

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0177552

(43) 공개일자 2024년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/08 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/56 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 21/08 (2013.01)

B01J 23/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0079053

(22) 출원일자 2023년06월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

권용현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조창범

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최희경, 정순성

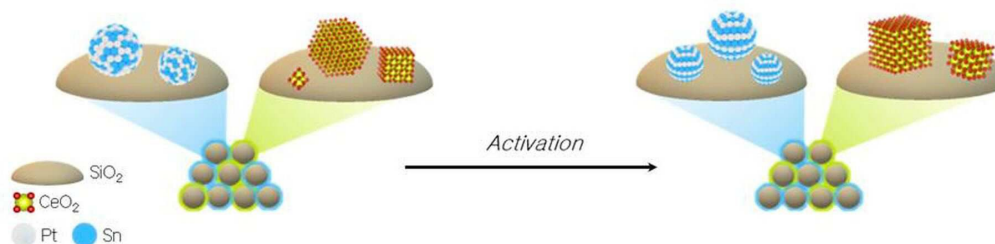
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 올레핀의 제조방법

(57) 요약

본 출원은 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 올레핀 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/56 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/0236 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 2219/24 (2013.01)

(72) 발명자

엄은지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조장근

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최대홍

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이가영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

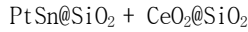
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 탈수소화 반응용 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Pt는 백금이고, Sn은 주석이고, Ce는 세륨이고, Si는 이산화규소이고, O는 산소이고,

+는 상기 PtSn@SiO₂ 및 CeO₂@SiO₂가 물리적으로 혼합된 것을 의미한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탈수소화 반응용 촉매는 상기 탈수소화 반응용 촉매 100 중량부 기준 상기 PtSn@SiO₂를 20 중량부 이상 포함하는 탈수소화 반응용 촉매.

청구항 3

세륨 전구체 및 콜로이드 실리카를 포함하는 용액을 제조하는 제1 전구체 용액 제조 단계;

상기 제1 전구체 용액을 여과하여 여과물을 제조하는 여과 단계;

상기 여과물을 건조하여 제1 고체를 제조하는 건조 단계;

상기 제1 고체를 소성하여 제1 촉매를 제조하는 제1 차 소성 단계;

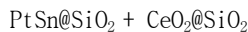
백금 전구체; 및 주석 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 제2 전구체 용액 제조 단계;

상기 제2 전구체 용액에 이산화규소(SiO₂) 지지체를 담지하는 담지 단계;

상기 제2 전구체 용액이 담지된 이산화규소 지지체를 소성하여 제2 촉매를 제조하는 제2 차 소성 단계; 및

상기 제1 촉매 및 상기 제2 촉매를 혼합하여 혼합 촉매를 제조하는 촉매 혼합 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Pt는 백금이고, Sn은 주석이고, Ce는 세륨이고, Si는 이산화규소이고, O는 산소이고,

+는 상기 PtSn@SiO₂ 및 CeO₂@SiO₂가 물리적으로 혼합된 것을 의미한다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 전구체 용액에 염기성 용액을 첨가하는 단계를 더 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 건조 단계는 100℃ 내지 130℃의 온도 조건 및 10시간 내지 15시간의 시간 조건으로 진행되는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 제1 차 소성 단계는 400℃ 내지 1000℃의 온도 조건 및 2시간 내지 6시간의 시간 조건으로 진행되는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 제1 전구체 용액은 물을 더 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 제2 차 소성 단계는 200℃ 내지 500℃의 온도 조건 및 1시간 내지 3시간의 시간 조건으로 진행되는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 제2 전구체 용액은 염산을 더 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 혼합 촉매는 상기 혼합 촉매 100 중량부 기준 상기 제2 촉매를 20 중량부 이상 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 혼합 촉매를 환원 반응시키는 환원 반응 단계를 더 포함하는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 환원 반응 단계는 300℃ 내지 800℃의 온도 조건 및 0.5시간 내지 4.5시간의 시간 조건으로 진행되는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 따른 탈수소화 반응용 촉매를 반응기에 충전시켜 촉매층을 형성하는 단계; 및

탄화수소를 포함하는 원료를 상기 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 탈수소화 반응을 유도하는 단계를 포함하는 올레핀의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 올레핀 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 석유화학산업에 있어서 널리 사용되는 에틸렌, 프로필렌과 같은 올레핀은 나프타의 열분해 공정 또는 저급 탄화수소의 촉매를 이용하여 탈수소화 공정을 통해서 얻어진다.
- [0003] 석유화학산업에서 올레핀을 대량으로 생산하기 위해서 상기 탈수소화 공정은 귀금속 촉매를 사용하게 된다. 상기 귀금속 촉매로는 백금(Pt) 기반의 촉매가 활용되고 있다.
- [0004] 또한, 탄화수소로부터 올레핀 전환율을 높이기 위해서 대부분의 공정에서는 이산화탄소와 같은 외부 산화제를 사용하여 수소를 물로 전환하고 있다.
- [0005] 이 과정에서 이산화탄소의 활성화를 위하여 원자가 상태(valence state)가 다양한 환원성 산화물(reducible oxide)이 활용될 수 있다. 대표적으로 세륨(Ce) 기반의 물질이 사용되고 있다. 상기 세륨은 비교적 저렴한 전이금속으로 탈수소화 촉매의 제조에 사용되는 비용도 줄일 수 있다.
- [0006] 다만, 세륨(Ce) 종과 백금(Pt) 종이 공존하면 촉매 활성화 또는 반응 중에 세륨과 백금의 상호 작용(interaction)으로 인하여 세륨 성분이 백금 표면 이동(migration)하게 된다. 즉, 세륨이 과량으로 사용되는 경우, 세륨이 백금 표면을 막아 탈수소화 반응이 저해되는 문제가 발생하게 된다.
- [0007] 따라서, 세륨이 갖는 장점에도 불구하고 과량으로 사용하기 어려운 문제가 있었다.
- [0008] 따라서, 촉매의 활성을 저해하지 않으면서도 세륨을 과량으로 사용할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요한 상황이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) CeO₂-Promoted PtSn/SiO₂ as a High-Performance Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Propane with Carbon Dioxide (NANOMATERIALS, VOL.12, PP.417)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 다량의 세륨이 사용 가능한 탈수소화 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 올레핀 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 탈수소화 반응용 촉매를 제공한다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013] $PtSn@SiO_2 + CeO_2@SiO_2$
- [0014] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0015] Pt는 백금이고, Sn은 주석이고, Ce는 세륨이고, Si는 이산화규소이고, O는 산소이고,
- [0016] +는 상기 $PtSn@SiO_2$ 및 $CeO_2@SiO_2$ 가 물리적으로 혼합된 것을 의미한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시상태는, 세륨 전구체 및 콜로이드 실리카를 포함하는 용액을 제조하는 제1 전구체 용액 제조 단계; 상기 제1 전구체 용액을 여과하여 여과물을 제조하는 여과 단계; 상기 여과물을 건조하여 제1 고체를 제조하는 건조 단계; 상기 제1 고체를 소성하여 제1 촉매를 제조하는 제1 차 소성 단계; 백금 전구체; 및 주석 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 제2 전구체 용액 제조 단계; 상기 제2 전구체 용액에 이산화규소(SiO₂) 지지체를 담지하는 담지 단계; 상기 제2 전구체 용액이 담지된 이산화규소 지지체를 소성하여 제2 촉매를 제조하는 제2 차 소성 단계; 및 상기 제1 촉매 및 상기 제2 촉매를 혼합하여 혼합 촉매를 제조하는 촉매 혼합 단계를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시상태는 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매를 반응기에 충전시켜 촉매층을 형성하는 단계;

및 탄화수소를 포함하는 원료를 상기 촉매층에 연속적으로 통과시키면서 탈수소화 반응을 유도하는 단계를 포함하는 올레핀의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 세륨을 다량으로 사용하여 제조 비용을 낮추면서도 우수한 활성을 갖는 탈수소화 반응용 촉매가 제조 가능하다.

[0020] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매는 탈수소화 반응의 올레핀 수율 및 선택성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 기존의 탈수소화 반응용 촉매의 구조를 대략적으로 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 구조를 대략적으로 나타낸 도이다.

도 3 및 도 4는 실험예에 따른 결과를 보여주는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0023] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 본 명세서에서 'p 내지 q'는 또는 'p ~ q'는 'p 이상, q 이하'를 의미한다.

[0025] 본 명세서에서, "A@B"는 B 지지체 상에 A로 표현되는 물질(금속)이 분산되어 담지된 형태를 의미한다. 이것은 코어-셸(core-shell) 형태와는 상이한 형태를 의미한다. 예를 들어 PtSn@SiO₂는 SiO₂ 지지체 상에 PtSn가 분산되어 담지된 형태를 의미한다.

[0026] 또 하나의 예로 CeO₂@SiO₂는 SiO₂ 지지체 상에 CeO₂가 분산되어 담지된 형태를 의미한다. 상기 A로 표현되는 물질(금속)이 B 지지체 상에 분산되어 담지되는 방식은 해당 분야에서 통상적으로 사용되는 방법이 사용될 수 있다.

[0027] 본 명세서에서, 화학식은 주기율표에 기초한 표현에 해당한다.

[0028] <탈수소화 반응용 촉매>

[0029] 본 발명은 PtSn@SiO₂ 및 CeO₂@SiO₂가 물리적으로 혼합된 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매를 제공한다. 물리적으로 혼합된 특징으로 인하여 PtSn@SiO₂ 및 CeO₂@SiO₂의 활성점을 분리할 수 있다. 이는 활성점이 공존하는 경우 발생하는 건식 개질 반응을 억제할 수 있음을 의미한다.

[0030] 일반적으로 올레핀을 생산하기 위한 탈수소화 반응은 발열반응으로 평형 제한(equilibrium limitation)이 존재하므로, 열을 제거하고 올레핀이 탄소 산화물로 과산화(over-oxidation)가 되는 것을 막기 위해서 산소보다 약한 산화제인 이산화탄소를 사용하게 된다. 즉, 탄화수소로부터 올레핀 전환율을 높이기 위해서 대부분의 공정에서는 이산화탄소와 같은 외부 산화제를 사용하여 수소를 물로 전환하고 있다. 이러한 이산화탄소를 활성화하기 위해서 비교적 저렴한 전이 금속에 해당하는 CeO₂를 사용하게 된다.

[0031] 이를 위해서 기존에는 도 1에 나타난 형태의 촉매를 사용해 왔다. 도 1에 나타난 바와 같이 기존의 촉매는 PtSn@SiO₂ 및 CeO₂@SiO₂가 화학적으로 혼합되어 활성점이 분리되지 않은 형태에 해당한다. 즉, PtSn@SiO₂ 및 CeO₂@SiO₂가 동일한 활성 표면에 존재하게 된다.

[0032] 이러한 촉매를 사용하여 이산화탄소를 활성화시키면서 올레핀을 생산하기 위한 탈수소화 반응을 진행해왔다. 다만, 촉매 활성화 또는 탈수소화 반응 중에서 Pt 및 Ce의 상호 작용으로 인하여 Pt의 활성점을 막게 되는 문제가 발생하였다. 또한, 화학적으로 PtSn@SiO₂ 및 CeO₂@SiO₂가 혼합되는 경우, Pt 및 Sn의 합금(alloy) 형성을 방해하거나 부반응인 건식 개질 반응도 진행되는 문제가 있었다.

[0033] 그 이유는 종래의 촉매의 경우 Pt의 두 개 이상의 동일 원자들이 붙어 있는 활성 자리인 앙상블 자리(ensemble site)로 인한 C-C 결합 끊김이 유도되어 탄화수소 활성종인 Pt와 이산화탄소 활성종인 CeO₂가 붙어서 공존할 수

있기 때문이다.

[0034] 그 결과 기존 촉매는 CeO_2 를 다량 사용하기 어려운 문제가 있었다.

[0035] 반면에 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매는 도 2에 나타난 바와 같이 PtSn@SiO_2 및 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 가 물리적으로 혼합되어 별도의 활성 표면에 존재하게 된다.

[0036] 구체적으로 2종 이상의 금속 원소가 간단한 원자비로 결합한 화합물인 금속간 화합물에 해당하는 PtSn@SiO_2 로 인해서 C-C 결합 끊김 대신 C-H 결합 끊김이 유도되어 거시적(macroscopic)으로 탄화수소 활성종인 Pt와 이산화탄소 활성종인 CeO_2 가 분리되게 된다.

[0037] 즉, CeO_2 가 Pt의 활성 표면에 영향을 주지 않게 된다. 또한, PtSn@SiO_2 및 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 의 활성점이 공존할 때 나타나는 부반응인 건식 개질 반응도 억제할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 경우 PtSn의 금속간 화합물 형성으로 C-H결합 끊김이 유도된다. 그 결과 Pt종과 Ce종이 매크로 스케일(macroscopic)로 분리되어 건식 개질 부반응 감소 및 탈수소화 반응과 역수성 가스 전환 반응의 연속반응이 진행된다. 이에, 담지되는 Ce종의 함량에 대한 제약이 없어지게 된다.

[0039] 즉, CeO_2 를 사용하는 양에 제한이 없어져서 CeO_2 를 다량 사용할 수 있으며, 이는 세륨을 다량으로 사용하여 제조 비용을 낮추면서도 우수한 활성을 갖는 탈수소화 반응용 촉매가 제조 가능하다는 것을 의미한다.

[0040] 또한, 기존 촉매의 문제를 해소하면서도 세륨을 다량으로 사용할 수 있으므로, 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매는 탈수소화 반응의 올레핀 수율 및 선택성이 우수한 장점이 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탈수소화 반응용 촉매는 상기 탈수소화 반응용 촉매 100 중량부 기준 상기 PtSn@SiO_2 를 20 중량부 이상, 바람직하게는 25 중량부 이상 포함할 수 있다. 또한, 상기 탈수소화 반응용 촉매 100 중량부 기준 상기 PtSn@SiO_2 를 85 중량부 이하, 바람직하게는 80 중량부 이하 포함할 수 있다.

[0042] 즉, 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탈수소화 반응용 촉매는 상기 탈수소화 반응용 촉매 100 중량부 기준 상기 PtSn@SiO_2 를 20 중량부 이상 85 중량부 이하, 바람직하게는 25 중량부 이상 80 중량부 이하 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탈수소화 반응용 촉매는 상기 탈수소화 반응용 촉매 100 중량부 기준 상기 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 를 3 중량부 이상 80 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이상 75 중량부 이하 포함할 수 있다.

[0044] 상기 함량을 만족하는 경우, 탈수소화 반응을 통한 올레핀 수율 및 선택성을 더욱 높일 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0046] <탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법>

[0047] 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 상술한 바와 같이 PtSn@SiO_2 및 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 가 물리적으로 혼합된 것을 특징으로 하는 탈수소화 반응용 촉매를 제조한다. 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법에 따라 제조된 탈수소화 반응용 촉매는 탈수소화 반응의 올레핀 수율 및 선택성이 우수한 장점이 있다.

[0048] 또한, 세륨을 다량으로 사용할 수 있으므로, 제조 과정에서 비용을 절감할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전구체 용액은 물을 더 포함할 수 있다. 상기 물은 증류수일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 상기 제1 전구체 용액에 염기성 용액을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 세륨 전구체 및 콜로이드 실리카를 포함하는 용액을 제조하는 제1 전구체 용액 제조 단계는 상기 세륨 전구체를 물에 첨가하여 제1 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액을 교반하는 단계; 상기 교반된 제1 용액에 콜로이드 실리카를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 상기 제2 용액을 교반하는 단계; 및 상기 교반된 제2 용액에 염기성 용액을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0052] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 염기성 용액은 25℃에서 pH 7.5 내지 pH 10을 만족할 수 있다. 구체적으로 상기 염기성 용액은 암모니아 수용액일 수 있다. 본 명세서에 있어서, 상기 "pH"는 물의 산성이나 알칼리성의 정도를 나타내는 수치로서, 구체적으로 수소 이온 농도의 지수를 의미하는 것으로 25℃ 기준으로 pH 값이 7 인 경우는 중성, pH 값이 7 미만인 경우는 산성, pH 값이 7 초과인 경우를 염기성이라고 정의한다.
- [0053] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 용액을 교반하는 단계 및 상기 제2 용액을 교반하는 단계는 각각 독립적으로 15분 내지 35분 동안 교반하는 것일 수 있다
- [0054] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전구체 용액을 여과하여 여과물을 제조하는 여과 단계는 물(H₂O)로 상기 제1 전구체 용액을 여과 및 세척하는 것일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 여과된 제1 전구체 용액을 건조하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 건조 단계는 상기 건조 단계는 100℃ 내지 130℃의 온도 조건 및 10시간 내지 15시간의 시간 조건, 바람직하게는 100℃ 내지 120℃의 온도 조건 및 11시간 내지 14시간의 시간 조건으로 진행할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 상기 제1 고체를 소성하여 제1 촉매를 제조하는 제1 차 소성 단계를 포함하고, 상기 제1 차 소성 단계는 400℃ 내지 1000℃의 온도 조건 및 2시간 내지 6시간의 시간 조건, 바람직하게는 450℃ 내지 650℃의 온도 조건 및 3시간 내지 5시간의 시간 조건으로 진행할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 세륨 전구체는 물, 질산 등에 가용인 염이 바람직하며, 그 예시로는 Ce(NH₄)₂(NO₃)₆일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 고체는 CeO₂@SiO₂일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 백금 전구체; 및 주석 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 제2 전구체 용액 제조 단계를 포함하고, 상기 제2 전구체 용액은 염산을 더 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 상기 제2 전구체 용액에 이산화규소(SiO₂) 지지체를 담지하는 담지 단계를 포함하고, 상기 담지 단계는 초기 습식 함침법(incipient-wetness impregnation)으로 진행할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 담지 단계는 상기 이산화규소 지지체에 Pt 및 Sn을 담지하는 것일 수 있다.
- [0062] 보다 구체적으로, 상기 담지 단계는 이산화규소 지지체에 상기 Pt를 0.5 wt% 내지 1.5 wt%, 바람직하게는 0.8 wt% 내지 1.2 wt%로 담지하는 것일 수 있다.
- [0063] 보다 구체적으로, 상기 담지 단계는 이산화규소 지지체에 상기 Sn를 0.3 wt% 내지 0.9 wt%, 바람직하게는 0.4 wt% 내지 0.8 wt%로 담지하는 것일 수 있다.
- [0064] 이 때, 상기 "x wt%"는 상기 이산화규소 지지체 100 중량부 x 중량부를 의미한다.
- [0065] 상기 함량으로 이산화규소 지지체에 Pt 및 Sn을 담지하는 경우, 낮은 금속 함량으로도 효율적으로 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매를 제조할 수 있으므로, 경제성을 더욱 높일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 상기 제2 전구체 용액이 담지된 이산화규소 지지체를 소성하여 제2 촉매를 제조하는 제2 차 소성 단계를 포함하고, 상기 제2 차 소성 단계는 200℃ 내지 500℃의 온도 조건 및 1시간 내지 3시간의 시간 조건, 바람직하게는 250℃ 내지 450℃의 온도 조건 및 1.5시간 내지 2.5시간의 시간 조건으로 진행할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 상기 제1 촉매 및 상기 제2 촉매를 혼합하여 혼합 촉매를 제조하는 촉매 혼합 단계를 포함하고, 상기 혼합 촉매를 환원 반응시키는 환원 반응 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 백금 전구체는 물, 질산 등에 가용인 염이 바람직하며, 그 예시로는 H₂PtCl₆·xH₂O (0 ≤ x₁ ≤ 6), 즉, H₂PtCl₆의 수화물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 주석 전구체는 물, 질산 등에 가용인 염이 바람직하며, 그 예시로는

$\text{SnCl}_2 \cdot x_2\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x_2 \leq 2$), 즉, SnCl_2 의 수화물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0070] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 고체는 PtSn@SiO_2 일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 환원 반응 단계는 300°C 내지 800°C 의 온도 조건 및 0.5시간 내지 4.5시간의 시간 조건, 바람직하게는 400°C 내지 700°C 의 온도 조건 및 1.5시간 내지 3.5시간의 시간 조건으로 진행할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 혼합 촉매는 상기 혼합 촉매 100 중량부 기준 상기 제2 촉매를 20 중량부 이상 포함할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 혼합 촉매는 상기 혼합 촉매 100 중량부 기준 상기 제2 촉매를 20 중량부 이상 85 중량부 이하, 바람직하게는 25 중량부 이상 80 중량부 이하 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 조건을 만족하는 경우, 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매, 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 탈수소화 반응용 촉매를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 상술한 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매에 관한 설명이 적용될 수 있으며, 그 반대도 마찬가지이다.
- [0076] 즉, 본 발명의 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법으로 제조된 탈수소화 반응용 촉매를 제공하며, 상기 탈수소화 반응용 촉매는 상기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0077] <올레핀의 제조방법>
- [0078] 본 발명에 따른 올레핀 제조방법은 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매를 사용하는 것이 특징이다. 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 Ce를 다량 사용하여 탈수소화 반응용 촉매는 이산화탄소 활성도를 높이면서도, Pt의 활성점을 저하시키지 않기 때문에, 이를 사용하는 본 발명에 따른 올레핀 제조방법은 올레핀의 선택도 및 수율이 우수하다.
- [0079] 본 발명의 일 실시상태에 따른 올레핀 제조방법은 3.5 h^{-1} 내지 4.0 h^{-1} 의 WHSV(Weight Hour Space Velocity)로 상기 탄화수소를 포함하는 원료를 상기 촉매층에 연속적으로 통과시킬 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄화수소는 탄소수가 2 내지 12일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수가 2 내지 12의 알칸일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄화수소를 포함하는 원료는 이산화탄소 및 비활성 가스를 더 포함할 수 있다. 상기 비활성 가스는 N_2 또는 Ar_2 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이 경우 상기 원료 내의 탄화수소, 이산화탄소(CO_2) 및 비활성 가스의 부피비인 탄화수소: 이산화탄소: 비활성 가스 = 1:1.5 내지 4: 1.5 내지 4일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시상태에 따른 올레핀 제조방법은 450°C 내지 550°C 에서 탈수소화 반응을 진행할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 촉매층은 제1 촉매층 및 제2 촉매층을 포함할 수 있으며, 상기 제1 촉매층 및 제2 촉매층은 각각 독립적으로 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매가 충전될 수 있다.
- [0084] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 반응기는 고정식(Fixed bed) 반응기일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시상태에 따른 올레핀 제조방법은 본 발명의 탈수소화 반응용 촉매를 사용하는 것을 제외하고는, 당 기술분야에 알려진 방법을 이용할 수 있다.
- [0086] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0087] <실시예 1>
- [0088] 1) 제1 촉매 제조
- [0089] 반응 플라스크에 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 3.655g 및 증류수(H_2O) 5g을 넣어 제1 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 제1 용

액을 20분 동안 교반하였다. 교반을 진행한 후, 상기 반응 플라스크에 콜로이드 실리카(Colloidal silica, 제품명: LUDOX-AS 40) 1.001g 첨가하여 제2 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 제2 용액을 후 30분 동안 교반하였다.

30분 동안 교반한 제2 용액에 pH=8인 암모니아 수용액을 적가하여 제1 전구체 용액을 제조하였다.

제조된 제1 전구체 용액을 증류수로 여과(filter) 및 세척(washing)하여 여과물을 제조하였다.

상기 여과물을 110℃에서 12시간 동안 건조하였다. 건조된 여과물을 500℃에서 4시간 동안 소성(제1 차 소성)하여 제1 촉매인 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 를 제조하였다.

2) 제2 촉매 제조

반응 플라스크에 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0268g 및 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.0116g 넣고, 염산(HCl) 0.766ml로 이를 녹여서 제2 전구체 용액을 제조하였다. 이 후, 상기 제2 전구체 용액을 3시간 동안 교반하였다. 이어서, 초기 습식 함침법(incipient-wetness impregnation)으로 SiO_2 1g을 제2 전구체 용액에 담지하였다.

제2 전구체 용액이 담지된 SiO_2 를 350℃에서 2시간 소성(제2 차 소성)하여 제2 촉매인 PtSn@SiO_2 를 제조하였다.

3) 탈수소화 반응용 촉매

제1 촉매 0.25g 및 제2 촉매 0.25g을 혼합(mixing) 한후, 550℃에서 2시간 동안 환원 반응을 진행하여 $\text{PtSn@SiO}_2 + \text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 의 탈수소화 반응용 촉매를 제조하였다(50wt% $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$).

<실시예 2 내지 6>

$\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 의 중량 비율이 하기 표 1을 만족하도록 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{PtSn@SiO}_2 + \text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 의 탈수소화 반응용 촉매를 제조하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
$\text{PtSn@SiO}_2 +$ $n \text{ wt}\% \text{CeO}_2\text{@SiO}_2$	50	5	10	15	25	75

상기 표 1에 기입된 숫자는 $\text{PtSn@SiO}_2 + n \text{ wt}\% \text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 에서 n에 해당하는 숫자를 의미한다. 즉, 실시예 2의 탈수소화 반응용 촉매는 상기 탈수소화 반응용 촉매 100 중량부 기준 상기 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 를 5 중량부 포함하는 것을 의미한다.

<비교예 1>

실시예의 제1 촉매의 제조에서 반응 플라스크에 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 1.828g 및 증류수(H_2O) 2.5g을 넣은 것을 제외하고, 실시예의 제1 촉매의 제조와 동일한 방법으로 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 를 제조하였다.

이어서, 실시예의 제2 촉매의 제조에서 반응 플라스크에 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0134g 및 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.00058g 넣고, 염산(HCl) 0.264ml로 이를 녹인 것을 제외하고, 실시예의 제2 촉매의 제조와 동일한 방법으로 제3 전구체 용액을 제조하였다.

이어서, 초기 습식 함침법(incipient-wetness impregnation)으로 상기 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 1g을 제3 전구체 용액에 담지하였다.

제3 전구체 용액이 담지된 $\text{CeO}_2\text{@SiO}_2$ 를 350℃에서 2시간 소성(제2 차 소성)하고, 550℃에서 2시간 동안 환원 반

응을 진행하여 (PtSn-CeO₂)@SiO₂의 탈수소화 반응용 촉매를 제조하였다. 여기서 -는 상기 PtSn 및 CeO₂가 화학적으로 혼합된 것을 의미한다. 즉, 비교예의 탈수소화 반응용 촉매는 SiO₂ 지지체에 PtSn 및 CeO₂가 화학적으로 혼합된 물질이 분산되어 담지되어 있음을 의미한다.

<비교예 2>

Pt@SiO₂를 탈수소화 반응용 촉매로 준비하였다.

<비교예 3>

PtSn@SiO₂를 탈수소화 반응용 촉매로 준비하였다.

<비교예 4>

CeO₂@SiO₂를 탈수소화 반응용 촉매로 준비하였다.

상기 비교예 2 내지 4의 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 실시예 1 또는 비교예 1의 제조 방법이 적용되었다.

<실험예>

내부 직경 1/2inch, 길이 50cm의 퀴츠 튜브(Quartz tube) 반응기의 제1 촉매층 및 제2 촉매층에 각각 실시예 1의 촉매를 1g 충전하였다.

이 후, C₅H₁₂:CO₂:Ar₂=1:4:4의 부피비를 만족하는 원료(feed)를 상기 반응기에 WHSV(Weight Hour Space Velocity)가 3.88hr⁻¹를 만족하도록 공급하면서, 500℃의 온도 조건 및 1bar(g)의 압력 조건에서 탈수소화 반응을 6시간 동안 진행하였다. bar(g)는 측정 압력을 의미한다.

상기 탈수소화 반응을 진행하면서 반응기와 연결된 기체 크로마토그래피로 분석하여 탈수소화 반응 후 전환율, 선택도 및 수율을 분석하였다.

실시예 2 내지 6에 대해서도 동일한 방법으로 탈수소화 반응을 진행하면서 반응기와 연결된 기체 크로마토그래피로 분석하여 탈수소화 반응 후 전환율, 선택도 및 수율을 분석하였다.

그 결과는 도 3과 같았다.

또한, 반응 45분 시점의 실시예 1 내지 6의 탈수소화 반응 후 전환율, 선택도 및 수율을 별도로 구하였고, 그 결과는 하기 표 2와 같았다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
전환율 (%)	32.4	23.2	22.8	24.3	28.8	37
선택도 (%)	41.6	39.2	45.4	37.8	39.6	44.1
수율 (%)	13.5	9.1	10.4	9.14	11.4	16.3

[수학식 1]

$$\text{전환율}(\%) = (\text{반응한 C}_5\text{H}_{12}\text{의 몰수}) / (\text{공급된 C}_5\text{H}_{12}\text{ 몰수}) \times 100$$

[수학식 2]

$$\text{선택도}(\%) = (\text{생성된 올레핀의 몰수}) / (\text{반응한 C}_5\text{H}_{12}\text{의 몰수}) \times 100$$

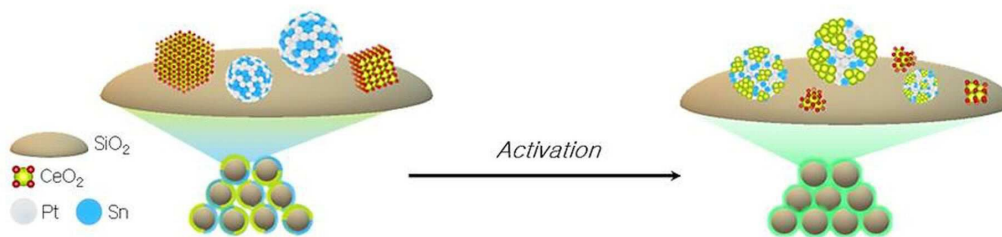
[수학식 3]

$$\text{수율}(\%) = \text{전환율}(\%) \times \text{선택도}(\%) / 100$$

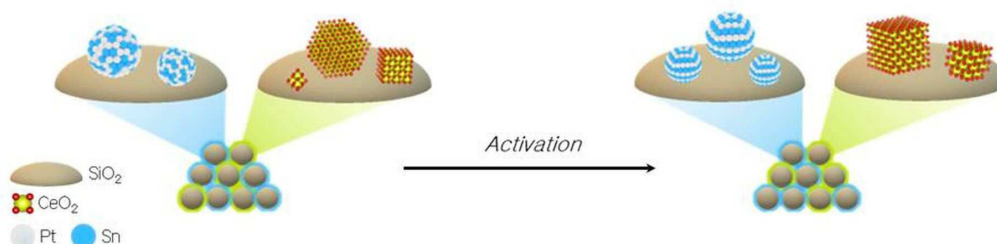
- [0133] 도 3과 상기 표 2의 결과로부터 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매를 사용하는 경우, 전환율, 선택도 및 수율이 우수함을 확인할 수 있었고, $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ 의 함량이 높아질수록 더욱 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0134] 즉, 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매는 Ce를 다량으로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이는 곧 촉매의 제조 비용을 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 Ce를 다량으로 사용하여 촉매의 성능을 높일 수 있음을 의미한다.
- [0135] <실험예 2>
- [0136] 비교예 1 내지 4에 대해서도 실험예 1과 동일한 방법으로 탈수소화 반응을 진행하면서 반응기와 연결된 기체 크로마토그래피로 분석하여 탈수소화 반응 후 전환율, 선택도 및 수율을 분석하였다.
- [0137] 그 결과를 실험예 1에서 가장 우수한 촉매로 판단된 실시예 6의 탈수소화 반응용 촉매와 비교하였다.
- [0138] 그 결과는 도 5와 같았다.
- [0139] 도 5의 결과로부터 본 발명에 따른 탈수소화 반응용 촉매는 Ce를 다량으로 사용했음에도 불구하고, 촉매의 활성화를 저해시키지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 6의 탈수소화 반응용 촉매는 비교예 1 내지 4의 수 탈수소화 반응용 촉매와 비교해도 효과가 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0140] 또한, 비교예 3의 $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ 를 사용한 경우, 전환율, 선택도 및 수율이 현저하게 낮고, 45분 후 선택성은 관찰되는 것이 없음을 확인할 수 있었다. 이를 통해서 탈수소화 반응과 직접적으로 관련된 부분은 Pt 부분임을 다시 한 번 확인할 수 있었다.
- [0141] 즉, 실험예로부터 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법은 세륨을 다량으로 사용하여 제조 비용을 낮추면서도 우수한 활성을 갖는 탈수소화 반응용 촉매가 제조 가능함을 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 탈수소화 반응용 촉매는 탈수소화 반응의 올레핀 수율 및 선택성이 우수함도 확인할 수 있었다.

도면

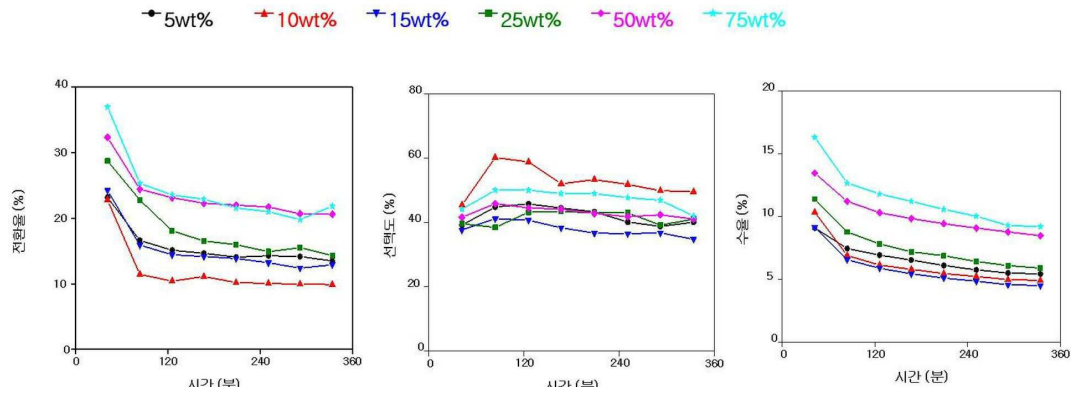
도면1



도면2



도면3



도면4

