

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년10월09일
<i>B01J 35/10</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0632563
<i>B01J 35/02</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년09월28일

(21) 출원번호	10-2004-0072644	(65) 공개번호	10-2006-0023783
(22) 출원일자	2004년09월10일	(43) 공개일자	2006년03월15일

(73) 특허권자 에스케이 주식회사
 서울 종로구 서린동 99

한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 최선
 대전 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 103동 1709호

박덕수
경기 고양시 일산구 일산3동 후곡마을 807-702

김석준
대전 서구 월평2동 무궁화아파트 204동 1002호

최안섭
서울 서대문구 북가좌2동 299-2

김희영
대전 유성구 어은동 한빛아파트 101동 203호

박용기
대전 유성구 어은동 한빛아파트 119동 302호

이철위
대전 유성구 신성동 하나아파트 107동 603호

최원춘
대전 유성구 어은동 한빛아파트 120동 1306호

한상윤
경남 밀양시 부북면 무연리 137번지

김정리
경북 포항시 북구 용흥1동 현대타워2차아파트 202동 104호

(74) 대리인 청운특허법인

심사관 : 이영완

(54) 접촉 분해용 고체산 촉매 및 이를 이용하여 전범위납사로부터 경질 올레핀을 선택적으로 제조하는 공정

요약

본 발명은 경질 올레핀 제조용 다공성 고체산 촉매에 관한 것으로, 산화물 형태를 기준으로, Si/Al 몰 비가 15~300인 HZSM-5 42.0~60.0 중량%, 층상화합물 12.0~38.0 중량%, Al_2O_3 1.0~20.0중량%, P_2O_5 1.0~4.0중량%, SiO_2 10.0~15.0 중량% 및 B_2O_3 0.5~2.5중량%을 포함하는 원료 혼합물의 가교 및 열처리에 의한 고체화학반응에 의하여 얻어지는, 원료물질과 상이한 결정 구조를 갖는 다공성 물질로 이루어진다. 상기 촉매는 $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사로부터 경질 올레핀을 제조하는데 요구되는 접촉 분해 활성이 우수하다.

대표도

도 1

색인어

경질 올레핀, 접촉분해, 전범위 납사, 가교, 고체화학반응, 에틸렌, 프로필렌

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 촉매 제조에 사용되는 원료 물질인 (1) 층상화합물(카올린), (2) HZSM-5, (3) 열처리 전의 성형촉매 및 (4) 열처리 후의 성형촉매(실시에 2)에 대응하는 XRD 패턴, 그리고 (5) JCPDS 카드번호 45-0133에서 인용한 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 촉매의 접촉분해 성능을 측정하기 위한 시스템을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3은 (1) 층상화합물(카올린), (2) 비교예 8에 따라 HZSM-5를 열처리하여 제조한 성형 촉매, (3) 비교예 3에 따라 제조된 성형촉매, (4) 비교예 1에 따라 제조된 성형촉매, (5) 비교예 6에 따라 제조된 성형촉매, 및 (6) 비교예 4에 따라 제조된 성형촉매의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도면의 간단한 설명

1, 1': 질소 공급장치 2, 2': 헬륨 공급장치

3, 3': 물 공급장치 4, 4': 원료(Naphtha) 공급장치

5: 제1 반응기 5': 제2 반응기

6, 6': 촉매 7, 7': 온도 출력 장치

8, 8': PID 제어기 9, 9': 응축기

10, 10': 저장 탱크(reservoir) 11: 가스 크로마토그래피(GC)

12: 가스 생성물 13: 액상 생성물

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

올레핀, 특히 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질 올레핀은 석유화학 산업에 있어서 널리 사용되고 있는 바, 일반적으로 이러한 경질 올레핀은 나프타를 수증기 공존 하에서 열분해(즉, 스팀 크래킹)시킴으로써 생산된다. 상기 스팀 크래킹 기술은 공정 상 고온 및 체류시간의 단축 등과 같은 반응조건에 대처하고 에너지 효율을 최적화하기 위하여 다방면에 걸쳐 개선되고 있다. 그러나, 단순한 공학적 기술 개선만으로는 에너지 효율을 개선하기가 용이하지 않으며, 현재 스팀 크래킹 공정이 전체 석유화학산업에 소요되는 에너지의 약 40% 정도를 차지하고 있는 실정이다. 따라서, 환경 오염의 저감 및 경제성을 고려할 때, 에너지의 최적화 기술, 원료 절감, 이산화탄소 방출 최소화 등과 같은 개선된 공정기술을 요구하고 있다. 또한, 공급원료로서 경질 납사를 사용하는 것이 전형적이나, 이러한 경질 납사는 후술하는 전범위 납사(full range naphtha)에 비하여 고가이므로 경제성을 제고하는데 제한적일 수밖에 없다. 특히, 현재 적용되고 있는 스팀 크래킹 기술은 생성되는 올레핀의 조성을 조절하기가 용이하지 않을 뿐만 아니라 반응 온도가 800~900℃ 수준이므로 많은 열에너지를 필요로 하므로, 개선의 필요성이 제기되고 있는 실정이다.

또한, 경질 올레핀 화합물은 FCC(fluid catalytic cracking) 공정을 통하여 생성될 수 있다. 이러한 FCC 공정은 증기로 폭기시 유체와 같이 거동하는 미세 입자 형태의 촉매를 사용하는 접촉분해 기술로서 당업계에서는 널리 알려져 있다. 특히, FCC 공정을 가솔린 대신 올레핀(주로, 프로필렌)의 수율을 증대시키기 위하여 변형시킨 공정으로서 DCC(deep catalytic cracking) 기술이 알려져 있다. 일반적으로, FCC 공정에서는 공급원료로서 감압 잔사유, 상압 잔사유, 가스 오일 등과 같이, 본 발명에서 사용되는 전범위 납사에 비하여 보다 중질의 유분이 사용되고 있다.

올레핀 제조와 관련하여, 상술한 스팀 크래킹 및 FCC 공정 이외에 접촉분해에 의한 올레핀 전환 공정이 제시되어 왔다. 이러한 공정의 대부분은 고체산 촉매로서 주로 HZSM-5 촉매를 널리 사용하고 있는 바, 이와 관련된 선행기술은 하기와 같다.

일본 특개평 6-192135호는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 150~300인 HZSM-5 및 HZSM-11 촉매를 사용하여 $\text{C}_{2\sim 12}$ 의 파라핀을 함유하는 경질 납사(밀도 0.683g/cc; 조성은 n-파라핀 42.7 중량%, i-파라핀 36.1 중량%, 올레핀 0.1 중량%, 납센 14.0 중량% 및 방향족 7.1 중량%임; 그리고 파라핀 성분의 분포는 C3 0.1 중량%, C4 5.2 중량%, C5 18.7 중량%, C6 19.0 중량%, C7 15.2 중량%, C8 13.5 중량%, C9 6.1 중량%, C10 0.1 중량%, 그리고 C11 0.1 중량%임)로부터 에틸렌, 프로필렌을 생산하는 접촉분해공정(반응조건: 반응온도 620~750℃ 및 WHSV 1-200h⁻¹)을 개시하고 있다. 특히, 상기 선행기술에 따르면, 680℃ 및 WHSV 25h⁻¹의 반응 조건 하에서 93.6 중량%의 전환율 및 44.9 중량%의 에틸렌+프로필렌 생성량을 나타낸다. 그러나, HZSM-5 또는 HZSM-11을 성형하지 않은 상태로 접촉분해 반응에 적용할 뿐만 아니라, 반응 수행 중 수증기나 비활성 기체 등을 도입하지 않기 때문에 초기 활성은 우수하지만, 촉매가 쉽게 비활성화될 가능성이 있다. 특히, 촉매를 성형하기 위하여는 별도의 추가적인 기술이 접목되어야 한다.

한편, 일본 특개평 6-199707호에 따르면, $\text{C}_{2\sim 12}$ 의 파라핀을 갖는 경질 납사로부터 주생성물로서 에틸렌 및 프로필렌을 얻는 접촉분해 공정에서 철(Fe)이 100ppm 중량%로 담지된 수소형 제올라이트($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim 500$) 촉매가 우수한 경질올레핀 선택도를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 상기 선행기술에서도 제올라이트를 성형하지 않은 상태로 접촉분해 반응에 적용하였으며, 반응 수행 중 수증기 또는 비활성 기체를 도입하지 않기 때문에 초기 활성은 우수하지만, 촉매가 쉽게 비활성화 될 가능성이 있다.

미국특허번호 제6,656,345호는 올레핀이 함유된 탄화수소(10~70 중량%의 올레핀 및 5~35 중량%의 파라핀을 함유하고, 비점이 10~220℃임)를 원료를 접촉 분해함으로써(반응 조건: 400~700℃, WHSV=1~1000h⁻¹, 그리고 P=0.1~30 atm), 프로필렌을 50% 이상의 선택도 및 2~4의 프로필렌/부틸렌의 비로 얻을 수 있음을 개시하고 있다. 이때, 사용되는 촉매는 기공이 약 7 Å이고, 실리카/알루미나 비가 200 이상인 제올라이트(MFI, MEL, MTW, TON, MTT, FER, MFS 등의 구조를 갖는 제올라이트로서, 예를 들면 ZSM-21, ZSM-38, ZSM-48 등)이다.

미국특허번호 제6,566,293호는 P_2O_5 가 적어도 10중량% 담지된 HZSM-5 제올라이트 및 Y 제올라이트를 주성분(10~40 중량%)으로 하여 실리카(0~25중량%), 무정형 알루미나(약 10 중량%)를 혼합하고, 분무 건조(spray drying)를 통하여

성형체를 제조한 다음, 300~1000℃에서 소성함으로써 제조된 촉매가 경질 올레핀 제조 용도로 유용함을 개시하고 있다. 또한, 미국특허번호 제6,521,563호는 4~20 몰%의 Si, 40~55 몰%의 Al, 30~50몰%의 P를 함유하고 AEL 구조를 갖는 SAPO 분자체 제조방법 및 납사 접촉분해 촉매로의 적용을 개시하고 있다.

WO 02/10313 A2는 n-헥산, n-옥탄 등과 같은 탄화수소를 스팀 크래킹하여 경질올레핀을 선택적으로 제조하는 단일성분 및 혼성 촉매 조성에 관한 것으로, Al, Si 및 Cr의 산화물, 선택적으로 알칼리 금속(Na, K, Li 등)의 산화물 및 바인더(벤토나이트)를 함유하는 압출형(extrudate) 촉매 및 이의 제조방법을 개시하고 있다. 이때, 상기 촉매의 조성은 SiO₂ 50~95 중량%, Al₂O₃ 3~30 중량%, Cr₂O₃ 2~10 중량%, 알칼리 금속 산화물 0~18 중량% 및 바인더 10~30 중량%로 이루어진다.

한편, 미국특허번호 제4,248,739호 및 제4,176,090호에서는 층상화합물(예를 들면, 화학식 (Si₈)^{IV}(Al₄)^{VI}O₂₀(OH)₄으로 표현되는 벤토나이트)을 화학적인 방법으로 가교시키기 위하여 화학식 [Al₂₆(O)₈(OH)₅₂(H₂O)₂₀]¹⁰⁺로 표시되는 알루미늄 클로로하이드롤(chlorohydrol)과 같은 다중 양이온성 수산화 금속착물(polymeric cationic hydroxy inorganic metal oxide)과 층상화합물을 반응시키고 탈수시키면(dehydration) 층상화합물의 층 사이에 알루미늄 산화물 기둥이 형성되면서 제올라이트와 유사한 다공성 화합물 구조를 갖게 됨을 개시하고 있다. 이러한 방법으로 제조한 가교된 층상화합물은 단순한 층상화합물에 비하여 수열적으로(hydrothermally) 안정한 것으로 보고되고 있다. 그러나, 화학적으로 다중 양이온성 수산화 금속 착물을 만들기 위하여는 적어도 24시간 동안 환류시켜야하며, 반응 중 일정한 수소이온 농도(pH)를 정교하게 조절해야 하는 어려움이 있다.

미국특허번호 제6,342,153호 및 국내특허공개번호 제2003-0055172호는 중질유(heavy oil)의 열분해에 효과적인, 가교된 층상 화합물(pillared clay) 촉매의 제조방법 및 그 활용 기술을 개시하고 있는 바, 층상화합물을 가교 반응(pillaring)을 통하여 다공성 물질로 제조하는 과정을 수반한다. 상기 선행기술에 따른 촉매 제조방법은 하기와 같다: (i) 카올린 및 HZSM-5를 희토류 금속이온과 알칼리 토금속 이온으로 각각 수식하고, 분무 건조기(spray dryer)로 성형체를 제조한다. (ii) 다중 양이온성 수산화 알루미늄 착물을 제조한다. (iii) 상기 (ii) 단계에서 제조한 착물을 사용하여 (i) 단계에서 제조된 성형체를 적절한 pH에서 가교시켜 촉매를 합성한다. 이때, 촉매의 조성은 층상 화합물 30~75 중량%, 펜타실(pentasil) 구조를 갖는 HZSM-5 또는 Y형 제올라이트 0~30중량%, 무기 바인더(폴리에틸렌 글리콜로 수식된 Al, Si 및/또는 Zr의 산화물) 10~40 중량% 및 수식제(modifying component; 폴리에틸렌글리콜, 그리고 Mg, Al, K, P 또는 Sn) 1~10 중량%이다. 상기와 같이 제조된 촉매는 비점이 300~500℃인 Daqing 파라핀을 촉매적으로 열분해함으로써(반응 온도 700℃; 촉매/oil=10; WHSV=10h⁻¹; 그리고 H₂O/공급원료=80 중량%), C₂~C₄의 올레핀 수율을 최대 53 중량%까지 얻을 수 있는 것으로 기술하고 있다.

미국특허번호 제6,211,104호는 경질 올레핀 제조를 위한 열분해 공정의 촉매제조 방법에 관한 것으로, 10~70 중량%의 층상 화합물(카올린), 5~85 중량%의 무기금속산화물(무정형 실리카-알루미나, 알루미나, 실리카 또는 pseudo-boehmite), 1~50 중량%의 제올라이트(0~25중량% Y 제올라이트 및 P와 Al, P와 Mg 또는 P와 Ca를 함유하는 75~100 중량%의 펜타실(pentasil) 구조의 고(high) 실리카 제올라이트)로 이루어진 슬러리의 pH를 2~4로 조절하여 20~80℃에서 교반하고, 분무 건조하여 성형하고, 그리고 450~650℃에서 소성함으로써 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이때, 상기 고(high) 실리카 제올라이트는 제올라이트의 중량기준으로 2~8 중량% P와 0.3~3 중량%의 Al, Mg 또는 Ca를 갖고, SiO₂/Al₂O₃ 몰 비가 15~60인 ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 중 선택된 하나를 제안하고 있으며, Y 제올라이트는 희토류 금속산화물이 14 중량% 이하로 담지된 고 실리카 Y 제올라이트를 의미한다.

WO 01/04785는 ZSM-5 및/또는 ZSM-11 제올라이트를 함유한 촉매를 C₄+ 납사(비점 27~221℃)와 접촉시켜 경질 올레핀 및 방향족을 제조하는 기술을 개시하고 있다. 상기 촉매는 SiO₂/Al₂O₃<70인 ZSM-5 및/또는 ZSM-11 제올라이트 5~75 중량%, 무기산화물(실리카 또는 클레이) 20중량% 이하, 0.5~10 중량%의 P가 함유된 원료를 사용하여 제조된다. 이와 같이 제조된 촉매를 사용하여 C₄+ 납사를 접촉분해시킬 경우(반응온도 510~704℃; 촉매/공급원료의 중량비 0.01~30; 증기/공급원료 5~30중량%; 그리고 WHSV 1~20h⁻¹), 에틸렌/프로필렌(중량비)의 비가 적어도 0.39이고, 에틸렌과 프로필렌을 합한 생성량이 전체 생성물 중 25 중량% 수준임을 개시하고 있다.

WO 03/064039 A1은 n-헥산, n-옥탄, 경질 납사 등의 DCC(deep catalytic cracking) 공정용 혼성 촉매에 관한 것으로서, 경질 올레핀, 특히 에틸렌, 프로필렌, BTX를 선택적으로 제조하는데 사용되는 촉매에 관한 것이다. 상기 선행기술에서 혼성촉매는 결정성 미세 세공 실리케이트(예를 들면, 펜타실형 실리케이트) 및 메조세공 실리카-알루미나 또는 ZrO₂를 함

유하고 있으며, 여기에 Al_2O_3 , MoO_x , LaO_x , CeO_x , 이들의 혼합물, 또는 벤토나이트와 같은 무기질 바인더 등이 결합된 것으로, 미세세공/메조세공 촉매 성분의 중량비가 0.25~4.0이다. 특히, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중량비는 0.5~1.5이고, 벤토나이트는 전체 혼성촉매 중 9~25 중량%를 차지한다. 그러나, 상기 선행기술의 경우에는 미세/메조 세공 분포 조절이 용이하지 않고, 메조세공 물질이 열적으로 안정하지 않아 성형촉매의 내구성에 문제가 있는 것으로 판단된다.

WO 01/81280 A1는 공극 크기 인덱스(pore size index)가 23~25 범위에 있고, 서로 교차하는 일차원적인 통로(channel)를 갖지 않으며, 4.4~4.5 Å인 직경을 갖는 제올라이트(TON, MTT) 촉매를 C4~9 올레핀 중 하나 또는 그 이상(예를 들면, 부탄과 부텐의 혼합물)과 접촉/가열시킴으로써 에틸렌과 프로필렌을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 선행기술에 따르면, 고정층 반응은 온도 450~750°C, 압력 0.5~10기압, 그리고 WHSV 0.5~1000h⁻¹의 조건 하에서 수행되는데, 특히 부텐을 공급원료로 사용하고, 525°C 및 WHSV 2.5h⁻¹의 조건 하에서 202시간 동안 반응시킬 경우에는 에틸렌 및 프로필렌의 합이 91.7중량%이고 프로필렌/에틸렌=4.8인 결과를 얻을 수 있는 것으로 기술하고 있다.

WO 01/04237 A2는 C4~7의 지방족 탄화수소(aliphatic hydrocarbon)를 적어도 50 중량%로 함유하는 탄화수소를 공급원료로 사용하여 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 300$ 이며 P를 함유한 ZSM-5 및/또는 ZSM-11과 접촉시킴으로써 경질 올레핀을 제조하는 기술을 개시하고 있다. 보다 구체적으로, 상기 기술에서 사용되는 촉매는 제올라이트 5~75 중량%, 실리카, 알루미늄, 클레이 등과 같은 매트릭스가 25~95중량%, 그리고 P가 0.5~10 중량%로 이루어지며, 반응 조건은 510~704°C의 온도, 0.1~8bar의 압력, 0.1~10의 촉매/공급원료 비(중량비), 그리고 1~20h⁻¹의 공간속도이다. 특히, 생성된 에틸렌 및 프로필렌이 총 생성물 중 20 중량%, 프로필렌/에틸렌 비가 적어도 3임을 특징으로 한다.

미국특허번호 제5,171,921호는 P를 1~3 중량% 함유하며, Si/Al 비가 20~60인 ZSM-5 10~25 중량% 및 실리카, 카올린, 벤토나이트 등과 같은 바인더를 함유하는 성형 촉매 상에서 파라핀 및 올레핀의 혼합물인 C3~20 탄화수소를 접촉분해함으로써(반응온도 550~600°C 및 WHSV 10~1000h⁻¹), C2~5 올레핀을 선택적으로 제조하는 기술을 개시하고 있다. 특히, ZSM-5를 500~700°C에서 증기-활성화(steam-activation)에 의하여 성능을 향상시킬 수 있고, 2-부텐을 접촉분해시킬 경우(반응온도 600°C 및 WHSV 366h⁻¹), 약 60% 전환율 및 60 중량%의 에틸렌+프로필렌 생성량을 얻을 수 있는 것으로 보고하고 있다.

미국특허번호 제5,232,675호 및 국내특허출원번호 제1996-7000207호는 $\text{RE}_2\text{O}_3=0.01\sim0.30$, $\text{Na}_2\text{O}=0.4\sim1.0$ 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20\sim60$ 의 비를 갖는 펜타실형 고 실리카 제올라이트 촉매의 제조 방법을 개시하고 있으며, HZSM-5에 비하여 수열안정성이 우수함을 제시하고 있다.

WO 2004/037951 A1은 망간(망간과 제올라이트 내의 알루미늄의 원자비가 0.1~20) 및/또는 지르코늄(지르코늄과 제올라이트 내의 알루미늄의 원자비가 4~20) 및/또는 인(0.1~5 중량%)이 담지된 희토류 원소-함유 펜타실 구조의 제올라이트($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25\sim800$) 촉매(La-Mn/HZSM-5, La-Mn/HZSM-5, P-La-Mn/HZSM-5 등)의 제조방법을 개시하고 있다. 상기 촉매는 비교적 낮은 온도에서 수증기의 공존 하에서 접촉분해 성능이 우수한 것으로 기술되어 있으며, n-부탄을 650°C 및 WHSV 50h⁻¹에서 접촉분해한 경우, 90.2%의 전환율 및 51.3 중량%의 에틸렌+프로필렌 생성량, 그리고 에틸렌/프로필렌=2.35을 얻을 수 있는 것으로 보고하고 있다. 상기 선행기술에 따르면, 에틸렌이 상대적으로 많이 생성된다.

상술한 바와 같이, 접촉 분해에 관한 선행기술에서 제시한 촉매의 제조 방법은 크게 2가지 방향으로 구분할 수 있는데, 제1 방법은 MFI 구조를 갖는 HZSM-5 또는 P 등으로 수식한 HZSM-5을 주성분으로 하고, 무기산화물 바인더를 물리적으로 혼합하여 성형화시킨 촉매를 사용한다. 그러나, ZSM-5 만이 접촉분해 역할을 담당하고 물리적으로 혼합된 바인더는 촉매로서 역할을 하지 못한다. 또한, 접촉분해 성능을 향상시키기 위하여 납사의 성분/조성에 따라(예를 들면, 납사가 중질화될 경우) 촉매 중 주성분의 상대적인 양을 조절하거나 미세 세공 또는 메조세공 역할을 담당하는 성분을 인위적으로 도입해야 하므로 그 과정에서 성형 촉매의 제조 조건을 최적화하기가 용이하지 않다.

제2 방법은 가교시킨 층상화합물(pillared layered material)을 주성분으로 하고, 여기에 HZSM-5 및 Y 제올라이트를 첨가하고 무기산화물 바인더 및 첨가제를 도입하여 성형 촉매를 제조하는데, 대부분 기공의 크기가 5~6 Å 이고 3차원 구조를 갖는 제올라이트, 즉 HZSM-5가 촉매의 주성분이다. 그러나, 이러한 촉매는 합성절차가 복잡다단하여 시간이 많이 소요될 뿐만 아니라, 상업적 규모로 촉매를 대량 생산할 경우에는 재현성 면에서 문제가 발생할 수 있다.

한편, 상술한 선행기술에서 공급 원료로는 중질 유분(감압잔사유, 상압잔사유, 가스오일 등)이거나, 올레핀을 일정 함량 포함하는 경질 유분을 사용하고 있다. 중질 유분을 원료로 사용하는 경우에는 경질 올레핀 수율이 낮으며, 경질 유분을 원료로 사용한 경우에는 올레핀을 일정 함량 이상 포함하여야 일정수준 이상의 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 기존에 알려진 HZSM-5 제올라이트계 촉매에 비하여 다양한 장점을 나타내고, 제조 절차가 간편하고, 전범위 납사(특히, $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사)에 대한 접촉분해능이 우수한 촉매를 제조하는 방법을 지속적으로 연구한 결과, 스팀 크래킹과 같은 종래의 기술에 비하여 낮은 온도에서 전범위 납사에 대하여 경질 올레핀(특히, 에틸렌 및 프로필렌)에 대한 우수한 선택성을 갖는 접촉분해용 다공성 고체산 촉매 및 이의 제조방법을 개발하게 된 것이다. 특히, 본 발명은 특정 성분 및 조성비를 갖는 원료 혼합물을 가교 및 고체화학반응시켜 얻어진 다공성 물질이 원료 물질과는 확연히 차별화되는 특성(특히, 결정 구조 등)을 갖게 되고, 이를 접촉분해 촉매로 사용할 경우 전범위 납사의 공급원료로부터 고수율 및 고선택도로 경질 올레핀을 제조할 수 있다는 예기치 못한 발견에 기초한 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사에 대한 우수한 접촉 분해 성능을 나타냄과 동시에 에틸렌 및 프로필렌과 같은 경질 올레핀에 대한 선택성이 높은 고체산 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 합성절차가 간단하여 대량 생산이 용이하며, 경제성을 제고할 수 있는 경질 올레핀 제조용 고체산 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체산 촉매의 존재 하에서 $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사를 공급원료로 접촉 분해하여 경질 올레핀을 제조하는 공정을 제공하는 것이다.

본 발명의 일 구체예에 따라 제공되는 경질 올레핀 제조를 위한 접촉 분해용 다공성 고체산 촉매는 산화물 형태를 기준으로 Si/Al 몰비가 15~300인 HZSM-5 42.0~60.0 중량%, 층상화합물 12.0~38.0 중량%, Al_2O_3 1.0~20.0중량%, P_2O_5 1.0~4.0중량%, SiO_2 10.0~15.0 중량% 및 B_2O_3 0.5~2.5 중량%을 포함하는 원료 혼합물의 가교 반응 및 열처리에 의한 고체화학반응의 생성물로 이루어지며, 하기 표 1의 XRD 패턴에 의하여 특정되는 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[표 1]

2θ	상대세기	2θ	상대세기
7.899	81.4	25.60	15.3
8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5
23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

본 발명의 다른 구체예에 따라 제공되는 경질 올레핀 제조를 위한 접촉 분해용 다공성 고체산 촉매의 제조방법은,

a) 산화물 형태를 기준으로 Si/Al 몰비가 15~300인 HZSM-5 42.0~60.0 중량%, 층상화합물 12.0~38.0 중량%, 가교제로서 Al_2O_3 1.0~20.0중량%, P_2O_5 1.0~4.0중량%, SiO_2 10.0~15.0 중량% 및 B_2O_3 0.5~2.5중량%을 포함하는 원료 조성을 갖고, 상기 층상화합물이 가교 반응 처리된 수성 슬러리를 제조하는 단계;

b) 상기 슬러리를 성형체로 제조하는 단계;

c) 상기 성형체에 상기 표 1에 나타나는 XRD 패턴을 갖는 결정 구조를 부여하는데 충분한 열처리 조건 하에서 상기 성형체를 고체화학반응시키는 단계;

를 포함한다.

본 발명의 또 다른 구체예에 따라 제공되는 경질 올레핀의 제조방법은,

a) 공급원료로서 $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사를 제공하는 단계;

b) 상기 공급원료를 적어도 하나의 반응기를 포함하는 접촉 분해 영역 내로 이송하여 상기 촉매의 존재 하에서 반응시키는 단계;

c) 상기 접촉 분해 영역의 유출물로부터 경질 올레핀을 분리하고 회수하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 경질 올레핀(특히, 에틸렌 및 프로필렌) 제조를 위한 접촉 분해용 다공성 고체산 촉매는 산화물 형태를 기준으로, Si/Al 몰비가 15~300인 HZSM-5 42.0~60.0 중량%, 증상화합물 12.0~38.0 중량%, Al_2O_3 1.0~20.0 중량%, P_2O_5 1.0~4.0 중량%, SiO_2 10.0~15.0 중량% 및 B_2O_3 0.5~2.5 중량%을 포함하는 조성을 갖는 원료 혼합물 내의 촉매적 활성 성분인 HZSM-5가 가교화된 증상화합물과의 고체화학반응에 의하여 전혀 상이한 특성(특히, 결정 구조)을 갖는 다공성 물질로 전환된다. 이러한 물질을 경질 올레핀 제조를 위한 접촉 분해용 촉매로 사용할 경우, 접촉 분해 활성 및 선택도가 우수하면서도 경제성을 제고할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매는 산성도, 촉매의 조성 및 구조 등이 적절히 선택되고 조절됨으로써 달성되며, 그 과정에서 하기의 기술적 사항이 고려된다:

(1) 촉매의 원료에 있어서, 증상화합물(예를 들면, 카올린, 벤토나이트, 사포나이트 등)을 가교-결합제(pillaring-binding agent)를 사용하여 가교 반응시키고, 이를 주성분인 HZSM-5 제올라이트와 함께 성형한 다음, 고체화학반응을 수행하는 기술;

(2) 고체산에 있어서의 산점 농도 및 세기를 조절하기 위하여 붕소(B) 등과 같은 첨가제를 도입하는 기술; 및

(3) 바인더로서 무기 금속산화물을 특정한 양으로 도입하여 성형 촉매를 제조함과 동시에 수증기가 존재하는 고온 분위기 하에서도 접촉 분해 시 활성이 우수하며, 촉매가 물리적으로 파괴되는 것을 방지할 수 있는 기술.

비록, 본 발명에 따른 촉매에 관한 설명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, HZSM-5 및 가교 반응된 증상화합물을 포함하는 원료 혼합물을 성형하고, 특정한 조건 하에서 열처리할 경우, 상기 증상화합물의 층과 층 사이에 금속산화물의 기둥이 견고하게 형성되어 다공성을 확보함과 동시에 입자와 입자 사이에 고체화학반응이 일어남으로써 원료 내의 구성 성분, 특히 주성분인 HZSM-5와는 전혀 상이한 특성(특히, X-선 회절 구조)을 나타내는 것으로 추측된다.

전술한 바와 같이, 고체화학반응을 거친 본 발명에 따른 다공성 고체산 촉매는 하기 표 1의 XRD 패턴을 나타내는데, 원료로 사용된 HZSM-5, 증상화합물, 또는 이들의 물리적 혼합물의 결정 구조와는 상이한, 새로운 결정 구조를 나타냄을 주목해야 한다. 또한, 상기 촉매의 비표면적은 200~400 m^2/g , 바람직하게는 200~300 m^2/g 의 값을 갖는다.

표 1

2 θ	상대세기	2 θ	상대세기
7.899	81.4	25.60	15.3

8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5
23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

본 발명에 따른 촉매의 제조방법은 전술한 바와 같은 조성을 갖는 원료 혼합물 내에 함유된 층상 화합물의 가교 반응 및 상기 원료 혼합물을 성형한 후에 전술한 XRD 패턴을 갖는 결정 구조를 부여하는데 충분한 열처리 조건 하에서 상기 성형체를 고체화화학반응시키는 과정을 수반한다. 상기 촉매 제조 방법의 바람직한 구체에는 하기와 같다.

(1) 알루미나(Al_2O_3)의 출발물질인 알루미늄 화합물 및 오산화인(P_2O_5)의 출발물질인 인 화합물이 일정한 비로 조절된 가교-결합용액(aqueous pillaring-binding solution)을 제조한다. 이와 관련하여, 알루미늄 화합물은 후술하는 바와 같이 원료 물질 중 하나인 층상 화합물의 층과 층 사이에 가교 구조를 형성하기 위하여 사용되는 가교제(pillaring agent)의 역할을 하며, 인 화합물은 결합제(binding agent)로서 추후 주성분인 HZSM-5와 보조성분인 층상 화합물이 원활하게 결합될 수 있도록 한다. 이때, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 몰 비는 추후 성형되는 촉매의 강도를 일정 수준 이상으로 유지하는데 영향을 미치는 인자로서 바람직하게는 약 0.7~1.4, 보다 바람직하게는 약 1.0이 되도록 하고, 물(바람직하게는, 증류수)과 함께 바람직하게는 교반 하에서 혼합하여 균일한 수용액을 제조한다. 그 다음, 가교-결합용액의 숙성(aging)을 위하여, 실온에서 약 10~15시간 동안 방치하는 것이 바람직하다. Al_2O_3 의 출발물질인 알루미늄 화합물은 전형적으로 알루미늄 염으로서 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용될 수 있으며, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 가 가장 바람직하다. 한편, P_2O_5 의 출발물질인 인 화합물은 전형적으로 인산 또는 이의 염으로서 H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있으며, H_3PO_4 가 가장 바람직하다.

(2) 상기 가교-결합 용액의 제조와는 별도로, HZSM-5, 층상 화합물, 실리콘 화합물 및 물(바람직하게는 증류수)을 혼합한 슬러리를 제조하는데 균일한 혼합물 제조를 위하여 혼합은 약 5~10 시간 범위 내에서 수행되는 것이 바람직하다. 이때, 슬러리 내의 고형분 함량은 약 20.0~60.0 중량% 정도로 조절하는 것이 바람직하다.

HZSM-5의 경우, 고체산의 분포 및 농도를 고려하여 Si/Al 몰비가 약 15~300, 바람직하게는 약 25~80인 것을 사용하는 데, HZSM-5에 대한 일반적인 특성은 이미 당업계에 널리 알려져 있다. 바람직하게는, 약 350~430 m^2/g 의 비표면적 및 약 5~6 Å의 기공크기를 갖는 것을 사용한다.

층상화합물은 자연적으로 존재하거나 화학적으로 합성된 종류 모두 사용가능하며, 본 발명에서는 바람직하게는 카올린, 벤토나이트, 사포나이트 또는 이들의 혼합물이 사용되고, 가장 바람직하게는 카올린을 사용한다.

또한, 보조 바인더에 상당하는 실리카의 출발물질로서 특별한 제한 없이 당업계에서 알려져 있는 실리콘 화합물을 사용할 수 있는 바, 바람직하게는 Ludox 실리카 졸 AS-40, Ludox 실리카 졸 HS-40, Ludox 실리카 졸 HS-30 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, Ludox 실리카졸 AS-40이 가장 바람직하다.

(3) 상기 단계 (1) 및 (2)에 따라 각각 제조된 용액 및 슬러리를 혼합하고, 이에 산화붕소(B_2O_3)의 출발물질인 붕소 화합물, 바람직하게는 붕산 수용액(예를 들면, 약 5.0~10.0 중량%의 농도)을 첨가하여 균일한 슬러리를 제조한다. 이때, 산화붕소는 추후 고체화학반응 과정에서 주성분인 HZSM-5 및 층상화합물의 결합 자리에 끼어 들어 최종 촉매의 산점을 적절히 조절하는 역할을 한다. 상기 혼합 과정은 교반(특히, 격렬한 교반) 하에서 약 10~15 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 붕산 용액의 첨가 시기는 특별히 제한되는 것은 아니나, 상기 용액 및 슬러리의 혼합시 함께 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 단계 (3)에서는 가교-결합 용액 중의 알루미늄 화합물에 의하여 층상 화합물의 층과 층 사이에 가교 반응이 일어나는데, 상술한 바와 같이 가교 반응이 충분히 일어나도록 교반하는 것이 바람직하다. 이러한 가교 반응에 대한 개략적인 개념은 기 언급된 미국특허번호 제6,342,153호를 비롯한 미국특허번호 제5,614,453호 등에 개시되어 있으며, 이는 본 발명의 참고자료로서 포함된다.

(4) 상기 단계 (3)에서 제조된 수성 슬러리는 일정한 성형체로 제조되는데, 바람직하게는 분무 건조에 의하여 균일한 크기(예를 들면, 약 50~80 μm 의 크기)를 갖는 미세 구형상으로 성형하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 성형체는 후술하는 바와 같이, HZSM-5 및 층상 화합물과 같은 각각의 원료 구성성분의 특성이 물리적으로 혼합된 상태로 볼 수 있다.

(5) 본 발명에 따르면, 상기 성형체는 전술한 XRD 패턴을 갖도록 열처리 조건 하에서 고체화학반응을 거치는 바, 그 결과 원료 구성성분과는 차별화되는 구조를 갖게 된다. 이외에도, 상기 열처리 과정에서 촉매의 원료를 구성하는 알루미늄, 실리카, 오산화인, 산화붕소 등의 출발물질이 산화물 형태로 전환되고, 물리적으로 혼재되어 있는 불필요한 성분의 제거, 촉매의 성능을 최적화시키기 위한 다공성의 발달 및 성형체의 물리적 강도 향상의 결과 역시 얻어지는 것으로 판단된다. 상기 열처리의 바람직한 태양은 2단으로 구분하여 수행되는데 하기와 같다.

제1 열처리 단계는 불활성 분위기(예를 들면, 질소 분위기) 하에서 약 450~600℃, 바람직하게는 약 500℃ 정도의 온도에서 수행되며, 바람직한 열처리 시간은 약 3~5시간이다. 제1 열처리 단계에서는 다공성 분자체의 기공에 포함된 불필요한 성분을 제거함으로써 기공을 발달시킴과 동시에, 후속의 제2 열처리 단계에서 일어나는 가교된 층상 화합물의 층과 층 사이의 금속산화물 기둥(pillar)의 형성 및 주성분인 HZSM-5와 층상 화합물 사이의 결합 반응이 원활하게 이루어지도록 입자와 입자 사이의 간격을 보다 가깝게 유지시켜 주는 것으로 볼 수 있다.

제2 열처리 단계는 산소의 존재 하에서(바람직하게는 공기 분위기), 약 550~700℃, 바람직하게는 약 650℃의 온도에서 수행되며, 바람직한 열처리 시간은 약 3~5 시간이며, 상기 열처리 단계에 의하여 최종 성형 촉매가 형성된다. 상기 제2 열처리 단계에서는 제1 열처리 단계를 거친 성형체 내에서 층상 화합물의 가교반응이 완성되면서 층과 층 사이에 산화물 기둥이 견고하게 형성되어 다공성 화합물로 전환되고, 첨가제로 도입한 붕소 성분이 주성분인 HZSM-5 및 층상 화합물의 결합자리에 끼어 들어 가서 성형된 촉매의 산점이 적절히 조절되고, 그리고 무기 바인더와 기타 성분이 소성되면서 물리적으로 강한 강도를 갖게 되는 것이다. 이때, 고온 분위기 하에서 HZSM-5가 시드(seed) 역할을 하면서, 가교된 층상 화합물이 제올라이트와 유사한 결정 구조로 변환되는 것으로 추측되며, 고체 화학반응의 완결에 따라 얻어지는 최종 촉매의 특성(특히, XRD 패턴)은 원료 물질인 HZSM-5와 동일하지 않은 다공성 물질이다.

이러한 진술의 타당성은 도 1에 도시된 XRD 패턴에 의하여 확인될 수 있다. 상기 도면에서 (1) 및 (2)는 각각 원료로 사용한 층상 화합물(카올린) 및 HZSM-5 제올라이트를 나타낸다. (3)은 원료 물질을 본 발명에서 특정된 조성 범위 내에서 혼합하여 분무 건조로 성형된 시료를 가리키는데, (1) 및 (2)의 특성이 물리적으로 혼합되어 있다.

한편, (4)는 전술한 바와 같이, 성형 시료를 2단 열처리 한 경우를 가리키는데, (1)의 층상 화합물에 의한 피크(특히, $2\theta=12.5^\circ$)가 없어지고 전체적인 X-선 회절모양이 ZSM-5(5)와는 다른 패턴을 보여주고 있다. 이는 성형 시료를 열처리 하는 과정에서 ZSM-5 결정 구조를 나타내던 물질이 고온에서의 열처리 과정에서 ZSM-5와는 상이한 결정 구조로 변환된 것으로 해석할 수 있다. 특히, X-선 회절 구조를 면밀히 조사하면, 열처리 전 성형 시료의 경우, $2\theta=23.0^\circ$ 및 23.8° 에 중심을 둔 피크는 각각 2개의 피크로 갈라져(3) 보이는 반면, 열처리 후 시료의 X-선 회절 구조는 그렇지 않음을 확인할 수 있다.

또한, 열처리 전·후에 얻어진 X-선 회절 구조를 관찰하면, 열처리 전 시료에 대한 (2) 및 (3)에서 2θ 가 10° 이하인 2개의 피크($2\theta=7.9^\circ$ 및 8.8°)의 세기가 열처리 후에는 ($2\theta=23.0^\circ$ 의 피크 크기를 100으로 하였을 때) 모두 약 20% 정도 증가함이 관찰되었다(4). 이는 열처리 전 촉매의 골격 구조가 ZSM-5이었으나, 열처리 후에 다른 형태의 구조로 변환되었음을 의미한다.

본 발명에 따르면, 상기 촉매 제조용 원료의 조성을 열처리 과정을 통하여 전환될 산화물 형태를 기준으로 Si/Al 몰비가 15~300인 HZSM-5 42.0~60.0 중량%, 층상화합물 12.0~38.0 중량%, Al_2O_3 1.0~20.0 중량%, P_2O_5 1.0~4.0 중량%, SiO_2 10.0~15.0 중량% 및 B_2O_3 0.5~2.5 중량%으로 유지하여야 한다. 이는 후술하는 실시예 및 비교예를 통하여 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 조성범위를 벗어날 경우에는 주성분인 HZSM-5 구조가 그대로 유지된 결정상(crystalline phase) 또는 층상 화합물의 구조가 붕괴되어 생성되는 무정형상(amorphous phase)이 물리적으로 혼합된 형태의 X-선 회절 구조를 보이거나, 또는 고체화학반응 과정에서 생성된 제3 성분이 혼재되기 때문이다. 이와 관련하여, 전술한 미국특허번호 제6,211,104호에서는 10~70 중량%의 층상화합물, 5~85 중량%의 무기산화물, 1~50 중량% 제올라이트(HZSM-5)로 이루어진 성형 촉매의 제조방법을 언급하고 있으나, 본 발명과 같이 새로운 결정 구조를 생성하는 것으로 볼 수 없다.

본 발명에 따르면, 상기 다공성 물질은 전형적으로는 $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 갖는 전범위 납사로부터 경질 올레핀을 선택적으로 제조하기 위한 접촉 분해 촉매로서 유용하다. 본 발명의 공급원료인 전범위 납사는 경질 올레핀 제조를 위한 스팀 크래킹 공정에서 사용되는 고가의 경질 납사 또는 다수의 접촉 분해 공정에서 전형적으로 사용하는 올레핀 함유 원료 및 종래의 FCC 공정에서 사용되어 온 $C_{20\sim 30}$ 의 중질유분과도 차별된다. 이와 관련하여, 공급 원료인 전범위 납사는 원유정제 공정에서 직접 생산된 $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 포함하는 유분으로, 파라핀(n-파라핀 및 I-파라핀), 납센, 방향족 화합물 등을 포함하고 있으며, 경우에 따라서는 올레핀 화합물이 함유될 수 있다. 일반적으로, 전범위 납사 내에서 파라핀 성분의 함량이 높아질수록 경질 특성을 갖게 되는 반면, 파라핀 성분의 함량이 낮아질수록 중질 특성을 갖게 된다. 본 발명에 따르면, 공급원료를 선정함에 있어서, 수율, 경제성 등을 종합적으로 고려하여, 파라핀 성분(n-파라핀 및 i-파라핀)의 총 함유량이 바람직하게는 60~90 중량%, 보다 바람직하게는 60~80 중량%, 가장 바람직하게는 60~70 중량%인 전범위 납사를 사용할 수 있다. 또한, 올레핀은 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하로 함유될 수 있다. 하기 표 2에 본 발명에서 사용 가능한 예시적인 공급원료의 조성을 나타내었다(단위는 중량%).

또한, 본 발명에 있어서, 상기 공급원료는 상기 촉매를 활용한 접촉분해 영역의 유출물로부터 경질 올레핀 및 중질 제품을 분리하고 회수된 $C_{4\sim 5}$ 의 탄화수소를 전범위 납사와 혼합한 상태로 사용될 수도 있다.

[표 2]

	n-파라핀	i-파라핀	납센	방향족	올레핀
납사 1	33.5%	33.0%	19.7%	13.8%	0.0%
납사 2	35.7%	48.7%	11.2%	3.2%	1.2%

본 발명에 있어서, 접촉 분해 영역은 적어도 하나의 반응기를 포함할 수 있으며, 상기 반응기의 형태는 특별히 제한되지는 않으나 고정층 또는 유동층 반응기가 사용될 수 있다. 상기 반응기 내에서 공급원료인 전범위 납사는 본 발명의 촉매와 접촉분해 반응을 수반하여 다량의 경질 올레핀으로 전환된다.

통상적으로, 접촉분해 성능은 반응온도, 공간속도, 납사/수증기 중량비 등에 크게 의존한다. 이때, 에너지 소모를 최소화하기 위하여 가능한 한 낮은 온도, 최적의 전환율 및 올레핀 생성량, 그리고 코크 생성에 의한 촉매의 비활성화의 최소화 등을 고려한 반응 조건이 제시되어야 한다. 본 발명의 바람직한 태양에 따르면, 접촉분해 반응의 반응 온도는 약 500~750℃, 바람직하게는 약 600~700℃, 보다 바람직하게는 약 610~680℃이다. 또한, 납사/수증기의 중량비는 약 0.01~10, 바람직하게는 약 0.1~2.0, 보다 바람직하게는 약 0.3~1.0이다.

만약, 고정층 반응기가 사용되는 경우에는 공간속도가 약 $0.1\sim 20\text{ h}^{-1}$, 바람직하게는 약 $0.3\sim 10\text{ h}^{-1}$, 보다 바람직하게는 약 $0.5\sim 4\text{ h}^{-1}$ 이다. 반면, 유동층 반응기가 사용되는 경우, 촉매/납사의 중량비는 약 1~50, 바람직하게는 약 5~30, 보다 바람직하게는 약 10~20이며, 납사의 체류시간은 약 0.1~600초, 바람직하게는 약 0.5~120초, 보다 바람직하게는 약 1~20초이다.

본 발명에 따르면, 상술한 접촉분해 영역의 유출물 중 경질 올레핀(즉, 에틸렌+프로필렌) 함량은 바람직하게는 약 40 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 45 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 47 중량% 이상이다. 이때, 에틸렌/프로필렌의 중량비는 약 0.5~1.5의 범위이다.

이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

(1) 60.2 중량%의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액 125.63g에 85.0중량% 인산 23.303g을 균일하게 혼합하여 실온에서 12시간 동안 숙성하였다.

(2) 120g의 증류수에 Si/Al 몰비가 25이고 비표면적이 $400\text{m}^2/\text{g}$ 인 HZSM-5(Zeolyst사) 75.2g 및 카올린(Aldrich사) 69.6g를 넣고 12,000 rpm으로 10 시간 동안 교반하였다. 교반 중 슬러리의 점도를 조절하면서 56.4g의 Ludox 실리카졸 AS-40(Aldrich사)을 투입하였다. 교반을 멈춘 후에 상기 혼합용액 (1) 50.0g 및 9.1중량% 붕산용액 55.0g을 넣고 11시간 동안 재차 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 분무 건조기(미현 엔지니어링사의 MH-8)를 사용하여 슬러리로부터 성형체를 얻었다(입자 크기는 약 $50\sim 80\mu\text{m}$). 그 다음, 상기 성형체를 500°C 의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650°C 의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 결과로서 얻어지는 촉매의 BET 비표면적을 측정한 결과, 약 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 사용된 원료의 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

실시에 2

촉매 제조를 위한 원료 조성을 하기 표 3과 같이 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 입자 크기는 약 $50\sim 80\mu\text{m}$, 그리고 BET 비표면적은 약 $270\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

실시에 3

실시에 2와 동일하게 촉매를 제조하였으며, 본 실시예에는 전범위 납사의 종류에 따른 영향을 평가하기 위하여 실시되었다.

비교예 1

카올린(Aldrich사)을 500°C 의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리한 다음 650°C 의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. BET 비표면적은 약 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

비교예 2

30.0g의 증류수에 카올린(Aldrich사) 42.0g을 넣고 12,000 rpm으로 10시간 동안 교반하였다. 교반 중 슬러리의 점도를 조절하면서 33.8g의 Ludox 실리카졸 AS-40을 투입하였다. 교반을 멈춘 후, 실시예 1에 제조한 용액 (1) 30g 및 9.1 중량%의 붕산용액 22g을 넣고 5시간 동안 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 분무 건조기(미현 엔지니어링사의 MH-8)를 사용하여 슬러리로부터 성형체를 얻었다(입자 크기는 약 $50\sim 80\mu\text{m}$). 그 다음, 상기 성형체를 500°C 의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650°C 의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 결과로서 얻어지는 촉매의 BET 비표면적을 측정한 결과, 약 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 사용된 원료의 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

비교예 3

45.0g의 증류수에 Si/Al 몰 비가 25이고 비표면적이 $400\text{m}^2/\text{g}$ 인 HZSM-5(Zeolyst사) 27.0g 및 카올린(Aldrich사) 35.0g을 넣고 12,000 rpm으로 10시간 동안 교반하였다. 교반 중 슬러리의 점도를 조절하면서 17.0g의 Ludox 실리카졸 AS-40을 투입하였다. 교반을 멈춘 후, 60.2 중량% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액 25.2g을 넣고 5시간 동안 재차 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 분무 건조기(미현 엔지니어링사의 MH-8)를 사용하여 슬러리로부터 성형체를 얻었다(입자 크기는 약 $50\sim 80\mu\text{m}$). 그 다음, 상기 성형체를 500°C 의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650°C 의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 결과로서 얻어지는 촉매의 BET 비표면적을 측정한 결과, 약 $150\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 사용된 원료의 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

비교예 4

40.0g의 증류수에 Si/Al 몰 비가 25이고 비표면적이 $400\text{m}^2/\text{g}$ 인 HZSM-5(Zeolyst사) 17.0g 및 카올린(Aldrich사) 27.8g을 넣고 12,000 rpm으로 10시간 동안 교반하였다. 교반 중 슬러리의 점도를 조절하면서 22.6g의 Ludox 실리카졸 AS-40을 투입하였다. 교반을 멈춘 후, 실시예 1에서 제조한 용액 (1) 20g 및 9.1 중량%의 붕산용액 16.5g을 넣고 5시간 동안 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 분무 건조기(미현 엔지니어링사의 MH-8)를 사용하여 슬러리로부터 성형체를 얻었다(입자 크기는 약 $50\sim 80\mu\text{m}$). 그 다음, 상기 성형체를 500°C 의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650°C 의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 결과로서 얻어지는 촉매의 BET 비표면적을 측정한 결과, 약 $150\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 사용된 원료의 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

비교예 5

80.0g의 증류수에 Si/Al 몰 비가 25이고 비표면적이 400m²/g인 HZSM-5(Zeolyst사) 58.0g 및 카올린(Aldrich사) 52.6g을 넣고 12,000 rpm으로 10시간 동안 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 분무 건조기(미현 엔지니어링사의 MH-8)를 사용하여 슬러리로부터 성형체를 얻었다(입자 크기는 약 50~80μm). 그 다음, 상기 성형체를 500℃의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650℃의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 결과로서 얻어지는 촉매의 BET 비표면적을 측정한 결과, 약 240m²/g이었다. 사용된 원료의 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

비교예 6

25.0g의 증류수에 Si/Al 몰 비가 25이고 비표면적이 400m²/g인 HZSM-5(Zeolyst사) 13.2g 및 카올린(Aldrich사) 29.0g을 넣고 12,000 rpm으로 10시간 동안 교반하였다. 교반 중 슬러리의 점도를 조절하면서 12.5g의 Ludox 실리카졸 AS-40을 투입하였다. 교반을 멈춘 후, 실시예 1에서 제조한 용액 (1) 102g 및 9.1 중량%의 봉산용액 27.5g을 넣고 5시간 동안 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 분무 건조기(미현 엔지니어링사의 MH-8)를 사용하여 슬러리로부터 성형체를 얻었다(입자 크기는 약 50~80μm). 그 다음, 상기 성형체를 500℃의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650℃의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 결과로서 얻어지는 촉매의 BET 비표면적을 측정한 결과, 약 80m²/g이었다. 사용된 원료의 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

비교예 7

90g의 증류수에 Si/Al 몰 비가 25이고 비표면적이 400m²/g인 HZSM-5(Zeolyst사) 26.4g 및 카올린(Aldrich사) 97.5g을 넣고 12,000 rpm으로 10시간 동안 교반하였다. 교반 중 슬러리의 점도를 조절하면서 78.94g의 Ludox 실리카졸 AS-40을 투입하였다. 교반을 멈춘 후, 실시예 1에서 제조한 용액 (1) 70g 및 9.1 중량%의 봉산용액 33.0g을 넣고 5시간 동안 교반하여 균일한 슬러리를 얻었다. 분무 건조기(미현 엔지니어링사의 MH-8)를 사용하여 슬러리로부터 성형체를 얻었다(입자 크기는 약 50~80μm). 그 다음, 상기 성형체를 500℃의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650℃의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 결과로서 얻어지는 촉매의 BET 비표면적을 측정한 결과, 약 80m²/g이었다. 사용된 원료의 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

비교예 8

Si/Al 몰 비가 25이고 비표면적이 400m²/g인 HZSM-5(Zeolyst사)를 500℃의 질소분위기 하에서 3시간 동안 1차 열처리하였고, 650℃의 공기분위기에서 3시간 동안 2차 열처리하여 촉매를 제조하였다. 열처리 후 BET 비표면적은 약 400 m²/g이었다.

도 3은 (1) 층상화합물(카올린), (2)비교예 8에 따라 제조된 성형 촉매, (3) 비교예 3에 따라 제조된 촉매, (4) 비교예 1에 따라 제조된 촉매, (5) 비교예 6에 따라 제조된 촉매, 및 (6) 비교예 4에 따라 제조된 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다.

상기 도면에 따르면, 층상화합물(1)은 HZSM-5(2)와는 달리 열처리 과정에서 구조 자체의 열적 불안정성으로 인하여 무정형으로 전환된다(4). 비교예 3(3)과 같이 본 발명의 원료 조성에서 특정 성분이 일부 결여된 채 제조된 성형 촉매는 ZSM-5와 거의 유사한 XRD 패턴을 나타내며, 비교예 4(6) 및 비교예 6(5)과 같이 본 발명에서 사용된 원료 조성 범위를 벗어난 채 제조된 성형 촉매의 XRD 패턴은 ZSM-5와 구조가 붕괴된 무정형의 층상화합물이 혼합된 상태(6)를 보이면서 촉매의 결정성(crystallinity)이 결여된 형태를 보여주거나, 새로운 물질이 포함된 상태를 나타낸다. 예를 들면, Al₂O₃등과 같은 특정 성분이 과잉으로 존재하는 원료를 사용하는 경우(5)에는 주성분 이외의 성분이 고온에서 고체화반응하여 생성되는 제3 성분이 혼재된 형태로 나타나게 됨을 알 수 있다.

촉매 활성도 측정방법

촉매의 활성도를 측정 시스템은 도 2에 도시된 바와 같이 크게 납사 공급 장치(4) 및 물 공급 장치(3), 고정층 반응기(5, 5') 및 활성도 평가 장치가 유기적으로 연결되어 있다. 이때, 공급원료로서 상기 표 2에서 특정된 납사를 사용하였다. 액체 주사 펌프를 통해 공급된 납사 및 물은 300℃의 예열기(도시되지 않음)를 통과하면서 혼합되고, 헬륨 공급장치(2, 2') 및 질소 공급장치(1, 1')를 통하여 각각 공급된 6ml/min의 He 및 3ml/min의 N₂와 혼합되어 고정층 반응기(5, 5')로 유입되었다. 이때, 각각의 기체량 및 속도는 유량 조절기(도시되지 않음)로 조절하였다. 상기 고정층 반응기는 내부 반응기 및 외부 반

응기로 구분되어 있으며, 상기 외부 반응기는 인코넬(Inconel) 반응기로서 길이 38cm, 외경 4.6cm 크기로 제작하였고, 내부 반응기는 스테인레스 스틸 재질로서 길이 20cm, 외경 0.5인치 크기로 제작하였다. 반응기 내부의 온도는 온도출력장치(7, 7')를 통하여 표시되고, 반응 조건은 PID 제어기(8, 8'; 한영전자사의 NP200)을 통하여 조절되도록 구성되었다.

상기 반응기로 유입된 기체는 내부 반응기를 통과한 후 40ml/min의 He이 흐르는 외부 반응기를 통과하고, 상기 내부 고정층 반응기의 하단부에 촉매를 충전하였다. 혼합 기체는 촉매층(6, 6')을 통과하면서 접촉분해되고, 반응 후 기상 생성물(12)은 온라인으로 가스크로마토그래피(모델명 HP 6890N; 11)를 통하여 정량하였다. 응축기(9, 9')를 거친 나머지 액상 생성물(13)은 저장탱크(10, 10')로 회수된 다음, 가스크로마토그래피(모델명 DS 6200; 도시되지 않음)를 통하여 정량하였다. 상기 접촉분해 반응에 사용한 촉매의량은 0.5g, 납사 및 물의 공급량은 각각 0.5g/h, 그리고 반응은 675℃에서 수행되었다.

실시에 1~3 및 비교예 1~8에서 제조된 촉매를 사용하여 전환율, 반응 생성물 내의 경질 올레핀(에틸렌+프로필렌) 선택도 및 에틸렌/프로필렌의 중량비를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 3]

촉매 조성 (중량%)	실시에			비교예							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
HZSM-5	43.3	57.2	57.2	-	-	39.7	30.3	50	20.9	16.3	100
카올린	36.4	27.5	27.5	100	64.9	46.7	45.0	50	41.7	54.6	-
SiO ₂	13.7	10.3	10.3	-	24.3	10.5	17.0	-	8.4	20.5	-
P ₂ O ₅	2.9	2.2	2.2	-	5.2	-	3.6	-	16.3	4.4	-
Al ₂ O ₃	2.0	1.5	1.5	-	3.6	3.1	2.5	-	11.5	3.1	-
B ₂ O ₃	1.7	1.3	1.3	-	2.0	-	1.6	-	1.2	1.1	-

[표 4]

생성물 분포	실시에			비교예							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
전범위 납사의 종류	1*	1	2**	1	1	1	1	1	1	1	1
전환율, 중량%	64.0	72.1	83.6	52.8	46.5	59.9	54.7	59.0	52.9	49.6	67.0
C2=	23.3	28.2	23.8	16.4	14.4	20.1	18.3	20.7	16.7	13.8	25.7
C3=	18.5	18.8	26.1	13.1	11.2	17.5	17.0	17.8	15.8	17.2	17.3
C2+=C3=	41.8	47.0	49.9	29.5	25.6	37.6	35.3	38.5	32.5	31.0	43.0
C2=/C3=	1.26	1.50	0.91	1.25	1.29	1.15	1.08	1.16	1.06	0.81	1.49

*: 납사 1

**: 납사 2

상기 표 4에 비추어, 실시에 및 비교예에 따라 제조된 촉매 사이에 접촉분해 활성이 상이함을 확인하였다. 즉, 본 발명에 따른 실시에 1 및 2의 촉매는 약 64~72 중량%의 높은 전환율을 보임과 동시에 에틸렌+프로필렌의 합이 약 41~47 중량%로서 높은 선택도(에틸렌/프로필렌의 중량비는 약 1.1~1.5)를 나타낸다.

반면, 실시예 1 및 2와 동일한 공급원료를 사용한 비교예 1~3 및 비교예 5의 촉매는 전환율이 약 46~60 중량%이고, 에틸렌+프로필렌의 합이 25~37 중량% 수준이다. 특히, 촉매 제조시 본 발명 촉매 제조용 원료 혼합물의 구성성분을 모두 포함하고 있으나 그 조성비의 범위가 상이한 비교예 4, 6 및 7의 촉매는 약 49~54 중량%의 전환율 및 약 31~35 중량%의 에틸렌+프로필렌의 합을 나타내었다.

또한, 보다 경질의 전범위 납사를 공급원료로 사용하는 실시예 3이 실시예 2보다는 전환율 및 경질 올레핀에 대한 선택도 면에서 우수한 결과를 나타내고 있다. 그러나, 실시예 2 및 3 양자 모두 요구 수준 이상의 결과를 나타내고 있는 것이고, 본 발명이 촉매를 사용한 접촉 분해 반응을 통하여 기존의 스팀 크래킹 공정에서 사용되는 경질 납사보다 무거운 납사를 활용하고자 하는 점을 고려하면, 실제 상용 공정에서 보다 중질의 전범위 납사를 공급 원료로 사용하는 것이 오히려 공정의 전체적인 경제성 면에서 유리할 수 있음이 고려되어야 한다.

한편, HZSM-5 단독으로 이루어지는 촉매를 사용할 경우(비교예 8)에는 약 67 중량%의 전환율 및 43 중량%의 에틸렌+프로필렌의 합을 나타내었다. 이는 실시예 1~2와 유사한 결과로 볼 수 있으나, HZSM-5 단독으로는 성형 촉매를 제조할 수 없기 때문에 실제 공정에 적용하기 곤란하다.

또한, 본 발명에서는 실시예 1~2에서와 같이 약 50 중량% 정도의 HZSM-5 만 사용하여도 HZSM-5 단독 촉매(비교예 8)에서 얻어지는 접촉분해 성능을 발휘할 수 있기 때문에, 원료의 경제성 면에서 장점을 갖는다. 그러나, 비교예 5와 같이 단순히 HZSM-5 및 증상화합물을 각각 50 중량%로 하여 제조한 성형 촉매는 전환율 및 경질 올레핀에 대한 선택도가 낮다. 이는 주성분인 HZSM-5가 전체 조성에서 50% 이상 함유되어 있음에도 불구하고, 본 발명의 촉매 구조를 갖고 있지 못하다는 점에서 설명될 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따라 제공되는 다공성 고체산 촉매는 가교 및 고체화학반응을 거치는 동안 원료물질을 구성하는 각각의 성분, 특히 HZSM-5 및 증상화합물과 상이한 결정구조로 변환됨으로써 $C_{2\sim12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사로부터 경질 올레핀을 선택적으로 제조하는데 우수한 접촉분해 성능을 나타낸다. 특히, 촉매 제조에 수반되는 반응이 비교적 간단하고 촉매 제조 원료에 소요되는 비용을 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 스팀 크래킹 공정에서 요구되는 반응 온도보다 낮은 온도에서도 경질 올레핀 제조에 요구되는 접촉분해활성을 발휘할 수 있다. 특히, 고가의 경질 납사 대신에 $C_{2\sim12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사로부터 경질 올레핀을 높은 선택도 및 전환율로 제조할 수 있다는 점에서 그 활용이 기대된다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

산화물 형태를 기준으로, Si/Al 몰 비가 15~300인 HZSM-5 42.0~60.0 중량%, 증상화합물 12.0~38.0 중량%, Al_2O_3 1.0~20.0중량%, P_2O_5 1.0~4.0중량%, SiO_2 10.0~15.0 중량% 및 B_2O_3 0.5~2.5중량%을 포함하는 원료 혼합물의 가교 및 열처리에 의한 고체화학반응의 생성물로 이루어지며, 하기 표 1의 XRD 패턴에 의하여 특정되는 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 경질 올레핀 제조를 위한 접촉 분해용 다공성 고체산 촉매:

[표 1]

2θ	상대세기	2θ	상대세기
7.899	81.4	25.60	15.3
8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5

23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 촉매는 200~400 m²/g의 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 촉매가 성형 촉매인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4.

a) 산화물 형태를 기준으로, Si/Al 몰 비가 15~300인 HZSM-5 42.0~60.0 중량%, 증상화합물 12.0~38.0 중량%, Al₂O₃ 1.0~20.0중량%, P₂O₅ 1.0~4.0중량%, SiO₂ 10.0~15.0 중량% 및 B₂O₃ 0.5~2.5중량%을 포함하는 원료 조성을 갖고, 상기 증상화합물이 가교 반응 처리된 수성 슬리리를 제조하는 단계;

b) 상기 슬리리를 성형체로 제조하는 단계;

c) 상기 성형체에 하기 표 1에 나타나는 XRD 패턴을 갖는 결정 구조를 부여하는데 충분한 열처리 조건 하에서 상기 성형체를 고체화학반응시키는 단계;

를 포함하는 경질 올레핀 제조를 위한 접촉 분해용 다공성 고체산 촉매의 제조방법:

[표 1]

2θ	상대세기	2θ	상대세기
7.899	81.4	25.60	15.3
8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5
23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 단계 b)는 분무 건조에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 단계 c)는 불활성 분위기 하의 450~600℃에서 3~5 시간동안 수행되는 제1 열처리 단계; 및 산소 존재 하의 550~700℃에서 3~5 시간 동안 수행되는 제2 열처리 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 제1 열처리 단계는 질소 분위기 하에서 수행되고, 상기 제2 열처리 단계는 공기 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제4항에 있어서, 상기 단계 a)는,

(i) 산화물 형태를 기준으로 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 몰 비가 0.7~1.4인 알루미늄 화합물 및 인 화합물의 혼합물을 물에 용해시킨 가교-결합용액을 제공하는 단계;

(ii) HZSM-5, 층상 화합물, 실리콘 화합물 및 물을 혼합한 슬러리를 제공하는 단계; 및

(iii) 상기 단계 (i)의 용액, 상기 단계 (ii)의 슬러리 및 붕소 화합물을 상기 층상 화합물의 층과 층 사이에 가교 반응이 일어나는데 충분한 시간 동안 교반하면서 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 알루미늄 화합물은 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 인 화합물은 H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 층상 화합물은 카올린, 벤토나이트, 사포나이트 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제8항에 있어서, 상기 붕소 화합물은 붕산 수용액 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제8항에 있어서, 상기 실리콘 화합물은 Ludox 실리카 졸 AS-40, Ludox 실리카 졸 HS-40, Ludox 실리카 졸 HS-30 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제8항에 있어서, 상기 단계 (ii)의 슬러리 내의 고형분 함량은 48.0~60.0 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제8항에 있어서, 상기 단계 (iii)은 10~15 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

- a) 공급원료로서 $C_{2\sim 12}$ 의 탄화수소를 함유하는 전범위 납사를 제공하는 단계;
 - b) 상기 공급원료를 적어도 하나의 반응기를 포함하는 접촉 분해 영역 내로 이송하여 제1항에 따른 촉매의 존재 하에서 반응시키는 단계;
 - c) 상기 접촉 분해 영역의 유출물로부터 경질 올레핀을 분리하고 회수하는 단계;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 경질 올레핀의 제조방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 전범위 납사 내의 파라핀 성분(n-파라핀 및 i-파라핀)의 총합량이 60~90 중량%이고, 올레핀이 20 중량% 이하로 함유된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 단계 c)로부터 경질 올레핀이 분리되고 회수된 후에 남은 $C_{4\sim 5}$ 의 탄화수소를 전범위 납사와 혼합하는 단계를 더 포함하여, $C_{4\sim 5}$ 의 탄화수소 및 전범위 납사의 혼합물을 공급원료로 제공하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

제16항에 있어서, 상기 반응기는 고정층 반응기 또는 유동층 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 상기 반응기가 고정층 반응기인 경우, 상기 접촉 분해 반응은 500~750℃의 반응온도, 0.01~10의 납사/수증기의 중량비, 및 0.1~20 h^{-1} 의 공간 속도 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

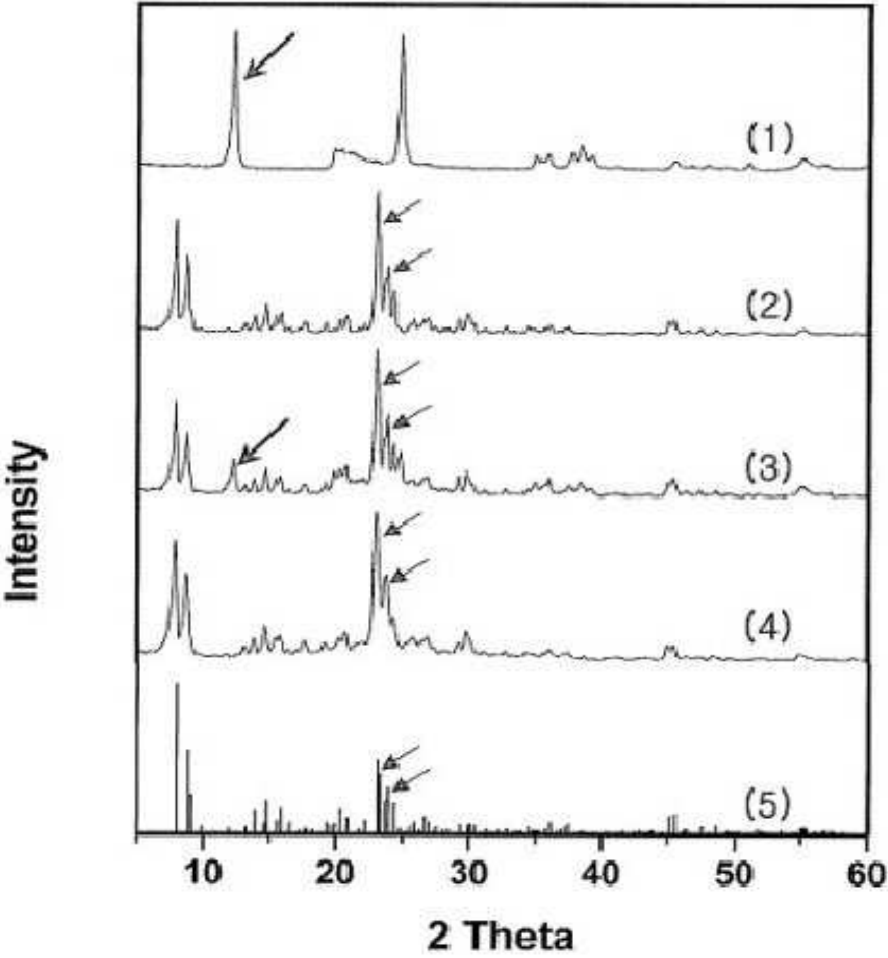
제19항에 있어서, 상기 반응기가 유동층 반응기인 경우, 상기 접촉 분해 반응은 500~750℃의 반응온도, 0.01~10의 납사/수증기의 중량비, 1~50의 촉매/납사의 중량비, 및 0.1~600초의 납사의 체류시간 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.

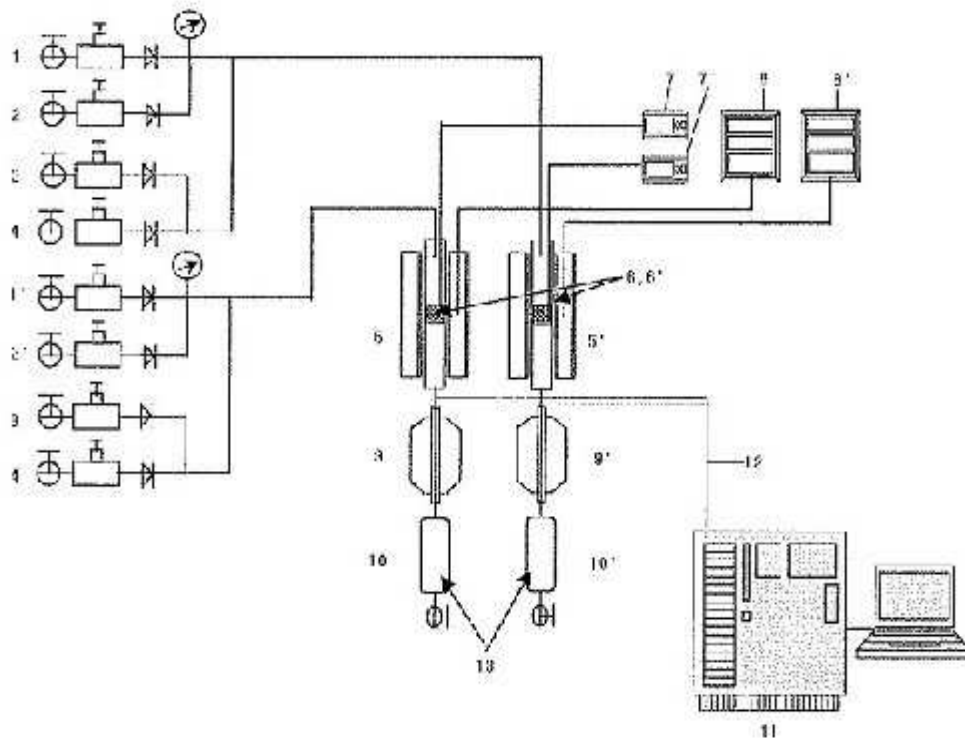
제16항에 있어서, 상기 접촉분해 영역의 유출물 중 에틸렌 및 프로필렌의 함량합이 40 중량% 이상이고, 에틸렌/프로필렌의 중량비가 0.5~1.5인 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

