C)	합성 용액 질량(g)	회전	H ₂ O	루독스 TM40	NaOH	TPAOH	Al(OI-Pr) ₃		
SAZ-10	120	140	40	공전	20	1	0	0.250	0.01	4.82	MFI
SAZ-11										4.78	
SAZ-12										4.78	

표 4

[0037] Si 대 Al 몰비가 20인 나노 ZSM-5 제올라이트에 대한 완성된 합성 용액 조성, 합성 세부 사항, 수율 및 상 선택도

샘플	합성 조건				합성 솔. 조성(mole/mole)					수율	생성물
	가열 시간(h)	가열 온도 (°C)	합성 용액 질량(g)	회전	H ₂ O	루독스 TM40	NaOH	TPAOH	Al(OI-Pr) ₃		
SAZ-25	120	140	40	동적	20	1	0.2	0	0.050	4.54	MFI
SAZ-26										4.53	
SAZ-27										4.51	
SAZ-28										4.31	

표 5

[0038] Si 대 Al 몰비가 33인 나노 ZSM-5 제올라이트의 합성 용액 조성, 합성 세부 사항, 수율 및 상 선택도

샘플	합성 조건				합성 솔. 조성(mole/mole)					수율	생성물
	가열 시간(h)	가열 온도 (°C)	합성 용액 질량(g)	회전	H ₂ O	루독스 TM40	NaOH	TPAOH	Al(OI-Pr) ₃		
SAZ-21	96	140	40	동적	20	1	0.1	0.250	0.030	2.14	MFI
SAZ-22										4.44	
SAZ-23										4.61	
SAZ-24										4.61	

나노-ZSM-5 제올라이트의 개질 및 최종 촉매 제제의 제조

[0040] 하기 절차는 하기 표 6에 기재된 조성물을 갖는 촉매 제제를 제조하는 것을 목적으로 한다.

표 6

[0041]

자체 제조 HSFCC 촉매의 촉매 조성

구성 요소	중량%	비고
ZSM-5	20	인이 제올라이트에 P_2O_5 7.5중량% 함침
USY	21	란타늄이 제올라이트에 La_2O_3 2.5중량% 함침
알루미나	8	Sasol에서 Pural SB
점토	49	카울린
실리카	2	콜로이드 실리카 Ludox TM-40으로서 첨가

[0042]

ZSM-5 제올라이트에 인을 함침시키고 Y 제올라이트에 란타늄을 함침시켰다. 함침된 제올라이트를 알루미나 바인더, 실리카 및 점토와 혼합하고 1시간 동안 교반 하였다. 얻어진 슬러리를 다음 프로그램에 따라 건조하고 하소하기 위해 온도 프로그래밍된 오븐에 넣었다:(비율(℃/분): 온도(℃):시간(시))

[0043]

7:125:7 → 3:200:1 → 2:320:1 → 2:440:7 → 1:500:1 → 7:100:1

[0044]

소성된 촉매를 모르타르 및 유봉을 사용하여 미분말로 분쇄 하였다. 그 후, 분쇄된 촉매를 40~120 μ m 분율로 체질하여 특성화 및 평가를 위해 사용하였다.

[0045]

상기 반응들은 석영 관형 반응기를 사용하여 Sakuragi Rikagaku(일본) Micro Activity Test(MAT) 장치에서 수행하였다. 합성된 촉매는 ASTM D-3907 방법에 따라 Khuff 가스 응축물 분해에 대해 평가하였다. 모든 촉매는 반응 전 3시간 동안 750℃에서 켰다. 실험은 30초 Time-on-Stream(TOS)에서 MAT 장치에서 수행하였다. 각 반응 후, 촉매를 30ml/min의 N_2 흐름을 이용하여 제거하였다. 액체 생성물을 액체 수용기에 수집하고 가스 생성물을 물 치환에 의해 가스 뷔렛에 수집하고, 분석을 위해 가스 크로마토 그래피(GC)로 보냈다. 사용된 촉매는 반응에서 생성된 코크스의 양을 측정하는데 사용하였다.

[0046]

마이크로 및 나노-ZSM-5 기반 촉매의 MAT 결과를 표 7에 나타내었다. 알 수있는 바와 같이, 촉매 3개의 경우, 18중량% 이상의 높은 프로필렌 수율을 수득하였다. Si 대 Al의 몰비가 33인 나노-ZSM-5는 Si-Al의 몰비가 20인 나노-ZSM-5를 사용하여 얻은 20.07중량%의 프로필렌 수율과 비교하여 21.12중량%의 가장 높은 프로필렌 수율을 달성했다. 미크론 크기의 ZSM-5는 18.78중량%의 가장 낮은 프로필렌 수율을 달성하였는데, 이것은 경질 올레핀의 선택적 생산을 위해 나노 ZSM-5 제올라이트에 의해 제공되는 더 높은 표면적의 역할을 나타낸다.

표 7

[0047]

자체 제조 나노 ZSM-5 기반 촉매의 MAT 결과의 강조 표시

촉매	Micro-ZSM-5(Si-to-Al = 100)	Nano-ZSM-5(Si-to-Al = 33)	Nano-ZSM-5(Si-to-Al = 20)
온도(℃)	650	650	650
T.O.S.(초)	30	30	30
증기로 췌	750℃, 3h	750℃, 3h	750, 3 시간
공급물	KGC	KGC	KGC
촉매제/KGC	8.14	8.21	8.39
수율(질량%)			
C2 =	8.95	10.97	9.39
C3 =	18.78	21.12	20.07
총 가스량	56.96	58.66	59.50
가솔린	36.83	36.51	33.06
경질유(LCO)	2.01	2.01	2.78
중질유(HCO)	0.91	0.64	0.71
코크	3.29	2.17	3.95
합계	100	100.00	100.00

[0048]

나노-ZSM-5 제올라이트의 특성

[0049] 유기 및 유기-무기 구조 유도체를 갖는 합성된 MFI형 제올라이트를 X 선 회절(XRD) 기술에 의해 조사하였고, 획득된 데이터는 도 2a 및 2b에 도시된 바와 같이 MFI형 제올라이트 구조의 회절 패턴과 정확히 일치 하였다.

[0050] 또한, XRD는 도 3에 제시된 바와 같이, $[AlO_4]/[SiO_4]$ 가 세로좌표를 따라 플로팅되고 $NaOH/[SiO_4]$ 가 가로좌표를 따라 플로팅된 위상 곡선(phase envelope)을 개발하는 데 사용되었다. 상기 다이어그램을 통해 MFI형 제올라이트가 위상 공간의 작은 영역에서만 형성된다는 것이 판단되었다. 상대적으로 저농도의 수산화나트륨(즉, $Si/Na \sim 5$)과 알루미늄(즉, $Si/Al \sim 25$)을 갖는 용액들이 순수한 MFI형 제품으로 이어지는 것으로 나타났다. 수산화나트륨 및 알루미나의 보다 낮은 농도는 도 3에 나타난 바와 같이, 미지 시료 및 비교적 중요한 농도의 무결정 상들을 포함하는 일부 혼합된 상 생성물을 제공하는 것으로 판찰되었다.

[0051] 도 4a 및 4b의 수득된 ESEM 현미경 사진을 입자 크기를 측정하고 합성된 샘플의 표면 형태를 결정하는 데 사용하였다. 선택된 샘플을 분석하여 도 4a 및 4b에 나타낸 바와 같이 생성된 MFI 제올라이트가 나노 크기의 입자 또는 마이크로 크기의 입자인지 여부를 나타내었다. 선택한 샘플의 평균 입자 크기 측정 값을 표 8에 나타내었다.

표 8

ZSM-5 제올라이트의 BET 측정

샘플	제올라이트	크기 특성	표면적 cm^2/g	입자 지름(μm)
SAZ-11	MFI	마이크로 입자	3	1.1
SAZ-21	MFI	나노 입자	40	0.084
SAZ-24	MFI	나노 입자	40	0.084
SAZ-28	MFI	나노 입자	48	0.07

[0053] 새로 합성된 제올라이트의 열 중량 분석(TGA) 분석은 촉매가 HSFCC 공정에서 전형적인 온도 범위 500 내지 750 °C를 견뎌야하므로 중요한 특성 규명이다. 합성된 제올라이트의 물 및 테트라프로필암모늄(TPA+) 함량을 가열시 중량 손실로부터 계산하였다. 25 ~ 200°C에서의 중량 손실은 제올라이트로부터 탈착된 수분 함량에 기인한다. 25 ~ 200°C에서 탈리된 물은 제올라이트의 나트륨 함량에 비례하는 것이 판찰되었다. 대조적으로, 샘플에서 TPA+가 많을수록, 가열 공정에서 샘플로부터 탈리되는 물의 양이 적다. 이는 TPA+가 나트륨 이온에 비해 상대적으로 크다는 사실 때문이다. TPA+는 물 분자가 제올라이트 샘플 내부에서 흡착되는 것을 방지하는 소수성을 갖는다. 더욱이, TPA+는 미세 소포의 대부분을 채워서 물이 제올라이트에 부착되는 공간을 남기지 않는다(표 9 참조).

[0054] 200~550°C의 고온에서, TPA+는 트리프로필 암모니아로 전환되어, 프로필렌 분자를 방출한다. 이것은 도 5a 및 5b에 제시된 바와 같이 중량 감소를 야기한다. 소량의 TGA에서, 단위 격자 당 TPA 원자의 수는 단위 격자 구조에 결함이 없다는 가정 하에 계산될 수 있다. 결함이 없는 이상적인 MFI형 제올라이트는 다음과 같은 분자식 ($|TPA_n| [Al_nSi_{96-n}O_{182}]$)을 갖는다. 따라서 TPA+의 수는 표 9에 나타낸 바와 같이, 체중 감량 분율과 MFI형 제올라이트의 분자식을 이용하여 계산할 수 있다.

[표 9]

[0056] 상이한 Na 및 Al 농도로 합성된 ZSM-5 제올라이트의 TGA 분석

샘플 함량		0 내지 200°C의 중량 분획 손실	200 내지 500°C의 질량 손실	총 중량 손실	96 TO_2 당 TPS+ 분자의 수
Al	Na				-
0.01	0	0.01	0.126	0.142	4.45
0.03	0.1	0.1074	0.1029	0.2129	3.54
0.05	0.2	0.1163	0.0952	0.2148	3.255

[0057]

[0058] 도 6a 및 도 6b를 참조하여, 고 규산염 샘플 및 저 규산염 샘플(고 알루미나)의 온도 프로그래밍된 탈리 곡선을 수집하였다. 16, 17 및 18의 질량 대 전하 곡선은 각각 NH_2^+ , NH_3^+ , H_2O^+ 이온에 해당한다. 고 실리카 샘플은 상이한 에너지를 갖는 2개의 피크를 나타냈다. 저에너지 피크는 109°C에서 발생했으며 약하게 결합된 암모니아에 기인하였다. 이와 같은 저에너지(저온) 피크는 암모니아가 물리적 흡착된 실라놀 기의 존재를 암시한다. 350°C

에서의 피크는 강한 브뢴스테드(Bronsted) 산 부위에 강하게 결합된 암모니아를 나타내는 고 에너지 피크였다. 고 알루미나 샘플의 경우 200~500°C 사이에서 225°C 및 400°C에서 두 개의 피크로 분리된 신호를 관찰하였다. 이들 피크는 고 실리카 샘플에서 검출된 피크보다 에너지가 더 높았다. 이들은 측매에 존재하는 브뢴스테드(Bronsted) 활성 부위에 배정되었고, 이것은 더 많은 활성 사이트가 존재할 때 더 좋은 분해를 일으킬 수 있다. 결론적으로 샘플에 더 많은 알루미나가 존재하면, 더 많은 브뢴스테드(Bronsted) 활성 부위에 배정된 더 높은 온도에서의 피크가 발생하고 암모니아에 결합된 실라놀 기가 적어진다.

[0059] Y 제올라이트의 특성규명

[0060] 앞서 언급한 바와 같이, 란타늄 함침 USY 제올라이트는 경질 올레핀에 대한 선택성에 영향을 미친다. 즉, 도 7a 및 8a에 각각 나타낸 바와 같이, 모체 및 함침된 Y 제올라이트의 ESEM 분석은 모체 제올라이트의 지형적 특성에 변화가 없음을 나타내었다. 한편, ESEM 내에 통합된 EDS 검출기를 사용한 원소 분석은 제올라이트 샘플이 도 8b에 나타낸 함침된 Y 제올라이트에 대한 란타늄 이외에 규소, 알루미늄 및 산소로 주로 구성됨을 나타내었다.

[0061] 도 9에 도시된 바와 같이, 모체 Y 제올라이트의 결정 구조에 대한 란타늄 함침 효과를 조사하기 위해 XRD 분석을 사용하였다. 제올라이트의 모체 및 함침된 형태 모두에 대해 생성된 회절계 영상들은 동일하였는데, 이것은 도 9에 도시된 바와 같이 결정 구조에 영향을 주지 않음을 시사한다. 또한, 표면적 및 기공 체적 분석(표 10 참조)은 Y 제올라이트와 그것의 함침된 형태 사이에 무시할만한 차이가 있음을 보여 주었다.

표 10

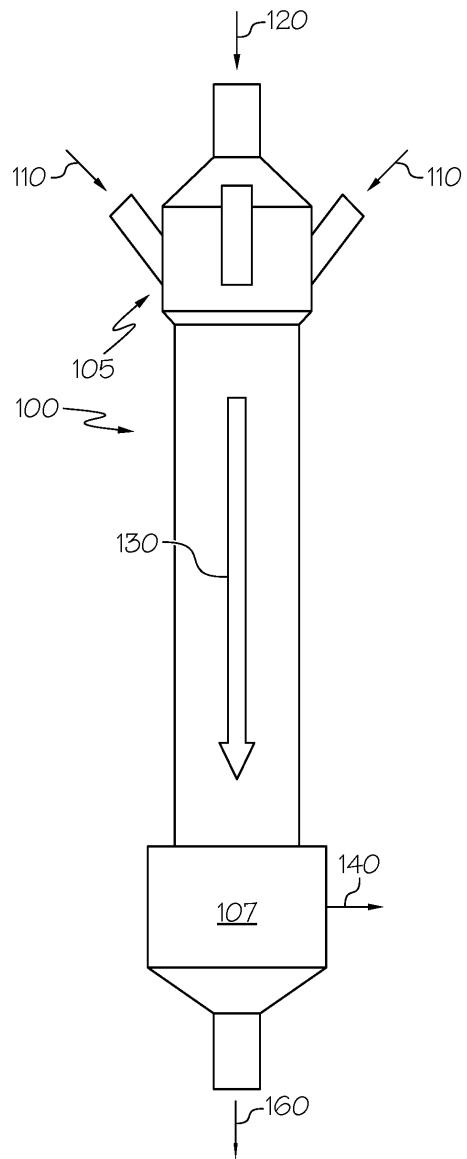
Y 제올라이트의 BET 측정

	표면적	기공 체적
Y 제올라이트	774	0.486
La 함침 Y 제올라이트	774	0.482

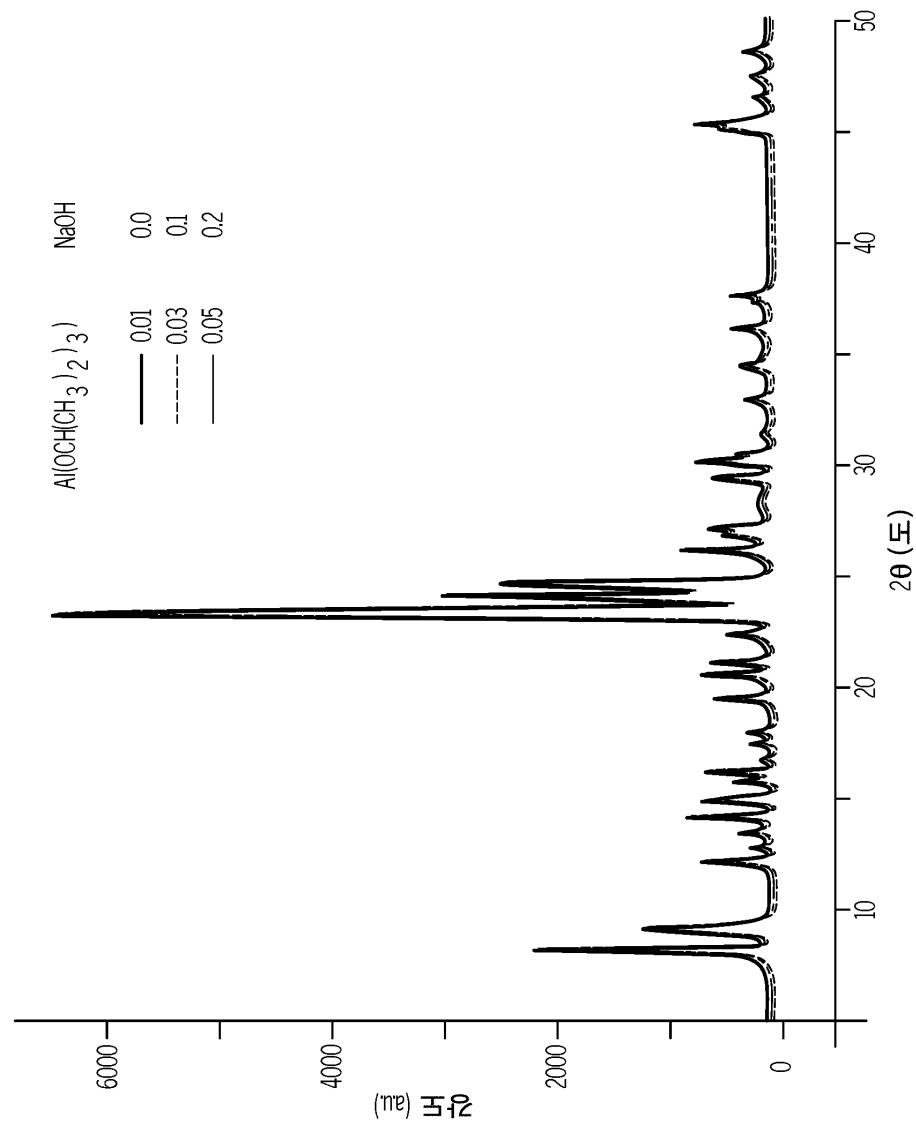
[0063] 청구된 주제의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 기재된 구현에 다양한 수정 및 변형이 이루어질 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 명세서는, 그러한 수정 및 변형이 첨부된 특허 청구 범위 및 그 등가물의 범주 내에 있는 한, 본원에 기술된 다양한 구현예의 수정 및 변형을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

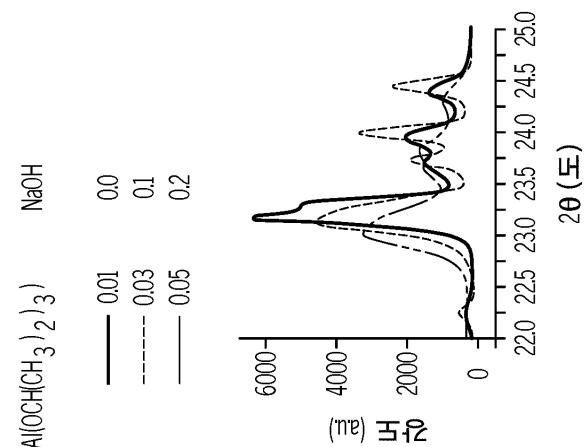
도면1



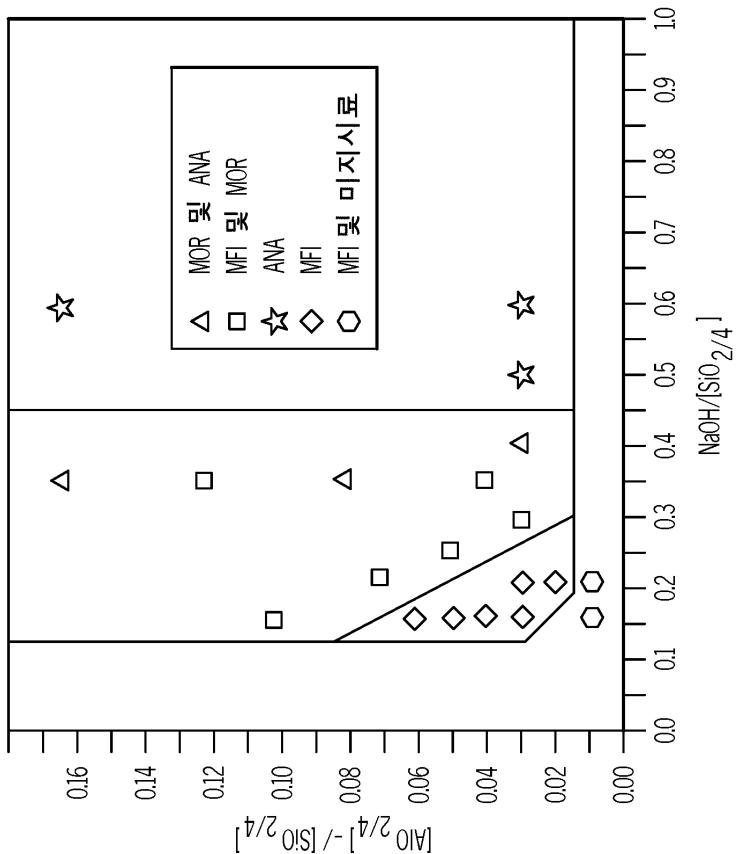
도면2a



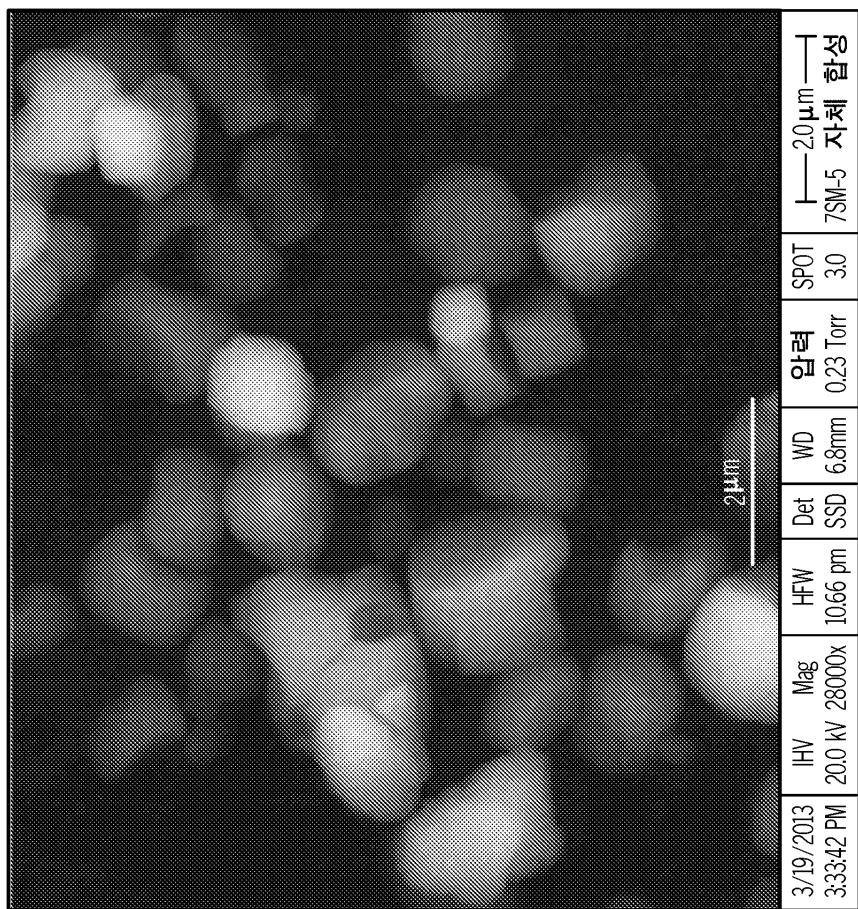
도면2b



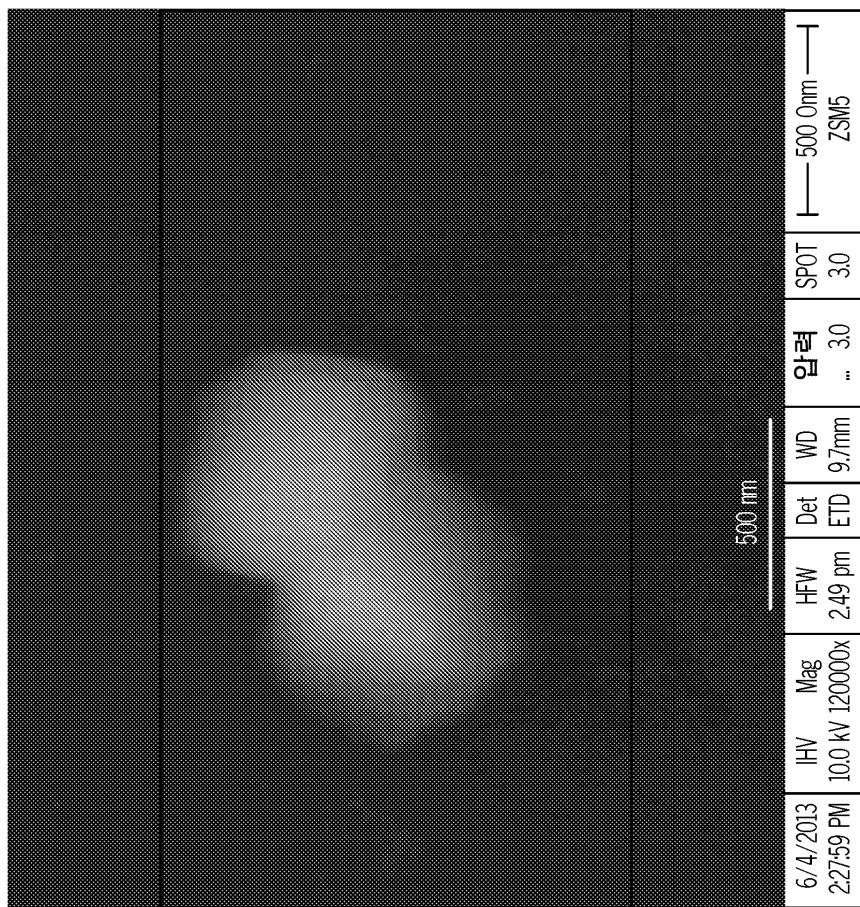
도면3



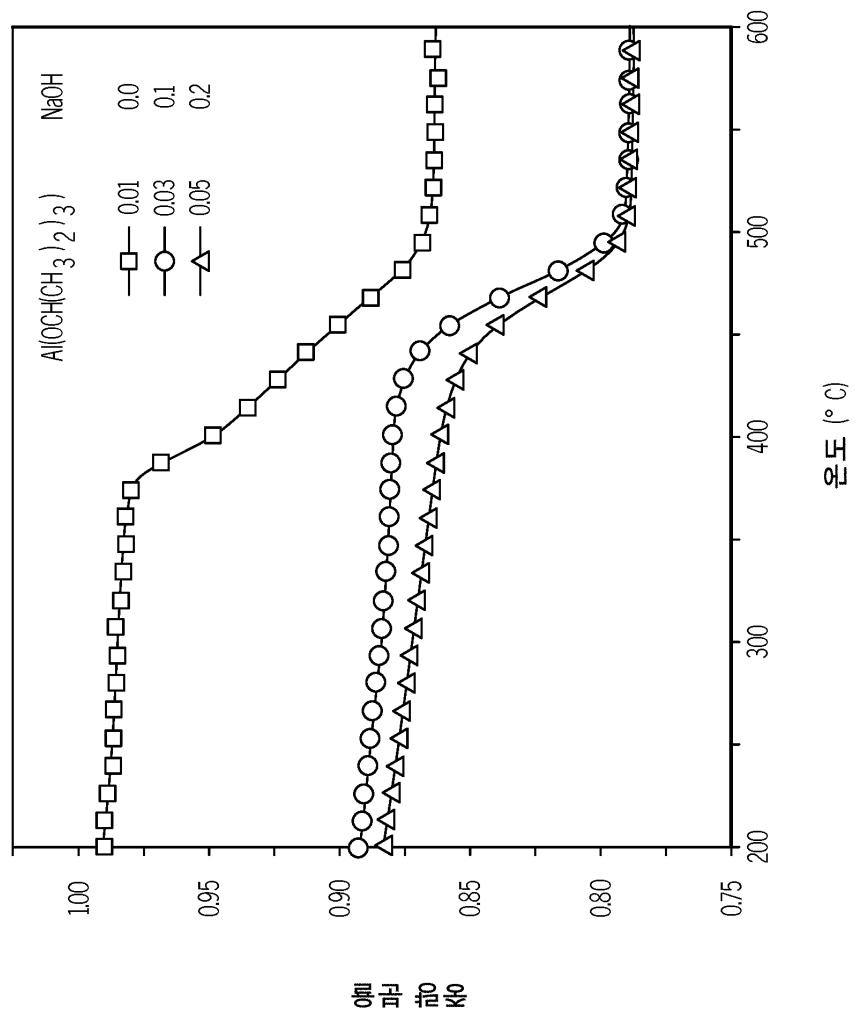
도면4a



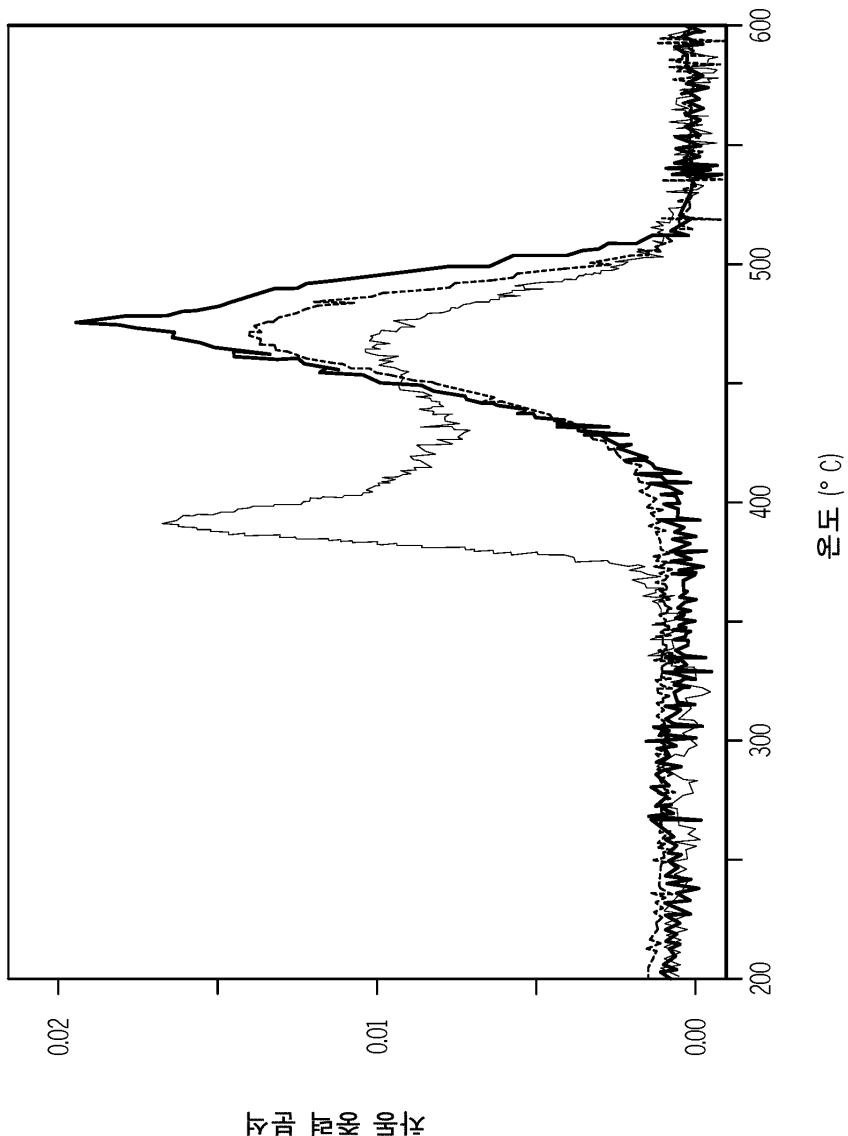
도면4b



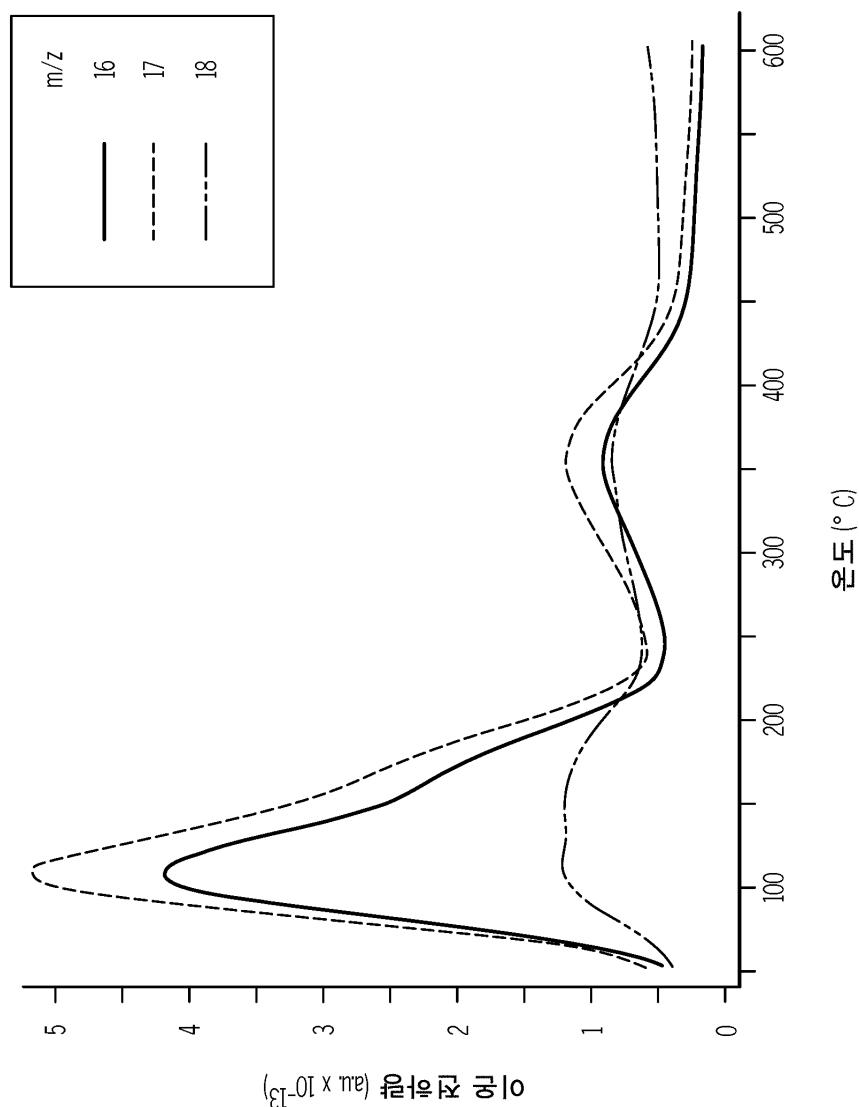
도면 5a



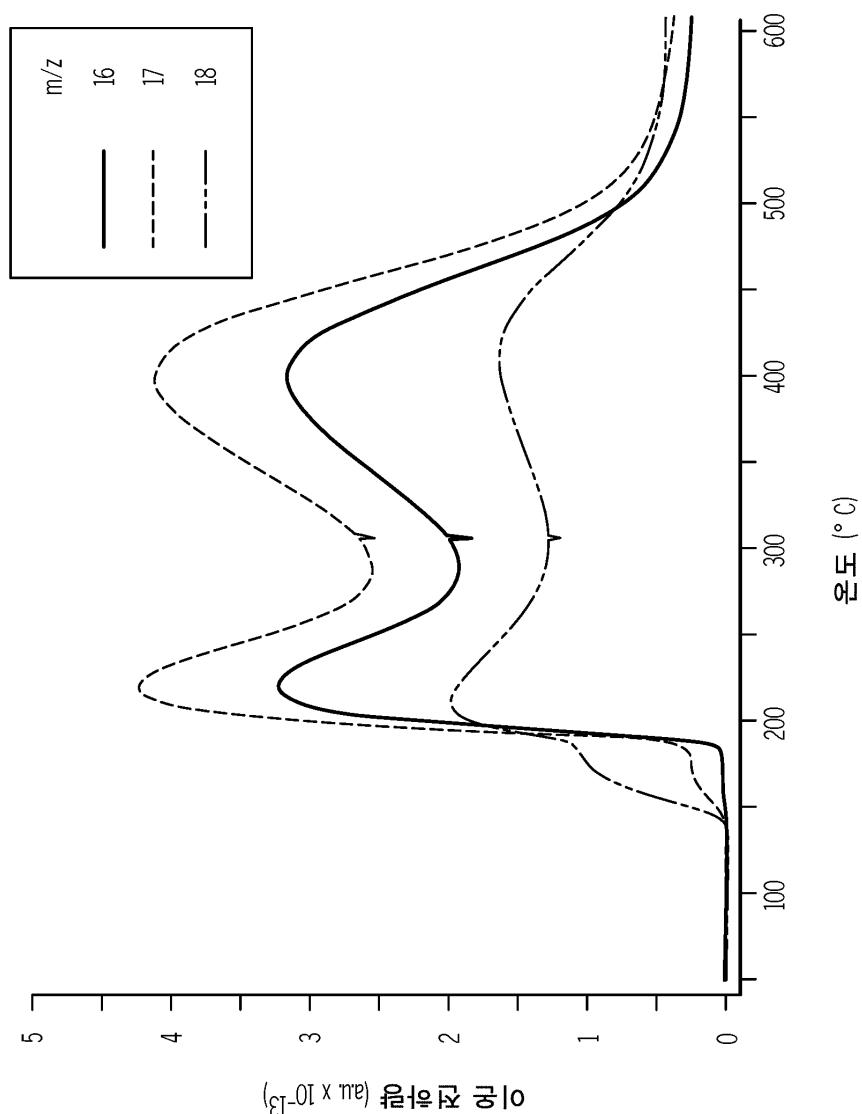
도면 5b



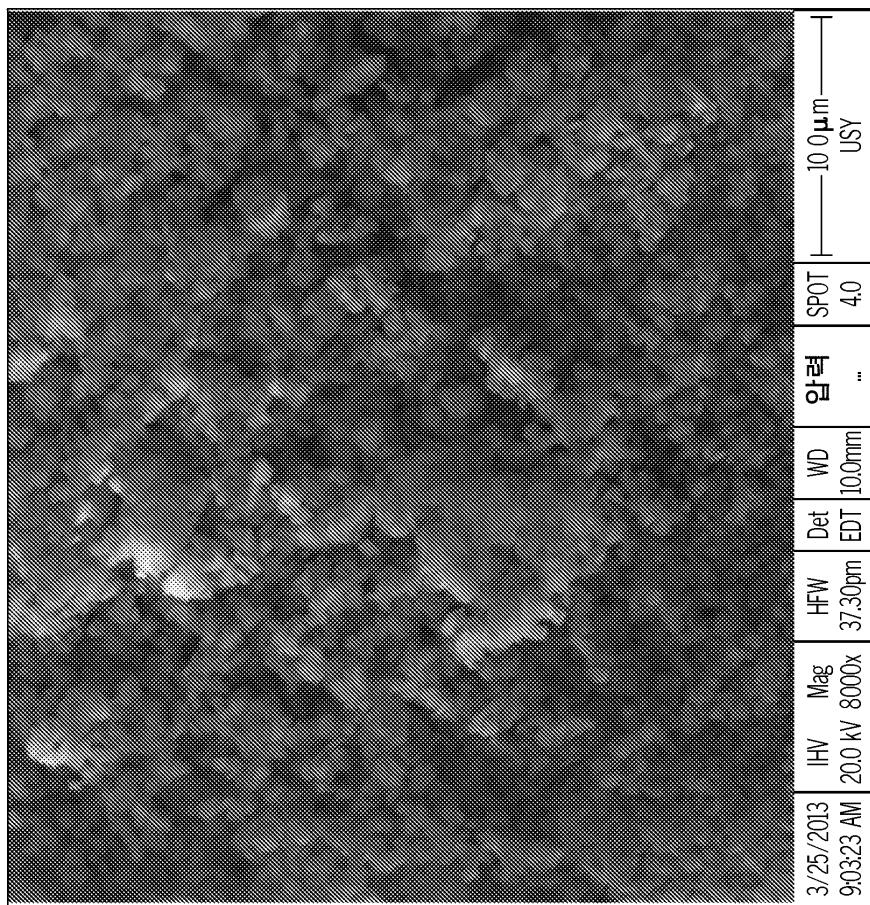
도면 6a



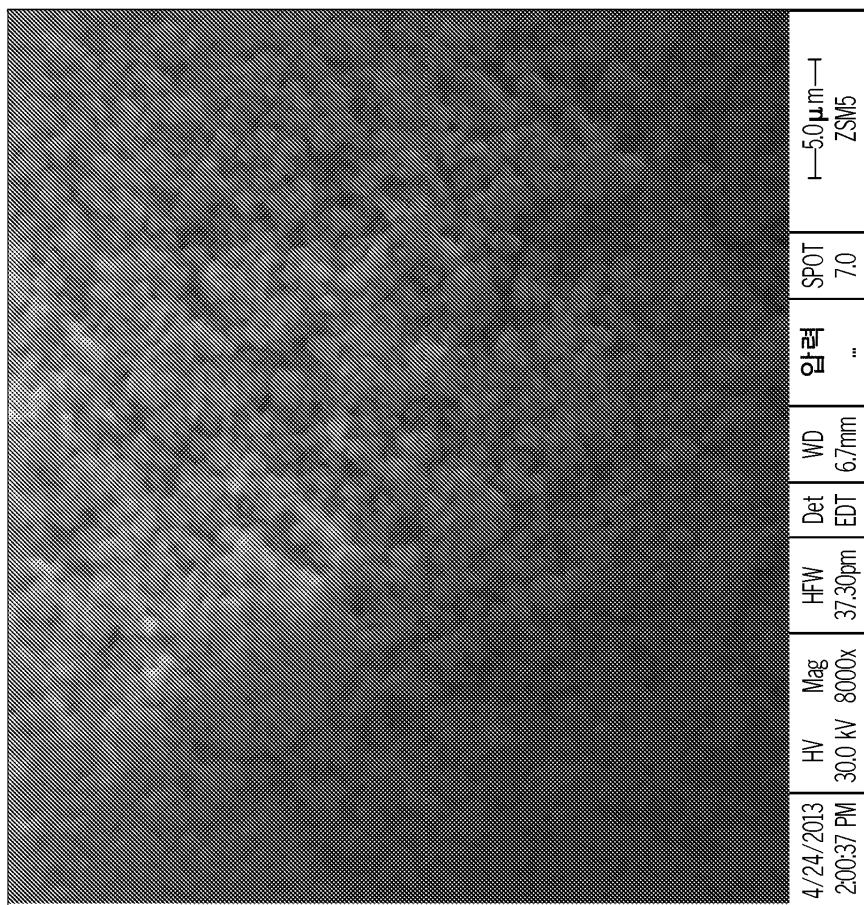
도면 6b



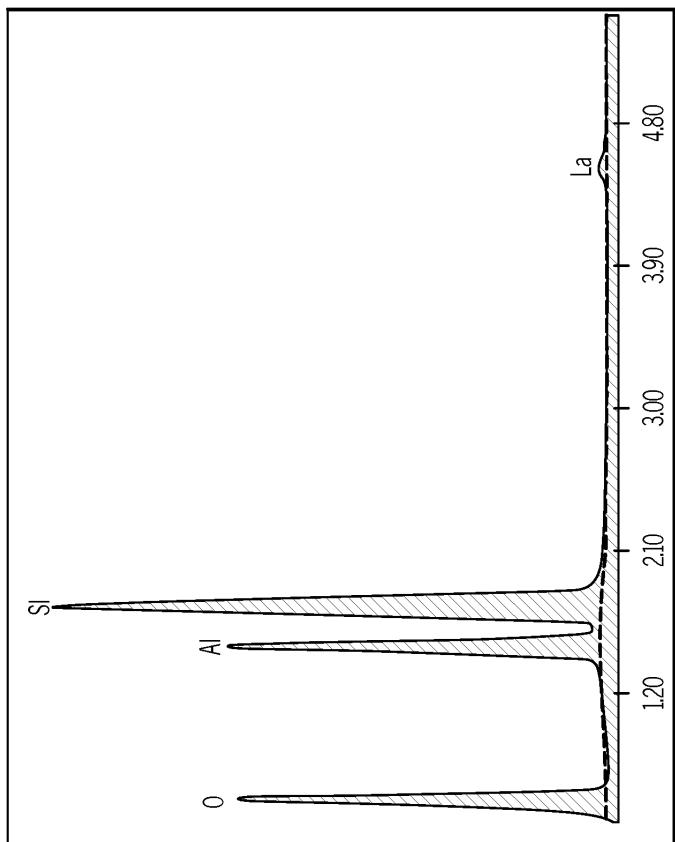
도면7a



도면 8a



도면 8b



도면9

