(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월17일
(11) 등록번호 10-0767958
(24) 등록일자 2007년10월10일

(51) Int. Cl.
B01J 29/06(2006.01)
(21) 출원번호 10-2002-7006467
(22) 출원일자 2002년05월21일
심사청구일자 2005년10월07일
번역문제출일자 2002년05월21일
(65) 공개번호 10-2002-0049056
공개일자 2002년06월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/011533
국제출원일자 2000년11월17일
(87) 국제공개번호 WO 2001/38460
국제공개일자 2001년05월31일
(30) 우선권주장
60/166,896 1999년11월22일 미국(US)
00200092.5 2000년01월12일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US5456821
EP0503876
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
알베마를 네덜란드 비.브이.
네덜란드 엔엘-3818 엘에이치 아머스푸르트 바어흐만 부이티어스란 10
(72) 발명자
포그트에엘코티투스카렐
네덜란드우트레흐트롬바르디예52
퀴노네스아우구스토알.
네덜란드암스텔페엔그라아프아엘라브레흐틀라안95
(74) 대리인
김국현, 김명신, 이영일

심사관 : 이영재

(54) 경질 올레핀의 제조를 위한 고효율의 촉매 조성물

(57) 요 약

본 발명은 잔류물 변환이 유지되는 동안 경 올레핀의 제조에 매우 효율적인 FCC용 촉매 조성물에 관한 것이다. 상기 촉매 조성물은 하기로 제조된다: a) 올레핀-선택성 제올라이트의 총량에 기초한 P_2O_5로 계산된 적어도 10 중량%의 인-함유 화합물과 올레핀-선택성 제올라이트의 계외(系外)에서 활성; b) 최종 촉매 조성물에서 비정질 알루미나의 총량이 적어도 10 중량%이기 위해 슬러리에서 10-40 중량% 촉매성 크래킹 성분, 결합제 및 0 중량% 초과 내지 25 중량% 실리카와 활성 올레핀-선택성 제올라이트의 배합, 및 c) 촉매 입자를 형성하기 위해 슬러리를 분무-건조.

(81) 지정국

국내특허 : 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 인도

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 조성물의 제조 방법으로서,

하기 단계 (a) 내지 (c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

(a) 올레핀-선택성 제올라이트를 인-함유 화합물로 처리하고, 건조 및 하소시킴으로써, 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 10 중량% 이상의 인-함유 화합물로 올레핀-선택성 제올라이트를 계외(系外, ex situ)에서 활성화시키는 단계;

(b) 상기 활성화된 올레핀-선택성 제올라이트와 슬러리 중에 10~40 중량%의 촉매성 크래킹 성분(catalytic cracking component), 결합제(binder) 및 0 중량% 초과 내지 25 중량%의 실리카와 배합하는 단계(그 결과, 최종 촉매 조성물 중에 존재하는 비정질 알루미나의 총량은 10 중량% 이상임); 및

(c) 상기 슬러리를 분무-건조하여 촉매 입자를 형성시키는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 올레핀-선택성 제올라이트는 MFI-형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 촉매성 크래킹 성분은 제올라이트 Y인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 올레핀-선택성 제올라이트는 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 12 중량% 이상의 인-함유 화합물로 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 계외(系外)에서 활성화하는 단계는 하기 공정 (a) 내지 (c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

(a) 용액 또는 액체 중에 인-함유 화합물과 올레핀-선택성 제올라이트를 접촉시키는 공정;

(b) 상기 처리된 올레핀-선택성 제올라이트를 건조시키는 공정;

(c) 300 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 상기 처리되고 건조된 올레핀-선택성 제올라이트를 하소시키는 공정.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 올레핀-선택성 제올라이트/인-함유 화합물 혼합물의 pH는 4.5 이상으로 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

하기 성분들 (a) 내지 (d)를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물(최종 촉매 조성물 중에 비정질 알루미나

의 총량은 10 중량% 이상임):

(a) 결정질 또는 비정질의 촉매성 크래킹 성분 10 중량% 내지 40 중량% (상기 결정질 촉매성 크래킹 성분은 제올라이트 Y, 제올라이트 X, 또는 제올라이트 Y 및 제올라이트 X임);

(b) 계외(系外)에서 인-처리된 올레핀-선택성 제올라이트 0.1 중량% 내지 85 중량%(상기 올레핀-선택성 제올라이트는 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 10 중량% 이상의 인-함유 화합물로 처리되고, 건조 및 하소되며, 상기 올레핀-선택성 제올라이트는 MFI-형 제올라이트, MEL-형 제올라이트, MTW-형 제올라이트, MWW-형 제올라이트 및 BEA-형 제올라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상임);

(c) 결합제;

(d) 실리카 0 중량% 초과 내지 25 중량%.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 인-처리된 올레핀-선택성 제올라이트는 인-처리된 MFI-형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 크래킹 성분은 제올라이트 Y인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 올레핀-선택성 제올라이트는 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 12 중량% 이상의 인-함유 화합물로 처리되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 12

제 1 항, 제 2 항, 제 8 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 따라 수득되거나 또는 정의된 촉매 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 공급원료의 촉매성 크래킹 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 C_3 및 C_5 올레핀, 즉 경질 올레핀의 제조에 고효율을 갖는 FCC용 촉매 조성물에 관한 것이다. FCC 실시에서, 경질 올레핀 선택성을 증가시키는 방법에는 2가지가 있다.

<2> 상기 방법들 중 첫번째 방법은 반응 온도를 증가시키는 것이다. 이는 열 크래킹(cracking)의 기여를 증가시켜서 더 경질의 생성물의 형성을 증가시킨다. 예를 들면, 소위 DCC(Deep Catalytic Cracking) 방법에서, FCC 방법의 특정 형태, 더 높은 온도 및 스팀의 증가된 양이 사용된다. 그러나, 열 크래킹은 매우 선택적이지 못하고 "습성 기체"(H_2 및 C_1-C_4 생성물을 포함함) 중에 상대적으로 가치가 낮은 생성물, 예컨대 수소, 메탄, 에탄 및 에틸렌을 다량 생성한다. 습성 기체 압축은 종종 정제 운전을 제한한다.

<3> 두번째 방법은 올레핀-선택성, 제올라이트-함유 첨가제, 예컨대 ZSM-5-함유 첨가제를 첨가하는 것이다. 종래 첨가제는 흔히 선택적으로 1차 크래킹 생성물(예를 들면, 가솔린 올레핀)을 C_3 및 C_4 올레핀으로 변환하는 인-활성 ZSM-5를 포함한다. 인과의 활성 또는 선택성을 개선시킴으로써 ZSM-5의 효과를 증가시킬 수 있다고 공지되어 있다. 예를 들면, EP-A-511 013에 프로필렌 선택성을 증가시키기 위해 ZSM-5를 인으로 처리하는 것이 개시되어 있다. 또한, US 5,472,594에는 제올라이트 Y 및 인-함유 중간 세공 제올라이트(예컨대, ZSM-5)를 포함하는 첨가제를 함유하는 촉매 조성물을 사용하여, 탄화수소 공급물을 개선된 수득량의 C_4/C_5 올레핀을 포함하는 생성물로 변환하는 방법을 개시하고 있다. 또한 모빌(Mobil)사의 WO 98/41595에 큰 세공 분자체(예컨대, 제올라이트 Y) 및 제올라이트 Y를 포함하는 베이스(base) 촉매와 혼합된 인-함유 ZSM-5를 포함하는 첨가제를 포함하는

촉매 조성물을 이용하여 개선된 수득량의 C_3 내지 C_5 올레핀을 생성하는 탄화수소 공급원료의 촉매성 크래킹 방법이 기술되어 있다. 동일한 내용이 US 5,456,821에 기술되어 있다. WO 94/13754에 1.5 중량% 내지 5.5 중량%의 인 원자를 선택적으로 포함하는 특정 ZSM-5를 포함하는 첨가제 및 큰 세공 분자체(molecular sieve)를 포함하는 촉매 조성물을 이용하는 동일한 방법이 기술되어 있다. 또한 US 5,521,133에 분무-건조 이전에 인산과 ZSM-5 및 카올린 슬러리를 주입하여 ZSM-5 첨가제를 제조하는 방법이 기술되어 있다.

<4> 그러나, 첨가제는 촉매 체류량을 희석하고 잔류물 변환을 감소시킬 것이다. 종래에, FCC 촉매 조성물에 성분으로 인-활성 ZSM-5를 혼입하려고 시도하였다. US 5,110,776에서 촉매 조성물의 내마모성을 향상시키기 위해 인 처리가 사용되었다. 여기서 Y 제올라이트는 인-함유 수용액으로 처리되고, 상기 처리된 제올라이트는 매트릭스 전구체와 직접 배합되어 슬러리를 형성한다. 상기 슬러리는 분무-건조된다. 사용된 매트릭스 전구체는 3.4 중량% 이하의 알루미나, 약 25 중량%의 클레이 및 약 45 중량%의 실리카를 포함한다. ZSM-5가 사용될 수 있다고 언급되지만, 모든 실시예가 제올라이트 Y의 사용에 관련된다. 상기-기술된 US 5,472,594에 인-활성 ZSM-5와 매트릭스 및 Y 제올라이트를 혼합하고, 분무 건조하여, FCC 촉매를 형성하는 것이 언급되지만 상기가 실시될 수 있는 방법도, 사용될 매트릭스의 형태도 지시되어 있지 않다. 실시예는 단지 베이스 촉매와 기계적으로 혼합된 ZSM-5 첨가제를 기술한다. 모빌사의 5,126,298 및 US 5,231,064에 제올라이트 슬러리 및 2가지 형태의 클레이 슬러리를 제공하고, 상기 슬러리 중 1종 이상은 인 공급원으로 처리하여, 상기 슬러리들을 배합하고, pH 3 이하에서 분무-건조시킴으로써 촉매 조성물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 여기서 기술된 촉매 매트릭스는 특정 첨가된 실리카 및/또는 알루미나를 포함하지 않는다. 하기에 설명될 것과 같이, ZSM-5와 같은 인-활성 올레핀-선택성 제올라이트는 특정의 조치가 취해질 경우에 성분으로서 촉매 조성물에 혼입될 수 있을 뿐이다.

<5> 잔류물 크래킹에 또한 적당한 종래의 FCC 촉매 조성물은 촉매성 크래킹 성분(catalytic cracking component) 및 비정질 알루미나를 포함한다. 촉매성 크래킹 성분은 제올라이트 Y 및 제올라이트 X와 같은 결정질이거나 또는 실리카-알루미나와 같은 비정질이다. 비정질 알루미나는 잔류물 변환을 제공하기 위해 필요하다. 비정질 알루미나는 결정질 크래킹 성분을 이들이 존재하는 경우에 적절히 결합하도록 충분한 결합 기능을 매트릭스에 부여하기 위해 결합제(binder)로 또한 사용될 수 있다. 따라서, 상기 비정질 알루미나는 매트릭스 중에 존재하거나(즉, 활성 매트릭스가 사용됨), 또는 실리카-알루미나의 형태로 비정질 크래킹 성분 중에 존재한다. 즉, 양호한 잔류물 변환의 촉매 조성물은 10 중량% 이상의 비정질 알루미나를 포함한다. 용어로 비정질 알루미나(amorphous alumina)는 잔류물 크래킹 활성을 포함하는 알루미나를 의미한다. 이는 일부 결정성이 존재함을 의미한다. 올레핀-선택성 제올라이트의 활성화에 사용된 인 화합물이 촉매 스트라이크(catalyst strike), 즉 매트릭스 성분 및 촉매성 크래킹 성분을 포함하는 분무-건조 슬러리에 첨가될 때, 스트라이크에 존재하는 비정질 알루미나를 방해하는 것이 알려져 있다. 결과로, 현재 올레핀-선택성 제올라이트와 다량의 알루미나를 매트릭스 또는 비정질 크래킹 성분 중에서 효과적으로 배합시킨 촉매 조성물은 시장에 있지 않다. 본 발명의 목적은 잔류물 변환을 유지하면서 매우 경질의 올레핀 선택성을 촉매 조성물에 부여하는 것이다.

<6> 상기 결과에 올레핀-선택성 제올라이트는 종래의 FCC 촉매 제제에 첨가되기 전에 계외(系外, ex situ)에서 활성화된다. 올레핀-선택성 제올라이트의 계외(系外)에서 활성화는 인 공급원으로 제올라이트를 처리하고, 건조 및 하소시킴으로써 달성된다. 이어서, 활성 올레핀-선택성 제올라이트는 촉매 매트릭스에 첨가된다. 올레핀-선택성 제올라이트의 계외(系外)에서 활성화는 거기에 첨가 이후 촉매 매트릭스 또는 촉매성 크래킹 성분의 방해를 피하기에 충분한 인산염을 고정한다고 알려져 있다. 상기는 올레핀-선택성 제올라이트가 체류량을 희석하지 않으면서 1차 생성물에 선택성 크래킹을 가하게 한다. 따라서 정제기는 실제로 라이저(riser)를 정상 온도로 낮추고, 이는 더 낮은 "습성 기체"를 만들고, 또한 C_3-선택성 및 C_4-선택성에 대한 Y-제올라이트의 기여가 더 낮아질 것이다. 동시에, 매트릭스 활성은 제제에 맞춰질 수 있기 때문에, 잔류물 변환은 유지될 것이다. Sinopec의 EP-A1-0909-582에 계외(系外)에서 인 활성화가 기술되어 있다는 것이 주목되어야 한다. 여기에서 매트릭스 성분들을 혼합하고, 2~8 중량%(제올라이트의 중량을 기준으로 함)의 인(P_2O_5로 계산됨) 및 0.3~3 중량%의 알루미늄 또는 마그네슘 또는 칼슘을 포함하는, Y-형 제올라이트 및 펜타실 구조를 갖는 높은 실리카 제올라이트(예컨대, ZSM-5)의 혼합물을 첨가함으로써 경질 올레핀의 제조용 촉매 조성물을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 제올라이트 혼합물은 매트릭스 성분에 첨가되기 이전에 인/알루미늄 또는 인/마그네슘 또는 칼슘 화합물의 수용액으로 처리되고, 건조 및 하소된다. 여기서 사용된 인의 양은 높은 경질의 올레핀 수득량을 얻기에 충분하지 않다. NL-9301333에 인산 알루미늄 졸의 ZRP 제올라이트의 계외(系外)에서 활성화가 기술되어 있다. 상기 활성 ZRP 제올라이트는 제올라이트 Y, 클레이 및 유기 산화물을 포함하는 촉매 조성물로 혼입된다.

<7> 본 발명은 촉매 조성물의 제조 방법에 관한 것으로서, 하기 단계 (a) 내지 (c)를 포함한다:

<8> (a) 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 10 중량% 이상의 인-함유 화합물로 올레핀-선택성 제올라이트를 계외(系外)에서 활성화시키는 단계;

<9> (b) 상기 활성화된 올레핀-선택성 제올라이트와 슬러리 중의 10~40 중량%의 촉매성 크래킹 성분, 결합제 및 0 중량% 초과 내지 25 중량%의 실리카를 배합시키는 단계(최종 촉매 조성물 중에 비정질 알루미나의 총량은 10 중량% 이상임); 및

<10> (c) 상기 슬러리를 분무-건조하여 촉매 입자를 형성시키는 단계.

<11> 상기에 언급된 바와 같이, 계외(系外)에서 활성화는 용액 또는 액체 중에 인-함유 화합물과 올레핀-선택성 제올라이트를 접촉시키는 단계를 포함한다. 적당한 인-함유 화합물, 즉 수소 이온과 반응할 수 있는 공유 또는 이온 성분을 갖는 특정 인-함유 화합물이 사용될 수 있으며, 예를 들면 인산 및 이의 염, 예컨대 암모늄 디하이드로젠 포스페이트, 디암모늄 하이드로젠 포스페이트, 암모늄 하이포포스페이트, 암모늄 오르토포스페이트, 암모늄 디하이드로젠 오르토포스페이트, 암모늄 하이드로젠 오르토포스페이트, 트리암모늄 포스페이트, 포스핀 및 포스파이트이다. 적당한 인-함유 화합물은 PX_3, RPX_2, R_2PX, R_1P, $R_3P=O$, RPO_2, $RPO(OX)_2$, $PO(OX)_3$, $R2P(O)OX$, $RP(OX)_2$, $ROP(OX)_2$ 및 $(RO)_2POP(OR)_2$로 표시되는 그룹의 유도체를 포함하고, 여기서 R은 알킬 또는 페닐 라디칼이고, X는 수소, R 또는 할로겐 화합물이다. 상기 화합물은 1차 RPH_2, 2차 R_2PH 및 3차 R_3P, 포스핀, 예컨대 부틸 포스핀; 3차 포스핀 옥시드 R_3PO, 예컨대 트리부틸 포스핀; 1차 $RP(O)(OX)_2$ 및 2차 $R_2P(O)OX$, 포스폰산, 예컨대 벤젠 포스폰산; 포스폰산의 에스테르, 예컨대 디에틸 포스포네이트, $(RO)_2P(O)H$, 디알킬 포스피네이트, $(RO)P(O)R_2$; 아포스핀산, R_2POX, 예컨대 디에틸아포스핀산, 1차 $(RO)P(OX)_2$, 2차 $(RO)_2POX$ 및 3차 $(RO)_3P$ 포스파이트; 및 이들의 에스테르, 예컨대 모노프로필 에스테르, 알킬디알킬 포스피나이트, $(RO)P_2$ 및 디알킬 포스포나이트$(RO)_2PR$ 에스테르를 포함한다. 포스파이트 에스테르의 예는 트리메틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트, 디이소프로필 포스파이트, 부틸 포스파이트 및 피로포스파이트, 예컨대 테트라피로포스파이트를 포함한다. 언급된 화합물 중에 알킬기는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 다른 적당한 인-함유 화합물은 인 할로겐화합물 예컨대 포스포러스 트리클로라이드, 브롬 및 요오드, 알킬 포스포로디클로리다이트 $(RO)PCl_2$, 디알킬 포스포로클로리다이트 $(RO)_2PCl$, 알킬 포스포노클로리데이트 $(RO)(R)P(O)Cl$ 및 디알킬 포스피노클로리데이트 $R_2P(O)Cl$을 포함한다.

<12> 올레핀-선택성 제올라이트와 인-함유 화합물의 반응은 접촉에 의해서 실시된다. 인-함유 화합물이 액체인 곳에서, 상기 화합물은 그 자체로 또는 용매 중의 용액내에서 사용될 수 있다. 고체 화합물이 사용되면, 올레핀-선택성 제올라이트와 접촉하기 위해 용해되어야 한다.

<13> 올레핀-선택성 제올라이트에 바람직하지 않은 금속을 남기지 않는 인-함유 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러므로, 나트륨, 알루미늄, 칼슘 및 마그네슘 염의 첨가는 권해지지 않는다. 올레핀-선택성 제올라이트에 바람직하지 않은 금속 이온을 포함하지 않는 인-함유 화합물, 예컨대 암모늄 디하이드로젠 포스페이트 및 디암모늄 하이드로젠 포스페이트, 암모늄 하이포포스페이트, 암모늄 오르토포스페이트, 암모늄 디하이드로젠 오르토포스페이트, 암모늄 하이드로젠 오르토포스페이트, 트리암모늄 포스페이트 및 유기 포스페이트, 포스핀 및 포스페이트가 사용되면, 건조 단계 이전에 인-함유 화합물/올레핀-선택성 제올라이트 혼합물을 여과할 필요가 없다.

<14> 올레핀-선택성 제올라이트는 실리카/알루미나 비가 10 이상, 바람직하게는 15 이상, 및 12개 이하의 고리를 갖는 제올라이트로 정의된다. 적당한 올레핀-선택성 제올라이트의 예는 MFI-형 제올라이트, MEL-형 제올라이트, 예컨대 ZSM-11, ZSM-12, MTW-형 제올라이트, 예컨대 ZSM-12, MWW-형 제올라이트, 예컨대 MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 및 BEA-형 제올라이트, 예컨대 제올라이트 베타이다. MFI-형 제올라이트가 바람직하다.

<15> MFI-형 제올라이트는 ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES, W.M. Meier 및 D.H. Olson, 3판 개정판(1992), Butterworth Heinemann에 정의된 바이고, ZSM-5, ST-5, ZSM-8, ZSM-11, 실리카라이트, LZ-105, LZ-222, LZ-223, LZ-241, LZ-269, L2-242, AMS-1B, AZ-1, BOR-C, 보랄라이트(Boralite), 엔실라이트(Encilite), FZ-1, NU-4, NU-5, T5-1, TSZ, TSZ-III, TZ01, TZ, USC-4, USI-108, ZBH, ZB-11, ZBM-30, ZKQ-1B, ZMQ-TB를 포함한다. NL 9301333에 기술된 바와 같은 ZRP 제올라이트는 본 명세서에서 MFI-형 제올라이트로 고려되지 않는 것에 주목된다.

<16> 인-함유 화합물로 처리한 후, 처리된 올레핀-선택성 제올라이트는 건조되고 이어서 300 ℃ 내지 1000 ℃, 바람직하게는 450 ℃ 내지 700 ℃의 온도에서 약 15분 내지 24시간 동안 하소된다.

<17> 올레핀-선택성 제올라이트는 적당한 경질의 올레핀 선택성을 확보하기 위해 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 10 중량% 이상의 인-함유 화합물로 처리되지만, 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 12 중량% 이상의 인-함유 화합물로을 사용하는 것이 바람직하다.

<18> 일반적으로, 제올라이트 또는 활성 매트릭스의 특정한 바람직하지 않은 산 공격을 피하기 위해 건조 전에 올레핀-선택성 제올라이트/인-함유 화합물 혼합물의 pH를 4.5 이상, 예를 들면 암모니아로 조절하는 것이 바람직하다.

<19> 계외(系外)에서 활성화 후에, 활성화된 올레핀-선택성 제올라이트는 촉매성 크래킹 성분, 결합제 및 실리카로 배합된다. 촉매성 크래킹 성분은 결정질이거나(예컨대, 제올라이트 Y 및 제올라이트 X) 또는 비정질(예컨대, 실리카-알루미나)이다. 적당한 제올라이트 Y 및 제올라이트 X는 보통 FCC 촉매 조성물에 사용되고 수소 형태, 암모늄 형태 또는 이온 교환 형태, 예를 들면 하나 이상의 희토류 금속인 모든 제올라이트 Y 및 제올라이트 X이다. 예로는 탈알루미늄화(dealuminized) 제올라이트 Y, 실리카-풍부 탈알루미늄화 제올라이트 Y 및 매우 안정한 제올라이트 Y(USY)이다. 제올라이트 Y 및 제올라이트 X는 또한 인-함유 화합물로 처리된다. 또한 촉매성 크래킹 성분들의 배합물이 사용될 수 있다.

<20> 상기 언급된 바와 같이, 충분한 잔류물 크래킹 활성을 확보하기 위해 최종 촉매 조성물 중에 비정질 알루미나의 양은 10 중량% 이상이어야 한다. 실리카-알루미나가 촉매성 크래킹 성분으로 존재할 때, 여기에 존재하는 알루미나는 잔류물 크래킹을 제공한다. 상기 경우에, 최종 촉매 조성물 중에 비정질 알루미나의 총량이 10 중량% 이상인 한, 어떤 결합제도 사용될 수 있다. 적당한 결합제는 알루미나 결합제, 알루미나-실라카 결합제 또는 실리카 결합제이다. 상기 결합제는 FCC 촉매 조성물에 통상 적용되는 모든 알루미나, 실리카 및 실리카-알루미나이다. 알루미나 결합제는 (슈도)보에마이트 또는 알루미나 졸이다. 보통, 알루미나 결합제는 다른 촉매 조성물 성분과 배합되기 이전 또는 배합시에 해교(peptize)된다. 또한, 실리카 및/또는 결정 알루미나는 스트라이크 중에 존재하고, 선택적으로 클레이와 같은 충전제, 예를 들면 카올린이 사용된다. 20 중량% 이하의 결합제, 바람직하게는 알루미나 결합제가 최종 촉매 조성물에 존재하지만 또한 더 많은 양이 적용될 수 있다.

<21> 다양한 촉매 성분이 연속적으로 배합될 수 있지만, 비정질 알루미나에 의한 인 방해를 피하기 위해 인-처리, 올레핀-선택성 제올라이트를 스트라이크에 마지막으로 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 촉매성 크래킹 성분에 의한 방해를 피하기 위해 제올라이트 Y로부터 분리하는 인-처리, 올레핀-선택성 제올라이트를 첨가하는 것이 바람직하다.

<22> 촉매성 크래킹 성분으로 제올라이트 Y를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 매우 적당한 촉매 조성물을 제공하기 때문이다.

<23> 상기-기술된 방법으로 제조된 촉매 조성물이 공지된 촉매 조성물과 비교하여 특성이 향상됨을 나타내기 때문에, 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 촉매 조성물에 관한 것이다. 상기 결과로 본 발명은 촉매 조성물에 관한 것으로서, 하기 성분들 (a) 내지 (d)를 포함한다:

<24> (a) 촉매성 크래킹 성분(catalytic cracking component) 10 중량% 내지 40 중량%;

<25> (b) 인으로 계외(系外)에서 처리된 올레핀-선택성 제올라이트 0.1 중량% 내지 85 중량%(상기 올레핀-선택성 제올라이트는 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 10 중량% 이상의 인-함유 화합물로 처리됨);

<26> (c) 결합제;

<27> (d) 실리카 0 중량% 초과 내지 25 중량%.

<28> 상기 최종 촉매 조성물 중에 비정질 알루미나의 총량은 10 중량% 이상이다.

<29> 또한, 본 발명은 촉매 조성물에 관한 것으로서, 상기 올레핀-선택성 제올라이트는 올레핀-선택성 제올라이트의 총량을 기준으로 하여 P_2O_5로 계산된 12 중량% 이상의 인-함유 화합물로 처리된다.

<30> 상기 촉매 조성물은 탄화수소 공급원료의 촉매성 크래킹에 적당히 사용될 수 있고 잔류물 변환을 유지하면서 경질 올레핀의 제조에 매우 효율적이다. 또한, 촉매 조성물은 소위 DCC 방법에 사용되며 통상의 DCC 방법에서보

다 더 낮은 온도에서 조차도 사용된다.

<31> 본 발명은 또한 실시예로 설명되고, 이에 한정되지는 않는다.

실 시 예

<32> 실시예 1: ZSM-5의 계외(系外)에서 활성화

<33> 25의 SAR을 갖는 ZSM-5를 슬러리화하여 30 % 슬러리를 수득하였다. ZSM-5에 대해 각각 2 중량%, 6 중량%, 8 중량%, 10 중량%, 15 중량% 및 20 중량%의 P_2O_5의 수준으로 H_3PO_4를 첨가하였다. 암모니아로 pH를 4.5 이상으로 조절하였다. 혼합물을 120 ℃에서 밤새 건조하였고 1시간 동안 600 ℃에서 하소하였다. 5 중량%의 계외(系外)에서 활성화된 ZSM-5를 13.5 중량%의 REY 제올라이트, 18 중량%의 해교된 슈도보에마이트 및 5 중량%의 실리카를 포함하는 스트라이크에 마지막 성분으로 첨가하였다. 스트라이크를 분무-건조하였다. 촉매 조성물에 788 ℃에서 20 시간 동안 증기를 발산시켰다. 촉매 조성물의 물리적 특성은 표 1에 개시되어 있다.

<34> 실시예 2: 다른 온도에서 하소

<35> ZSM-5에 대해 각각 2 중량% 및 6 중량%의 P_2O_5의 H_3PO_4 수준을 사용하여 실시예 1을 반복하였다. 현재, 하소 온도는 400 ℃이고, 다른 조건은 실시예 1과 동일하다. 생성된 촉매 조성물의 물리적 특성은 600 ℃에서 하소하여 얻은 촉매 조성물과 거의 동일하게 나타났다.

<36> 비교 실시예 3: 베이스 촉매를 갖는 첨가제

<37> 비교를 위해서, 15 중량%의 REY, 20 중량%의 해교된 슈도보에마이트 및 5 중량%의 실리카의 조성물을 사용하여 베이스 촉매를 제조하고, 이를 25 중량%의 ZSM-5[ZCAT HP(상표명) Intercat제]를 포함하는 10 중량%의 시판의 ZSM-5 첨가제와 혼합한다. 이는 시판의 첨가제가 통상 사용되는 방법이다. 촉매 혼합물에 788 ℃에서 20 시간 동안 증기를 발산시켰다. 상기 비교 촉매 혼합물의 물리적 성질은 실시예 3*로 표 1에 개시되어 있다.

【표 1】

<38> 촉매 조성물의 물리적 특성

	샘플 1	샘플 2	샘플 3	샘플 4	샘플 5	샘플 6	실시예 3*
첨가된 P_2O_5의 중량%	2	6	8	10	15	20	
Al_2O_3	46.61	46.55	46.34	46.11	44.59	46.31	34.16
SiO_2	48.31	48.05	48.54	48.51	49.57	48.22	59.78
NA_2O	0.16	0.15	0.15	0.23	0.93	0.16	0.16
RE_2O_3	2.15	2.18	2.21	2.22	1.96	2.21	2.22
P_2O_5(측정된)	0.14	0.29	0.39	0.45	0.76	0.71	1.29
PSD	69.67	65.75	-	83.04	73.55	60.25	66.63
PV	0.38	0.38	0.38	0.38	0.37	0.38	0.51
SA_{bet}	198	190	197	191	189	188	194
SA_{bet} (증기가 발산됨)	114	117	120	123	117	119	114

<39> 실시예 4: 프로필렌 수득량

<40> 다양한 촉매 조성물을 공급원료로서 쿠웨이트(Kuwait) 진공 기체 오일을 사용하여 측정하였다. 촉매 대 오일의 비가 4에서 성능이 표 2에 기록되어 있다. 활성의 차이가 작아서 일정한 변환 대신 일정한 촉매 대 오일 비에서 보고하는 것이 허용가능하며, 따라서 전체 등급은 상기에 의해 변하지 않는다.

【표 2】

<41> 촉매 조성물의 성능

	프로필렌 수득량	부틸렌 수득량	LPG 수득량
샘플 1(2% P_2O_5)	7.86	8.02	23.74
샘플 2(6% P_2O_5)	8.81	8.51	25.35
샘플 3(8% P_2O_5)	8.78	8.40	24.89
샘플 4(10% P_2O_5)	8.82	8.48	24.97
샘플 5(15% P_2O_5)	9.47	8.50	25.98
샘플 6(20% P_2O_5)	9.76	8.73	26.66
실시예 3*	9.10	8.57	25.66

<42> 상기 결과는 계외(系外)에서 활성화된 올레핀-선택성 제올라이트가 촉매 조성물로 혼입된 촉매 조성물을 사용하여, 올레핀-선택성 제올라이트가 10 중량% 이상의 인-함유 화합물에 의해 계외(系外)에서 처리되는 한, 시판의 첨가제를 사용할 때 수득되는 것에 필적하는 프로필렌 수득량이 얻어질 수 있다. ZSM-5 첨가제의 사용에 의해 양호한 프로필렌 수득량이 얻어질 수 있지만, 잔류물 크래킹은 희석 효과에 의해 저하된다.

<43> 실시예 5: 계외(系外)에서 활성화된 ZSM-5-함유 촉매 조성물

<44> 또 다른 촉매 조성물을 15 중량%의 계외(系外)에서 활성화된 ZSM-5를 사용하여 실시예 1에 기술된 방법으로 제조하여 20 중량%의 제올라이트 y, 25 중량%의 해교된 슈도보에마이트 및 12 중량%의 실리카를 포함하는 촉매 조성물을 형성하였다. 촉매 조성물에 788 ℃에서 20 시간 동안 증기를 발산시켰다.

<45> 비교 실시예 6: 베이스 촉매

<46> 비교를 위해서, 활성화된 ZSM-5에 대한 것을 제외하고 실시예 5와 동일한 제제로 제조하였다. 베이스 촉매에 788 ℃에서 20 시간 동안 증기를 발산시켰다.

<47> 실시예 7 : 베이스 촉매 및 ZSM-함유 촉매 조성물의 프로필렌 수득량 및 잔류물 변환

<48> 실시예 5의 촉매 조성물 및 비교 실시예 6의 베이스 촉매를 동일한 공급원료를 사용하여 시험하였다. 촉매 대 오일 비 5에서 성능이 표 3에 기록되어 있다.

【표 3】

<49> 촉매 조성물 대 베이스 촉매의 성능

	실시예 5의 촉매 조성물	비교 실시예 6의 베이스 촉매
변환(중량%)	73.13	71.07
프로필렌 수득량(중량%)	6.21	4.61
잔류물 수득량(중량%)	11.75	14.59

<50> 상기 결과는 계외(系外)에서 활성화된 올레핀-선택성 제올라이트를 촉매 조성물에 혼입시킨 촉매 조성물이 베이스 촉매로 얻어질 수 있는 것보다 더 높은 활성을 주고, 더 높은 프로필렌 수득량의 제공하여, 잔류물을 덜 남기는, 즉 더 높은 잔류물 크래킹을 보인다.