



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월17일
 (11) 등록번호 10-0822728
 (24) 등록일자 2008년04월10일

(51) Int. Cl.
 B01J 29/04 (2006.01) B01J 29/06 (2006.01)
 B01J 27/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-0026476
 (22) 출원일자 2005년03월30일
 심사청구일자 2007년01월02일
 (65) 공개번호 10-2006-0104362
 (43) 공개일자 2006년10월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP12344514 A*
 US03972832 A1*
 JP04078444 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20
 (72) 발명자
 송중훈
 대전 유성구 도룡동 LG화학사원아파트 7동 302호
 이원호
 대전 서구 만년동 강변아파트 112동 1005호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

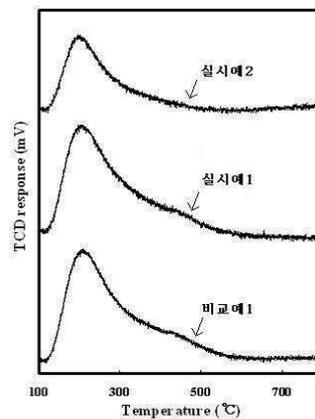
심사관 : 나영민

(54) 탄화수소 분해촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄화수소 분해촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 암모니아수로 전처리된 제올라이트 100 중량부에 대하여 인 0.5 내지 10 중량부를 담지한 탄화수소의 분해촉매를 탄화수소의 분해공정에 사용하면 올레핀 및 비티엑스(BTX)와 같은 방향족 화합물의 수율을 향상시킬 뿐만 아니라 촉매 비활성화를 방지하여 이러한 생성물들을 장시간 동안 생산할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

최준선

대전 유성구 전민동 464-1번지 엑스포아파트 203동
304호

정상문

대전 유성구 전민동 청구나래아파트 108동 1603호

강전한

대전 유성구 도룡동 LG사원아파트 7동 206호

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

a) 15 내지 200의 SiO₂/Al₂O₃비를 지닌 ZSM-5 제올라이트의 표면을 0.1 내지 10M 농도의 암모니아수로 40 내지 70℃의 온도에서 처리하고 세척, 건조 및 소성시키 탈알루미늄 시키는 단계;

b) 상기 a)단계에서 제조된 제올라이트의 표면에 인을 담지하는 단계; 및

c) 상기 b)단계에서 제조된 제올라이트를 건조 및 소성시키는 단계

를 포함하여 이루어지는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 a) 단계가 550 내지 650℃의 온도에서 4 내지 12 시간동안 소성하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 c) 단계가 550 내지 650℃의 온도에서 4 내지 12 시간동안 소성하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 분해촉매의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 탄화수소의 분해공정시 올레핀 및 비티엑스(BTX)와 같은 방향족 화합물의 수율을 향상시킬 뿐만 아니라 촉매 비활성화를 방지할 수 있도록 암모니아수로 전처리된 제올라이트 100 중량부에 대하여 인 0.5 내지 10 중량부를 담지한 탄화수소의 분해촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <4> 에틸렌과 프로필렌, BTX는 석유화학 제품의 중요한 기초 원료이다. 에틸렌과 프로필렌은 주로 천연가스나 납사, 가스 오일 등과 같이 파라핀계 화합물을 주요성분으로 하는 탄화수소를 촉매가 없는 무촉매 조건하에서 800℃ 이상의 고온에서 수증기 열분해함으로써 제조한다. BTX는 이러한 고온에서의 열분해의 부산물로 생성되는 물질이다. 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 에틸렌과 프로필렌의 수율을 높이기 위해서는 탄화수소의 전환율을 높이거나 올레핀의 선택도를 높여야 한다. 그러나 순수한 수증기 열분해 반응만으로 탄화수소의 전환율이나 올레핀의 선택도를 높이는 데에 한계가 있기 때문에 올레핀의 수율을 높일 수 있는 다양한 방법들이 제안되어 왔다.
- <5> 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 에틸렌 및 프로필렌의 수율을 향상시킬 수 있는 방법으로 촉매를 사용한 수

증기 열분해 방법이 제안되었다. 미국특허 제3,644,557호는 마그네슘 산화물과 지르코늄 산화물로 구성된 촉매, 미국특허 제3,969,542호는 칼슘 알루미늄네이트를 기본 성분으로 하는 촉매, 미국특허 제4,111,793호는 지르코늄 산화물에 담지된 망간 산화물 촉매, 유럽특허 공개공보 제0212320호는 마그네슘 산화물에 담지된 철 촉매, 미국특허 제5,600,051은 바륨산화물, 알루미늄나 및 실리카로 구성된 촉매를 사용하는 방법을 개시하였다. 그러나 이러한 촉매들은 탄화수소의 수증기 열분해 반응에서 공통적으로 높은 온도를 필요로 하므로, 촉매의 코킹이 심하다는 문제점이 있다.

<6> 미국특허 제5,146,034호는 프로판과 같은 저급 파라핀계 탄화수소로부터 올레핀의 수율을 늘리기 위하여 ZSM-5 계열의 제올라이트를 1A축으로 특성을 개질시켜 고수율의 올레핀을 얻었다. 미국특허 제5,968,342호 역시 ZSM-5 계열의 제올라이트에 알칼리 토금속 이온을 첨가하여 높은 에틸렌 및 프로필렌 수율을 얻는 방법을 개시하였다. 이외에도 제올라이트 촉매를 기본으로 하는 많은 탄화수소 분해촉매에 관한 특허가 알려져 있다. 특히, 일본특허 공개공보 제11-253807호, 제11-180902호 및 제11-255674호는 n-부탄을 이용하여 회토류 원소가 담지되어 있는 ZSM-5 촉매를 이용하여 올레핀 선택도를 높이기 위한 촉매와 올레핀 제조방법을 개시하였다. 상기 특허의 경우 방향족 탄화수소의 부생성물의 생성을 억제하고 저급 올레핀의 수율을 증가시킨다는 특징이 있다. 그러나 상기 특허의 경우, 탄화수소와의 접촉시간이 증가함에 따라 촉매의 활성이 감소하면서 올레핀과 BTX의 수율이 지속적으로 감소한다는 단점을 가지고 있다.

<7> ZSM-5와 같은 MFI 구조의 제올라이트를 사용하는 탄화수소의 분해반응에서 저급 올레핀과 BTX의 생성을 극대화하기 위해 약 650°C의 매우 높은 온도와 스팀 분위기 하에서 촉매 접촉분해반응이 진행된다. 그러나, 이러한 조건하에서 제올라이트의 수열적인 불안정성 및 심각한 탄소침적으로 인한 촉매 비활성화가 심화되어 촉매 접촉분해 시간 증가에 따라 급격하게 올레핀 및 BTX의 수율이 감소하게 된다. 특히, 현재 상업화 공정인 나프타 열분해를 위한 고정층 반응기에 이러한 촉매를 적용하기 위해서는 촉매의 수명을 연장하는 것이 해결해야 할 가장 큰 문제점으로 남아있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 ZSM-5 계열의 제올라이트를 암모니아수로 처리하고 암모니아수로 처리된 제올라이트 표면에 인을 담지한 촉매를 탄화수소의 분해반응에 사용함으로써 열분해 반응의 문제점으로 지적된 높은 반응온도를 크게 낮출 수 있으며, 종래 사용되던 ZSM-5 계열의 제올라이트 촉매의 문제점으로 지적된 올레핀과 BTX와 같은 방향족 화합물의 수율 감소 및 촉매의 비활성화를 개선할 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

<9> 이에, 본 발명은 탄화수소를 분해하여 에틸렌 및 프로필렌 등의 올레핀과 BTX와 같은 방향족 화합물을 제조할 때 올레핀 및 BTX를 고 수율로 얻으면서 촉매 비활성화를 방지하여 지속적으로 생성물을 얻을 수 있는 탄화수소 분해촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<10> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 암모니아수로 전 처리된 제올라이트 100 중량부에 대하여 인 0.5 내지 10 중량부를 담지한 탄화수소의 분해촉매를 제공한다.

<11> 또한, 본 발명은 a) 제올라이트의 표면을 암모니아수로 처리하고 세척, 건조 및 소성시키는 단계; b) 상기 a)단계에서 제조된 제올라이트의 표면에 인을 담지하는 단계; 및 c) 상기 b)단계에서 제조된 제올라이트를 건조 및 소성시키는 단계를 포함하여 이루어지는 탄화수소 분해촉매의 제조방법을 제공한다.

<12> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

<13> 본 발명의 제올라이트 촉매를 탄화수소의 분해반응에 이용하기 위하여, 산 촉매인 ZSM-5 제올라이트의 표면을 강한 염기인 암모니아수로 처리하여 열분해반응보다 상당히 낮은 온도에서도 제올라이트가 탄화수소의 분해반응에 높은 촉매활성을 보일 수 있도록 하였으며, 또한 탄소침적에 의한 촉매 비활성화를 막기 위해 제올라이트 내의 표면에 인을 담지하였다.

<14> 따라서, 본 발명에 의하면 제올라이트 골격이나 결정성에 영향을 미치지 않으면서 암모니아수를 접촉시켜 제올라이트 골격내의 Al을 일부 골격 밖으로 추출시켰으며 또한 강한 산세기를 갖는 산점을 인으로 피독시킴으로써 탄소침적에 의한 촉매 비활성화를 효과적으로 막아 탄화수소 분해반응의 활성을 장시간 유지할 수 있다.

<15> 본 발명에서 사용되는 ZSM-5 제올라이트는 5.3×5.6 Å의 곧바른 세공과 5.1×5.5 Å의 지그재그형 세공이 교차

하는 3차원적 세공구조를 가지고 있다. 세공 입구는 10개 산소고리로 이루어져 있어, 8개 산소고리로 이루어진 ERI 제올라이트나 LTA 제올라이트보다는 크나, 12개 산소고리로 이루어진 FAU 제올라이트와 BEA 제올라이트보다는 작아 중간 세공 제올라이트로 분류된다. 높은 온도에서는 방향족 화합물까지도 세공내로 들어갈 수 있어 반응물이 원활하게 유동할 수 있으며, 탄소침적에 의한 세공의 막힘 현상을 줄일 수 있다. 또한 비교적 강한 산 세기를 갖는 산점이 존재하므로 탄화수소의 분해반응에 적합하다.

- <16> 제올라이트는 SiO₂/Al₂O₃비에 따라 제올라이트의 산세기와 산점의 수가 변화하여 산성 조절이 용이한 고체산 촉매인데, 본 발명에서는 촉매층에 유입되는 탄화수소의 양이 매우 많기 때문에 산점의 수가 많은 SiO₂/Al₂O₃비가 낮은 ZSM-5 제올라이트를 사용한다. 따라서, SiO₂/Al₂O₃ 비는 15-200이며, 바람직하게는 15-100, 보다 바람직하게는 15-50이다.
- <17> 또, 본 발명에서 사용되는 암모니아수의 처리 농도는 0.1 내지 10M 의 농도가 바람직하며, 만약 0.1M 농도 미만이면 올레핀 및 BTX의 수율이 감소하고, 10M 농도를 초과하면 메탄 및 BTX의 수율이 증가하는 문제점이 있다.
- <18> 또, 본 발명에서 사용되는 인의 함량은 암모니아수로 전처리된 제올라이트 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부가 바람직하며, 0.5 중량부 미만이면 디알루미네이션(dealumination) 및 탄소침적의 문제점이 있고, 10 중량부를 초과하면 담지된 인이 세공을 막아 반응물이 세공 내의 산점과 반응하지 못하게 하는 문제점이 있다.
- <19> 본 발명의 제올라이트 촉매에 의해 분해되는 탄화수소는 C₄-C₁₀의 파라핀계, 올레핀계 또는 방향족 탄화수소 등이다.
- <20> 본 발명의 탄화수소 분해촉매 제조방법에 있어서, 상기 a) 단계는 550 내지 650 °C의 온도에서 4 내지 12 시간 동안 소성하며, c) 단계는 550 내지 650 °C의 온도에서 4 내지 12 시간동안 소성한다.
- <21> 본 발명의 분해촉매를 이용한 탄화수소 분해반응을 수행하기 위하여, 고정층 반응기, 유동층 반응기, 이동상 반응기 등의 반응기를 사용할 수 있다.
- <22> 본 발명의 분해촉매는 순수 분말로 사용될 수도 있으며, 압출되어 펠렛 형태로 사용될 수도 있다. 이 경우에도 적절한 강도를 유지하기 위하여 통상적으로 바인더가 포함될 수도 있다.
- <23> 한편, 현재 대부분의 탄화수소 수증기 열분해 공정의 경우, 올레핀 수율이 40-43% 정도로 접촉분해 공정에 비해 매우 낮은 올레핀 수율을 나타내며, 기존의 공정에서는 더 이상의 개선이 곤란하였다. 반면, 본 발명의 탄화수소 분해촉매를 사용한 탄화수소 수증기 열분해 공정의 경우에는 50-55%의 올레핀을 생산할 수 있으므로 산업상 매우 유용하며, 특히 탄화수소 수증기 열분해 공정에서는 1-2%의 수율 향상이 큰 의미를 가지고 있기 때문에 본 발명과 같이 올레핀 3-4%와 BTX 4-5%의 수율 증대는 현 공장에 적용될 경우 매우 큰 경제적 이익을 가져다 준다.
- <24> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <25> <실시예 1>
- <26> SiO₂/Al₂O₃ 비가 30인 HZSM-5 제올라이트를 암모니아수로 처리하였다. 보다 구체적으로는, 2.5 M의 암모니아수 1L에 H-ZSM5 제올라이트 10 g을 함께 넣고 60-70°C에서 교반하여 12 시간 처리하였다. 처리 후 증류수로 여과 하면서 세척하고 120°C 건조기에 넣어 6시간 보관하여 수분을 제거하였다. 이후 전기로에 넣어 공기분위기에서 600°C로 6시간 가열하여 암모니아수로 처리된 H-ZSM-5 제올라이트를 제조하였다. 이 촉매를 CAT 1로 약칭한다.
- <27> <실시예 2>
- <28> 실시예 1에서 제조된 2.5M의 암모니아수로 처리된 ZSM-5 제올라이트에 2중량%의 인을 담지하였다. 보다 구체적으로는, 0.75 g의 인산수소2암모늄을 120 ml의 증류수에 녹인 후, 암모니아수로 처리된 ZSM-5 제올라이트 8.6 g을 함께 넣고, 40°C에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 이 시료를 진공회발건조기에 넣고 60°C에서 감압하여 수분을 증발시켰다. 물이 증발된 후 남은 시료를 120°C 건조기에서 6시간 동안 건조하였다. 이렇게 제조된 촉매는 공기분위기에서 600°C로 6시간 가열하여 소성하였다. 이 촉매를 CAT 2로 약칭하였다.
- <29> <비교예 1>
- <30> 암모니아수로 처리되지 않은 SiO₂/Al₂O₃ 비가 30인 H-ZSM-5 제올라이트를 사용하며 이 촉매를 CAT 3으로 약칭하

였다.

<31> <비교예 2>

<32> SiO₂/Al₂O₃ 비가 30인 H-ZSM-5 제올라이트를 암모니아수로 처리하지 않고 2중량%의 인을 함침법으로 담지하였다. 보다 구체적으로는, 0.435 g을 인산수소2암모늄을 75 ml의 증류수에 녹인 후, H-ZSM-5 제올라이트 5 g을 함께 넣고, 40℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 이 시료를 진공회발건조기에 넣고 60℃에서 감압하여 수분을 증발시켰다. 물이 증발된 후 남은 시료를 120℃ 건조기에서 6시간 동안 건조하였다. 이렇게 제조된 촉매는 공기분위기에서 600℃로 6시간 가열하여 소성하였다. 이 촉매를 CAT 4로 약칭하였다.

<33> <비교예 3>

<34> SiO₂/Al₂O₃비가 30인 H-ZSM-5 제올라이트를 담체로 이용하여 희토류 금속인 La 을 함침법을 이용하여 H-ZSM-5 제올라이트에 담지시켰다. 보다 구체적으로는, H-ZSM-5 제올라이트 무게 대비 5중량%의 La 이 함침되도록 La(NO₃)₃ · 6H₂O를 증류수에 녹인 후 H-ZSM-5제올라이트를 이 수용액에 첨가하였다. H-ZSM-5제올라이트가 첨가된 용액을 진공 회발 건조기를 이용하여 50℃에서 감압하여 물을 증발시켰다. 물이 증발된 후 남은 촉매시료를 120℃의 건조기에서 6시간 동안 건조하였다. 이렇게 제조된 촉매는 공기분위기에서 600℃에서 6시간 동안 소성되었다. 이후 이 시료는 비교예 2에서와 같이 인산수소2암모늄을 이용하여 La이 함침된 ZSM-5 제올라이트의 무게 대비 2 중량%의 인을 담지하였다. 이 촉매를 CAT 5로 약칭하였다.

<35> <실험예 1>

<36> 암모니아수 처리 후에 H-ZSM-5 제올라이트의 구조를 확인하기 위해 ²⁷Al MAS NMR (MAS : magic angle spinning, at 12kHz spinning rate)을 통한 제올라이트 촉매의 Al 상태를 확인하였다.

<37> 도 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 H-ZSM-5 제올라이트보다 실시예 1의 암모니아수로 전처리된 H-ZSM-5 제올라이트에서 골격으로부터 Al(52.3 ppm)이 빠져 나온 6배위의 Al(-2.6 ppm)이 증가함을 확인하였다. 즉, 암모니아수 처리 후에 제올라이트 골격으로부터의 탈알루미늄 현상이 일부 진행됨을 알 수 있다.

<38> <실험예 2>

<39> 실시예1, 실시예 2 및 비교예 1의 촉매에 대한 산점을 파악하기 위하여 암모니아 TPD(Temperature Programmed Desorption) 실험을 수행하였다. 0.1g의 촉매를 석영반응기에 넣고 20 cc/min의 He 분위기 하에서 500℃까지 올려 전처리한 후 상온으로 내려 20 cc/min의 2.02% NH₃/He 발란스(balance)를 이용하여 온도를 상온에서 유지하면서 1시간 동안 NH₃를 흡착시켰다. 그 후 기체를 다시 He으로 바꾸어 100℃까지 올려 물리흡착된 NH₃를 제거하였다. NH₃ 탈착은 20 cc/min 의 He 기체를 이용하여 10℃/min 의 온도 상승속도에서 800℃까지 수행되었다. 탈착되는 기체는 TCD를 통해 분석하고 정량화하였다.

<40> 상기 실시예1, 실시예 2 및 비교예 1의 TPD 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 모촉매인 HZSM-5 (비교예 1)의 TPD 결과는 220℃ 부근의 약산점과 450℃ 부근의 강산점을 확인할 수 있다. 또한 실시예 1에서 제조된 촉매의 경우, 약산점 및 강산점이 감소하지 않고 모촉매인 HZSM-5 의 산점과 거의 비슷하다는 것을 알 수 있다. 반면, 실시예 1에 인이 담지된 실시예 2의 촉매에서는 강산점의 양이 거의 대부분 사라졌으며, 약산점의 양도 크게 감소되었음을 알 수 있다.

<41> <실험예 3>

<42> 상기 실시예 1에서 제조된 촉매에 대하여 탄화수소 분해반응이 수행되었다. 탄화수소로 나프타를 이용하였고, 실험방법은 다음과 같다.

<43> 1/2" 외경을 갖는 석영관에 촉매를 충전한 후, 반응온도를 650℃로 유지하였다. WHSV=10 hr⁻¹, DS=0.5로 나프타와 물이 주사기 펌프를 이용하여 주입되어 반응관에 도달할 때는 기화되어 촉매층과 접촉하도록 하였다. 반응기를 통과하여 배출되는 분해 생성물은 가스크로마토그래피를 이용하여 정량분석되었다. 하기 표 1에 나프타의 촉매분해 결과를 나타내었다. 생성물의 수율은 하기 수학적 식 1에 의해서 계산되었다.

수학적 식 1

<44> 생성물의 수율(중량%) = 생성물 무게/주입된 나프타 무게 × 100

<45> <실험예 4>

<46> 상기 비교예 1에서 제조된 촉매인 SiO₂/Al₂O₃ 비가 30인 HZSM-5 제올라이트 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 나프타 분해반응을 수행하였다. 하기 표 1에 나프타의 촉매분해 결과를 나타내었다.

표 1

구분	실험예 1		실험예2	
	CAT 1		CAT 3	
반응온도 (°C)	650		650	
반응시간 (hr)	1/2	3	1/2	3
에틸렌 수율 (중량%)	25.8	17.4	24.8	16.00
프로필렌 수율 (중량%)	25.1	24.1	21.1	21.4
BTX 수율 (중량%)	12.8	9.0	14.9	10.5
메탄 수율 (중량%)	6.9	5.6	7.3	5.5
에탄 수율 (중량%)	6.9	5.1	7.1	4.9
프로판 수율 (중량%)	4.6	2.7	4.7	3.1
에틸렌+프로필렌 수율 (중량%)	50.9	41.5	45.9	37.4

<48> 상기 표 1의 결과를 살펴보면, CAT 1의 경우는 에틸렌, 프로필렌 수율의 합이 50.9%로 CAT 3보다 5% 정도 증가하였으며, BTX와 같은 방향족 화합물은 2% 정도 감소하였다. 또한 메탄과 에탄의 수율이 약간 낮았다. 이는 합성된 ZSM-5 제올라이트를 H-형으로 이온교환시킨 H-ZSM-5 제올라이트(CAT 3)보다는 암모니아수로 처리한 H-ZSM-5 제올라이트(CAT 1)가 에틸렌과 프로필렌 등의 저급 올레핀을 얻기 위한 경질 나프타 분해반응에 보다 효과적으로 작용한다는 것을 보여준다.

<49> CAT 1의 경우, 나프타 분해반응의 초기 활성이 매우 강하다. 그러나, 이러한 촉매는 과량의 반응물과 높은 온도에서 촉매접촉분해 반응을 거치면서 매우 빠르게 촉매 비활성화가 진행하여 3시간의 반응시간동안 에틸렌과 프로필렌을 합한 올레핀 수율이 50.9%에서 41.5%로, 메탄의 수율이 6.9 %에서 5.6%로 급격하게 낮아지는 촉매 비활성화가 진행된다. 이러한 경향은 H-ZSM-5 제올라이트 촉매(CAT 3)에서도 비슷하게 진행되었다.

<50> <실험예 5>

<51> 상기 실시예 2에서 제조된 CAT 2 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실험예 1에서와 동일한 방법으로 나프타 분해 반응을 수행하였다. 하기 표 2에 나프타의 촉매분해 결과를 나타내었다.

<52> <실험예 6>

<53> 상기 비교예 3에서 제조된 CAT 5 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 나프타 분해반응을 수행하였다. 하기 표 2에 나프타의 촉매분해 결과를 나타내었다.

표 2

구분	실험예 3		실험예 4	
	CAT 2		CAT 5	
반응온도 (°C)	650		650	
반응시간 (hr)	1/2	5	1/2	5
에틸렌 수율 (중량%)	19.9	19.7	18.3	16.2
프로필렌 수율 (중량%)	26.1	25.6	24.5	24.2
BTX 수율 (중량%)	9.1	9.0	8.9	8.1
메탄 수율 (중량%)	5.8	5.8	5.4	5.2
에탄 수율 (중량%)	5.5	5.7	5.3	4.6
프로판 수율 (중량%)	2.9	3.0	3.3	2.4
에틸렌+프로필렌 수율 (중량%)	46	45.3	42.8	40.4
에틸렌+프로필렌+BTX 수율 (중량%)	55.1	54.3	51.7	48.5

<55> 상기 표 2의 결과를 살펴보면, 실시예 2에서 제조된 CAT 2 촉매의 경우 초기 30분과 5시간 후의 나프타 분해반응의 촉매 활성 감소가 매우 적었으며, 에틸렌 및 프로필렌의 올레핀 수율이 45 중량% 이상, BTX가 9 중량%로 세가지 생성물의 수율의 합이 55 중량%이다. 반면, 일본특허 공개공보 제11-180902호에서 제안한 희토류 금속을 담지한 후 인을 담지하는 비교예 3과 같은 방법으로 제조된 CAT 5 촉매의 경우에는 초기 올레핀 수율의 합이 42.8 중량%이고 BTX의 수율이 8.9 중량%로 이 세가지 생성물의 수율의 합이 51.7 중량%이어서 상기 실시예 2에서 제조된 CAT 2 촉매보다 초기 활성도 낮았으며, 5시간 반응 후의 결과 또한 세가지 생성물의 합이 48.5 중량%로 보다 빠르게 감소하였다.

<56> <실험예 7>

<57> 상기 실시예 2에서 제조된 촉매에 대하여 탄화수소 분해반응이 수행되었다. 탄화수소로 나프타를 이용하였고, 실험방법은 다음과 같다.

<58> 1/2" 외경을 갖는 석영관에 촉매를 충전한 후, 반응온도를 650℃로 유지하였다. WHSV=3 hr⁻¹, DS=1.2로 나프타와 물이 주사기 펌프를 이용하여 주입되어 반응관에 도달할 때는 기화되어 촉매층과 접촉하도록 하였다. 반응기를 통과하여 배출되는 분해 생성물은 가스크로마토그래피를 이용하여 정량분석되었다. 하기 표 3에 나프타의 촉매분해 결과를 나타내었다.

<59> <실험예 8>

<60> 상기 비교예 2에서 제조된 CAT 4 촉매를 사용한 것을 제외하고는 실험예 5와 동일한 방법으로 나프타 분해반응을 수행하였다. 하기 표 3에 나프타의 촉매분해 결과를 나타내었다.

표 3

구분 촉매	실험예 5		실험예 6	
	CAT 2		CAT 4	
반응온도 (℃)	650		650	
반응시간 (hr)	2	11.5	2	11
에틸렌 수율 (중량%)	31.4	27.9	25.1	24.5
프로필렌 수율 (중량%)	24.3	25.8	27.0	26.7
BTX 수율 (중량%)	14.0	12.6	9.7	10.6
메탄 수율 (중량%)	8.6	8.3	7.1	7.3
에탄 수율 (중량%)	6.7	6.4	6.0	6.0
프로판 수율 (중량%)	3.3	3.2	3.2	3.1
에틸렌+프로필렌 수율 (중량%)	55.7	53.7	52.1	51.2
에틸렌+프로필렌+BTX 수율 (중량%)	69.7	66.3	61.8	61.3

<62> 상기 표 3의 결과를 살펴보면, 암모니아수로 처리된 후 인을 담지한 CAT 2 촉매의 경우 에틸렌, 프로필렌 수율의 합이 56 중량%로 상당히 높았으며 BTX의 수율 또한 14 중량 %이었다. 또한 2시간과 11.5시간의 활성 차이 또한 크지 않아 촉매 비활성화가 느리게 진행되고 있음을 알 수 있다. 반면, H-ZSM-5 제올라이트에 2%의 인만 담지된 CAT 4 촉매의 경우, 반응시간에 따른 촉매 비활성화는 느리게 진행되지만, 올레핀 수율이 52 중량%, BTX의 수율이 10 중량%로 낮았으며, 메탄 수율로 추정된 촉매 활성 또한 CAT 2 촉매보다 낮았다.

<63> 따라서, 암모니아수가 H-ZSM-5 제올라이트의 표면과 반응하여 촉매 활성이 크게 증가함을 알 수 있다. 본 발명의 경우 제올라이트를 암모니아 수를 2.5 M로 처리하였지만, 이외에도 암모니아수 처리 농도에 따라 촉매활성이 높아짐을 확인하였다. 또한 이 촉매에 인이 적정량 담지됨에 따라 촉매활성은 다소 감소하지만, 촉매의 비활성화를 느리게 하여 촉매 수명을 길게 하였다.

발명의 효과

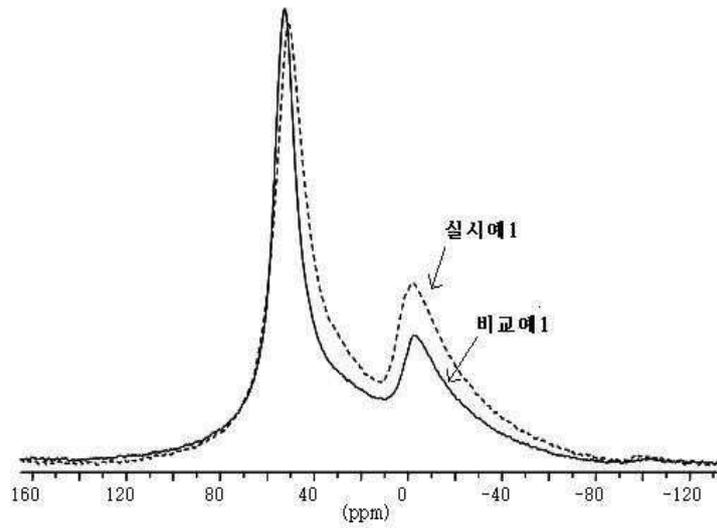
<64> 앞서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 의한 촉매를 탄화수소의 분해공정에 사용하게 되면 기존의 제올라이트를 기본으로 하는 촉매에 비하여 올레핀 및 BTX와 같은 방향족 화합물의 수율을 향상시킬 뿐만 아니라 촉매 비활성화를 방지하여 이러한 생성물들을 장시간동안 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의한 암모니아 수로 처리된 H-ZSM-5 제올라이트 촉매의 구조 변화를 나타낸 ^{27}Al -MAS NMR spectra이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 촉매의 산세기 및 산점을 측정한 그래프이다.

도면

도면1



도면2

