



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0002356
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/46 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01) C10G 2/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 29/46 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7036883
(22) 출원일자(국제) 2022년12월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/048619
(87) 국제공개번호 WO 2023/199557
국제공개일자 2023년10월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-067954 2022년04월15일 일본(JP)

(71) 출원인
후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 4고
(72) 발명자
후지카와 타카시
일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2초메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내
이와노 유키
일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2초메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

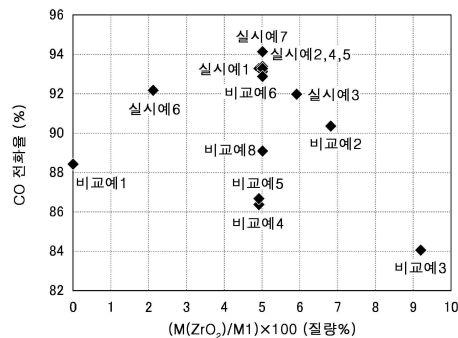
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 액화석유가스 합성용 촉매 및 액화석유가스의 제조 방법

(57) 요약

액화석유가스 합성용 촉매는 Cu-Zn계 촉매 물질과, Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하며, Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리와, 산화아연과, 산화알루미늄과, 산화지르코늄을 함유하고, Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화지르코늄의 질량(M(ZrO₂))은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이며, MFI형 제올라이트 촉매 물질은 인(P)을 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만으로 함유한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07C 1/04 (2013.01)
C10G 2/33 (2013.01)
C10G 2/333 (2013.01)
C10G 2/334 (2013.01)

(72) 발명자

타카하시 히로코

일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2쵸메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

밤바 유이치로

일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2쵸메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

카와마타 유키

일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2쵸메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

리 유

일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2쵸메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

히라노 준야

일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2쵸메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

후쿠시마 마사유키

일본국 도쿄도 1008322 치요다쿠 오테마치 2쵸메
6반 4고 후루카와 덴키 고교 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

Cu-Zn계 촉매 물질과,

Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질

을 포함하며,

상기 Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리와, 산화아연과, 산화알루미늄과, 산화지르코늄을 함유하고,

상기 Cu-Zn계 촉매 물질에서의 상기 산화지르코늄의 질량($M(\text{ZrO}_2)$)은 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이며,

상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 인(P)을 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만 함유하는, 액화석유가스 합성용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Cu-Zn계 촉매 물질에서의 상기 산화알루미늄의 질량($M(\text{Al}_2\text{O}_3)$)은 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 3.5 질량% 이상 8.0 질량% 이하인, 액화석유가스 합성용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)과 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)의 합계 질량(M1+M2)에 대한 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)의 비율($M1/(M1+M2)$)은 0.30 이상 0.95 이하인, 액화석유가스 합성용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질에서의 Pt의 질량($M(\text{Pt})$)은, 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대해 0.1 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, 액화석유가스 합성용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Cu-Zn계 촉매 물질과 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 서로 독립적으로 존재하며,

상기 Cu-Zn계 촉매 물질 및 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 모두 분립체 또는 성형체인, 액화석유가스 합성용 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 액화석유가스 합성용 촉매를 환원 처리하는 환원 처리 공정과,

상기 환원 처리 공정에서 환원 처리한 액화석유가스 합성용 촉매에 일산화탄소와 수소를 공급하는 공급 공정과,

상기 환원 처리한 액화석유가스 합성용 촉매에 의해, 상기 공급 공정에서 공급된 일산화탄소 및 수소를 반응시켜 액화석유가스를 합성하는 합성 공정

을 갖는, 액화석유가스의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 공급 공정에서, 일산화탄소와 수소를 공급하는 가스 공간 속도(GHSV)는, 500/h 이상 20000/h 이하인, 액화석유가스의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 합성 공정에서, 260℃ 이상 330℃ 이하의 온도에서 일산화탄소 및 수소를 반응시키는, 액화석유가스의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 합성 공정에서, 2.0MPa 이상 6.0MPa 이하의 압력에서 일산화탄소 및 수소를 반응시키는, 액화석유가스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 액화석유가스 합성용 촉매 및 액화석유가스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프로판 및 부탄을 주성분으로 하는 액화석유가스(LPG)는 유전이나 천연가스전 내부에서 메탄이나 에탄 등의 불순물 gas와 혼재된 상태로 존재한다. 이러한 가스를 지상의 설비로 이송한 후, 가스로부터 프로판 및 부탄을 분리 및 회수하고, 더 나아가 황이나 수은 등의 불순물을 제거하여 액화석유가스를 얻는다.

[0003] 또한, 액화석유가스는 원유에도 포함되어 있다. 따라서 정유소의 정제 공정에서 프로판 및 부탄을 분리 및 추출하여 액화석유가스를 얻을 수도 있다.

[0004] 또한, 일산화탄소와 수소의 합성가스로부터 액화석유가스를 제조하는 방법도 연구되고 있다. 예를 들어, 특허 문헌 1~4에서는 주로 메탄을 합성 촉매와 팔라듐을 담지한 제올라이트 촉매를 사용하여 액화석유가스를 제조한다.

[0005] 액화석유가스의 제조에 있어, 액화석유가스의 제조량을 늘리기 위해 CO 전환율이 높은 것이 바람직하다. 또한, 액화석유가스의 제조에 있어 프로판 및 부탄의 합계 수율이 높은 것이 바람직하며, 특히 프로판은 기화가 쉽고 예를 들어 한랭지에서도 연료로 사용하기 쉬워, 액화석유가스 중에서도 특히 프로판의 수율이 높은 것이 바람직하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제5405103호
(특허문헌 0002) 일본 특허공보 제5086658호
(특허문헌 0003) 일본 특허공보 제4989650호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 특개2019-37939호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 개시의 목적은 CO 전환율(轉化率)과, 프로판 및 부탄의 합계 수율(收率)과, 프로판의 수율을 향상시킬 수 있

는 액화석유가스 합성용 촉매 및 액화석유가스의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] [1] Cu-Zn계 촉매 물질과, Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하며, 상기 Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리와, 산화아연과, 산화알루미늄과, 산화지르코늄을 함유하고, 상기 Cu-Zn계 촉매 물질에서의 상기 산화지르코늄의 질량(M(ZrO_2)))은 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이며, 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 P를 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만 함유하는, 액화석유가스 합성용 촉매.
- [0009] [2] 상기 Cu-Zn계 촉매 물질에서의 상기 산화알루미늄의 질량(M(Al_2O_3)))은, 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 3.5 질량% 이상 8.0 질량% 이하인, 상기 [1]에 기재된 액화석유가스 합성용 촉매.
- [0010] [3] 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)과 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)의 합계 질량(M1+M2)에 대한 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)의 비율(M1/(M1+M2))은 0.30 이상 0.95 이하인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 액화석유가스 합성용 촉매.
- [0011] [4] 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질에서의 Pt의 질량(M(Pt)))은, 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대해 0.1 질량% 이상 10.0 질량% 이하인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 액화석유가스 합성용 촉매.
- [0012] [5] 상기 Cu-Zn계 촉매 물질과 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 서로 독립적으로 존재하며, 상기 Cu-Zn계 촉매 물질 및 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 모두 분립체(粉粒體) 또는 성형체인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 액화석유가스 합성용 촉매.
- [0013] [6] 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 액화석유가스 합성용 촉매를 환원 처리하는 환원 처리 공정과, 상기 환원 처리 공정에서 환원 처리한 액화석유가스 합성용 촉매에 일산화탄소와 수소를 공급하는 공급 공정과, 상기 환원 처리한 액화석유가스 합성용 촉매에 의해 상기 공급 공정에서 공급된 일산화탄소 및 수소를 반응시켜 액화석유가스를 합성하는 합성 공정을 갖는, 액화석유가스의 제조 방법.
- [0014] [7] 상기 공급 공정에서, 일산화탄소와 수소를 공급하는 가스 공간 속도(GHSV)는, 500/h 이상 20000/h 이하인, 상기 [6]에 기재된 액화석유가스의 제조 방법.
- [0015] [8] 상기 합성 공정에서, 260℃ 이상 330℃ 이하의 온도에서 일산화탄소 및 수소를 반응시키는, 상기 [6] 또는 [7]에 기재된 액화석유가스의 제조 방법.
- [0016] [9] 상기 합성 공정에서, 2.0MPa 이상 6.0MPa 이하의 압력으로 일산화탄소 및 수소를 반응시키는, 상기 [6]~[8] 중 어느 하나에 기재된 액화석유가스의 제조 방법.

발명의 효과

- [0017] 본 개시에 따르면, CO 전화율과, 프로판 및 부탄의 합계 수율과, 프로판의 수율을 향상시킬 수 있는 액화석유가스 합성용 촉매 및 액화석유가스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은, 실시예 및 비교예에서의 CO 전화율 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 2는, 실시예 및 비교예에서의 프로판 및 부탄의 합계 수율 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 3은, 실시예 및 비교예에서의 프로판 수율 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 4는, 실시예 및 비교예에서의 부탄 수율 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 5는, 실시예 및 비교예에서의 프로판 및 부탄의 합계 수율에 대한 프로판 수율의 체적 비율 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 실시형태에 따라 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, Cu-Zn계 촉매 물질과, Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을

포함하며, Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리와 산화아연과 산화알루미늄과 산화지르코늄을 함유하고, Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화지르코늄의 질량($M(\text{ZrO}_2)$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이며, MFI형 제올라이트 촉매 물질은, P를 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만으로 함유하게 함으로써, CO 전화율과, 프로판 및 부탄의 합계 수율과, 프로판의 수율을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하고, 이러한 지견에 기초하여 본 개시를 완성하기에 이르렀다.

[0021] 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매는 Cu-Zn계 촉매 물질과, Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질(이하, 단순히 MFI형 제올라이트 촉매 물질이라고도 한다)을 포함하며, Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리와, 산화아연과, 산화알루미늄과, 산화지르코늄을 함유하고, Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화지르코늄의 질량($M(\text{ZrO}_2)$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이며, MFI형 제올라이트 촉매 물질은, P를 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만으로 함유한다.

[0022] 상기와 같이, 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매는 Cu-Zn계 촉매 물질 및 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함한다. 액화석유가스 합성용 촉매는 일산화탄소 및 수소로부터 액화석유가스를 합성할 수 있다. 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매에 의해 합성되는 액화석유가스는 프로판 및 부탄을 포함하며, 프로판이 부탄보다 많이 포함된다. 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매에 의해 합성되는 액화석유가스에서, 액화석유가스에 대한 프로판 및 부탄의 합계 비율은 예를 들어 28Cmol% 이상이다. 또한, 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매에 의해 합성되는 액화석유가스에서, 프로판 및 부탄의 합계에 대한 프로판의 비율은 체적비로 예를 들어 80mol% 이상이다.

[0023] 액화석유가스 합성용 촉매를 구성하는 Cu-Zn계 촉매 물질은, 일산화탄소 및 수소로부터 메탄올이나 디메틸에테르 등의 액화석유가스 전구체를 합성하는, 액화석유가스 전구체 합성 촉매로서의 기능을 가진다.

[0024] 본 실시형태에서, Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)과 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)의 합계 질량(M1+M2)에 대한 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)의 비율($M1/(M1+M2)$)(이하, 단순히 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량비라고도 한다)에 대해, 하한치는 바람직하게는 0.30 이상, 보다 바람직하게는 0.35 이상, 더욱 바람직하게는 0.40 이상이며, 상한치는 바람직하게는 0.95 이하, 보다 바람직하게는 0.80 이하, 더욱 바람직하게는 0.70 이하, 특히 바람직하게는 0.65 이하, 가장 바람직하게는 0.60 이하이다. 상기 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량비($M1/(M1+M2)$)가 0.30 이상 0.95 이하일 때, 일산화탄소 및 수소로부터 액화석유가스를 효율적으로 합성할 수 있다.

[0025] 액화석유가스 합성용 촉매를 구성하는 Cu-Zn계 촉매 물질은, 산화구리와, 산화아연과, 산화알루미늄과, 산화지르코늄을 포함하는 촉매이다. 그리고, Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화지르코늄의 질량($M(\text{ZrO}_2)$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이다.

[0026] 산화구리와 산화아연과 산화알루미늄을 포함하는 촉매는, 액화석유가스 전구체를 합성하는 촉매 중에서도, 액화석유가스 전구체를 합성하는 성능이 우수하다. 이러한 산화구리와 산화아연과 산화알루미늄을 포함하는 촉매에서, 산화알루미늄의 일부를 특정량의 산화지르코늄으로 치환하며, 즉, Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화지르코늄의 질량($M(\text{ZrO}_2)$)이 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하가 되는 양의 산화지르코늄으로 치환하고, 또한, 자세하게는 후술하는 P를 일정량 함유하며 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질과 함께 Cu-Zn계 촉매 물질을 사용함으로써, CO 전화율, 프로판 및 부탄의 합계 수율과, 프로판의 수율을 향상시킬 수 있다.

[0027] 액화석유가스 합성용 촉매를 구성하는 Cu-Zn계 촉매 물질로 산화구리와 산화아연과 산화알루미늄과 상기 특정량의 산화지르코늄을 포함하는 촉매를 사용함으로써, CO 전화율과, 프로판 및 부탄의 합계 수율과, 프로판의 수율을 향상시킬 수 있는 이유에 대해, 본 발명자들은 현 단계에서는 이하와 같이 추측하고 있다. 산화알루미늄을 포함함으로써, 산화구리나 산화아연의 분산성을 양호하게 함과 동시에, 활성점으로 추측되는 구리와 산화아연의 계면을 증가시키며, 특정량의 산화지르코늄을 포함함으로써 구리의 산화를 억제한다. 이로 인해 CO 전화율이 향상되며, 특히 프로판으로의 전화율이 향상되어 프로판 및 부탄의 합계 수율과 프로판의 수율을 향상시킬 수 있다고 추측된다. 한편, 산화지르코늄을 포함하지 않는 경우, 산화지르코늄을 포함하더라도 산화지르코늄이 상기 특정량의 범위를 벗어나는 경우, 또는 산화알루미늄을 포함하지 않는 경우에는, CO 전화율, 프로판 및 부탄의 합계 수율이나 프로판의 수율이 저하된다.

[0028] Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화지르코늄의 질량($M(\text{ZrO}_2)$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이며, 하한치는 바람직하게는 2.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3.5 질량% 이상, 더욱 바람직

하계는 4.0 질량% 이상, 가장 바람직하게는 4.5 질량% 이상이며, 상한치는 바람직하게는 6.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5.0 질량% 이하이다.

[0029] 또한, Cu-Zn계 촉매 물질에서, 산화지르코늄의 질량($M(\text{ZrO}_2)$) 및 산화알루미늄의 질량($M(\text{Al}_2\text{O}_3)$)의 합계 질량($M(\text{ZrO}_2)+M(\text{Al}_2\text{O}_3)$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해, 하한치는 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7.5 질량% 이상이며, 상한치는 바람직하게는 15.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 12.5 질량% 이하이다.

[0030] Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화알루미늄의 질량($M(\text{Al}_2\text{O}_3)$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해, 하한치는 바람직하게는 3.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 4.0 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 4.5 질량% 이상이며, 상한치는 바람직하게는 8.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 7.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 6.0 질량% 이하이다.

[0031] Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화구리(CuO)의 질량($M(\text{CuO})$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해, 하한치는 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 55 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 상한치는 바람직하게는 75 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 65 질량% 이하이다.

[0032] Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화아연(ZnO)의 질량($M(\text{ZnO})$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해, 하한치는 바람직하게는 15 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이상이며, 상한치는 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하이다.

[0033] Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화구리(CuO)의 질량($M(\text{CuO})$)에 대한 산화아연(ZnO)의 질량($M(\text{ZnO})$)의 비율($M(\text{ZnO})/M(\text{CuO})$)은 0.40 이상 0.60 이하가 바람직하며, 0.45 이상 0.55 이하가 보다 바람직하다.

[0034] Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리, 산화아연, 산화알루미늄 및 산화지르코늄 외에도 산화갈륨, 산화인듐 등을 포함할 수 있다. 또한, 액화석유가스 합성용 촉매를 구성하는 Cu-Zn계 촉매 물질로서, 산화구리와 산화아연과 산화갈륨과 산화지르코늄 외에 산화갈륨, 산화인듐 등을 포함하는 촉매를 사용함으로써, 본 실시형태에서의 산화구리와 산화아연과 산화알루미늄과 산화지르코늄을 포함하는 촉매를 사용한 경우와 마찬가지로, CO 전화율, 프로판 및 부탄의 합계 수율 및 프로판 수율을 향상시킬 수 있다.

[0035] Cu-Zn계 촉매 물질에 대한 산화구리, 산화아연, 산화알루미늄 및 산화지르코늄의 함유 여부와 함유 비율은 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정할 수 있다.

[0036] 액화석유가스 합성용 촉매를 구성하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질은, Cu-Zn계 촉매 물질로 생성된 액화석유가스 전구체로부터 액화석유가스를 합성한다. 본 실시형태에서는 합성된 액화석유가스는 프로판 및 부탄을 포함하며, 프로판을 부탄보다 많이 포함한다.

[0037] 액화석유가스 합성용 촉매를 구성하는 제올라이트 촉매 물질에 대해, 제올라이트의 종류는 MFI형이다. MFI형 제올라이트 촉매 물질은 베타형 제올라이트에 비해 세공 직경이 작아, 액화석유가스를 구성하는 성분 중, 부탄 등보다 프로판을 효율적으로 합성할 수 있으며, 프로판의 수율을 높일 수 있을 것으로 추측된다.

[0038] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질은 Pt(백금)을 담지한다. Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 액화석유가스 전구체를 효율적으로 반응시킬 수 있어, 프로판의 수율을 높일 수 있을 것으로 추측된다.

[0039] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질에서의 Pt의 질량($M(\text{Pt})$)은 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대해, 하한치가 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상이며, 상한치는 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3.0 질량% 이하이다.

[0040] 상기 Pt의 질량($M(\text{Pt})$)이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대해 0.1 질량% 이상일 때, Pt에 귀속하는 활성점이 형성되어 액화석유가스를 효율적으로 합성할 수 있다. 또한, 상기 Pt의 질량($M(\text{Pt})$)이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대해 10.0 질량% 이하일 때, Pt의 응집 등에 기인하는 활성 금속의 분산성 저하를 억제하며, 효율적으로 분산시킬 수 있는 활성 금속 함유량의 한도를 초과하지 않고 효율적인 액화석유가스 합성을 유지하면서, Pt의 과잉량에 따른 재료 비용 상승을 억제할 수 있다.

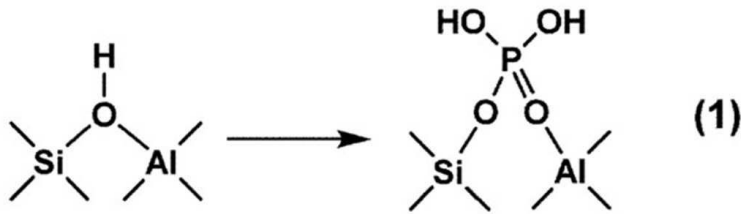
[0041] MFI형 제올라이트 촉매 물질은 Pt 외에도 Pd(팔라듐), 로듐(Rh)이나, 루테튬(Ru) 등의 백금족 원소를 담지할 수 있다. 귀금속은 1종 또는 2종 이상이 될 수 있다. 귀금속이 2종 이상일 경우, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 담지되어 있는 귀금속의 상태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 각 귀금속이 금속 단체로 혼재해도 좋고, 합

금화해도 좋으며, 금속 단체와 합금이 혼재해도 좋다.

[0042] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 대한 Pd나 Pt 등의 귀금속 담지 여부, 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대한 Pt의 질량(M(Pt))은 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정할 수 있다.

[0043] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질은 P(인)를 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만으로 함유한다. MFI형 제올라이트 촉매 물질이 상기 범위 내에서 P를 함유하면, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 산점(酸点)(고체 산점)이 증가함과 동시에 약산점으로 변화하므로, 특히 프로판의 수율을 향상시킬 수 있으며, 예를 들어 프로판 및 부탄의 합계에 대한 프로판의 비율을 향상시킬 수 있다. MFI형 제올라이트 촉매 물질이 P를 함유하는 경우, 하기 식(1)에 나타내는 바와 같이, 제올라이트 촉매 물질의 표면에 존재하는, Si와 결합한 O(산소) 및 Al과 결합한 O에 대해 P가 결합할 것으로 추측된다.

화학식 1



[0044]

[0045] MFI형 제올라이트 촉매 물질에서, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대한 P의 질량(M(P))의 비율(질량%)[(M(P)/M2)×100](이하 「P의 함유 비율」이라고도 한다.)은, 하한치가 0 질량% 초과이며, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 질량% 이상이고, 상한치는 4.5 질량% 미만이며, 바람직하게는 4.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 질량% 이하이다. 상기 P의 질량(M(P))이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대해 0 질량% 초과이면, CO 전화율과, 프로판 및 부탄의 합계 수율과, 프로판의 수율을 향상시킬 수 있다. 상기 P의 질량(M(P))이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대해 4.5 질량% 미만이면, 과도한 P의 함유에 의한 프로판 및 부탄의 합계에 대한 프로판의 비율 저하나, 프로판이나 부탄 수율의 저하를 억제할 수 있다.

[0046] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 대한 P의 함유 여부, 및 상기 P의 함유 비율은 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정할 수 있다.

[0047] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 포함되는 Al₂O₃의 몰수에 대한 SiO₂의 몰수 비율(SiO₂ 몰수/Al₂O₃ 몰수)(이하, 단순히 몰비(SiO₂/Al₂O₃)라 한다)은, 20 이상 60 이하인 것이 바람직하다. MFI형 제올라이트 촉매 물질은 알루미노규산염이다. MFI형 제올라이트 촉매 물질의 제올라이트 골격을 구성하는 규산염 중의 일부 규소 원자를 알루미늄 원자로 대체함으로써, 알루미늄 원자가 산점이 되어 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 고체산으로서의 기능을 발현한다.

[0048] 상기 몰비(SiO₂/Al₂O₃)가 60 이하이면, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 산점이 증가하여 액화석유가스의 생성량을 증가시킬 수 있으며 동시에, 프로판의 효율적인 합성을 통해 액화석유가스에 포함되는 프로판의 양을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 몰비(SiO₂/Al₂O₃)가 20 이상이면, 높은 액화석유가스 생성능 및 높은 프로판 합성능을 유지하면서 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 쉽게 제조할 수 있다.

[0049] 상기 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 제조 용이성의 관점에서, 상기 몰비(SiO₂/Al₂O₃)는 바람직하게는 20 이상, 보다 바람직하게는 25 이상, 더욱 바람직하게는 30 이상이다. 또한, 상기 높은 촉매 성능의 관점에서, 상기 몰비(SiO₂/Al₂O₃)는 바람직하게는 60 이하, 보다 바람직하게는 50 이하, 더욱 바람직하게는 40 이하이다.

[0050] 상기 몰비(SiO₂/Al₂O₃)는 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정할 수 있다.

[0051] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 고체산량은 예를 들어 0.6mmol/g 이상이며, 바람직하게는 0.8mmol/g 이상이다. 고체산량이 0.6mmol/g 이상이면, 높은 액화석유가스 생성능 및 높은 프로판 합성능을 유지하면서 귀금속

을 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 쉽게 제조할 수 있다.

[0052] 상기 고체산량은 NH_3 -TPD(암모니아 승온 탈리법)로 측정할 수 있다.

[0053] Cu-Zn계 촉매 물질과 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 서로 독립적으로 존재하며, Cu-Zn계 촉매 물질 및 MFI형 제올라이트 촉매 물질은 모두 분립체 또는 성형체인 것이 바람직하다. 액화석유가스 합성용 촉매에서는 Cu-Zn계 촉매 물질과 MFI형 제올라이트 촉매 물질이 일체화(혼연일체화)되지 않은 것이 바람직하다. Cu-Zn계 촉매 물질 및 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 상태로는 분립체(분체, 예를 들어 입경 $10^{-9} \sim 10^{-4}$ m.)일 수 있으며, 분립체보다 입경이 큰 과립체일 수도 있지만, Cu-Zn계 촉매 물질이 Cu-Zn계 촉매 물질을 포함하는 성형체이며, 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질이 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하는 성형체라면, 프로판이나 부탄의 수율을 더욱 높일 수 있다. 즉, 액화석유가스 합성용 촉매는 Cu-Zn계 촉매 물질을 포함하는 성형체와 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하는 성형체의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0054] Cu-Zn계 촉매 물질을 포함하는 성형체에 대해, 성형체에 포함되는 Cu-Zn계 촉매 물질의 함유 비율은 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다. 상기 함유 비율이 80 질량% 이상이면, 일산화탄소 및 수소로부터 액화석유가스 전구체를 효율적으로 합성할 수 있다. 또한, 성형체에 포함되는 Cu-Zn계 촉매 물질의 함유 비율은 100 질량%일 수도 있다. 또한, 상기 함유 비율은 바람직하게는 98 질량% 이하, 보다 바람직하게는 96 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 94 질량% 이하이다. 상기 함유 비율이 98 질량% 이하이면, 효율적인 액화석유가스 전구체 합성을 유지하면서 성형체의 성형성이나 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0055] Cu-Zn계 촉매 물질을 포함하는 성형체는 Cu-Zn계 촉매 물질 외에도 성형성이나 기계적 강도를 향상시키는 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 각종 첨가제로는 예를 들어 흑연, 카본 블랙 등의 성형 바인더를 들 수 있다.

[0056] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하는 성형체에 대해, 성형체에 포함되는 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 함유 비율은 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상이다. 상기 함유 비율이 70 질량% 이상이면, 액화석유가스 전구체로부터 액화석유가스를 효율적으로 합성할 수 있다. 또한, 성형체에 포함되는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하는 성형체의 함유 비율은 100 질량%일 수도 있다. 또한, 상기 함유 비율은 바람직하게는 98 질량% 이하, 보다 바람직하게는 96 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 94 질량% 이하이다. 상기 함유 비율이 98 질량% 이하이면, 효율적인 액화석유가스 합성을 유지하면서 성형체의 성형성이나 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0057] Cu-Zn계 촉매 물질을 포함하는 성형체와 마찬가지로, MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하는 성형체는, MFI형 제올라이트 촉매 물질 외에도 성형성이나 기계적 강도를 향상시키는 각종 첨가제를 포함할 수도 있다. 각종 첨가제로는 예를 들어, 각종 점토 바인더, 알루미늄계 바인더, 실리카계 바인더 등의 성형 바인더를 들 수 있다. 각종 점토 바인더로는, 카올린계, 벤토나이트계, 탈크계, 파이로필라이트계, 물리사이트계, 머미클라이트계, 몬모릴로나이트계, 클로라이트계, 하로이사이트계 등을 들 수 있다. 촉매 활성을 효율적으로 향상시키고, 코크 등의 촉매 피독 물질의 형성을 억제하기 위해, 성형 바인더는 실리카계 바인더인 것이 바람직하다.

[0058] Cu-Zn계 촉매 물질이나 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 형상은 특별히 한정되지 않는다. Cu-Zn계 촉매 물질이나 MFI형 제올라이트 촉매 물질이 성형체일 경우, 예를 들면, 원기둥형, 클로버형, 링형, 구형, 다공형 등의 원하는 형상을 선택할 수 있다. 원기둥형이나 클로버형 성형체의 경우는, 압출 성형물인 것이 바람직하다.

[0059] Cu-Zn계 촉매 물질을 포함하는 성형체 및 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하는 성형체의 입경에 대해, 하한치는 바람직하게는 $200\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $300\mu\text{m}$ 이상이며, 상한치는 바람직하게는 10mm 이하, 보다 바람직하게는 5mm 이하, 더욱 바람직하게는 3mm 이하이다. 상기 입경이 $200\mu\text{m}$ 이상이면, 반응기 내의 압력 손실을 방지할 수 있다. 또한, 상기 입경이 10mm 이하이면, 반응기 내에서 반응물과 액화석유가스 합성용 촉매(Cu-Zn계 촉매 물질 및 MFI형 제올라이트 촉매 물질)의 접촉 효율을 높일 수 있다. 입경은 건식 체분리 시험 방법으로 측정할 수 있다.

[0060] 또한, Cu-Zn계 촉매 물질을 포함하는 성형체 및 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하는 성형체의 부피 밀도에 대해, 하한치는 바람직하게는 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이며, 상한치는 바람직하게는 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이하이다. 부피 밀도는 메스 실린더를 사용한 소크 충전 부피 밀도 측정법으로 측정할 수 있다.

[0061] 또한, 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매를 사용함으로써, 액화석유가스의 합성 온도가 낮더라도(예를 들

어 330℃ 이하), CO 전화율을 높일 수 있으며, 프로판 및 부탄을 높은 수율로 제조할 수 있고, 특히 프로판을 높은 수율로 제조할 수 있다.

- [0062] 또한, 액화석유가스의 합성에 있어서, 합성 온도를 높이면 프로판 등의 액화석유가스의 수율을 높일 수 있다. 이 경우, 상기 비율($M1/(M1+M2)$)이 0.70 이상 0.95 이하라면, 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매는 액화석유가스의 합성 온도가 낮더라도(예를 들어 330℃ 이하), 높은 수율로 프로판을 제조할 수 있다. 합성 온도란, 액화석유가스 합성 시의 액화석유가스 합성용 촉매의 온도이다.
- [0063] 본 실시형태에서 제조되는 액화석유가스의 프로판 수율은 합성 온도가 저온인 경우(예를 들어 330℃ 이하)에도, 예를 들어 15Cmol% 이상이며, 20Cmol% 이상이나 나아가 24Cmol% 이상으로 할 수도 있다.
- [0064] 또한, 본 실시형태에서 제조되는 프로판 및 부탄의 합계 수율(프로판 수율과 부탄 수율의 합계)은, 예를 들어 28Cmol% 이상이며, 바람직하게는 30Cmol% 이상이다.
- [0065] 또한, 본 실시형태에서는 특히 프로판 수율을 향상시킬 수 있으므로, 프로판 및 부탄의 합계 수율에 대한 프로판 수율의 체적 비율은, 예를 들어 75% 이상이며, 바람직하게는 76% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상으로 할 수도 있다.
- [0066] 다음으로, 실시형태의 액화석유가스 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0067] 실시형태의 액화석유가스의 제조 방법은, 환원 처리 공정과 공급 공정과 합성 공정을 가진다.
- [0068] 환원 처리 공정에서는, 상기 액화석유가스 합성용 촉매를 환원 처리한다. 환원 처리에 의해, 산화구리를 구리로 환원한다. 바람직하게는, 액화석유가스 합성용 촉매를 수소로 환원 처리한다.
- [0069] 환원 처리 공정 후에 행해지는 공급 공정에서는, 환원 처리 공정에서 환원 처리된 액화석유가스 합성용 촉매에 일산화탄소(CO)와 수소(H_2)를 공급한다. 일산화탄소 및 수소는 기체이다. 공급 방법에 대해, 일산화탄소와 수소를 각각 별도로 공급해도 좋고, 합성 가스 등의 일산화탄소와 수소를 포함하는 혼합 가스를 공급해도 좋다.
- [0070] 공급 공정 후에 행해지는 합성 공정에서는, 환원 처리된 액화석유가스 합성용 촉매를 통해, 공급 공정에서 공급된 일산화탄소와 수소를 반응시켜 액화석유가스를 합성한다. 상기 액화석유가스 합성용 촉매를 사용하여 일산화탄소와 수소를 반응시킴으로써, CO 전화율과, 프로판 및 부탄의 합계 수율과, 프로판 수율을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시형태의 액화석유가스 합성용 촉매는 열화되기 어렵고 장기 안정성이 우수하여, 장기간(예를 들어 합성 온도가 330℃ 이하인 경우는 70시간 이상) 동안 우수한 촉매 성능을 발휘할 수 있다.
- [0071] 또한, 공급 공정에서 일산화탄소와 수소를 공급하는 가스 공간 속도(GHSV)에 대해, 하한치는 바람직하게는 500/h 이상, 보다 바람직하게는 1000/h 이상, 더욱 바람직하게는 1500/h 이상이며, 상한치는 바람직하게는 20000/h 이하, 보다 바람직하게는 10000/h 이하, 더욱 바람직하게는 5000/h 이하이다.
- [0072] 상기 가스 공간 속도(GHSV)가 500/h 이상이면, 일산화탄소와 수소로부터 효율적으로 액화석유가스를 제조할 수 있다. 또한, 상기 가스 공간 속도(GHSV)가 20000/h 이하이면, 합성 후에 얻어지는 액화석유가스를 포함하는 가스에 대해, 일산화탄소나 수소와 같은 미반응 물질의 함유 비율이 증가하는 것을 억제할 수 있다.
- [0073] 또한, 합성 공정에서의 촉매 온도(합성 온도)는 하한치는 바람직하게는 260℃ 이상, 보다 바람직하게는 270℃ 이상, 더욱 바람직하게는 280℃ 이상이며, 상한치는 바람직하게는 330℃ 이하, 보다 바람직하게는 325℃ 이하, 더욱 바람직하게는 320℃ 이하이다.
- [0074] 합성 공정에서 260℃ 이상의 온도에서 일산화탄소와 수소를 반응시키면, 효율적으로 일산화탄소와 수소로부터 액화석유가스를 제조할 수 있다. 또한, 합성 공정에서 330℃ 이하의 온도에서 일산화탄소와 수소를 반응시키면, 온도에 따른 액화석유가스 합성용 촉매의 촉매 성능 열화를 억제할 수 있다. 또한, 합성 공정에서 330℃ 이하의 온도에서 일산화탄소와 수소를 반응시키면, 생성된 액화석유가스의 과분해(프로판에서 에탄으로의 분해나, 에탄에서 메탄으로의 분해)로 인한 수율 저하를 억제할 수 있다.
- [0075] 또한, 합성 공정에서의 압력에 대해, 하한치는 바람직하게는 2.0MPa 이상, 보다 바람직하게는 3.0MPa 이상, 더욱 바람직하게는 3.5MPa 이상이며, 상한치는 바람직하게는 6.0MPa 이하, 보다 바람직하게는 5.5MPa 이하, 더욱 바람직하게는 5.0MPa 이하에서 일산화탄소와 수소를 반응시킨다.
- [0076] 합성 공정에서 2.0MPa 이상의 압력으로 일산화탄소와 수소를 반응시키면, 효율적으로 일산화탄소와 수소로부터 액화석유가스를 제조할 수 있다. 또한, 합성 공정에서 6.0MPa 이하의 압력으로 일산화탄소와 수소를

반응시키면, 압력에 따른 액화석유가스 합성용 촉매의 촉매 성능 열화를 억제할 수 있다.

- [0077] 액화석유가스 합성용 촉매는 예를 들어, Cu-Zn계 촉매 물질과 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 혼합하여 제조할 수 있다. 또한, 원하는 액화석유가스에 따라 Cu-Zn계 촉매 물질과 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 구성, 비율, 상태 등은 적절히 설정된다.
- [0078] Cu-Zn계 촉매 물질을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 공침법을 들 수 있다. 공침법에서는 Cu-Zn계 촉매 물질이 포함하는 금속 성분(구리, 아연, 알루미늄, 지르코늄 등)의 염과 침전제를 사용한다. 염으로는 질산염, 황산염, 아세트산염, 염화물을 들 수 있다. 침전제로는 탄산나트륨이나 중탄산나트륨을 들 수 있다.
- [0079] 구체적으로는, Cu-Zn계 촉매 물질이 포함하는 금속 성분의 염의 수용액과 침전제의 수용액을 가열된 물에 적가하고(방울로 떨어뜨리며) 교반하여, 침전물(슬러리)로서 Cu-Zn계 촉매 물질을 생성한다.
- [0080] Cu-Zn계 촉매 물질이 포함하는 금속 성분의 염의 수용액에서, 각 금속 성분의 염의 농도는 제조할 Cu-Zn계 촉매 물질에 맞추어 설정하면 된다.
- [0081] 10분~180분 정도에 걸쳐 적가하고 교반한 후, 추가로 10분~180분 정도 교반하여 침전물(슬러리)을 숙성시킨다. 반응의 진행은 pH로 확인할 수 있으며, 숙성 후(반응 종료 후) 반응액의 pH는 7.0 이상 7.5 정도로 하는 것이 바람직하다. 적가하거나 교반할 때는 반응액의 온도가 50℃ 이상 80℃ 이하가 되도록 가열하면서 진행하는 것이 바람직하다.
- [0082] 그 후, 침전물을 세척하여 침전제로부터 비롯된 Na 등을 제거한 후, 건조하여 Cu-Zn계 촉매 물질을 얻을 수 있다.
- [0083] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 상기 몰비($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)는 예를 들어, 제올라이트 촉매 물질의 합성 시에 알루미늄 원천의 첨가량으로 제어할 수 있다.
- [0084] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 고체 산량은 예를 들어, 제올라이트 촉매 물질의 합성 시에 합성 조건(pH 등)으로 제어할 수 있다.
- [0085] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 백금 등의 귀금속을 담지하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 함침법, 침지법 또는 이온 교환법을 들 수 있다.
- [0086] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 백금과 팔라듐을 담지하는 경우는, 각각의 금속을 순차적으로 함침 또는 순차적으로 침지하여 담지하는 것보다, 백금과 팔라듐을 함유하는 함침액 또는 침지액을 사용하여 백금과 팔라듐을 동시에 담지하는 것이 바람직하다.
- [0087] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 담지할 백금이나 팔라듐의 출발 원료로는 백금이나 팔라듐을 포함하는 화합물을 들 수 있다. 백금의 출발 원료로는 염화백금산 옥수화물, 디니트로디아민백금, 디클로로테트라아민백금, 산화백금, 염화백금 등을 사용할 수 있다. 팔라듐의 출발 원료로는 염화팔라듐, 질산팔라듐, 디니트로디아민팔라듐, 황산팔라듐, 산화팔라듐 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 염화백금산 용액이나 염화팔라듐 용액 등의 백금이나 팔라듐을 포함하는 화합물 용액을 MFI형 제올라이트 촉매 물질에 함침한 후, 또는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 백금이나 팔라듐을 포함하는 화합물 용액에 침지한 후에, 이 함침 또는 침지한 후의 제올라이트 촉매 물질을 소성하면, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 Pt나 Pd를 효율적으로 고분산시킬 수 있음과 동시에, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 담지할 Pt나 Pd의 양을 쉽게 제어할 수 있다.
- [0089] 백금이나 팔라듐을 포함하는 화합물 용액에서, 백금이나 팔라듐을 포함하는 화합물의 농도는, 담지시킬 백금이나 팔라듐의 양에 따라 설정하면 된다. 예를 들어, 염화백금산 옥수화물 용액의 농도는 0.15 질량% 이상 3.50 질량% 이하인 것이 바람직하다. 염화팔라듐 용액의 농도는 0.1 질량% 이상 2.5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 용액의 농도에 따라 Pt나 Pd의 담지량을 제어할 수 있다.
- [0090] 백금이나 팔라듐을 MFI형 제올라이트 촉매 물질에 충분히 침투시키기 위해, 상기 용액의 함침 시간이나 침지 시간은 10분 이상 5시간 이하인 것이 바람직하다.
- [0091] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 소성 온도는 바람직하게는 300℃ 이상 600℃ 이하이며, MFI형 제올라이트 촉매 물질의 소성 시간은 바람직하게는 30분 이상 300분 이내이다.

- [0092] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 인을 담지하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 함침법이나 침지법을 들 수 있다.
- [0093] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 인을 담지할 때의 인의 출발 원료로는 오르토인산이나 인산 에스테르 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 함침액 또는 침지액으로서 오르토인산이나 인산 에스테르의 수용액을 사용할 수 있다.
- [0094] 인을 담지할 때의 함침법 또는 침지법에서, 오르토인산이나 인산 에스테르의 용액(이하 「인산 용액」이라고도 한다.)을 MFI형 제올라이트 촉매 물질에 함침시킨 후, 또는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 인산 용액에 침지시킨 후에, 이 함침 또는 침지 후의 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 소성하면, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 P를 효율적으로 함유시킬 수 있을 뿐만 아니라, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 함유된 P의 양을 쉽게 제어할 수 있다.
- [0095] 인산 용액의 농도는 2 질량% 이상 20 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0096] 인산 용액을 MFI형 제올라이트 촉매 물질에 충분히 침투시키기 위해 인산 용액의 함침 시간이나 침지 시간은 10 분 이상 5시간 이하인 것이 바람직하다.
- [0097] MFI형 제올라이트 촉매 물질의 소성 온도는 바람직하게는 300℃ 이상 600℃ 이하이다. MFI형 제올라이트 촉매 물질의 소성 시간은 바람직하게는 30분 이상 300분 이내이다.
- [0098] 인산 용액의 농도나, 인산 용액에 의한 함침 시간 또는 침지 시간에 따라 P의 함유 비율을 제어할 수 있다.
- [0099] 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 P를 함유시킨 후에, MFI형 제올라이트 촉매 물질에 백금이나 팔라듐 등의 귀금속을 담지시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 인산 용액으로 함침 또는 침지한 후에, 함침 또는 침지한 후의 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 소성하고, 이 소성 후의 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 백금이나 팔라듐 등의 귀금속을 포함하는 용액으로 함침 또는 침지한 후에, 백금이나 팔라듐 등의 귀금속을 포함하는 용액에 함침 또는 침지한 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 소성하는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 액화석유가스 합성용 촉매를 사용하여 얻어진 액화석유가스는 함유 성분으로서 프로판을 많이 포함하고 있어, 한랭지에서도 안정적으로 사용할 수 있는 연료로 적합하게 사용될 수 있다.
- [0101] 이상, 실시형태에 대해 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 본 개시의 개념과 특허청구의 범위에 포함되는 다양한 양태를 포함하고, 본 개시의 범위 내에서 다양하게 개변할 수 있다.
- [0102] **실시예**
- [0103] 다음으로, 실시예 및 비교예에 대해 설명하지만, 본 개시는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0104] <실시예 1>
- [0105] (Cu-Zn계 촉매 물질)
- [0106] 질산구리 삼수화물 9.513g, 질산아연 육수화물 4.973g, 질산알루미늄 구수화물 1.933g, 및 질산지르코늄 이수화물 0.531g을 증류수 58.4g에 용해하여 A액을 조제하였다. 또한, 무수탄산나트륨 14.8g을 증류수 200g에 용해하여 B액을 조제하였다.
- [0107] 교반자를 설치한 500ml 분리 플라스크에 증류수 50g을 넣고, 수온이 65℃가 되도록 탕욕으로 가온하였다.
- [0108] 다음으로, A액 전량과 B액 90ml를 70분 동안 적가(滴加)가 완료되도록 송액 펌프의 속도를 설정하고, 상기 분리 플라스크에 적가하였다. 적가 중에는 교반자로 강하게 교반하였다. 또한, 침전 슬러리의 온도가 65℃가 되도록 수시로 탕욕으로 조정하였다. A액 및 B액의 적가 종료 후의 pH는 약 5.6이었다. 이어서, pH가 6.5가 되도록 B액의 나머지를 천천히 적가하였다. pH가 6.5가 된 후, 65℃에서 2시간 동안 침전 슬러리를 강하게 교반하였다. 2시간 후의 pH는 약 7.2였다.
- [0109] 그 후, 침전 슬러리를 흡인 여과 장치로 옮겨 여과하여 침전 케이크를 얻었다. 얻어진 침전 케이크를 25ml 증류수로 20회 세척하여, 침전 케이크로부터 Na 이온을 제거하였다.
- [0110] 세척 후, 침전 케이크를 증발 접시에 옮겨 120℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 이어서, 소성로에서 10℃/min의 속도로 350℃까지 승온하고, 350℃에서 2시간 동안 소성한 후, 얻어진 소성물을 마노유발로 충분히 갈아서 분체로 하였다.

- [0111] 이 분체를 정제 성형기로 압력 5MPa 조건에서 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠릿으로 만들고, 그 펠릿을 절구로 분쇄한 후, 분쇄된 시료를 300 μ m 메쉬와 500 μ m 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μ m이고, 입자형태이며, 부피 밀도가 0.9g/cm³인 Cu-Zn계 촉매 물질로 구성된 성형체를 얻었다.
- [0112] ICP-OES로 측정한 결과, 이 Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO₂) 및 산화알루미늄(Al₂O₃)으로 구성되어 있으며, 화학 조성은 산화구리 62.6 질량%, 산화아연 27.2 질량%, 산화지르코늄 4.9 질량%, 산화알루미늄 5.3 질량%였다.
- [0113] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)
- [0114] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO₂의 몰수/Al₂O₃의 몰수 = 40) 36g을 마노유발에 넣고, 여기에 순수 21.6g에 오르토인산 2.3241g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침시켰다. 그 후, 100℃에서 10시간 동안 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분에 걸쳐 승온한 다음, 동일한 온도에서 120분간 소성하였다.
- [0115] 상기 소성 후의 P를 함유하는 MFI형 제올라이트 30g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 22.7274g에 염화백금산 욱수화물 0.4002g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침시킨 후, 100℃에서 10시간 동안 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분에 걸쳐 승온한 다음, 동일한 온도에서 120분간 소성하여, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠릿으로 만들고, 그 펠릿을 절구로 분쇄한 후, 분쇄된 시료를 300 μ m의 메쉬와 500 μ m의 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μ m이고, 입자형태이며, 부피 밀도가 0.8g/cm³인 P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 구성된 성형체를 얻었다.
- [0116] ICP-OES로 측정한 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은 백금 0.5 질량%(M(Pt)/M₂ × 100이 0.5 질량%), 인 1.9 질량%(M(P)/M₂ × 100이 1.9 질량%)이며, 나머지는 ZSM-5였다.
- [0117] (액화석유가스의 제조)
- [0118] 액화석유가스 합성용 촉매로서, 상기에서 얻은 Cu-Zn계 촉매 물질로 구성된 성형체와 상기에서 얻은 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 구성된 성형체의 혼합물을 사용하였다. 혼합한 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)과 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)의 합계 질량에 대한 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)의 비율(M1/(M1+M2))이 0.5가 되도록 혼합하였다. 또한, M2는 담지된 귀금속(Pt)과 귀금속(Pt)을 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량과 P의 질량의 합계이다. 그리고, 액화석유가스 합성용 촉매를 이용하여 이하의 조건으로 액화석유가스를 제조하였다.
- [0119] 우선, 액화석유가스 합성용 촉매를 수소로 환원 처리하였다. 이어서, 가스 공간 속도(GHSV)를 2000/h로 설정하고, 일산화탄소와 수소를 액화석유가스 합성용 촉매에 공급하였다. 일산화탄소와 수소를 액화석유가스 합성용 촉매에 공급하면서 온도(합성 온도)를 320℃ 및 압력을 5.0MPa로 제어하여 일산화탄소와 수소로부터 액화석유가스를 합성하였다.
- [0120] 일산화탄소와 수소의 혼합 가스(CO:H₂=1:2 몰비)로부터 액화석유가스를 합성하는 반응에는 고정상 고압 유통식 반응 장치를 사용하였다. 리액터는 스테인리스 제(내경 6.2mm, 전장 60cm)의 것을 사용하였다. 리액터의 중심부에 액화석유가스 합성용 촉매를 글래스 울에 끼워 넣는 형태로 충전하였다. 리액터를 전기로에 설치하고, 전기로의 온도는 노의 중앙부에 삽입된 열전대로 측정하고 PID로 제어하였다. 액화석유가스 합성용 촉매의 온도는 리액터 내의 촉매층의 중심부에 삽입된 열전대로 측정하였다. 또한, 액화석유가스 합성용 촉매의 온도가 합성 온도이다. 액화석유가스 합성용 촉매의 환원 처리는, 리액터 내의 촉매에, 반응 전에 H₂를 유량 40ml/min, 380℃에서 2시간 동안 공급하여 수행하였다.
- [0121] (가스 성분 분석)
- [0122] 반응 개시 후 일정 시점에서 온라인에 연결된 가스크로마토그래피를 사용하여 가스 성분을 분석하였다. 사용한 가스크로마토그래피는 GC-2014(시마즈 제작소 제)를 사용하였다. 이하에 분석 대상 및 분석 조건을 기술한다.
- [0123] <분석 조건>

- [0124] 컬럼: RT-Q-BOND
- [0125] 승온 프로그램: (i) 45℃ (30분 유지)
- [0126] (ii) 2℃/min으로 175℃까지 승온
- [0127] (iii) 175℃ (40분 유지)
- [0128] 분석 시간: 135분
- [0129] [측정 및 평가]
- [0130] 실시예 및 비교예에서 사용한 액화석유가스 합성용 촉매, 및 상기 실시예와 비교예에서 얻은 액화석유가스에 대해 하기의 측정 및 평가를 수행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 1~8 및 비교예 1~6에 대해, 도 1은 CO 전화율을 나타내고, 도 2는 프로판 및 부탄의 합계 수율을 나타내며, 도 3은 프로판의 수율을 나타내고, 도 4는 부탄의 수율을 나타내며, 도 5는 프로판 및 부탄의 합계 수율에 대한 프로판 수율의 체적 비율을 나타낸다. 액화석유가스에 대해서는 일산화탄소와 수소의 반응 개시로부터 6시간 후에 측정한 결과이다.
- [0131] [1] Cu-Zn계 촉매 물질에 대한 산화지르코늄의 함유 비율 (Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대한 산화지르코늄의 질량(M(ZrO₂)) (M(ZrO₂)/M1) × 100)
- [0132] Cu-Zn계 촉매 물질에 대한 산화지르코늄의 함유 비율은 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정하였다.
- [0133] [2] Cu-Zn계 촉매 물질에 대한 산화알루미늄의 함유 비율 (Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대한 산화알루미늄의 질량(M(Al₂O₃)) (M(Al₂O₃)/M1) × 100) (알루미나)
- [0134] Cu-Zn계 촉매 물질에 대한 산화알루미늄의 함유 비율은 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정하였다.
- [0135] [3] MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대한 Pt의 질량(M(Pt)) ((M(Pt)/M2) × 100)
- [0136] 상기 비율 (M(Pt)/M2) × 100은 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정하였다.
- [0137] [4] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 대한 P의 함유 비율 (MFI형 제올라이트 촉매 물질의 질량(M2)에 대한 P의 질량(M(P))의 비율 ((M(P)/M2) × 100))
- [0138] MFI형 제올라이트 촉매 물질에 대한 P의 함유 비율은 ICP-OES(유도결합 플라즈마 발광분광분석)로 측정하였다.
- [0139] [5] CO의 전화율 (도 1의 CO Conversion)
- [0140] CO 전화율(%) = [(입구의 CO 유량(μmol/min) - 출구의 CO 유량(μmol/min)) / 입구의 CO 유량(μmol/min)] × 100
- [0141] CO의 전환율은 반응 원료 가스 중의 일산화탄소(CO)가 탄화수소 등으로 전환된 비율을 나타낸다.
- [0142] [6] 프로판의 수율 (도 2~3, 5의 C3 Yield)
- [0143] 프로판의 수율(Cmol%) = [(C3 생성 속도) / (입구 CO의 유량) × 10⁶ / 22400] × 100
- [0144] C3 생성 속도의 단위는 Cμmol/min이며, 입구 CO의 유량 단위는 ml(Normal)/min이다. C3는 프로판이다.
- [0145] [7] 부탄의 수율 (도 2, 4~5의 C4 Yield)
- [0146] 부탄의 수율(Cmol%) = [(C4 생성 속도) / (입구 CO의 유량) × 10⁶ / 22400] × 100
- [0147] C4 생성 속도의 단위는 Cμmol/min이며, 입구 CO의 유량 단위는 ml(Normal)/min이다. C4는 부탄이다.
- [0148] [8] 프로판 및 부탄의 합계 수율 (도 2, 5의 C3+C4 Yield)
- [0149] 프로판 및 부탄의 합계 수율(Cmol%) = 프로판의 수율(Cmol%) + 부탄의 수율(Cmol%)
- [0150] [9] 프로판 및 부탄의 합계 수율에 대한 프로판의 수율 체적 비율 (도 5의 C3/(C3+C4) Ratio)
- [0151] 프로판 및 부탄의 합계 수율에 대한 프로판의 수율 체적 비율 = [프로판의 몰수 / (프로판의 몰수 + 부탄의 몰수)] × 100

수)] $\times 100$

[0152] <실시예 2>

[0153] 질산알루미늄 구수화물의 양을 1.896g으로 변경하고, 질산지르코늄 이수화물의 양을 0.542g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다. 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질은 실시예 1의 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 사용하였다.

[0154] 실시예 2에서 얻어진 Cu-Zn계 촉매 물질은, 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화지르코늄(ZrO_2)으로 구성되며, 화학 조성은 산화구리 62.6 질량%, 산화아연 27.2 질량%, 산화알루미늄 5.2 질량%, 산화지르코늄 5.0 질량%였다.

[0155] <실시예 3>

[0156] 질산알루미늄 구수화물의 양을 1.565g으로 변경하고, 질산지르코늄 이수화물의 양을 0.640g으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다. 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질은 실시예 1의 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 사용하였다.

[0157] 실시예 3에서 얻어진 Cu-Zn계 촉매 물질은, 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 산화지르코늄(ZrO_2)으로 구성되며, 화학 조성은 산화구리 62.6 질량%, 산화아연 27.2 질량%, 산화알루미늄 4.3 질량%, 산화지르코늄 5.9 질량%였다.

[0158] <실시예 4>

[0159] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 이하의 조제 방법으로 변경한 것 외에는 실시예 2와 동일한 조작을 수행하였다.

[0160] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)

[0161] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO_2 의 몰수/ Al_2O_3 의 몰수 = 40) 12g을 마노유발에 넣고, 여기에 순수 7.2g에 오르토인산 0.7747g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침하였다. 그 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분간 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하였다.

[0162] 상기 소성 후의 P를 함유하는 MFI형 제올라이트 10g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 7.5758g에 염화백금산 육수화물 0.2682g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침한 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하여, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠릿으로 만든 후, 그 펠릿을 유발에서 분쇄한 후, 분쇄한 시료를 300 μm 메쉬와 500 μm 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μm , 입자형태이며, 부피 밀도가 0.8g/cm³인, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 이루어진 성형체를 얻었다.

[0163] ICP-OES로 측정된 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은, 백금 1.0 질량%(M(Pt)/M2) $\times 100$ 이 1.0 질량%), 인 1.95 질량%(M(P)/M2) $\times 100$ 이 1.95 질량%)으로, 나머지는 ZSM-5였다.

[0164] <실시예 5>

[0165] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 이하의 조제 방법으로 변경한 것 외에는 실시예 2와 동일한 조작을 수행하였다.

[0166] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)

[0167] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO_2 의 몰수/ Al_2O_3 의 몰수 = 40) 12g을 마노유발에 넣고, 여기에 순수 7.2g에 오르토인산 0.7747g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침하였다. 그 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하였다.

[0168] 상기 소성 후의 P를 함유하는 MFI형 제올라이트 10g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 7.5758g에 염화백금산 육수화물 0.5418g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침한 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일

온도에서 120분간 소성하여, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠렛으로 만든 후, 그 펠렛을 유발에서 분쇄한 후, 분쇄한 시료를 300 μ m 메쉬와 500 μ m 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μ m, 입자형태이며, 부피 밀도가 0.8g/cm³인, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 이루어진 성형체를 얻었다.

[0169] ICP-OES로 측정한 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은, 백금 2.0 질량%((M(Pt)/M2) × 100이 2.0 질량%), 인 1.91 질량%((M(P)/M2) × 100이 1.91 질량%)으로, 나머지는 ZSM-5였다.

[0170] <실시에 6>

[0171] 질산알루미늄 구수화물의 양을 2.963g으로 변경하고, 질산지르코늄 이수화물의 양을 0.228g으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다. 또한, MFI형 제올라이트 촉매 물질은 실시예 1의 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 사용하였다.

[0172] 실시예 6에서 얻어진 Cu-Zn계 촉매 물질은, 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 산화지르코늄(ZrO₂)으로 구성되며, 화학 조성은 산화구리 62.6 질량%, 산화아연 27.2 질량%, 산화알루미늄 8.1 질량%, 산화지르코늄 2.1 질량%였다.

[0173] <실시에 7>

[0174] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 이하의 조제 방법으로 변경한 것 외에는 실시예 2와 동일한 조작을 수행하였다.

[0175] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)

[0176] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO₂의 몰수/Al₂O₃의 몰수 = 40) 12g을 마노유발에 넣고, 여기에 순수 7.2g에 오르토인산 0.3834g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침하였다. 그 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하였다.

[0177] 상기 소성 후의 P를 함유하는 MFI형 제올라이트 10g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 7.5758g에 염화백금산 옥수화물 0.1334g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침한 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하여, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠렛으로 만든 후, 그 펠렛을 유발에서 분쇄한 후, 분쇄한 시료를 300 μ m 메쉬와 500 μ m 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μ m, 입자형태로, 부피 밀도가 0.8g/cm³인, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 이루어진 성형체를 얻었다.

[0178] ICP-OES로 측정한 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은 백금 0.5 질량%((M(Pt)/M2)×100이 0.5 질량%), 인 1.0 질량%((M(P)/M2)×100이 1.0 질량%)로, 나머지는 ZSM-5였다.

[0179] <실시에 8>

[0180] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 이하의 조제 방법으로 변경한 것 외에는, 실시예 2와 동일한 조작을 수행하였다.

[0181] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)

[0182] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO₂의 몰수/Al₂O₃의 몰수 = 40) 12g을 마노유발에 넣고, 여기에 순수 7.2g에 오르토인산 1.1740g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침시켰다. 그 후, 100℃에서 10시간 건조시키고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온한 후 동일 온도에서 120분간 소성하였다.

[0183] 상기 소성 후의 P를 함유하는 MFI형 제올라이트 10g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 7.5758g에 염화백금산 옥수화물 0.1334g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침한 후, 100℃에서 10시간 건조시키고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고 동일 온도에서 120분간 소성하여, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠렛으로 만든 후, 그 펠렛을 유발로 분쇄한 후, 분쇄한

시료를 300 μ m 메쉬와 500 μ m 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μ m이며, 입자형태로, 부피 밀도가 0.8g/cm³인, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 구성된 성형체를 얻었다.

[0184] ICP-OES로 측정한 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은 백금 0.5 질량%((M(Pt)/M2)×100이 0.5 질량%), 인 2.9 질량%((M(P)/M2)×100이 2.9 질량%)로, 나머지는 ZSM-5였다.

[0185] <비교예 1>

[0186] 질산알루미늄 구수화물의 양을 3.736g으로 변경하고, 질산지르코늄 이수화물을 사용하지 않은 것 외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다.

[0187] 비교예 1에서 얻어진 Cu-Zn계 촉매 물질은, 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 및 산화알루미늄(Al₂O₃)으로 구성되며, 화학 조성은 산화구리 62.6 질량%, 산화아연 27.2 질량%, 산화알루미늄 10.2 질량%였다.

[0188] <비교예 2>

[0189] 질산알루미늄 구수화물의 양을 1.234g으로 변경하고, 질산지르코늄 이수화물의 양을 0.738g으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다.

[0190] 비교예 2에서 얻어진 Cu-Zn계 촉매 물질은, 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 산화지르코늄(ZrO₂)으로 구성되며, 화학 조성은 산화구리 62.6 질량%, 산화아연 27.2 질량%, 산화알루미늄 3.4 질량%, 산화지르코늄 6.8 질량%였다.

[0191] <비교예 3>

[0192] 질산알루미늄 구수화물을 사용하지 않고, 질산지르코늄 이수화물의 양을 0.998g으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다.

[0193] 비교예 3에서 얻어진 Cu-Zn계 촉매 물질은, 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 산화지르코늄(ZrO₂)으로 구성되며, 화학 조성은 산화구리 62.6 질량%, 산화아연 27.2 질량%, 산화알루미늄 1.0 질량%, 산화지르코늄 9.2 질량%였다.

[0194] <비교예 4>

[0195] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 이하의 조제 방법으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다.

[0196] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)

[0197] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO₂의 몰수/Al₂O₃의 몰수 = 40) 12g을 마노유발에 넣고, 여기에 순수 7.2g에 오르토인산 0.7747g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침하였다. 그 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하였다.

[0198] 상기 소성 후의 P를 함유하는 MFI형 제올라이트 10g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 7.5758g에 염화팔라듐 0.0837g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침한 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하여, P를 함유하고 또한 Pd를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠릿으로 만든 후, 그 펠릿을 유발에서 분쇄한 후, 분쇄한 시료를 300 μ m 메쉬와 500 μ m 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μ m, 입자형태로, 부피 밀도가 0.8g/cm³인, P를 함유하고 또한 Pd를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 이루어진 성형체를 얻었다.

[0199] ICP-OES로 측정한 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은, 백금 0 질량%(M(Pt)/M2 × 100이 0 질량%), 팔라듐 0.5 질량%, 인 1.9 질량%(M(P)/M2 × 100이 1.9 질량%)으로, 나머지는 ZSM-5였다.

[0200] <비교예 5>

[0201] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 이하의 조제 방법으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 수행하였다.

- [0202] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)
- [0203] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO_2 의 몰수/ Al_2O_3 의 몰수 = 40) 12g을 마노유발에 넣고, 여기에 순수 7.2g에 오르토인산 1.9979g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침하였다. 그 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하였다.
- [0204] 상기 소성 후의 P를 함유하는 MFI형 제올라이트 10g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 7.5758g에 염화백금산 옥수화물 0.1334g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침한 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분간 소성하여, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠릿으로 만든 후, 그 펠릿을 유발에서 분쇄한 후, 분쇄한 시료를 300 μm 메쉬와 500 μm 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μm , 입자형태로, 부피 밀도가 0.8g/cm³인, P를 함유하고 또한 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 이루어진 성형체를 얻었다.
- [0205] ICP-OES로 측정한 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은 백금 0.5 질량%(M(Pt)/M2 $\times$ 100이 0.5 질량%), 인 4.7 질량%(M(P)/M2 $\times$ 100이 4.7 질량%)로, 나머지는 ZSM-5였다.
- [0206] <비교예 6>
- [0207] MFI형 제올라이트 촉매 물질을 이하의 조제 방법으로 변경한 것 외에는, 실시예 2와 동일한 작업을 수행하였다.
- [0208] (MFI형 제올라이트 촉매 물질)
- [0209] MFI형 제올라이트(ZSM-5, SiO_2 의 몰수/ Al_2O_3 의 몰수 = 40) 12g을 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하여, 동일 온도에서 120분간 소성하였다.
- [0210] 상기 소성 후의 MFI형 제올라이트 10g을 마노유발에 넣고, 여기에 10% 염산 7.5758g에 염화백금산 옥수화물 0.1334g을 녹인 수용액을 피펫으로 적가하면서 유봉으로 균일하게 되도록 혼합하여 약 1시간에 걸쳐 함침한 후, 100℃에서 10시간 건조하고, 공기 분위기 하에서 상온으로부터 500℃까지 50분 동안 승온하고, 동일 온도에서 120분 동안 소성하여 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트를 얻었다. 이어서, MFI형 제올라이트를 정제 성형기로 직경 20mm, 두께 약 1mm의 펠릿으로 만든 후, 그 펠릿을 유발에서 분쇄한 후, 분쇄한 시료를 300 μm 의 메쉬와 500 μm 의 메쉬를 중첩 사용하여 체질하였다. 이로써, 입경이 300~500 μm 이고, 입자형태로, 부피 밀도가 0.8g/cm³인 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질로 이루어진 성형체를 얻었다.
- [0211] ICP-OES로 측정한 결과, 이 MFI형 제올라이트 촉매 물질의 화학 조성은 백금 0.5 질량%(M(Pt)/M2 $\times$ 100이 0.5 질량%), 인 0 질량%(M(P)/M2 $\times$ 100이 0 질량%)로, 나머지는 ZSM-5였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
$(M(ZrO_2)/M1) \times 100$ (질량%)	4.9	5.0	5.9	5.0	5.0	2.1	5.0	5.0	0	6.8	9.2	4.9	4.9	5.0
알루미늄 (질량%)	5.3	5.2	4.3	5.2	5.2	8.1	5.2	5.2	10.2	3.4	1.0	5.3	5.3	5.2
Pt (질량%)	0.5	0.5	0.5	1.0	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5
P (질량%)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.0	2.9	1.9	1.9	1.9	1.9	4.7	0.0
CO의 전환율 (%)	93.3	93.4	92.0	93.2	93.3	92.2	94.2	89.1	88.4	90.4	84.1	86.4	86.7	92.9
프로판 및 부탄의 합계수율 (Cmol%)	31.8	31.1	28.3	31.4	30.3	30.6	30.6	28.6	27.7	27.2	24.3	23.8	0.37	31.7
프로판의 수율 (Cmol%)	24.2	25.3	21.4	24.0	23.4	23.4	23.7	21.8	20.7	19.9	17.9	14.2	0.24	20.3
부탄의 수율 (Cmol%)	7.6	5.8	6.9	7.4	6.9	7.2	6.9	6.8	7.1	7.4	6.4	9.5	0.13	11.4
프로판 및 부탄의 합계수율에 대한 프로판 수율의 체적 비율 (%)	80.9	85.3	80.4	81.3	81.8	81.2	82.0	81.0	79.6	78.3	78.7	66.5	71.1	70.3

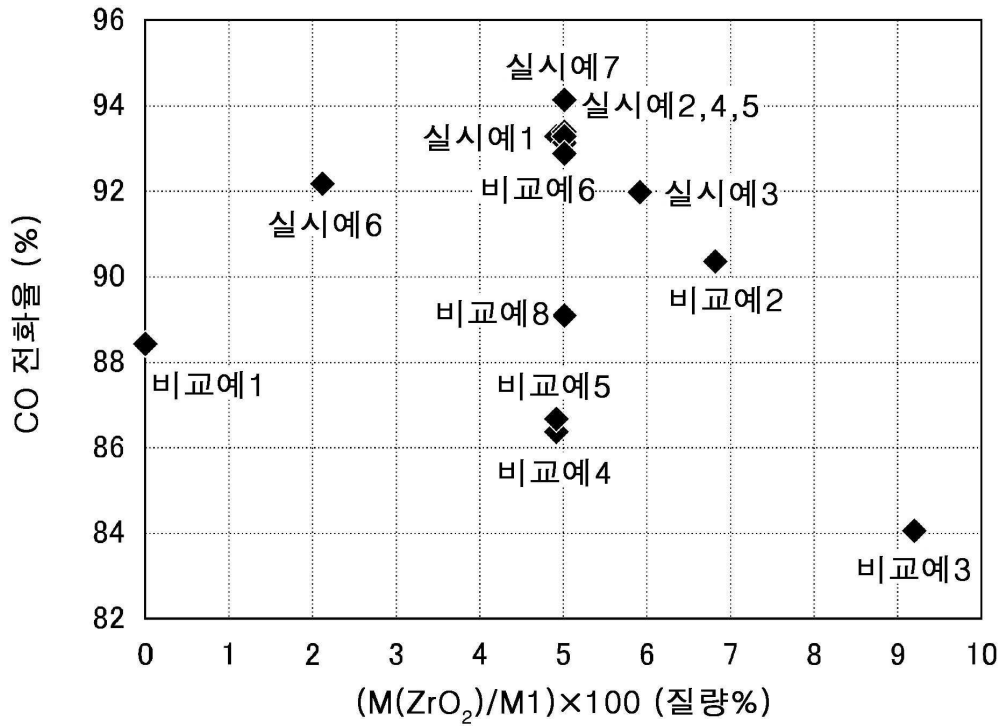
[0212]

[0213]

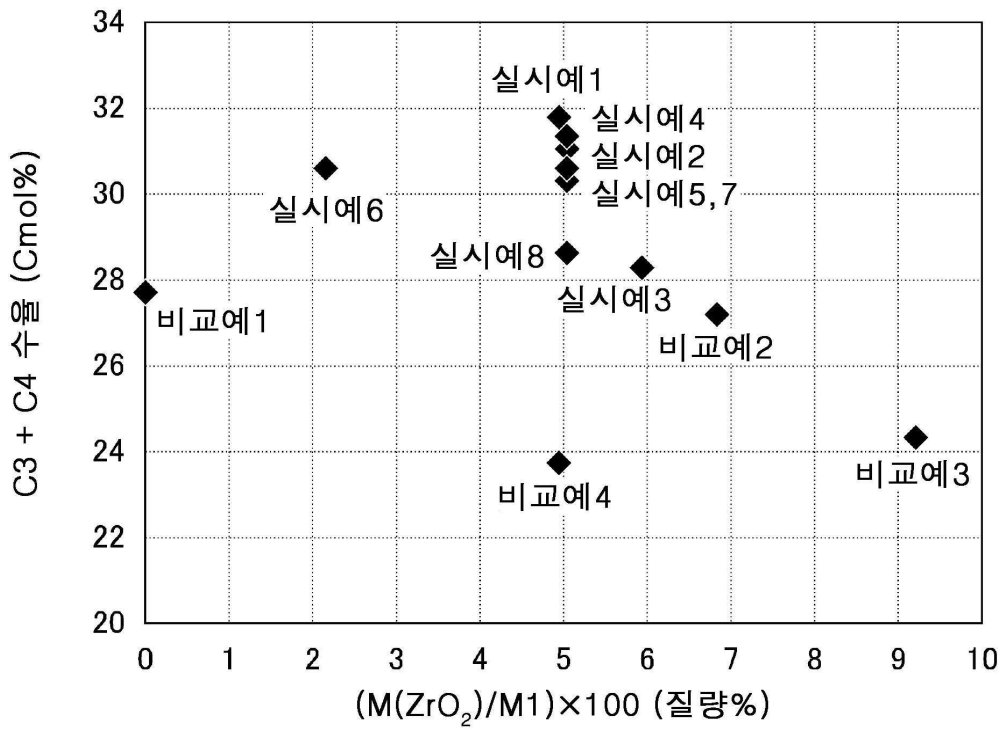
표 1 및 도 1~5에 나타난 바와 같이, Cu-Zn계 촉매 물질과 Pt를 담지하는 MFI형 제올라이트 촉매 물질을 포함하며, Cu-Zn계 촉매 물질은 산화구리와 산화아연과 산화알루미늄과 산화지르코늄을 함유하고, Cu-Zn계 촉매 물질에서의 산화지르코늄의 질량($M(ZrO_2)$)은 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하이며, MFI형 제올라이트 촉매 물질은 인(P)을 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만으로 함유하는 실시예 1~8은 산화지르코늄을 포함하지 않는 비교예 1, 산화지르코늄의 질량($M(ZrO_2)$)이 Cu-Zn계 촉매 물질의 질량(M1)에 대해 0 질량% 초과 6.5 질량% 이하의 범위에 있지 않은 비교예 2~3, Pt를 담지하지 않은 비교예 4, P의 함유 비율이 0 질량% 초과 4.5 질량% 미만의 범위에 있지 않은 비교예 5, P를 함유하지 않은 비교예 6보다 CO 전환율, 프로판 및 부탄의 합계 수율, 그리고 프로판 수율 모두가 더 높았다.

도면

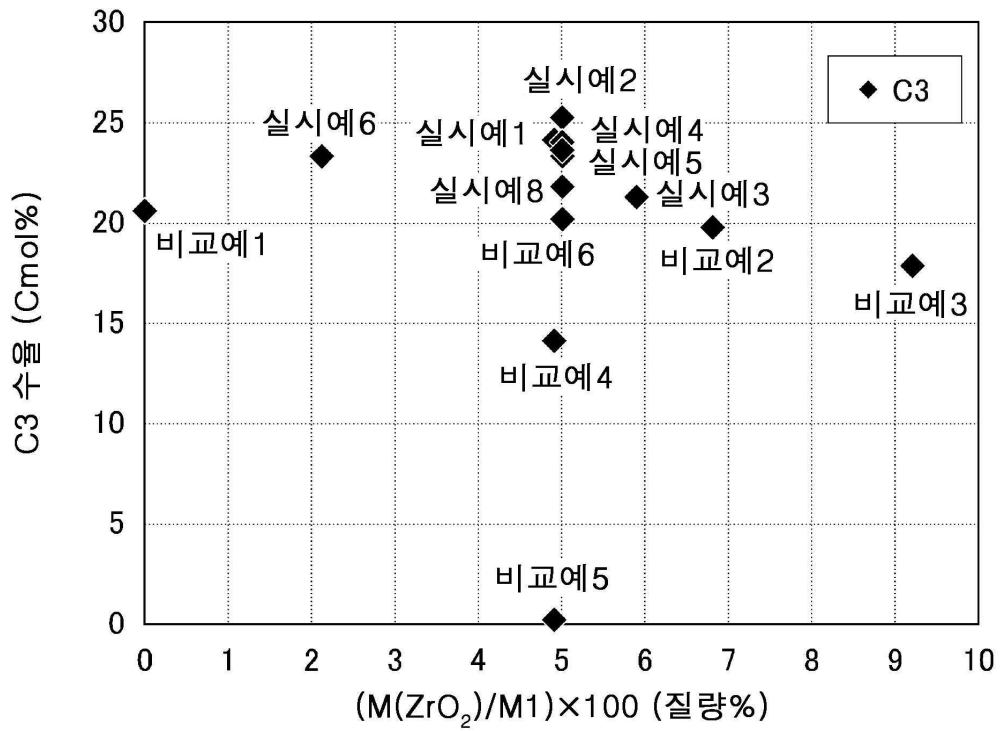
도면1



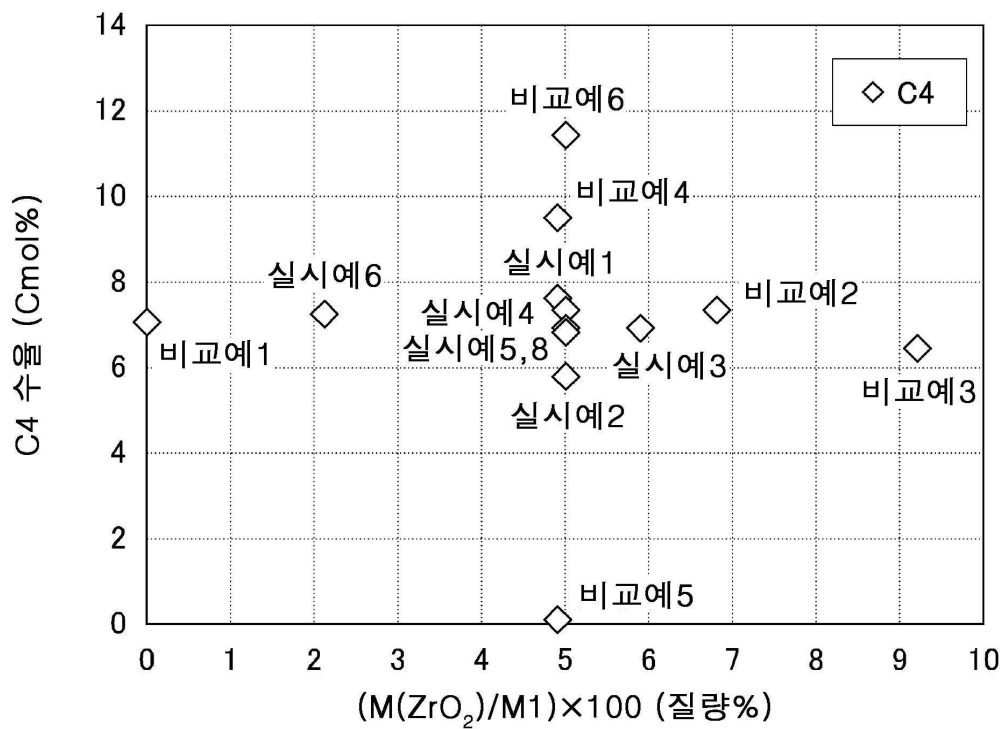
도면2



도면3



도면4



도면5

