



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월03일
(11) 등록번호 10-0856599
(24) 등록일자 2008년08월28일

(51) Int. Cl.

B01J 29/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7013416

(22) 출원일자 2003년10월13일

심사청구일자 2007년03월16일

번역문제출일자 2003년10월13일

(65) 공개번호 10-2004-0004586

(43) 공개일자 2004년01월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/010033

국제출원일자 2002년03월28일

(87) 국제공개번호 WO 2002/83305

국제공개일자 2002년10월24일

(30) 우선권주장

09/833,604 2001년04월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04332699 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.

미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라
이브 7500

(72) 발명자

첵위첵

미국메릴랜드주21042엘리코트시티패딩턴코트10308

자오신진

미국메릴랜드주21797우드바인캐타일매도우드라이
브1731

디츠필립스티븐

미국메릴랜드주21244발티모어리즈로드2935

(74) 대리인

김창세

전체 청구항 수 : 총 39 항

심사관 : 나영민

(54) 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 및 이를 함유하는분해 촉매

(57) 요약

베이어라이트 상 알루미늄을 포함하는 코팅을 표면에 갖는 결정질 제올라이트의 미립자 형태로서, 석유 공급 원
료의 유동상 촉매적 분해에의 사용에 적합한 촉매.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

50 중량% 이상의 베이어라이트 상 알루미늄을 포함하는 코팅을 표면에 갖는 결정질 제올라이트를 포함하는 제올라이트 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
코팅이 입자의 5 내지 50 중량%인 입자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
코팅이 5 내지 100nm의 두께를 갖는 입자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
제올라이트가 Y, USY, CREY, REY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 입자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
베이어라이트 상 알루미늄이 코팅의 75 중량% 이상인 입자.

청구항 6

제 4 항에 있어서,
코팅이 베이어라이트 상 알루미늄으로 필수적으로 구성되는 입자.

청구항 7

제 5 항에 있어서,
제올라이트가 Y형 제올라이트인 입자.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
제올라이트가 Y형 제올라이트인 입자.

청구항 9

50 중량% 이상의 베이어라이트 상 알루미늄을 포함하는 코팅을 입자의 표면에 갖는 10 내지 80 중량%의 결정질 제올라이트 입자를 포함하는, 석유 공급 원료의 유동상 촉매적 분해에의 사용에 적절한 미립자 분해 촉매 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 9 항에 있어서,
제올라이트가 Y, USY, CREY, REY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 분해 촉매 조성물.

청구항 12

제 9 항에 있어서,
베이어라이트 상 알루미늄이 코팅의 75 중량% 이상인 분해 촉매 조성물.

청구항 13

제 9 항에 있어서,
코팅이 베이어라이트 상 알루미늄으로 필수적으로 구성되는 분해 촉매 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서,
제올라이트가 Y형 제올라이트인 분해 촉매 조성물.

청구항 15

제 13 항에 있어서,
제올라이트가 Y형 제올라이트인 분해 촉매 조성물.

청구항 16

제 9 항에 있어서,
촉매 조성물이 50 중량% 이상의 베이어라이트 알루미늄을 포함하는 코팅을 표면에 갖는 제올라이트 입자를 30 내지 70 중량% 함유하는 분해 촉매 조성물.

청구항 17

제 15 항에 있어서,
촉매 조성물이 베이어라이트 상 알루미늄을 포함하는 코팅을 표면에 갖는 제올라이트 입자를 30 내지 70 중량% 함유하는 분해 촉매 조성물.

청구항 18

알루미늄 이온-함유 용액과 제올라이트 입자를 포함하는 산성인 수성 슬러리를 제조하고;
상기 슬러리를, 생성된 슬러리가 10 내지 11.5의 pH를 갖도록 하는 농도에서 강염기 수용액과 접촉시키고;
제올라이트 입자에 베이어라이트 알루미늄을 침전시킴
을 포함하는, 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자의 제조 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자가 분리되고 물로 세척되는 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 18 항에 있어서,
염기가 알칼리 금속 수산화물, 암모늄 수산화물 및 알칼리 금속 알루미늄네이트로 구성된 군에서 선택된 방법.

청구항 22

제 18 항에 있어서,

염기가 나트륨 알루미늄네이트인 방법.

청구항 23

제 18 항, 제 19 항 및 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

알루미늄 이온-함유 용액이 알루미늄 설페이트의 수용액을 포함하는 방법.

청구항 24

제 18 항, 제 19 항 및 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

알루미늄 이온-함유 용액, 제올라이트 입자 및 염기가 실질적으로 동시에 접촉되는 방법.

청구항 25

알루미늄 이온-함유 용액과 제올라이트 입자를 포함하는 pH 12 이상의 염기성인 수성 슬러리를 제조하고;

상기 슬러리를, 생성된 슬러리가 10 내지 11.5의 pH를 갖기에 충분한 시간 동안 이산화탄소와 접촉시키고;

제올라이트 입자에 베이어라이트 알루미늄을 침전시킴

을 포함하는, 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자의 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자가 분리되고 물로 세척되는 방법.

청구항 27

먼저 알루미늄 이온 공급원의 용액과 제올라이트의 슬러리를 혼합시켜 산성인 수성 슬러리를 제조하고;

상기 슬러리를, 생성된 슬러리가 10 내지 11.5의 pH를 갖기에 충분한 양으로 강염기 물질과 접촉시키고;

제올라이트 입자에 베이어라이트 알루미늄을 침전시킴

으로써 제조된, 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 미립자 생성물.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자가 분리되고 물로 세척되는 생성물.

청구항 29

삭제

청구항 30

제 27 항에 있어서,

염기가 알칼리 금속 수산화물, 암모늄 수산화물 및 알칼리 금속 알루미늄네이트로 구성된 군에서 선택된 생성물.

청구항 31

제 27 항에 있어서,

염기가 나트륨 알루미늄네이트인 생성물.

청구항 32

제 27 항에 있어서,

제올라이트가 Y, USY, CREY, REY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 생성물.

청구항 33

제 27 항에 있어서,

제올라이트가 Y형 제올라이트인 생성물.

청구항 34

제 32 항에 있어서,

제올라이트가 Y형 제올라이트인 생성물.

청구항 35

먼저, 33 내지 49℃의 승온에서 알루미늄 이온-함유 용액과 제올라이트 입자를 포함하고 12 이상의 pH를 갖는 염기성인 수성 슬러리를 제조하고;

상기 슬러리를, 생성된 슬러리가 10 내지 11.5의 pH를 갖도록, 이산화탄소와 접촉시키고;

제올라이트 입자에 베이어라이트 알루미늄을 침전시킴

으로써 제조된, 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자가 분리되고 물로 세척되는 입자.

청구항 37

삭제

청구항 38

제 35 항에 있어서,

알루미늄 이온이 알칼리 금속 알루미늄에이트에 의해 제공되는 입자.

청구항 39

제 38 항에 있어서,

알칼리 금속 알루미늄에이트가 나트륨 알루미늄에이트인 입자.

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

제 35 항에 있어서,

제올라이트가 Y, USY, CREY, REY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 입자.

청구항 44

제 35 항에 있어서,

제올라이트가 Y형 제올라이트인 입자.

청구항 45

제 38 항에 있어서,

제올라이트가 Y형 제올라이트인 입자.

청구항 46

(i) 분해 촉매 입자의 존재 하에 분해 대역에서 공급 원료를 분해시키고;

(ii) 분해 촉매 입자를 재생 대역에서 재생시키고;

(iii) 분해 촉매 입자를 포함하는 재고의 입자를 분해 대역과 재생 대역 사이에서 반복적으로 순환시킴

을 포함하되, 상기 재고의 입자가 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 베이어라이트 상 알루미늄을 포함하는 코팅을 갖는 제올라이트 입자를 포함함으로써 개선되는, 탄화수소 공급 원료의 유동상 촉매적 분해 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트 입자를 포함하는 유동상 촉매적 분해(FCC) 촉매, 및 본 발명의 촉매를 사용하는 유동상 촉매적 분해 공정에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 촉매적 분해는 상업적으로 매우 큰 규모에 적용되는 석유 정제 공정이다. 미국에서 대부분의 정제 가솔린 혼합물은 유동상 촉매적 분해(FCC) 공정을 사용하여 생산된다. 촉매적 분해 공정에서 중질의 탄화수소 분액은 촉매의 존재 하에 승온 상태에서 일어나는 반응에 의해 경질 생성물로 전환되는데, 전환 또는 분해의 대부분은 증기 상태로 일어난다. 이로 인해, 공급 원료는 가솔린, 증류액 및 다른 액상 분해 생성물 뿐만 아니라 1분자 당 4 개 이하의 탄소 원자를 갖는 경질의 가스 상태의 분해 생성물로 전환된다. 가스는 올레핀 일부 및 포화 탄화수소 일부로 구성된다.
- <3> FCC 공정에 사용되는 분해 촉매는 실리카 및 알루미늄의 산화물로 구성된 미세 다공성의 분말이다. 다른 원소는 매우 소량 존재할 것이다. 알루미늄과 조합된 브론스테드 또는 루이스산 부위가 FCC 반응 조건 하에서 석유의 분자 크기의 감소를 일으키는 탄소 양이온 반응을 개시하고 촉진하는 것으로 알려져 있다. 가스가 공급되었을 때, 분말은 유동상과 같은 상태가 되고 다양한 FCC 공정 대역을 순환하게 된다.
- <4> 분해 반응 동안 코크(coke)로 알려진, 일부 중금속이 촉매에 침전된다. 이것은 촉매의 활성을 감소시킨다. 사용된 분해 촉매로부터 폐색된 탄화수소를 제거한 후에, 코크를 연소시켜 촉매 활성을 복원시킴으로써 재생이 수행된다. FCC 공정의 3가지 특징적인 공정 대역은, 탄화수소가 경질의 생성물로 전환되는 분해 단계; 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하는 스트리핑(stripping) 단계; 및 촉매로부터 코크를 연소시키는 재생 단계로 구성된다. 그 후, 재생된 촉매는 분해 단계에서 다시 사용된다.
- <5> FCC 촉매의 효율을 개선시키기 위한 다양한 시도가 있다. 이 촉매는 제올라이트와 다양한 형태의 알루미늄과 같은 활성 매트릭스 물질과의 혼합물로부터 형성되거나, 또는 코팅된다. 예를 들어, 일본 특허 공개 소 제 58-112,051호는 촉매 조성물에 혼입시키기 전에 금속 산화물로 코팅하여 제올라이트를 형성하는 것을 개시한다. 제올라이트는 금속염의 수성 산성 용액에 분산된 후, 암모니아수로 처리되어 pH가 약 9로 상승하여, 금속이 제올라이트의 표면에 수산화물로서 침전된다. 생성된 코팅은 상대적으로 무정형의 알루미늄이다.
- <6> 미국 특허 제 4,332,699호는, 유사-보헤미트(pseudo-boehmite) 알루미늄을 제올라이트의 표면에 낮은 pH 공정을 통하여 코팅시켰다. 제올라이트의 결정도는 높은 pH 조건에 두는 경우 손상되기 쉽다. 따라서, 7 내지 9, 바람직하게는 7 내지 8로 조절된 pH 하에서 침전 공정이 행해진다. 이 조건 하에서 알루미늄 코팅은 보헤미트 또

는 유사-보헤미트 구조이다.

- <7> FCC 촉매는 또한 알루미늄의 활성 매트릭스 물질이 증가된 제올라이트로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 5,168,086호는 베이어라이트/에타(eta) 알루미늄 입자를 분해 촉매 매트릭스에 혼합시켜 니켈-함유 공급 원료에 대한 내성을 개선시키는 것을 개시한다. 제올라이트는 다른 통상의 매트릭스 성분과 함께 알루미늄과 혼합된 후, 하소되어 촉매 입자를 형성한다.
- <8> 분해에서, 생산을 최적화하는 요구가 있다. 분해의 규모는 비록 적당한 개선으로 보여도 정제의 수익성에 큰 효과를 가질 수 있는 정도이다. 특정한 정제 목적(예를 들어, 분자의 임의 형태의 생산의 최대화)을 달성하기 위해 촉매를 맞추는 요구가 있다. 예를 들어, 정제자는 종종 경질의 사이클 오일(LCO)의 생산을 증가 또는 최대화시키기를 원한다. 그들은 또한 특히 공급 원료가 중질의 원료인 경우, 잔유와 같은 분해가 되지 않은 "찌꺼기"의 양을 최소화시키기를 원한다. 정제자는 이러한 다양한 목표를 달성하기를 바라는 반면, 그들은 또한 FCC 공정으로부터 코크 및 수소의 생산을 피하거나/최소화시키기를 원한다.
- <9> 분해 촉매는 바람직한 생산을 달성하기 위해서 공급 원료에서 일정 범위의 성분을 분해할 수 있어야 한다. 이러한 점에서, 분해 촉매 자체가 제올라이트, 활성 매트릭스 물질(예를 들어, 알루미늄), 상대적으로 비활성의 매트릭스 물질(예를 들어, 점토)부터 결합제(예를 들어, 졸)까지 다양한 범위의 성분을 함유할 수 있다. 분해 촉매, 특히 FCC 공정을 위한 것은 촉매 입자가 공정에서 충분히 유동화되어야 하므로 입자 크기가 반드시 제한된다. 추가적인 제한은 촉매는 내마찰성이어야 한다는 것이다. 내성 부여의 요구는 일반적으로 점토 및 결합제의 상당량이 촉매 입자에 존재해야 한다는 것을 의미한다. 따라서, 분해 작용의 대부분을 맡고 있는 성분(즉, 제올라이트/활성 매트릭스)을 위한 촉매 입자의 공간은 제한되어 있다.
- <10> 현대의 분해촉매는 촉매 성능을 개선시켜 상당히 진보하였지만, 여전히 촉매의 알루미늄 성분을 증가시키지 않고 중질의 찌꺼기 물질 또는 잔유의 개선된 분해를 나타내는 촉매를 제공하는 데에 대한 요구가 있다. 또한, 종래의 찌꺼기 분해 성능 수준에서 코크/수소의 형성을 최소화시키는 FCC 촉매를 제공하는 데에 대한 요구가 있다.

발명의 상세한 설명

- <18> 본 발명은 베이어라이트-코팅 제올라이트 입자, 상기 입자의 제조 공정, 상기 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트를 주요 성분으로서 사용하는 탄화수소 분해 촉매의 제조, 및 본 발명의 분해 촉매를 사용하는 촉매성 탄화수소 분해 공정에 관한 것이다.
- <19> 다양한 형태의 알루미늄이 촉매의 안정도를 개선시키고 코크/진조 가스 선택성을 보조하기 위해 첨가될 수 있다는 것이 알려져 있다. 보헤미트 및 유사-보헤미트는 별개의 입자로서 또는 촉매의 제올라이트 분자의 체(sieve)의 코팅으로서 촉매에 혼입된다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,010,116호 및 제 4,332,699호는 유사-보헤미트 함유 촉매를 개시하고, 캐나다 특허 제 1,117,511호는 촉매 조성물에 유리 보헤미트를 함유하는 FCC 촉매를 개시한다.
- <20> 유동상 촉매적 분해(FCC)는 석유 공급 원료로부터 원하는 가솔린 및 경질의 오일 물질 뿐만 아니라 C₁-C₄ 탄화수소 생성물을 형성하기 위한 석유 공정에 공지되어있다. 촉매는 통상적으로 일련의 극히 작은 구형의 입자로 구성된다. 상업적 등급은 통상적으로 약 25 내지 100 마이크로, 바람직하게는 약 50 내지 약 75 마이크로 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 분해 촉매는, 그 각각이 촉매의 전체 성능을 개선시키기 위해 고안된 많은 성분을 포함한다. 이 성분의 일부는 촉매의 활성 및 선택성에 영향을 주는 반면, 나머지는 촉매 입자의 보전 및 보유 특성에 영향을 준다. FCC 촉매는 일반적으로 제올라이트, 활성 매트릭스, 점토 및 결합제(모든 성분들이 단일 입자로 혼입됨)로 구성되거나, 또는 다른 기능을 갖는 개별 입자의 혼합물로서 구성된다.
- <21> 분해 촉매의 활성의 주요 공급원은 제올라이트이다. 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 용어 "제올라이트"는 천연의 또는 합성 파우자사이트(faujasite)를 나타낸다. 파우자사이트는 이온-교환 능력을 갖는 제올라이트 미네랄 군의 결정질 3차원 알루미늄실리케이트이다. 이 물질들은 약 7 내지 9Å의 공극 구멍을 갖는다. 파우자사이트는 자연히 형성되는 것으로 알려져 있으나, 그것의 회귀성 때문에 나트륨 알루미늄에이트 및 나트륨 실리케이트(표준 Y형 제올라이트)의 결정화에 의해 나트륨 형태로 합성적으로 형성된다.
- <22> 비록 탄화수소 촉매적 분해에 적합한 임의의 제올라이트는 본 발명에 사용될 수 있지만, 여기에 유용한 것으로 밝혀진 제올라이트의 바람직한 형태는 X 및 Y형 제올라이트, 바람직하게는 Y형이고, 가장 바람직하게는 표준 Y형 제올라이트이다. 표준 Y는 상술한 방법으로 형성되고 교환되어 수소(HY) 및/또는 회토류 금속 이온(REY)과

의 교환에 의해 나트륨을 일부 제거할 수 있다. 또한, 초안정(ultrastable) Y 제올라이트(USY형)는 공지된 디알루미네이션(dealumination) 공정에 의해 표준 Y 또는 REY 제올라이트의 실리콘/알루미늄 원자 비를 증가시키는 추가적인 제조 기술에 의해 형성된다. 이것은 증기 하소(예를 들어, CREY형) 또는 화학 처리에 의해 수행된다. 제올라이트의 다양한 형태 각각은 본 발명의 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트의 형성에 사용될 수 있다.

- <23> 제올라이트는 산성 조건 하에서 알루미늄의 산성염, 예를 들어, 알루미늄 설페이트(명반)와 같은 알루미늄 이온 공급원과 제올라이트의 수성 분산액을 처음에 혼합시킴으로써 베이어라이트 알루미늄 코팅된다. 그 후, 생성된 산성 분산액은 분산액의 pH가 10 이상, 바람직하게는 10.5 이상으로 변환되기에 충분한 농도에서 강염기 용액과 접촉된다. 생성된 분산액의 평균 pH는 10 내지 11.5, 바람직하게는 10.0 내지 10.5이어야 한다.
- <24> 알루미늄 이온 공급원을 함유하는 제올라이트 분산액은 즉시 산성 분산액의 pH를 10 이상, 바람직하게는 10 이상 내지 약 10.5로 변환시킬 수 있는 충분히 높은 pH를 갖는 강염기의 수성 용액과 혼합되어야 한다. 연속 공정에서, 제올라이트 분산액과 염기 용액의 혼합물의 평균 pH는 10 내지 11.5, 바람직하게는 10 내지 10.5이어야 한다. 이것은 산성 제올라이트 분산액과 염기 용액의 혼합 속도를 조정함으로써 유지될 수 있다.
- <25> 염기는 제올라이트 구조에 부작용을 갖지 않는 모든 강염기일 수 있다. 바람직한 염기는 수산화나트륨 등과 같은 알칼리 금속 수산화물, 암모늄 수산화물 뿐만 아니라, 나트륨 알루미늄에이트 등과 같은 알칼리 금속 알루미늄에이트(바람직함)이다.
- <26> 혼합물로부터 회수된 제올라이트는 제올라이트 입자의 표면 상에 알루미늄 코팅을 갖는다. 알루미늄 코팅은 50 중량% 이상의 베이어라이트, 바람직하게는 75 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량% 이상의 베이어라이트 알루미늄 코팅으로 구성된다. 알루미늄 코팅은 제올라이트 입자의 외부 표면의 약 50% 이상(바람직하게는 약 70% 이상, 더욱 바람직하게는 약 90% 이상)을 덮는다. 코팅은 통상적으로 약 5nm 내지 100 μ m, 일반적으로 약 10nm 내지 75nm의 범위의 두께를 갖는다. 코팅의 정도 및 두께는 초기의 수성 제올라이트 분산액의 알루미늄 염의 농도를 조정함으로써 조정될 수 있다.
- <27> 생성된 코팅은 코팅을 관찰하고 그것의 특성을 분석하는 TEM; STEM/DEX; 및 SEM의 통상적인 기술에 의해 분석될 수 있다.
- <28> 베이어라이트 알루미늄의 측정은 제올라이트와 조합된 범위에 의해 차폐될 수 있다. 따라서, 만약 제올라이트의 부재 하에서 알루미늄 이온 공급원 용액으로부터 베이어라이트 알루미늄이 생성되는 조건 하에서 코팅의 침전이 일어난다면, 본 발명의 코팅된 제올라이트의 코팅의 일부로서 베이어라이트 알루미늄의 존재가 추정될 것이다. 예를 들어, 나트륨 알루미늄에이트 및 알루미늄 설페이트의 용액으로부터의 베이어라이트의 침전은 미국 특허 제 5,304,526 호 및 제 6,165,351 호에 개시되어 있고, 이 내용은 참조에 의해 전부 반영되어 있다.
- <29> 생성된 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트는 공지된 기술에 의해서 모액으로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 생성된 물질은 여과된 후, 물로 세척되어 염이 제거되고, 선택적으로, 건조되어 본 발명의 미립자의 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트가 생성된다. 베이어라이트-코팅 제올라이트가 이후에 FCC 촉매로 형성되는 경우 건조된 미립자의 분리는 필요하지 않다.
- <30> 본 발명의 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트는 탄화수소 분해 촉매의 성분, 특히 유동화 촉매적 분해 단위에서 사용되는 촉매로서 유용한 것이 밝혀졌다. 본 발명의 분해 촉매 조성물은 상술한 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트에 더하여, 통상적인 분해 촉매에서 상용되는 다양한 성분을 함유할 수 있다. 그러한 성분은 1) 예를 들어, 실리카 졸, 알루미늄 졸, 실리카-알루미늄 졸 등과 같은 결합제; 2) 점토 또는 예를 들어, 카올린, 메타카올린, 산-반응 메타카올린 등과 같은 점토 유도 매트릭스 성분을 포함한다. 선택적으로, 촉매는 또한 미립자 알루미늄 등과 같은 활성 매트릭스 성분; 예를 들어, ZSM-5, 제올라이트-베타 등과 같은 탄화수소 분해 촉매에 사용되는 다양한 공지된 제올라이트들로부터 선택된 비-코팅 제올라이트; 및 예를 들어, 연소 촉진제 등과 같은 다른 공지된 물질을 함유할 수 있다.
- <31> 촉매는 통상적으로 본 발명의 제올라이트를 점토 및 활성 매트릭스 물질과 혼합시키는 단계를 포함하는 표준 기술에 의해 형성될 수 있다. 그 후, 결합제가 첨가되고 성분들은 수성 분산액으로 형성되고 이어서 건조된 후 선택적으로 하소된다.
- <32> 본 발명의 분해 촉매는, 분해 촉매 입자 조성물을 기준으로 바람직하게는 약 10 내지 80, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 60 중량%의 베이어라이트-코팅 제올라이트를 함유하는 입자들이다. 분해 촉매 입자들은 또한 0 내지 50, 바람직하게는 약 20 내지 50 중량%의 점토를 함유할 수 있다. 사용되는 결합제의 함량은 바람직하게는 약

25 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 20 중량%이다. 분해 촉매 입자는 바람직하게는 통상적인 유동화 촉매적 분해 공정에서의 사용에 적합한 평균 입자 크기, 예를 들어, 약 25 내지 100 마이크로, 바람직하게는 약 50 내지 75 마이크로를 갖는다. 입자는 또한 우수한 내마찰성, 예를 들어, 약 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 10의 데이비슨(Davison) 마찰 지수(DI)를 갖는다. DI의 측정 과정은 당해 분야에 공지되어 있고 수많은 미국 특허에 공개되어 있다.

<33> 본 발명의 조성물이 임의의 특정한 제조 방법에 제한되지 않지만, 본 발명은 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자 및 베이어라이트-코팅 제올라이트 함유 분해 촉매의 제조 방법을 포함한다. 일반적으로, 베이어라이트-코팅 제올라이트의 제조 방법은 알루미늄 이온-함유 용액과 바람직한 제올라이트 입자의 수성 슬러리를 제조하고, 슬러리를 강염기와 접촉시켜 pH를 10 이상으로 올리고, 높은 pH 조건을 유지하면서 제올라이트 입자에 알루미늄을 침전시키는 것을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 침전 pH는 약 10 내지 약 11.5이고, 가장 바람직하게는 10 내지 11이다. 그 후, 생성된 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 입자는 바람직하게는 회수되고, 세척되어 건조된다. 일부 경우에는, 뒤따른 공정 또는 베이어라이트-코팅 제올라이트 입자의 용도에 따라 회수, 세척 및/또는 건조 단계가 생략될 수 있다.

<34> 초기의 슬러리의 제조 및 뒤따른 침전은 배치 또는 연속 모드에서 수행될 수 있다. 배치 공정은 바람직하게는 (a) 제올라이트 입자와 물을 조합하여 수성 슬러리를 형성하는 단계, (b) 알루미늄 산성염(바람직하게는 알루미늄 설페이트) 용액을 제올라이트 슬러리에 첨가하는 단계, 및 (c) 단계(b)에서 얻은 제올라이트 슬러리를 염기(바람직하게는 수산화나트륨과 같은 알칼리 금속 수산화물 또는 나트륨 알루미늄네이트와 같은 알칼리 금속 알루미늄네이트) 일부를 조합하여 혼합 pH를 약 10 이상으로 하여 베이어라이트 알루미늄을 제올라이트 입자에 침전시키는 단계를 포함한다. 상기 단계들은 원하는 함량의 베이어라이트-코팅 제올라이트가 제조될 때까지 계속된다. 침전이 완료된 후, 베이어라이트-코팅 제올라이트 입자를 함유하는 슬러리의 pH는 바람직하게는 황산과 같은 산의 첨가로 인해 감소되어 베이어라이트-코팅 제올라이트 입자의 생성된 슬러리로부터 염의 제거를 촉진한다. 바람직하게는, 결과 pH는 약 9 이하이다.

<35> 한편, 베이어라이트 코팅 제올라이트는 약 90°F 내지 120°F(33°C 내지 49°C)와 같이 약 120°F(49°C) 이하의 승온으로 유지된 제올라이트와 나트륨 알루미늄네이트의 슬러리를 산성화시킴으로써 형성될 수 있다. 베이어라이트의 침전은 슬러리의 pH가 약 10 내지 11이 될 때까지 슬러리를 이산화탄소(예를 들어, 슬러리를 통해 이산화탄소를 버블링함)와 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 제올라이트의 부재 하에 이산화탄소 산성화에 의한 나트륨 알루미늄네이트로부터의 베이어라이트의 침전은 공지되어 있다(문헌[American Chemical Society Monograph 184, Misra, at Page 14(1986)]참조).

<36> 어느 하나의 공정에 의해 생성된 베이어라이트-코팅 제올라이트 입자는 그 후, 여과에 의해 회수된다. 입자는 바람직하게는 세척되고 건조된다. 세척 단계는 간단한 물 세척으로 원하지 않는 염을 제거할 수 있다. 한편, 세척은 단순히 물(상온 내지 80°C, 바람직하게는 60°C 내지 80°C)을 필터 케이크에 통과시키거나 또는 물에서 입자를 꺼내어 재여과시킴으로써 수행될 수 있다. 건조는 바람직하게는 분사 건조에 의한다. 일부 경우에서, 만약 여과 후의 코팅 입자의 잔여 양이온 함량이 충분히 적다면, 세척은 생략될 수 있다. 또한, 세척된 입자의 수분 함량이 뒤따른 공정(예를 들어, FCC 촉매 입자로의 혼입)에 부정적인 영향을 끼치지 않는다면, 건조 단계는 생략될 수 있다.

<37> 상기 공정에서, 알루미늄은 알루미늄 산성염 및 사용시 나트륨 알루미늄네이트에 의해 제공된다. 알루미늄 산성염, 나트륨 알루미늄네이트 및 제올라이트 입자의 농도는 따라서 입자 당 평균적으로 침전되는 알루미늄의 양을 결정할 것이다. 알루미늄 산성염은 바람직하게는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 와 같은 알루미늄 설페이트-함유 염이다. 전형적으로, 약 2 내지 8 중량%, 더욱 바람직하게는 약 6.5 내지 7.7 중량%의 Al_2O_3 를 효과적으로 함유하는 알루미늄 설페이트 용액이 단계 (b)에 사용된다. 단계 (b)에서 생성된 슬러리에서의 알루미늄 설페이트의 농도는 알루미늄 침전의 바람직한 양, 제올라이트 입자의 농도, 및 슬러리의 전체 부피에 부분적으로 좌우된다. 바람직하게는, 단계 (b)의 슬러리에서의 알루미늄 설페이트의 농도는 슬러리 액체가 약 1 내지 8 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 8 중량%의 유효한 알루미늄 양을 갖는 농도이다. 일반적으로, 적절한 농도는 이들이 우수한 공정 제어(예를 들어, 조급한 침전, 균질 침전 등)를 제공하는 한 바람직하다.

<38> 제올라이트는 코팅 공정의 염기 처리 조건 하에서 충분히 안정한 임의의 미립자의 제올라이트이다. 제올라이트는 바람직하게는 첨가된 수소없이 탄화수소의 분해를 촉매 작용하는 데 유용한 것이다. 바람직한 제올라이트는 상술한 것들이다. 출발 제올라이트 입자는 바람직하게는 슬러리 과정 및 뒤따른 FCC 촉매로의 생성된 입자의 혼입에 적합한 입자 크기를 갖는다. 슬러리에서의 제올라이트 입자의 농도는 상당히 다양할 것이다. 일반적인

로, 극히 높은 농도는 제올라이트의 적절한 분산이 어렵기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 극히 낮은 농도는 적은 부피의 코팅 제올라이트 생성물의 처리량을 제공한다. 일반적으로, 단계 (b)에서 생성된 슬러리에서의 제올라이트의 농도는 슬러리의 물의 전체 함량에 기초할 때 바람직하게는 약 30 내지 50 중량%이다.

- <39> 염기 용액의 강염기는 단계 (c)의 혼합물의 pH를 원하는 수준까지 높일 수 있는 충분한 농도이어야 한다. 예를 들어, 알루미늄에이트 용액은 바람직하게는 약 15 내지 25 중량%의 유효한 알루미늄 농도 및 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 =$ 약 1.3 내지 1.6, 더욱 바람직하게는 약 1.4 내지 1.5의 물비를 갖는다. 필요하다면, 다른 적절한 염기(예를 들어, 알칼리 금속 수산화물 또는 암모니아)가 나트륨 알루미늄에이트 용액을 대신할 수 있지만, 나트륨 알루미늄에이트가 바람직하다.
- <40> 베이어라이트-코팅 제올라이트 입자는 미국 특허 제 3,650,988호; 제 3,912,619호 및 제 3,957,689호에 개시된 것과 같은 통상적인 기술을 사용하여 분해 촉매 입자로 혼입될 수 있고, 이 내용은 참조에 의해 전부 반영되어 있다.
- <41> 베이어라이트-코팅 제올라이트 입자를 함유하는, 본 발명의 분해 촉매는 특히 통상적인 FCC 공정 또는 수소의 첨가 없이 탄화수소 공급 원료를 저분자량의 화합물로 분해하는 다른 촉매적 분해 공정에 유용하다. 전형적인 FCC 공정은 분해 촉매 입자(이 입자는 이어서 산화 대기에 노출되어 촉매 입자가 재생되는 재생기를 통과함)의 존재 하에 분해 대역에서 탄화수소 공급 원료를 분해하는 것을 수반한다. 그 후, 재생된 입자는 분해 대역으로 다시 순환되어 다른 탄화수소 분해를 촉매 작용한다. 이런 방법으로, 재고의 촉매 입자는 전체 분해 공정 동안 분해 대역과 재생기 사이로 순환된다. 전형적인 FCC 공정은 약 450 내지 600°C, 바람직하게는 약 500 내지 580°C의 분해 온도 및 약 600 내지 800°C의 촉매 재생 온도를 포함한다.
- <42> 촉매 입자는 분해 공정이 진행 중일 때 순환하는 재고 촉매 입자에 첨가되거나 또는 FCC 장치의 개시에 그 재고의 촉매 입자에 존재할 수 있다. 촉매 입자는 분해 장치의 분해 대역, 재생 대역 또는 다른 적절한 지점에 직접적으로 첨가될 수 있다. 필요하다면, 본 발명의 분해 촉매는 다른 분해 촉매 및/또는 SO_x 환원 첨가제, 금속 부동태화(passivation) 첨가제 등과 같은 통상의 추가적인 혼합 입자와 조합하여 사용될 수 있다. 임의의 분해 촉매에 관해서, 당해 분야에 공지된 바와 같이, 분해 공정에 사용되는 촉매의 함량은 FCC 단위, 공급 원료, 작동 조건 및 바람직한 생산량에 따라 다양할 수 있다.
- <43> 본 발명의 촉매는 임의의 전형적인 탄화수소 공급 원료를 분해하는 데 사용될 수 있다. 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 분해 효소는 특히 잔유, 딥 컷(deep cut) 진공 가스 오일 등과 같은 중질의 석유 공급 원료를 분해하는데 유용하다. 공급 원료는 1.5% 이상의 탄소 함량을 갖는 끓는점 1000°F(540°C) 이상의 탄화수소 성분을 10% 이상 함유한다.
- <44> 베이어라이트 알루미늄 코팅 제올라이트 함유 분해 촉매는 예기한 바와 같이 코크의 형성을 최소화하고 석유 찌꺼기의 분해를 증가시켜 원하는 생성물을 고수율로 제공하는 것으로 밝혀졌다.
- <45> 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 목적이며 본 발명이 이에 한정되지 않고 첨부된 청구항에 의해 한정된다. 모든 비율 및 퍼센트는 다른 설명이 없는 한 중량비이다.
- <46> 또한, 특정 성질들, 측정 단위, 물리적 상태 또는 퍼센트 조건과 같은 본원 명세서 또는 청구항에 언급된 임의의 숫자의 범위는 참조 또는 다른, 언급된 임의의 범위의 숫자들의 임의의 하위 조합을 포함하는 그러한 범위 내의 임의의 숫자에 의해서 여기에 문자 그대로 명백히 구체화하기 위한 것이다.

실시예

<47> 실시예 1 : 베이어라이트 알루미늄 코팅 USY 제올라이트의 제조

<48> USY 제올라이트 4000부(건조 기준)를 물 6522부와 슬러리화했다. 상기 슬러리에 7.66 중량%의 Al_2O_3 를 함유하는 알루미늄 설페이트 용액 3333부를 첨가했다. 이것을 명반/USY 슬러리라고 한다. 수산화마그네슘 슬러리(40% MgO) 20부를 160°F에서 물 18,000부에 10 갤런 증기-재킷 탱크에서 용해시켰다. 이것을 힐(heel)이라고 한다. 상기 힐 물을 1400 부/분의 속도로 3-스트림 혼합-펌프를 통하여 순환시킨 후, 10 갤런 탱크로 회수시켰다. 혼합-펌프로의 다른 스트림은 Al_2O_3 21%와 Na_2O 19%를 함유하는 나트륨 알루미늄에이트 용액 및 명반/USY 슬러리였다. 나트륨 알루미늄에이트 용액의 유동 속도를 60 부/분으로 설정하고, 명반/USY 슬러리의 유동 속도를 조정하여 pH가 10.7로 유지되도록 조정했다. USY 위에 약 20% 알루미늄이 코팅될 때까지 알루미늄 침전을 계속

했다. 침전이 끝나면, 충분한 20% 황산 용액을 슬러리에 첨가하여 pH를 9.0으로 하여 염의 제거를 촉진시켰다. 슬러리를 160°F에서 3시간 동안 에이징하고, 여과한 후, 160°F에서 물 40 갤런으로 세척했다. 세척된 여과 케이크를 180°F에서 하룻밤 동안 오븐 건조시켰다.

<49> 생성된 생성물을 베이어라이트 상 알루미늄의 존재를 나타내는 긴 노출 시간을 사용하여 X-레이 회절을 이용하여 시험했다. 코팅 두께는 도 1 및 2에 도시한 바와 같이 투과 전자현미경(TEM)을 사용하여 얻은 사진으로부터 볼 수 있다.

<50> 비교예 : 유사보헤미트-코팅 USY의 제조

<51> USY 4000부(건조 기준)를 120°F에서 물 16255부와 10 갤런 탱크에서 슬러리화했다. 상기 슬러리에 알루미늄 설페이트 용액(7.66% Al_2O_3)을 첨가하여 pH를 4.2로 했다. 상기 실시예 1에서 설명한 바와 같이 힐을 제조하고 1400 부/분의 속도로 3-스트림 혼합-펌프를 통하여 순환시켰다. 나트륨 알루미늄에이트 용액 (21% Al_2O_3 및 19% Na_2O) 및 알루미늄 설페이트 용액(7.66% Al_2O_3)을 혼합-펌프에 첨가했다. 나트륨 알루미늄에이트를 30 부/분으로 첨가하고, 알루미늄 설페이트의 유동 속도를 pH가 7.5로 유지되도록 조정했다. USY 제올라이트에 약 20% 알루미늄이 코팅될 때, 추가적인 나트륨 알루미늄에이트를 펌핑함으로써 pH를 9로 올렸다. 슬러리를 120°F에서 3시간 동안 에이징하고, 여과한 후, 물 40 갤런으로 세척했다. 세척된 여과 케이크를 180°F에서 하룻밤 동안 오븐 건조시켰다.

<52> MAT 시험

<53> 실시예 1 및 비교예에 따라 제조된 알루미늄 코팅 제올라이트 각각을 사용하여 알루미늄 코팅 제올라이트 40 중량%, 실리카 졸 20 중량%, 및 점토 40 중량%를 함유하는 미립자의 분해 촉매 조성물을 제조했다. 촉매의 특성을 표 1에 나타내었다. 촉매에 Ni 2000ppm 및 V 3000ppm을 주입하고 환형 프로필렌 증기(CPS)에 통과시켰다. 상세한 CPS 비활성화 과정은 문헌[ACS Symposium Series 634, p.171-183 (1996)]에 나타나 있다. 생성된 입자는 그 후, 표준 MAT 테스트(ASTM D3907-87)에서 잔유 공급 원료를 분해하는데 사용되었다. 결과는 베이어라이트-코팅 제올라이트(실시예 1)를 함유하는 촉매가 적은 찌꺼기와 낮은 수소 및 낮은 코크를 생성하는 것으로 나타났다(표 2).

표 1

	실시예 1	비교예
분석:		
% Na_2O	0.31	0.28
% Al_2O_3	33.46	33.65
% RE_2O_3	1.99	2.03
% SO_4	0.39	0.52
데이비슨 지수	1	9
겉보기 밀도(cm^3/g)	0.76	0.78
제올라이트 면적(m^2/g)	196	190
매트릭스 면적(m^2/g)	96	82
평균 입자 크기(마이크론)	83	80
5000ppm 금속 CPS		
제올라이트 면적(m^2/g)	131	121
매트릭스 면적(m^2/g)	42	46
유니트 셀 크기(옹스트롬)	24.26	24.27
Ni(ppm)	2178	2157
V(ppm)	3020	3000

<54>

표 2

	실시예 1	비교예
변환(중량)	75.00	75.00
촉매/오일	4.46	4.77
수율(중량)		
H2	0.58	0.70
C1	1.17	1.27
전체 C1+C2	2.76	2.98
C3=	4.33	4.48
전체 C3	5.27	5.41
이소부틸렌	1.67	1.71
전체 C4=	14.03	14.59
iC4	3.01	3.09
전체 C4	9.91	9.98
C5+Gasol	50.06	48.38
LCO	20.33	19.95
640+짜꺼기	4.67	5.05
코크 공급(중량)	6.42	7.53

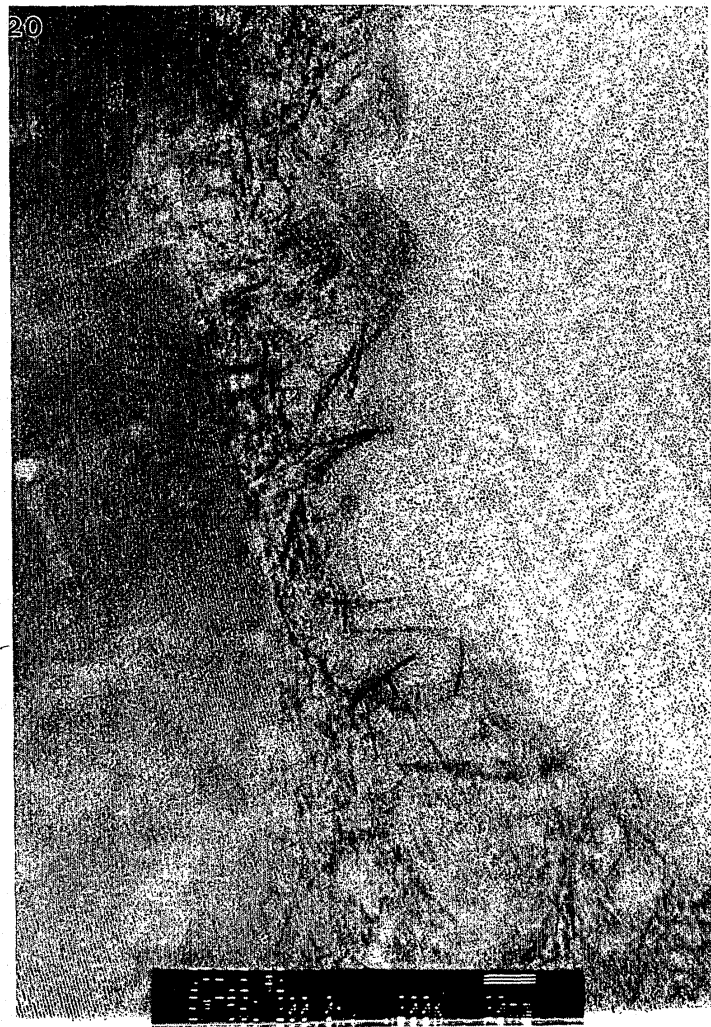
<55>

도면의 간단한 설명

- <11> 도 1은 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트 입자(사진의 좌측 어두운 부분) 부분을 보여주는 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 실시예 1의 생성물의 사진으로, 사진의 비례는 1cm가 50nm를 나타낸다.
- <12> 도 2는 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트 입자(사진의 좌측 어두운 부분) 부분을 보여주는 투과 전자 현미경 기술에 의한 실시예 1의 생성물의 또 다른 사진으로, 사진의 비례는 1cm가 20nm를 나타낸다.
- <13> 발명의 개요
- <14> 본 발명은 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트, 상기 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트를 함유하는 탄화수소 분해 촉매 및 상기 촉매를 사용하는 FCC 공정에 관한 것이다.
- <15> 본 발명의 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트는 제올라이트를 알루미늄 이온 공급원의 수성 용액에 분산시키고 생성된 분산액을 강염기로 처리하여 분산액의 pH 약 10 이상이 되도록 함으로써 생성된다. 생성물은 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트 혼합 생성물이다.
- <16> 본 발명은 또한 실리카 또는 알루미늄 형태 매트릭스에 분산된 본 발명의 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트를 포함하는 FCC 촉매 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명의 FCC 촉매 조성물은 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트의 미세 입자를 포함하고, 통상의 점토 및 결합제와 함께, 선택적으로 추가의 활성-매트릭스 물질을 포함한다.
- <17> 결국, 본 발명은 본 발명의 베이어라이트 알루미늄으로 코팅된 제올라이트 함유 촉매 조성물을 사용하는 FCC 공정에 관한 것이다. 본 발명의 FCC 공정은 코크 형성을 최소화시키고/또는 중질의 "짜꺼기"의 분해를 최대화시켜 원하는 생성물을 높은 수율로 생산하는 개선된 탄화수소 분해 공정이다.

도면

도면1



도면2

