



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월28일
 (11) 등록번호 10-0972705
 (24) 등록일자 2010년07월21일

(51) Int. Cl.
 B01J 21/16 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
 B01J 29/06 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7020943
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년06월24일
 심사청구일자 2008년06월16일
 (85) 번역문제출일자 2004년12월23일
 (65) 공개번호 10-2005-0009758
 (43) 공개일자 2005년01월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/006647
 (87) 국제공개번호 WO 2004/002620
 국제공개일자 2004년01월08일
 (30) 우선권주장
 60/392,576 2002년06월28일 미국(US)
 02078742.0 2002년09월04일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP63182031 A*
 WO2001012570 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
알베마를 네덜란드 비.브이.
 네덜란드 엔엘-1022 에이비 암스테르담 뉴벤담메
 르카데 1-3
 (72) 발명자
오콘노르파울
 네덜란드 호에벨라켄 호게브린커메그 9
피어스그레고리에이.
 미국 텍사스주 시브룩 골든데일 드라이브 1211
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김명신

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 변종진

(54) 가솔린 및 디젤 중의 황 함량을 감소시키기 위한 FCC 촉매

(57) 요약

본 발명은 5 중량% ~ 55 중량%의 금속-도핑된 음이온성 클레이, 10 중량% ~ 50 중량%의 제올라이트, 5 중량% ~ 40 중량%의 매트릭스 알루미늄, 0 중량% ~ 10 중량%의 실리카 및 0 중량% ~ 10 중량%의 기타 성분들을 포함하며, 밸런스를 맞추기 위해 카올린을 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다. 금속-도핑된 음이온성 클레이에서, 첨가제, 즉 금속 도판트가 함침된 음이온성 클레이에서보다 음이온성 클레이 중에 균일하게 분포되어 있다(별도의 첨가제 상이 존재하지 않음). 따라서, 상기 촉매 조성물이 마모됨으로써 종래 조성물보다 첨가제 중에 열악한 마이크로파인(microfine)들이 생성될 것이다. 또한, 본 발명에 따른 촉매 조성물로 인해, 함침된 음이온성 클레이를 포함하는 조성물의 경우보다 가솔린 및 디젤과 같은 연료 중의 황 감소율이 높아진다.

(72) 발명자

스프링스제리제이.

미국 텍사스주 리그 시티 캐니온 크레스트 605

스타미레스테니스

미국 캘리포니아주 뉴포트 비치 콜로니 플라자
3401

특허청구의 범위

청구항 1

5 중량% ~ 55 중량%의 금속-도핑된 음이온성 클레이, 10 중량% ~ 50 중량%의 제올라이트, 5 중량% ~ 40 중량%의 알루미늄 매트릭스, 0 중량% ~ 10 중량%의 실리카 및 0 중량% ~ 10 중량%의 기타 성분, 및 밸런스를 맞추기 위한 카올린을 포함하며, 상기 금속-도핑된 음이온성 클레이는 2가 금속 공급원 및 3가 금속 공급원(이들 중 1개 이상은 수불용성(water-insoluble)임)을 수성 현탁액에서 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 수득되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

음이온성 클레이는 Zn, Fe, V, Cu, W, Mo, Co, Nb, Ni, Cr, Ce 및 La로 구성된 그룹으로부터 선택되는 원소를 함유하는 1개 이상의 화합물로 도핑되는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

음이온성 클레이는 Al-Mg-함유 음이온성 클레이, Al-함유 비-Mg 음이온성 클레이, Mg-함유 비-Al 음이온성 클레이 또는 비-Mg 비-Al 음이온성 클레이인 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 촉매 조성물의 제조 방법으로서,

제올라이트, 금속-도핑된 음이온성 클레이, 알루미늄, 카올린, 및 선택적으로 실리카 및 기타 성분들을 수성 현탁액 중에서 혼합한 후, 성형시켜 입자를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

금속-도핑된 음이온성 클레이는 3가 금속 공급원과 2가 금속 공급원을 수성 현탁액 중에서 혼합하고, 상기 3가 금속 공급원과 2가 금속 공급원 중 1개 이상은 수불용성이며, 1개 이상의 금속 도판트(dopant)의 존재하에서 혼합물을 숙성(aging)시킴으로써 수득가능한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

금속-도핑된 음이온성 클레이는 3가 금속 공급원과 2가 금속 공급원을 수성 현탁액 중에서 숙성시켜 음이온성 클레이를 형성하고, 상기 3가 금속 공급원과 2가 금속 공급원 중 1개 이상은 수불용성이며, 음이온성 클레이를 열처리하여 고용체(solid solution)를 형성하고, 1개 이상의 금속 도판트의 존재하에서 고용체를 재수화(rehydration)하여 금속-도핑된 음이온성 클레이를 형성함으로써 수득가능한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

3가 금속은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 철, 크롬, 바나듐, 코발트, 망간, 세륨, 니오븀, 란탄 및 이들의 배합물들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

2가 금속은 마그네슘, 아연, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 칼슘, 바륨 및 이들의 배합물들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

2가 금속 공급원 및 3가 금속 공급원은 산화물, 수산화물, 탄산염, 히드록시탄산염, 중탄산염, 아세트산염 및 히드록시아세트산염으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

금속-도핑된 2가 금속 공급원 및 금속-도핑된 3가 금속 공급원을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 촉매 조성물을 사용하여 황 함량 또는 질소 함량이 감소된 가솔린 또는 디젤을 제조하는 방법.

명세서

- [0001] 본 발명은 제올라이트, 알루미늄, 음이온성 클레이 및 카올린을 포함하는 촉매 조성물, 이의 제조 방법 및 FCC에 있어서 이의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 환경적인 문제로 인해 가솔린 및 디젤과 같은 연료 중의 황 함량을 제한하는 법률이 제정되었다. 황은 가솔린 중에 존재할때 SOx-방출에 기여할 뿐만 아니라 자동차 엔진 배기가스 촉매에 유해하다. 상기 황 수준을 감소시키는 한가지 방법은 수처리법(hydrotreating)이다. 그러나, 상기 방법은 실질적인 설비 투자 및 작업 비용 필요로 한다. FCC-유닛에서 처리 중에 황 함량을 인 시튜(in situ)로 감소시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0003] WO 99/49001 및 T. Myrstad 외 다수의 Appl. catal. A 187 (1999) 207-212에는 금속 첨가제(즉 루이스 산, 바람직하게는 Zn)로 함침시킨 히드로탈사이트(hydrotalcite) 물질을 포함하는 조성물을 사용하는 인 시튜 방법이 개시되어 있다. 상기 문헌에 따라, 함침된 히드로탈사이트 물질은 FCC 촉매의 매트릭스로 혼입될 수 있거나, 또는 FCC 촉매에 인접하는 별개의 화합물로서 사용될 수 있다.
- [0004] 함침(impregnation)에 의해 (a) 히드로탈사이트 물질 중에 금속 첨가제가 불균일하게 분포되어 금속이 주로 히드로탈사이트 입자들의 외표면 상에 부착되며/되거나 (b) 히드로탈사이트 물질에 인접하는 별개의 상(phase)으로서 금속 첨가제가 침전된다.
- [0005] 상기 수득된 금속 분포에 의해 촉매 조성물의 제조 중에 다른 촉매 성분들을 함유하는 수성 현탁액으로 금속 첨가제의 삼출(leaching)이 용이해진다. 상기 삼출에 의해, 음이온성 클레이의 금속 함량이 감소되어(결과적으로 촉매 활성이 손실됨), 알루미늄과 같은, 현탁액 중에 존재하는 다른 촉매 성분들 중 하나 상에 금속 첨가제가 침전될 수 있다. 촉매 조성물 중에 상기 금속-함유 알루미늄이 존재하면, FCC에 사용하는 중에 여러 부반응들(예를 들면, 코크 형성)이 야기될 수 있다.
- [0006] 촉매 조성물의 사용 중에(결과적으로 촉매 조성물을 마모시킴), 마이크로파인[microfines(분진)]이 형성된다. 금속 첨가제가 음이온성 클레이 상의 외표면 상에 주로 위치되어 있고/있거나, 첨가제가 촉매 중에 별개의 상으로서 존재한다면, 마이크로파인은 비교적 다량의 금속 첨가제를 함유할 것이다. 이는 특히 첨가제가 중금속-함유 화합물일 경우에 환경적으로 바람직하지 않다. 그리고, 촉매로부터 금속 첨가제를 제거함으로써 촉매적 활성이 손실될 것이다.
- [0007] 본 발명은 5 중량% ~ 55 중량%의 금속-도핑된 음이온성 클레이, 10 중량% ~ 50 중량%의 제올라이트, 5 중량% ~ 40 중량%의 매트릭스 알루미늄, 0 중량% ~ 10 중량%의 실리카, 0 중량% ~ 10 중량%의 기타 성분들을 포함하며, 밸런스를 맞추기 위해 카올린을 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.
- [0008] 바람직하게는, 조성물은 10 중량% ~ 35 중량%의 금속-도핑된 음이온성 클레이, 20 중량% ~ 30 중량%의 제올라이트, 10 중량% ~ 30 중량%의 매트릭스 알루미늄, 0 중량% ~ 10 중량%의 실리카, 0 중량% ~ 10 중량%의 기타 성분들을 포함하며, 밸런스를 맞추기 위해 카올린을 포함한다.
- [0009] 본 명세서에서, "금속-도핑된 음이온성 클레이(metal-doped anionic clay)"라는 용어는 첨가제[도판트

(dopant)]의 존재하에서 음이온성 클레이가 형성되는 결합제 물질 미함유 음이온성 클레이를 의미한다. 음이온성 클레이는 (a) 2가 금속 공급원 및 3가 금속 공급원을 포함하는(이들 중 1개 이상은 수불용성(water-insoluble)임) 수성 현탁액을 숙성(aging)시켜서, 음이온성 클레이를 형성시키는 단계 및 선택적으로 (b) 단계 (a)에서 수득된 음이온성 클레이를 열처리하고 열처리된 음이온성 클레이를 재수화(rehydration)하여 음이온성 클레이를 다시 형성시키는 단계에 의해 제조되었다.

- [0010] 금속-도핑된 음이온성 클레이에서, 금속 첨가제, 즉 금속 도판트는 금속이 존재하는 별개의 상 없이 음이온성 클레이 중에 균일하게 분포된다. 따라서, 상기 촉매 조성물의 마모로부터 형성된 마이크로파인들은 종래의 촉매 조성물로부터 형성된 마이크로파인들보다 적은 금속 첨가제를 함유할 것이다. 그리고, 촉매 제조중에, 함침된 음이온성 클레이보다 상기 도핑된 음이온성 클레이로부터 보다 적은 금속이 삼출될 것이다.
- [0011] 알루미늄은 매트릭스 물질로서 제공한다. 이는 알루미늄이 연속 상으로 존재하면서, 금속-도핑된 음이온성 클레이가 불연속 상으로 존재한다는 것을 의미한다. 연속 상과 불연속 상의 차이점은 도 1에 도시되어 있다.
- [0012] 상기 상황은 WO 01/12570의 상황과 상반되는데, 상기 문헌에는 음이온성 클레이가 연속 상을 구성하면서 결합제 물질(즉, 알루미늄)이 불연속 상에 존재하는 음이온성 클레이-함유 성형체가 개시되어 있다. 상기 성형체에서, 매트릭스 물질로서 제공하는 것은 음이온성 클레이이다. 상기 성형체는 양호한 결합 특성들을 갖는 음이온성 클레이로부터 유일하게 제조될 수 있다.
- [0013] 그러나, 대부분의 음이온성 클레이는 열악한 결합 특성들을 갖는다. 본 발명에 따른 촉매 조성물에 있어서, 알루미늄은 매트릭스 물질로서 제공하기 때문에, 이는 결합 또는 비결합의 어느 종류의 음이온성 클레이나 사용할 수 있는 가능성을 제공한다.
- [0014] 알루미늄을 매트릭스 물질로서 제공한다는 사실은 마찬가지로 매트릭스 물질로서 제공하는 실리카 및/또는 카올린과 같은 다른 결합 물질들을 배제하지 않는다.
- [0015] 본 발명에 따른 촉매 조성물을 사용하여 WO 99/49001에 따라, 함침된 음이온성 클레이를 포함하는 조성물을 사용하는 것보다 연료(예를 들면, 가솔린 및 디젤) 중의 황 함량이 크게 감소된다.
- [0016] 본 발명에 따른 촉매 조성물은 수성 현탁액 중에서 제올라이트, 금속-도핑된 음이온성 클레이, 알루미늄, 카올린 및 임의의 실리카를 혼합한 후, 상기 물질을 성형시켜 입자를 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 현탁액의 pH는 4 내지 8, 보다 바람직하게는 5 내지 7이다.
- [0017] 적당한 성형 방법으로는 분무-건조법(spray-drying), 입상화(granulation), 비딩법(beading) 또는 FCC 촉매를 제조하기에 적당한 기타 성형 방법이 있다. 성형에 사용되는 전구체 혼합물 중에 존재하는 액체의 양은 진행되는 특정 성형 단계에 적합해야 한다. 전구체 혼합물에 사용된 액체를 (일부) 제거하고/하거나 추가의 액체 또는 다른 액체를 첨가하고/하거나 상기 전구체 혼합물의 pH를 변경하여 전구체 혼합물이 겔성을 띠어서 성형에 적합하도록 하는 것이 바람직하다. 압출 첨가제, 결합제 및 충전제와 같이 여러 성형법에 통상 사용되는 다양한 첨가제들이 성형을 위해 사용된 전구체 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0018] 금속 트랩들 또는 연소 촉진제와 같은 다른 성분들, 공극 조절제, 양이온성 클레이 및 포스페이트를 포함하는 FCC 촉매 제조법에 사용된 다른 공지된 첨가제들이 상기 수성 현탁액에 첨가될 수 있거나, 또는 성형된 촉매 조성물 상에 함침될 수 있다.
- [0019] 최종 촉매 입자들은 FCC 유닛에 사용하기에 적당하게 하는, 50 마이크로론 ~ 100 마이크로론의 평균 입자 크기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0020] 금속-도핑된 음이온성 클레이
- [0021] 음이온성 클레이는 2가 금속 수산화물과 3가 금속 수산화물(이들 사이에는 음이온과 물 분자들이 있음)의 특정 배합물로 형성된 양전하 층으로 구성된 결정 구조를 갖는다. 히드로탈사이트는 Mg가 2가 금속이고, Al이 3가 금속이며, 카르보네이트가 주요 음이온으로 존재하는 자연 발생된 음이온성 클레이의 예이다. 마익스너리트(meixnerite)는 Mg가 2가 금속이고, Al이 3가 금속이며, 히드록실기가 주요 음이온으로 존재하는 음이온성 클레이이다.
- [0022] 히드로탈사이트-형 물질 및 적층된 이중 수산화물과 같은 음이온성 클레이로서 본 명세서에 언급한 물질을 설명하기 위해 다양한 용어들이 사용된다. 본 명세서에서, 본 발명자들은 상기 물질들을 음이온성 클레이로 언급하

며, 상기 용어는 히드로탈사이트-형 물질 및 적층된 이중 수산화물을 포함한다.

- [0023] 함침된 음이온성 클레이와 도핑된 음이온성 클레이 사이의 차이점은 도핑된 음이온성 클레이는 음이온성 클레이를 형성하는 중에 금속 첨가제(들)(이하, 금속 도판트(들)이라고 함)이 존재하는 방법에 의해 제조되는 반면, 함침은 항상 음이온성 클레이 형성이 완료된 이후에 수행된다는 점이다.
- [0024] 금속-도핑된 음이온성 클레이의 제조 방법은 2가 금속 공급원과 3가 금속 공급원을 포함하는(이들 중 1개 이상은 수불용성임) 수성 현탁액을 숙성시키는 단계를 포함한다. 목적한다면, 형성된 음이온성 클레이는 열처리(하소)된 후, 재수화되어 음이온성 클레이를 다시 형성시킨다.
- [0025] 도판트(들)은 숙성 이전 또는 도중에, 또는 재수화 단계가 수행된다면 재수화 이전 또는 도중에, 상기 공정 단계들 중 어느 한 단계에서 도입된다. 여러 첨가 시기들을 결합시킬 수도 있다. 도판트(들)은 별개로 또는 불용성 2가 및/또는 3가 금속 공급원에 이미 존재함으로써 숙성 현탁액에 첨가될 수 있다. 후자의 경우에, 금속-도핑된 2가 금속 공급원 및/또는 3가 금속 공급원을 사용한다.
- [0026] 숙성(aging)이라는 용어는 현탁액을 열(thermal) 조건 또는 열수(hydrothermal) 조건에서 30분 내지 3일간 처리하는 것을 의미한다. 본 명세서에서, 열수 조건은 100 °C 이상의 온도 및 자생 압력(autogeneous pressure)과 같은 대기압력 이상의 압력의 물(또는 증기)이 존재함을 의미한다. 열 조건은 15 °C 내지 100 °C의 온도 및 대기 압력을 의미한다.
- [0027] 금속-도핑된 음이온성 클레이의 제조 방법은 회분식(batch-wise) 또는 연속 방식으로, 선택적으로 연속 다단계 작업으로 진행될 수 있다. 상기 방법은 또한, 일부 회분식 및 일부 연속식으로 진행될 수도 있다. 상기 공정 중에, pH를 조절하기 위해 산 또는 염기가 첨가될 수 있다.
- [0028] 2가 금속 공급원 및/또는 3가 금속 공급원이 다량 숙성 중에 존재하는 경우에, 음이온성 클레이 및 (음이온성 클레이와 반응하지 않은) 비반응된 2가 금속 공급원 및/또는 3가 금속 공급원의 조성물이 형성될 수 있다. 상기 조성물들은 Mg-Al 음이온성 클레이 및 베마이트(boehmite) 및/또는 브루사이트(brucite)를 포함할 수 있다. 상기 조성물들은 본 발명에 따른 촉매 조성물에 적당하게 사용될 수 있다.
- [0029] 숙성 단계 이후에, 음이온성 클레이는 선택적으로 열처리되어 고용체(solid solution) 및/또는 스피넬(spinel)을 형성한 후, 고용체의 재수화에 의해 음이온성 클레이를 다시 형성한다. 상기 열 처리 및 재수화는 입자들의 물리적 강도를 증가시킨다.
- [0030] 열 처리는 산소-함유 대기에서, 수소-함유 대기에서, 비활성 대기에서 또는 150 °C 내지 900 °C의 온도의 증기에서 수 분 내지 24 시간의 시간동안 진행될 수 있다.
- [0031] 재수화는 열 조건 또는 열수 조건에서, 바람직하게는 60 °C ~ 95 °C에서 열처리된 물질을 극성 액체, 바람직하게는 물과 접촉시킴으로써 수행된다. 상기 언급한 바와 같이, 금속 도판트(들)은 상기 재수화 단계동안 극성 액체 중에 존재할 수 있다.
- [0032] 음이온성 클레이의 제조 중에, 사용된 제조 방법과 상관없이, 포함된 고체들(예를 들면, 고체 3가 금속 공급원, 고체 2가 금속 공급원, 이들의 혼합물들)이 분쇄(milling)될 수 있다. 본 명세서에서, "분쇄(milling)"이라는 용어는 입자 크기를 감소시키는 방법을 의미한다. 상기 입자 크기 감소는 동시에 반응성 표면을 형성시키고/형성시키거나 입자를 가열시킨다. 밀링에 사용될 수 있는 장비들은 볼 밀(ball mill), 고전단 혼합기(high-shear mixer), 콜로이드 믹서(colloid mixer) 및 초음파를 슬러리에 도입할 수 있는 전기 변환기(electrical transducer)를 포함한다. 저전단 혼합(low-shear mixing), 즉 현탁액 중의 성분들을 유지하도록 본질적으로 수행되는 교반은 "분쇄"라고 간주하지 않는다. 상기 밀링이 현탁액 중에서 수행되면, 금속 도판트(들)은 밀링 중에 첨가될 수 있다. 형성된 음이온성 클레이를 또한 분쇄할 수도 있다.
- [0033] 금속-도핑된 음이온성 클레이를 제조하기에 적당한 3가 금속들은 알루미늄, 갈륨, 인듐, 철, 크롬, 바나듐, 코발트, 망간, 세륨, 니오븀, 란탄 및 이들의 배합물들을 포함한다. 적당한 갈륨, 인듐, 철, 크롬, 바나듐, 코발트, 세륨, 니오븀, 란탄 및 망간 공급원들은 이들의 각 산화물, 수산화물, 탄산염, 중탄산염, 히드록시탄산염, 아세테이트, 히드록시아세테이트, 니트레이트, 클로라이드, 클로로히드레이트, 알콕시드 및 목적하는 금속을 함유하는 클레이를 포함한다.
- [0034] 적당한 알루미늄 공급원들은 산화알루미늄 및 수산화알루미늄, 가령 전이 알루미늄, 알루미늄 삼수화물(보크사이트 광석 농축물(Bauxite Ore Concentrate), 깁사이트(gibbsite), 베이어라이트(bayerite)) 및 이의 열처리된 형태들(플래시-하소된 알루미늄 삼수화물 포함), 졸들, 비결정질 알루미늄 및 (슈도)베마이트

[(pseudo)boemite], 알루미늄-함유 클레이들, 가령 카올린, 세피올라이트 및 벤토나이트, 변형된 클레이, 가령 메타카올린 및/또는 알루미늄 염들, 가령 질산알루미늄, 염화알루미늄, 알루미늄 클로로하이드레이트 및 알루미늄 산나트륨을 포함한다.

- [0035] 2가 금속 공급원이 수용성인 경우에, 수불용성 3가 금속 공급원이 사용되어야 한다는 것을 주의한다.
- [0036] 바람직한 3가 금속 공급원들은 산화물, 수산화물, 탄산염 및 히드록시탄산염인데, 그 이유는 이들 물질들이 비교적 저렴하기 때문이다. 게다가, 상기 물질들은 금속-도핑된 음이온성 클레이 중에, 가열시에 환경적으로 유해한 가스로서 발생되거나 세척 제거되어야 하는 음이온들을 남기지 않는다.
- [0037] 적당한 2가 금속 공급원들은 마그네슘, 아연, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 칼슘, 바륨 및 이들의 배합물들을 포함한다. 적당한 아연, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 칼슘 및 바륨 공급원들은 각 산화물, 수산화물, 탄산염, 히드록시탄산염, 중탄산염, 아세트산염, 히드록시아세트산염, 질산염, 염화물 및 목적하는 금속을 함유하는 클레이들이다.
- [0038] 적당한 마그네슘 공급원들은 산화마그네슘 또는 수산화마그네슘, 가령 MgO, Mg(OH)₂, 히드로마그네사이트 (hydromagnesite), 마그네슘염, 가령 아세트산마그네슘, 포름산마그네슘, (히드록시) 아세트산마그네슘, 탄산마그네슘, 히드록시 탄산마그네슘, 중탄산마그네슘, 질산마그네슘 및 염화마그네슘 및 마그네슘-함유 클레이들, 가령 돌로마이트, 사포나이트 및 세피올라이트이다.
- [0039] 2가 금속 공급원이 수용성이라면, 수불용성 3가 금속 공급원이 사용되어야 한다는 것을 주의한다.
- [0040] 금속-도핑된 음이온성 클레이들을 제조하기 위한 바람직한 2가 금속 공급원들은 산화물, 수산화물, 탄산염, 히드록시탄산염, 중탄산염 및 (히드록시) 아세트산염인데, 그 이유는 이들 물질들이 비교적 저렴하기 때문이다. 게다가, 상기 물질들은 금속-도핑된 음이온성 클레이 중에, 가열시에 환경적으로 유해한 가스로서 발생되거나 세척제거되어야 하는 음이온들을 남기지 않는다.
- [0041] 위에서 언급한 바와 같이, 금속-도핑된 2가 금속 공급원들 및 3가 금속 공급원들은 금속-도핑된 음이온성 클레이들을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 상기 금속 공급원들의 예로는 금속-도핑된 (슈도)베마이트, 금속-도핑된 Mg(OH)₂, 및 금속-도핑된 MgO이다.
- [0042] Mg-Al 음이온성 클레이들, Al-함유 비-Mg 음이온성 클레이들, Mg-함유 비-Al 음이온성 클레이들 또는 비-Mg 비-Al 음이온성 클레이들을 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명에 바람직한 음이온성 클레이들은 Mg-Al 음이온성 클레이들, 즉, 3가 금속으로서 알루미늄을 함유하고, 2가 금속으로서 마그네슘을 함유하는 음이온성 클레이들(3가 금속에 대한 2가 금속의 비율이 0.1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4임)이다. 가장 바람직한 비율은 3에 가깝다.
- [0044] 적당한 Mg-Al 음이온성 클레이들은 종래의 3R₁ 적층(stackings) 또는 WO 01/12550에 따른 3R₂ 적층을 갖는다. 상기 2 종류의 음이온성 클레이들은 3층 반복된다. 이들은 (107) 및 (108) X-선 반사 세기에 의해 서로 구별된다. (107) 및 (108) 반사는 보통 45 ° 2-θ 및 47 ° 2-θ에 각각 가깝게 위치되어 있다. 3R₂-형 음이온성 클레이들에서, (107) 반사가 (108) 반사보다 강한 반면, 3R₁-형 음이온성 클레이에서, (108) 반사가 (107) 반사보다 강하다. 필적하는 세기를 갖는 45 ° 2-θ 및 47 ° 2-θ의 존재는 상기 2 종류의 음이온성 클레이 혼합물이 존재함을 보여준다. (107) 반사 및 (108) 반사를 위한 정확한 2-θ값은 Mg-Al 음이온성 클레이에 대한 격자 파라미터(lattice parameter)에 따라 다를 것이다. X-선 회절 패턴에는 보다 큰 차이가 생기지만, Mg-Al 음이온성 클레이-유사 물질 중에 존재할 것 같은 다른 화합물들이 45 ° 2-θ~ 47 ° 2-θ주위에서 거의 반사를 가지지 않기 때문에, 가장 두드러진 반사가 있다. 베마이트가 상기 범위에서 약한 반사를 갖지만, 13 ° 2-θ 내지 15 ° 2-θ 사이의 강한 반사가 없다면 상기 존재는 배제될 수 있다.
- [0045] 3R₂-형 음이온성 클레이들은 3R₁-형 음이온성 클레이들과 다른 형태를 가지는 것으로 나타났다. 3R₂-형 음이온성 클레이는 무작위 응집된 부정형의 플레이크-형 소형판들을 갖는 구조를 가지는 것으로 나타났다. 종래의 3R₁-형 음이온성 클레이는 통상의 서가 형태로 배열되는, 규칙적으로 형성된 소형판들의 층을 갖는다. 음이온성 클레이들의 다른 적층 순서에 대한 보다 많은 정보를 위해, Bookin and Drits, Clay and Clay Minerals, Vol. 41, No. 5, pages 551-557 및 pages 558-564를 참고한다.
- [0046] 음이온성 클레이는 1개 이상의 금속 도판트들로 도핑된다. 바람직한 금속 도판트들은 아연, 바나듐, 철, 구리,

텅스텐, 몰리브덴, 코발트, 니오븀, 니켈, 크롬, 코발트, 희토류금속, 예를 들면 란탄 및/또는 세륨 및 이들의 배합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 원소들의 화합물들이다. 보다 바람직한 원소들은 아연, 바나듐, 철, 텅스텐, 몰리브덴, 세륨 및 이들의 배합물들이다.

[0047] 1개 이상의 금속 도판트를 사용한다면, Zn-함유 화합물과 V-함유 화합물의 배합물, Zn-함유 화합물과 W-함유 화합물의 배합물, Ce-함유 화합물과 V-함유 화합물의 배합물, Fe-함유 화합물과 V-함유 화합물의 배합물, Zn-함유 화합물, V-함유 화합물 및 W-함유 화합물의 배합물, Fe-함유 화합물과 Ce-함유 화합물의 배합물 또는 Mo-함유 화합물과 W-함유 화합물의 배합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] 목적하는 원소들을 함유하는 적당한 화합물들은 그들의 질산염, 황산염, 클로라이드, 포름산염, 아세트산염, 옥살산염, 알콕시드, 탄산염, 바나데이트, 몰리브데이트, 보레이트, 포스페이트 등이다.

[0049] 금속 도판트(들)은 금속-도핑된 음이온성 클레이의 중량을 기준으로 금속 산화물로서 계산하여, 70 중량% 이하, 보다 바람직하게는, 2 중량% 내지 50 중량%, 보다 더 바람직하게는 2 중량% 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 2 중량% 내지 20 중량%의 양으로 음이온성 클레이 중에 존재하는 것이 바람직하다.

[0050] 목적한다면, 금속-도핑된 음이온성 클레이는 이온-교환될 수 있다. 이온-교환시에, 층간 전하-균형 음이온들은 다른 음이온들에 의해 대체된다. 상기 다른 음이온들은 음이온성 클레이중에 통상적으로 존재하는 음이온들이며, 주상 음이온들(pillaring anions), 가령 $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_{12}^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_{10}O_{28}^{-6}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $B(OH)_4^-$, $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, HBO_4^{2-} , $HGaO_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , 케긴(Keggin)-이온들, 포름산염, 아세트산염, 인산염, 텅스텐산염 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 적당한 주상 음이온들의 예들은 미국 특허 제4,774,212호에 제시되어 있으며, 본 목적을 위해 참고문헌으로 포함된다. 상기 이온-교환은 현탁액 중에 형성된 음이온성 클레이-함유 조성물을 건조하기 이전 또는 이후에 진행될 수 있다.

[0051] 제올라이트

[0052] 본 발명의 촉매 조성물 중에 사용되는 바람직한 제올라이트들은 포스페이트를 선택적으로 함유하는 펜타실(pentasil) 제올라이트(예를 들면, ZSM-5, 제올라이트 베타), 희토류 금속(들)(예를 들면, RE-ZSM-5) 및/또는 전이 금속(들), 가령 Fe, V 및 Zn 및/또는, 알칼리토금속, 전이금속 및/또는 희토류금속에 의해 선택적으로 초안정된(ultrastabilised, USY), 알루미늄 추출된(dealuminated) 및/또는 교환된(exchanged) 파우자사이트 제올라이트(예를 들면, 제올라이트 X, Y, LZ-210)이다. 바람직한 제올라이트는 SAR이 4.0 내지 6.0, 바람직하게는 5.0 내지 6.0인 희토류-교환된 제올라이트 Y 또는 USY이다.

[0053] 알루미늄

[0054] 본 발명에 적당한 알루미늄들 또는 알루미늄 공급원들은 슈도베마이트, 알루미늄 겔, 알루미늄 졸, 알루미늄 클로로히드롤 또는 알루미늄 니트로히드롤을 포함한다. 알루미늄은 (무기)유기산에 의해 펩타이즈화(peptise)될 수 있다.

[0055] 실리카

[0056] 조성물은 선택적으로 실리카를 함유한다. 적당한 실리카 공급원들은 실리카 겔들, 실리카 졸들 및 Si-Al 코-겔들이다. 바람직한 실리카 공급원은 실리카 히드로졸이다. 실리카 히드로졸은 산성 규산나트륨 용액의 중화 또는 규산나트륨의 이온-교환에 의해 제조될 수 있다.

[0057] 실리카의 존재는 특히 슈도베마이트가 매트릭스 물질로서 사용되는 경우에 바람직하다.

[0058] 카올린

[0059] "카올린"이라는 용어는 메타카올린, 하소된 카올린, 삼출된(leached) 카올린, 알루미늄 추출된 카올린 등과 같이 어느 종류의 카올린이나 포함한다.

- [0060] 기타 성분들
- [0061] 본 조성물은 또한, 금속 트랩들, CO 연소 촉진제 등과 같은, FCC 촉매에 종종 사용되는 기타 성분들을 함유할 수도 있다. 상기 기타 성분들의 예로는 알루미늄-티타니아, 티타니아, 지르코니아, 양이온성 클레이, 알칼리토 금속 (수)산화물, 보레이트, 포스페이트, 인산알루미늄, 팔라듐 및 플래티늄을 포함한다.
- [0062] "양이온성 클레이"라는 용어는 스멕타이트(예를 들면, 사포나이트, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 라포나이트, 헥트라이트), 인산화 스멕타이트, 하소된 스멕타이트, 삼출된 스멕타이트 및/또는 알루미늄 추출된 스멕타이트들을 포함한다.
- [0063] 촉매 조성물은 비교적 낮은 황 및 질소 함량을 갖는 가솔린 및 디젤과 같은 연료를 제조하기에 적당하다. 촉매 조성물은 레지드(resid)-함유 오일 공급물들로부터 상기 연료들을 제조하기에 특히 적당하다.

실시예

- [0071] 비교 실시예 1
- [0072] 물 7,540 g 중에 MgO 1,250 g 및 플래시-하소된 깎사이트[알코아(Alcoa) CP-3(상표명)] 1,210 g을 현탁시킴으로써 음이온성 클레이를 제조하였다. 이 혼합물을 자생 압력하에 170 °C에서 1시간동안 숙성시켰다. 현탁액을 여과하고, 생성물을 120 °C에서 건조시켰다.
- [0073] 수득된 도핑되지 않은, 함침되지 않은 Mg-Al 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴을 도 2에 도시한다.
- [0074] 25 중량% RE-USY 제올라이트, Al₂O₃의 1 몰당 0.15 몰의 HNO₃에 의해 펩타이즈화된 30 중량%의 슈도베마이트 및 5 중량% 실리카 졸과 함께(밸런스를 맞추기 위해 카올린 포함) 10 중량%(건조중량 기준)의 음이온성 클레이를 슬러리화한 후, 분무-건조시킴으로써 촉매를 제조하였다.
- [0075] 비교 실시예 2
- [0076] 공극 부피 함침(pore volume impregnation)을 사용하여 질산아연 수용액에 의해 생성된 음이온성 클레이를 함침한 것 외에는 비교 실시예 1에 따라 음이온성 클레이를 제조하였다. 수득된 생성물은 3.5 중량%의 Zn-함량(ZnO를 기준으로 계산함)을 가졌으며, 종래 문헌 WO 99/49001을 대표한다.
- [0077] 수득된 Zn-함침된 Mg-Al 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴은 도 3에 도시되어 있다. 상기 패턴은 도핑되지 않고, 함침되지 않은 음이온성 클레이의 패턴(도 1)과 비교하여, 약 31.8 ° 2-θ, 34.4 ° 2-θ, 36.3 ° 2-θ 및 56.6 ° 2-θ(로 표시함)에서 추가의 반사를 나타낸다. 상기 추가의 반사들은 별개의 ZnO-상이 존재함을 보여준다.
- [0078] 25 중량% RE-USY 제올라이트, Al₂O₃ 1몰당 0.15 몰의 HNO₃에 의해 펩타이즈화된 30 중량%의 슈도베마이트, 5 중량% 실리카졸과 함께(밸런스를 맞추기 위해 카올린을 포함) 10 중량%(건조중량 기준)의 Zn-함침된 음이온성 클레이를 슬러리화한 후, 분무-건조하여 촉매를 제조하였다.
- [0079] 실시예 3
- [0080] 음이온성 클레이를 하소한 후, 연이어 질산아연의 존재하에 재수화한 것 외에는 비교 실시예 1에 따라 음이온성 클레이를 제조하였다. 수득된 도핑된 음이온성 클레이는 3.5 중량%(ZnO를 기준으로 계산함)의 Zn-함량을 가졌다.
- [0081] 수득된 Zn-도핑된 Mg-Al 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴은 도 4에 도시되어 있다. 비교 실시예 2의 Zn-함침된 음이온성 클레이 중에 존재했던 별개의 ZnO-상(도 2)이 Zn-도핑된 음이온성 클레이에는 존재하지 않음이 분명하다. Zn-도핑된 음이온성 클레이의 회절 패턴은 도 2의 도핑되지 않고 함침되지 않은 음이온성 클레이의 회절 패턴과 균등하였으며, 이는 비교 실시예 2의 함침된 음이온성 클레이에 비해 도핑된 음이온성 클레이 중의 Zn-상의 분포가 보다 더 균질함을 보여준다.

[0082] 25 중량% RE-USY 제올라이트, Al₂O₃ 1몰당 0.15 몰의 HNO₃에 의해 펩타이즈화된 30 중량%의 슈도베마이트, 5 중량% 실리카졸과 함께(벨런스를 맞추기 위해 카올린을 포함) 10 중량%(건조중량 기준)의 Zn-도핑된 음이온성 클레이를 슬러리화한 후, 분무-건조하여 촉매를 제조하였다.

[0083] 실시예 4

[0084] 물 7,500 g 중에 MgO 1,190 g, FC-BOC[알코아 CP-3(상표명)] 800 g 및 Zn(NO₃)₂·6H₂O 300 g를 현탁시켜 음이온성 클레이를 제조하였다. 이 혼합물을 자생 압력하에 170 °C에서 1시간동안 숙성시켰다. 현탁액을 여과하고, 생성물을 120 °C에서 건조시켰다. 수득된 도핑된 음이온성 클레이는 4 중량%(ZnO를 기준으로 계산함)의 Zn-함량을 가졌다.

[0085] 수득된 Zn-도핑된 Mg-Al 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴은 도 5에 도시되어 있다. 상기 패턴은 음이온성 클레이, 베마이트 및 브루사이트(Mg(OH)₂)가 존재함을 보여준다. 31.8 ° 2-θ, 34.4 ° 2-θ, 36.3 ° 2-θ 및 56.6 ° 2-θ에서 반사가 부재함으로 알 수 있는 바와 같이, 별개의 ZnO-상이 검출되지 않았다. 따라서, 상기 도핑 방법으로 인해, 생성물 중에 Zn-상의 분포가 함침보다 더 균일하게 되었다.

[0086] 25 중량% RE-USY 제올라이트, Al₂O₃ 1몰당 0.15 몰의 HNO₃에 의해 펩타이즈화된 30 중량%의 슈도베마이트, 5 중량% 실리카졸과 함께(벨런스를 맞추기 위해 카올린을 함유) 10 중량%(건조중량 기준)의 Zn-도핑된 음이온성 클레이를 슬러리화한 후, 분무-건조하여 촉매를 제조하였다.

[0087] 비교 실시예 5

[0088] 공극 부피 함침을 사용하여 질산세륨 수용액에 의해 생성된 음이온성 클레이를 함침한 것 외에는 비교 실시예 1에 따라 음이온성 클레이를 제조하였다. 수득된 생성물은 11 중량%(CeO를 기준으로 계산함)의 Ce-함량을 가졌다.

[0089] 도 6은 상기 Ce-함침된 Mg-Al 음이온성 클레이의 전자 현미경 사진(Ce-분포는 백색으로 나타냄)을 도시하였다. 음이온성 클레이 입자들 중에 Ce가 균일하게 분포되지 않고, 입자의 외부에 주로 존재함이 분명했다.

[0090] 실시예 6

[0091] 질산세륨으로 질산아연을 대체한 것 외에는 실시예 4의 방법에 따라 Ce-도핑된 음이온성 클레이를 제조하였다. 도 7은 상기 Ce-도핑된 Mg-Al 음이온성 클레이의 전자 현미경 사진이며, Ce-분포는 백색으로 나타냈다. 본 클레이 중의 Ce가 비교 실시예 5의 Ce-함침된 음이온성 클레이 중의 Ce보다 더 균일하게 분포되어 있는 것이 분명하다.

[0092] 실시예 7

[0093] 실시예 4 및 비교 실시예 1 및 2에 따른 촉매 조성물을 FCC 유닛에서 시험하였다. 65 중량% 전환율에서 수득된 가솔린 중의 황 농도는 각각 1,434 ppmw, 1,759 ppmw 및 1,735 ppmw였다. 따라서, Zn-도핑된 음이온성 클레이를 사용하면 Zn-함침된 음이온성 클레이를 사용하여 수득된 황 감소율보다 17 % 높은 황 감소율이 수득된다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 연속 상(2) 및 불연속 상(3)을 갖는 촉매 입자(1)를 도시한 것이며;

[0065] 도 2는 도프되지 않고, 함침되지 않은 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴을 나타내고;

[0066] 도 3은 Zn-함침된 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴을 나타내며;

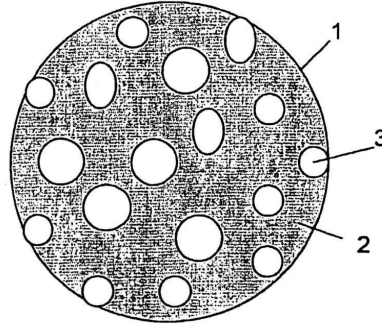
[0067] 도 4는 Zn-도핑된 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴을 나타내고(Zn은 재수화 중에 도입됨);

[0068] 도 5는 Zn-도핑된 음이온성 클레이의 X-선 회절 패턴을 나타내며(Zn은 숙성 중에 존재함);

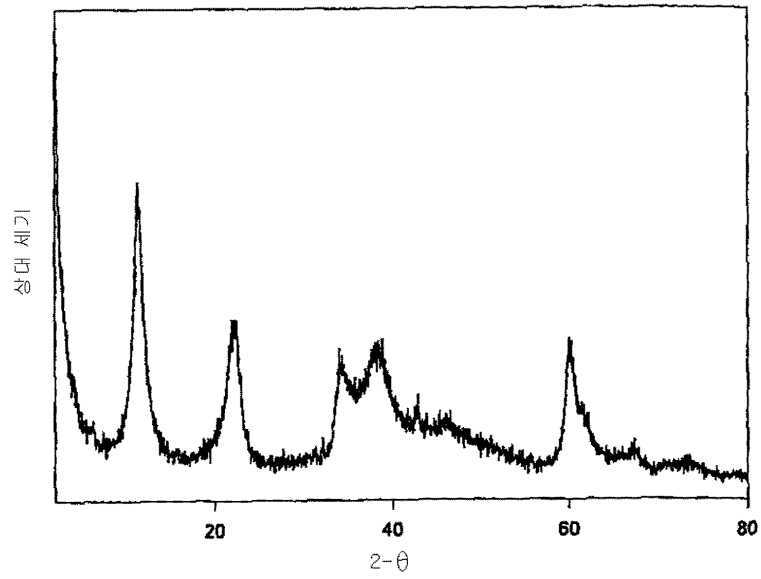
- [0069] 도 6은 Ce-함침된 음이온성 클레이의 전자 현미경 사진을 나타내고;
- [0070] 도 7은 Ce-도핑된 음이온성 클레이의 전자 현미경 사진을 나타낸다.

도면

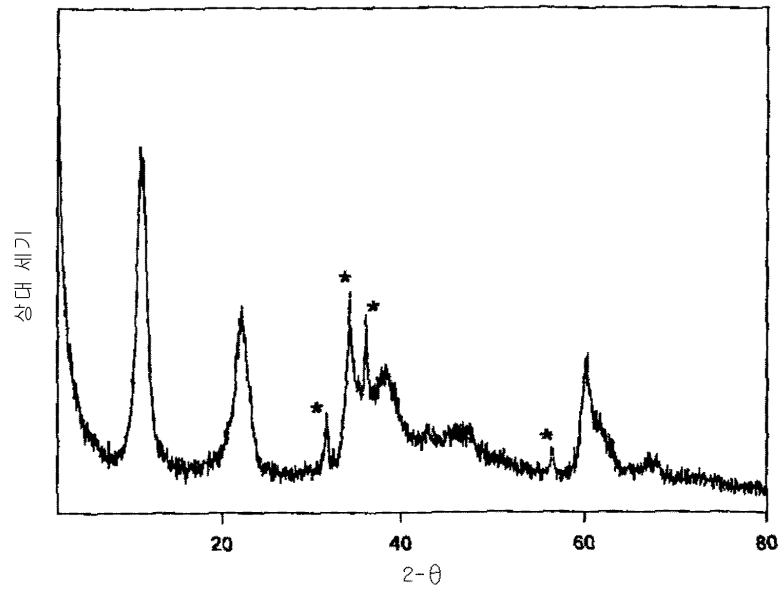
도면1



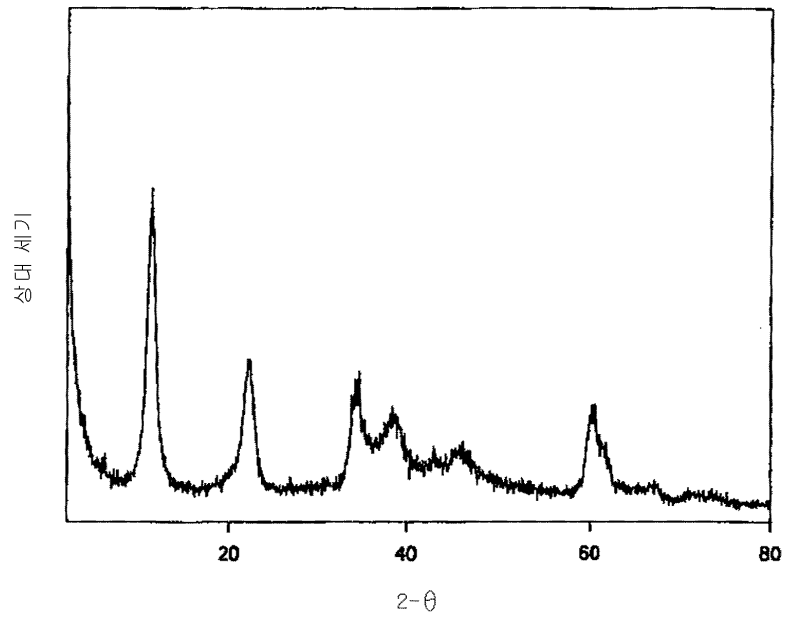
도면2



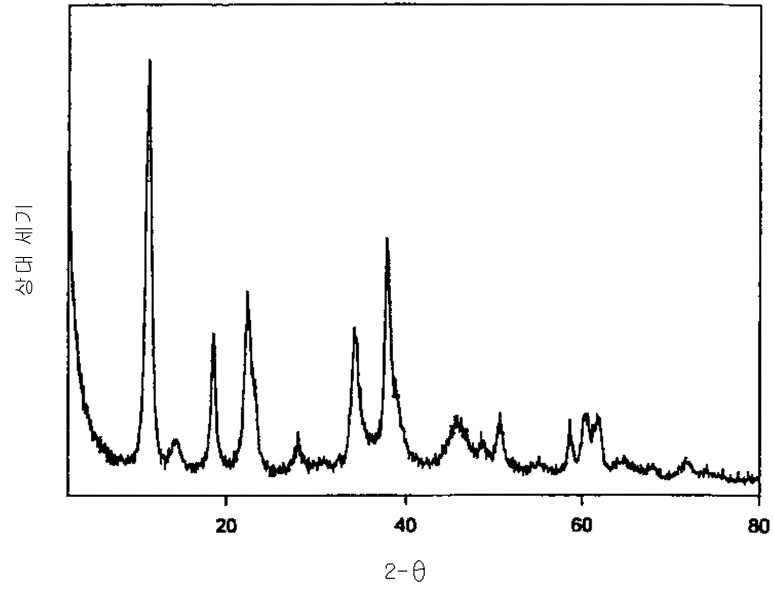
도면3



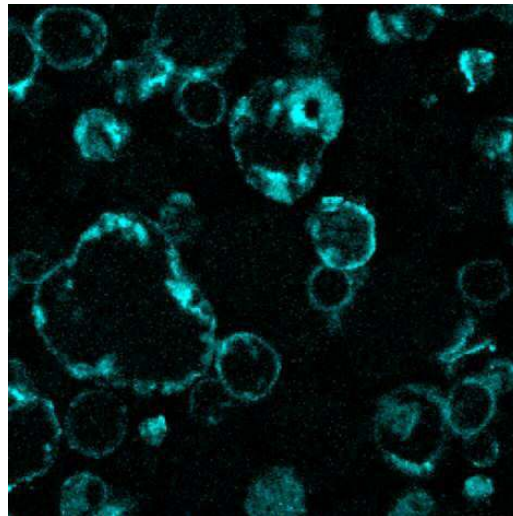
도면4



도면5



도면6



도면7

