

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 4월 28일 (28.04.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/049301 A2

- (51) 국제특허분류: B01J 29/85 (2006.01) C10G 11/18 (2006.01) C07C 1/20 (2006.01) 560-14(22/5)협성 피닉스타운 106-701, 614-090 Busan (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/006753
- (22) 국제출원일: 2010년 10월 4일 (04.10.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0100597 2009년 10월 22일 (22.10.2009) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 대전 유성구 장동 100번지, 305-343 Daejeon (KR). 현대엔지니어링 주식회사 (HYUNDAI ENGINEERING CO., LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 양천구 목동 917-9, 158-050 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 채호정 (CHAE, Ho Jeong) [KR/KR]; 대전 유성구 진민동 세종아파트 108동 1102호, 305-728 Daejeon (KR). 정순용 (JEONG, Soon Yong) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 지족동 978번지 반석마을 2단지 211동 902호, 305-330 Daejeon (KR). 김철웅 (KIM, Chul Ung) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 110동 505호, 305-720 Daejeon (KR). 정광은 (JEONG, Kwang Eun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 삼성한올아파트 108동 1006호, 305-707 Daejeon (KR). 김태완 (KIM, Tae Wan) [KR/KR]; 부산광역시 부산진구 부암동
- (74) 대리인: 한라특허법인 (HALLA PATENT & LAW FIRM); 서울시 강남구 도곡동 949-3 캡코양재타워 9층, 135-270 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

WO 2011/049301 A2

(54) Title: HIGH-STRENGTH SAPO-34 MICROSPPHERE CATALYST, METHOD FOR PREPARING SAME, AND METHOD FOR PREPARING LIGHT OLEFINS USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고강도를 갖는 SAPO-34 미소구형체 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 경질올레핀의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a high-strength silicoaluminophosphate-34 (SAPO-34) microsphere catalyst, to a method for preparing same, and to a method for preparing light olefins using same. In detail, the present invention relates to a method for preparing a SAPO-34 microsphere catalyst by spraying a slurry mixture containing a matrix, a binder, an additive, etc., onto the SAPO-34 slurry which is prepared by hydrothermal synthesis using various organic templates, such as tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) or the like, wherein the organic templates are used alone or a mixture of the organic templates is used, drying the mixture slurry to obtain microspheres, and firing the microspheres. The present invention also relates to a SAPO-34 microsphere catalyst prepared by the method for a circulating fluidized bed reactor. The SAPO-34 microsphere catalyst of the present invention has a high strength and superior reaction activity, and therefore is suitable for use in a circulating fluidized bed reactor which requires a high strength catalyst. In addition, the SAPO-34 microsphere catalyst of the present invention has a long lifespan, and has a superior C₁-C₄ oxygenate conversion rate, and therefore is suitable for preparing light olefins such as ethylene, propylene, butane, and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 고강도를 갖는 SAPO-34(silicoaluminophosphate-34) 미소구형체 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 경질올레핀의 제조방법에 관한 것으로서, 이를 더욱 자세하게 설명을 하면, 본 발명은 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAOH, Tetraethylammonium hydroxide) 등의 다양한 유기주형체를 단독 또는 혼합 사용하여 수열합성법으로 제조된 SAPO-34 슬러리에 매트릭스, 바인더 및 첨가제 등을 포함하는 혼합 슬러리를 분무건조시켜서 미소구형체를 제조한 후, 이를 소성하여 SAPO-34 미소구형체 촉매를 제조하는 방법 및 상기 제조방법으로 제조한 순환유동층 반응기용 SAPO-34 미소구형체 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 상기 SAPO-34 미소구형체 촉매는 높은 강도를 가지면서도 반응활성이 우수하기 때문에, 촉매의 높은 강도를 요구하는 순환 유동층 반응기에 사용하기에 적합하다. 또한, 상기 SAPO-34 미소구형체 촉매는 고수명을 갖을 뿐만 아니라, C₁~C₄의 환산산화합물(oxygenates)의 전환율이 우수하기 때문에 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 경질올레핀 제조에 사용하기에 적합하다.

명세서

발명의 명칭: 고강도를 갖는 SAPO-34 미소구형체 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 경질올레핀의 제조방법

기술분야

[0001] 본 발명은 알루미늄포스페이트 젤과 유기주형체를 포함하는 합성젤; 및 실리카전구체와 유기주형체를 포함하는 실리카 용해액;을 혼합한 혼합 합성젤을 수열합성하여 SAPO-34 슬러리를 제조한 후, 상기 SAPO-34 슬러리, 매트릭스, 바인더 등을 포함하는 혼합 슬러리를 분무건조시켜서 미소구형체를 제조한 다음, 이를 소성하여 제조한 고강도를 갖는 SAPO-34 미소구형체 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 SAPO-34 미소구형체 촉매를 이용하여 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 경질올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 분자체는 흡착제 및 촉매로 사용되는 바, 촉매로서는 유동층 촉매 분해, 수소화 분해, 이성체화, 다량체화, 알콜 또는 에테르의 전환 및 방향족 화합물의 알킬화 공정에 사용되어 왔는데, 특히 최근 고유가 시대를 맞이하여, 알콜 또는 에테르를 경질올레핀으로 전환하는 공정에 SAPO 분자체를 사용하는 방법이 큰 관심을 끌고 있다.

[0004] SAPO 계열 분자체는 유니온 카바이드(Union Carbide Co)사에서 처음으로 합성하였다[미국특허 제4,310,440호, 제4,440,871호]. 특히, 동사에서 SAPO-34 촉매를 사용하여 메탄올을 포함한 합산소화합물로부터 경질올레핀(C₂~C₄ 올레핀)을 제조하는 문헌을 공지하였으며[미국특허 제4,440,871호, 제4,499,327호], UOP와 Exxon Mobil 등과 같은 주요 석유회사들은 SAPO-34 분자체 촉매를 메탄올로부터 경질올레핀을 제조하는 반응(Methanol to Olefin, MTO)용 촉매로 개발해 왔다.

[0005] MTO(methanol-to-olefin) 반응에서 경질올레핀 수율을 증대시키고 촉매의 활성을 높이는 또 다른 방법으로, 미국특허 제5,126,308호와 제5,191,141호에서 다양한 금속이 치환된 알루미늄포스페이트 분자체를 보고하였으며, 금속성분으로는 실리콘, 마그네슘, 코발트, 아연, 철, 니켈, 망간, 크롬 또는 이들의 혼합성분을 사용하였다. 이때, 실리콘이 가장 선호되는 금속이며, 분자체 결정의 크기가 1 μm 미만이 50%를 이루고 2.0 μm 보다 큰 입자는 전체의 10% 미만으로 이루어져 있을 경우와 실리콘의 함량이 몰분율로 0.005 ~ 0.05로 제한하였을 때 촉매의 활성과 내구성이 우수하다고 보고하였다. 또한, 동사의 미국특허 제6,207,872호는 제5,126,308호의 개량 특허로 동일한 금속 성분들이 치환된 알루미늄포스페이트 분자체에 대하여 금속성분 몰분율이 0.02 ~ 0.08일

경우와 분자체 결정의 크기가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상일 때, 경질을레핀 수율이 높아진다고 보고하였다. 이처럼 결정크기가 작은 경우 반응성능이 좋아지는 것은 기지의 사실로 알려져 있다. 그러나 결정크기가 작은 경우 여과, 건조를 통한 촉매분말 제조 수율이 낮아져 분말촉매로 성형촉매를 제조시 비용이 증가하는 단점이 있다.

- [0006] SAPO 분자체를 제조하는 방법을 구체적으로 살펴보면, 일반적으로 SAPO 분자체는 흡드 실리카나 실리카 졸 등이 실리콘 전구체로 슈도보에마이트(pseudoboehmite)나 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isoproxide) 등이 알루미늄 전구체로, 인산이 인의 전구체로 주로 사용되어 왔으며, 가장 중요한 분자체의 골격을 형성하는 데 쓰이는 유기주형체로는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 몰포린, 디프로필아민, 이소프로필아민, 디에탄올아민, 트리에틸아민, 디에틸아민, 사이클로펜틸아민, 아미노메틸 사이클로헥산, 피페리딘, 사이클로헥실아민, 트리-에틸 하이드록시에틸아민, 피리딘 등이 알려져 있다[대한민국 특허등록 제699,654호, 대한민국 특허등록 제699,650호]. 그러나, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 제외하고는 다른 유기 주형체는 단독으로 사용할 경우 결정성이 낮고 결정크기가 너무 커서 상대적으로 반응활성이 낮은 단점이 있었는데, 대한민국 등록특허 제898,127호에서는 이러한 주형체를 혼합 사용함으로써 촉매의 결정성과 반응성을 크게 향상시킬 수 있음을 제시하였으나, 이는 분말 촉매 제조에 한정된 것으로서 순환유동층 반응기에 사용하기에 적합하지 않다.
- [0007] 경질을레핀 공정의 상업화를 위해서는 촉매를 연속적으로 재생할 수 있는 순환유동층 반응기에 적합한 크기를 가지면서 우수한 구형도와 높은 강도를 가지는 성형촉매 개발이 매우 중요하다. 순환 유동층 반응기는 고정층 반응기에 비해 일정한 반응온도, 특히 발열 반응의 반응열 제어에 효과적이며 반응물과 촉매를 안전하고 균일하게 접촉시켜 생산성을 향상시키는 장점을 가진다. 하지만 순환 유동층 반응기의 높은 온도와 유속으로 인한 촉매물질의 스트레스가 크게 작용하여, 순환 유동층 반응기에서 촉매의 마모로 인하여 마모된 입자가 생성하게 되며, 이로 인한 촉매의 손실이 발생하게 될 뿐만 아니라, 마모된 입자가 생성물에 포함되어 나가게 되어, 생성물 분리필터가 막히게 되어 반응기의 정상조업을 방해하는 문제가 발생한다. 따라서 경질을레핀 제조용 SAPO 촉매의 개발에서는 반응성의 최적화와 더불어 내마모성이 우수한 미소구형체의 SAPO 촉매 개발이 특히 중요하다.

[0008]

발명의 요약

기술적 과제

- [0009] 본 발명은 기존 SAPO-34 촉매의 문제점을 해결하고자 노력한 결과, SAPO-34 촉매 제조시 이를 건조하지 않은 $1 \mu\text{m}$ 이하의 결정크기를 갖는 SAPO-34

슬러리를 이용하면, 촉매의 합성 손실을 줄이고 강도가 높은 평균크기가 50 ~ 100 μm 정도의 미소구형체 촉매를 제조할 수 있음을 알게 되었다. 그리고, 유기주형체를 혼합 사용하면서도 촉매의 결정성을 크게 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 경질 올레핀 제조에 사용되는 순환 유동층 반응기에서도 높은 반응활성 및 높은 수명을 가질 수 있는 고강도 SAPO-34 미소구형체 촉매를 제조하기 위한 최적의 성형조건을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

[0010] 따라서, 본 발명은 SAPO-34 미소구형체 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 경질올레핀의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0011]

과제 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리, 매트릭스, 바인더 및 첨가제를 포함하는 혼합 슬러리를 분무건조시켜서 미소구형체를 제조한 다음, 상기 미소구형체를 소성하여 제조된 고강도 SAPO-34 미소구형체 촉매의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 고강도 SAPO-34 미소구형체 촉매를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0014] 또한 본 발명은 상기 고강도 SAPO-34 미소구형체 촉매로 경질올레핀을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015]

발명의 효과

[0016] 본 발명은 혼합주형체를 사용하여 SAPO-34 합성 조성비에서 용매로 물 또는 알코올의 함량과 교반속도를 최적화함으로써 1 μm 이하의 결정크기를 가지는 SAPO-34 슬러리를 용이하게 제조하여 촉매 성능을 크게 개선하고, 결정화된 SAPO-34 슬러리를 건조, 소성하지 않고 매트릭스, 바인더, 첨가제와 혼합하여 고성능/고강도 미소구형체 성형촉매를 제조함으로써 제조 공정의 비용과 효율을 크게 높일 수 있다. 또한, 적절한 산을 첨가함으로써 고강도의 성형촉매를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 매트릭스를 사용하지 않아도 고강도의 성형촉매를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 촉매 성형에 따른 반응성능 저하를 최소화할 수 있다.

[0017]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[0018] 본 발명에 따른 SAPO-34 분자체를 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0019] 본 발명은 고강도 SAPO-34 미소구형체 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리, 바인더 및 첨가제를 포함하는 혼합 슬러리를 분무건조시켜서 미소구형체를 제조한 다음, 상기 미소구형체를 소성하여 제조하는 것에 그 특징이 있다. 그리고, 상기 혼합 슬러리는 매트릭스를 더

포함할 수 있다.

- [0020] 상기 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리는 알루미늄포스페이트 젤, 제 1 유기주형체 및 용매를 포함하는 합성젤; 및 실리카 전구체, 제 2 유기주형체 및 용매를 포함하는 실리카 용해액;을 혼합한 혼합 합성젤을 수열합성하여 제조할 수 있다.
- [0021] 이를 구체적으로 설명하면, 먼저, 알루미늄나 전구체 및 인산을 혼합하여 알루미늄포스페이트 젤을 제조한 후, 제 1 유기주형체로 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 또는 디에틸아민을 첨가하고 용매로 적당량의 물 또는 알코올을 첨가 후 교반하여 합성젤을 제조한다. 상기 알루미늄나 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 알루미늄 알콕사이드 또는 슈도보에마이트(pseudoboehmite)를 사용할 수 있다. 그리고, 상기 교반시 온도는 10 ~ 50 °C 범위를 유지하는 것이 좋으며, 상기 온도가 10°C 미만이면 균일한 분산 및 용해가 어렵고 50°C를 초과하는 경우에는 너무 빠른 젤화가 일어나 분산이 어려운 문제가 발생할 수 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0022] 다음으로, 상기 실리카 용해액은 용매인 물 또는 알코올에 제 2주형체로 디에틸아민, 몰포린, 디프로필아민, 이소프로필아민, 디에탄올아민, 트리에틸아민, 사이클로펜틸아민, 아미노메틸 사이클로hex산, 피페리딘, 사이클로hex실아민, 트리-에틸 하이드록시에틸아민 및 피리딘중 1종 또는 2종 이상의 실리카 전구체를, 더욱 바람직하게는 디에틸아민, 몰포린, 디프로필아민, 이소프로필아민, 디에탄올아민 및 트리에틸아민 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 실리카 전구체를 첨가한 후, 교반하여 실리카를 용해시킨 후, 상기 1 단계의 합성젤과 혼합한다. 상기 실리카 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 물유리, 실리카 졸, 흡드 실리카(fumed silica) 등을 선택 사용할 수 있다. 상기 교반 및 혼합은 10 ~ 50°C에서 30 분 ~ 5 시간 동안 수행되는 바, 상기 온도가 10°C 미만이면 균일한 젤을 얻기가 어렵고 50°C를 초과하는 경우에는 합성 젤이 특정한 결정상의 전구체로 이미 진행되기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0023] 상기한 바와 같이 본 발명은 SAPO-34 촉매를 제조하기 위하여 제 1 유기주형체 및 제 2 유기주형체를 포함하는 총 유기주형체의 사용량은 알루미늄나 전구체(Al_2O_3 기준) 1 몰에 대하여 1.0 ~ 4.0 몰비 범위를 유지하는 것이 좋다. 이때, 상기 유기주형체의 사용량이 1.0 몰비 미만이면 SAPO-34 결정상이 얻기가 어렵고, 4.0 몰비를 초과하는 경우에도 SAPO-34 결정상이 얻기가 어려운 문제가 발생할 수 있을 뿐만 아니라 촉매 제조 경제성 측면에서도 바람직하지 않다.
- [0024] 그리고, 제 1 유기주형체와 제 2 유기주형체의 몰비는 제 2 유기주형체/제 1 유기주형체 몰비=0.3 ~ 3.0 몰비로, 바람직하기로는 0.5 ~ 2.0 몰비를 유지하는 것이 좋으며, 이때, 상기 사용량이 0.3 몰비 미만이거나 3.0 몰비를 초과하는 경우에는 혼합 주형체의 효과가 떨어지고, 결정크기가 커질 수 있으며, 촉매

제조비용이 증가함으로 바람직하지 않다.

- [0025] 상기 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리 성분 중 SAPO-34의 결정크기를 $1\ \mu\text{m}$ 이하로 조절하기 위해서 용매의 종류와 함량이 중요하며, 유기주형체의 종류와 조성에 따라 최적의 용매 종류와 함량이 다르다. 따라서 본 발명에서는 용매로 물과 알코올의 함량을 최적화하였다. 용매의 조성비는 Al_2O_3 대비 10 ~ 60 몰비가 적절하며, 보다 바람직하게는 20 ~ 50 몰비로 사용하는 것이 좋다. 이때, 상기 Al_2O_3 에 대한 용매의 몰비가 10 미만이면 합성젤의 분산에 문제가 발생하고 60 몰비를 초과하면 결정크기가 커지고 합성 반응기가 너무 커서 합성효율이 낮아 촉매제조 비용이 높아지는 단점이 있다.
- [0026] 다음으로 상기 혼합 합성젤을 오토클레이브(autoclave)에 넣고 20 ~ 120°C에서 0 ~ 24 시간 동안, 바람직하게는 0.5 ~ 24 시간 동안 교반하면서 숙성시킨 후, 150 ~ 200°C에서 5 ~ 48 시간동안 교반하여 결정화를 수행하는 수열합성법으로 유기주형체가 함유된 결정화된 SAPO-34 슬러리를 제조한다. 상기 숙성 온도가 20°C 미만이면 합성젤 숙성 효과가 떨어지고 120°C를 초과하는 경우에는 숙성단계를 넘어 결정화가 시작됨으로 상기 범위를 유지한다. 또한, 상기 결정화 온도가 150°C 미만이면 SAPO-34 분자체의 결정성장이 느리며 비정질부분과 결정질의 SAPO-34가 혼합되어 있는 상으로 생성될 수 있고, 200°C를 초과할 경우에는 SAPO-34 결정이 지나치게 크게 성장하여 MTO(methanol-to-olefin) 반응에 적용하였을 때, 촉매의 수명이 짧아지는 문제가 발생한다.
- [0027] 다음으로 상기 결정화된 SAPO-34 슬러리는 건조, 소성하지 않고 바인더 및 첨가제와 혼합하여 분무 건조법으로 고강도의 미소구형체 성형촉매를 제조하며, 매트릭스를 더 첨가하여 고강도의 미소구형체 성형촉매를 제조할 수 있다.
- [0028] 상기 바인더는 매트릭스와 촉매 또는 촉매와 촉매 간의 아교역할을 수행하는데, 본 발명에서 상기 바인더는 알루미나졸, 실리카졸 및 폴리염화알루미늄 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 있으며, 그 사용량은 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리 100 중량부에 대하여, 50 ~ 300 중량부를, 더욱 바람직하게는 80 ~ 280 중량부를 사용하는 것이 좋으며, 이때, 50 중량부 미만으로 사용하면 촉매의 강도가 낮아지는 문제가 있을 있고, 300 중량부를 초과하면 촉매의 반응활성이 낮아 질 수 있으므로, 상기 범위 내로 사용하는 것이 좋다. 그리고, 상기 바인더는 알루미나졸을 사용하는 경우, 알루미나졸 전체 중량 중 Al_2O_3 을 5 ~ 40 중량% 포함하고 있는 것을 사용하는 것이 좋으며, 실리카졸을 사용하는 경우에는, 실리카졸 전체 중량 중 SiO_2 을 10 ~ 50 중량% 포함하고 있는 것을 사용하는 것이 좋다.
- [0029] 상기 첨가제는 산으로서, MTO(methanol to olefin) 반응의 반응성과 촉매 강도에 영향을 주기 때문에 적절한 산의 종류와 함량을 사용해야 한다. 본 발명에서 상기 첨가제는 염산, 질산, 황산, 초산 및 개미산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 결정화된 미건조 SAPO-34

슬러리(SAPO-34 슬러리 총 중량 중 SAPO-34 40 중량% 함유 기준) 100 중량부에 대하여, 상기 산(농도 100% 기준)을 0.5 ~ 9 중량부를, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 7 중량부를 사용할 수 있다. 이때, 상기 첨가제의 사용량이 0.5 중량부 미만이면 촉매의 강도가 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 9 중량부를 초과하여 사용하면, 촉매의 수명이 단축될 수 있으므로, 상기 범위 내를 유지하는 것이 바람직하다.

[0030] 상기 매트릭스는 본 발명에 있어서 촉매 조성을 치밀하게 하여 마모저항과 강도를 높여주는 역할을 하는데, 본 발명에서는 매트릭스를 사용하지 않거나, 소량 사용하면서도 고강도 촉매를 제조할 수 있는 것에 특징이 있다. 그리고, 상기 매트릭스로는 카올린, 벤토나이트, 몬모릴노라이트, 고령토 및 보헤마이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 그리고, 상기 매트릭스를 사용하는 경우, 그 사용량은 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리(SAPO-34 슬러리 총 중량 중 SAPO-34 40 중량% 함유 기준) 100 중량부에 대하여, 150 중량부 이하를 사용하는 것이 좋으며, 이때, 상기 매트릭스의 사용량이 150 중량부를 초과하면 반응활성이 낮아질 수 있으므로, 상기 범위 내를 유지하는 것이 바람직하다. 상기 매트릭스 사용량은 상기 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리의 고형체인 SAPO-34 함유량에 따라 상대적으로 사용량을 조절하여 사용할 수 있다.

[0031] 다음으로, 상기 미소구형체를 공기 분위기 및 500 ~ 700°C 온도 하에서 소성하여 유기주형체가 제거된 SAPO-34 미소구형체 촉매를 제조한다. 상기 소성 온도가 500°C 미만이면 온도가 낮아서 유기아민을 태워 완전히 제거할 수 없으며, 700°C를 초과하는 경우에는 SAPO-34 결정구조가 일부 붕괴되는 문제가 발생할 수 있으므로 상기 범위 내에서 소성 온도를 유지하는 것이 좋다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 SAPO-34 미소구형체 촉매 하에서 및 순환 유동층 반응기 하에서, C₁ ~ C₄의 합산소화합물(oxygenates)을 올레핀으로 전환시키는 반응을 수행하여 경질올레핀을 제조하는 방법에 특징이 있다. 또한 전환반응의 조건은 특별히 한정하지는 않으나, 250 ~ 550°C, 0.5 ~ 10 기압, 및 유량속도 0.1 ~ 50 hr⁻¹ WHSV(시간당 공간속도당 유량)서 수행하는 것이 바람직하다.

[0033]

[0034] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0035] (실시예)

[0036] **합성예 1**

[0037] 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(제 1 유기주형체, TEOH)와 물을 혼합한 용액에, 알루미늄 이소프로폭사이드(98%, Aldrich), 인산(85%, 삼천사) 및 물을 혼합한 알루미늄포스페이트 젤을 2 시간 동안 서서히 방울방울 떨어뜨리면서, 20°C에서 이를 충분히 교반하여 합성젤을 제조하였다.

[0038] 별도로, 20°C에서 흡드 실리카(99.9%, Aldrich, 실리카 전구체)와 디에틸아민(제

2 유기주형체, DEA)을 물과 혼합한 후, 2 시간 동안 교반하여 완전히 용해시켜서, 실리카 용해액을 제조하였다.

[0039] 상기 실리카 용해액을 상기 합성젤과 혼합한 다음, 2 시간동안 교반하여 혼합 합성젤을 제조하였다. 이때, 상기 혼합 합성젤의 조성은 $Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2$: 제 1 유기주형체 : 제 2 유기주형체 : 용매 = 1 : 1 : 0.3 : 1 : 1 : 30 의 몰비가 되도록, 하기 표 1과 같이 조절하였다. 상기 혼합 합성젤을 오토클레브에 넣고 200 rpm 이상에서 교반하면서 120°C에서 10 시간 동안 숙성시킨 후, 200°C에서 24 시간 동안 결정화시켜서 수열합성을 수행한 후, 원심분리기를 이용하여 여과 및 세척하여 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리를 얻었다.

[0040]

[0041] 합성예 2~6 및 비교합성예 1~4

[0042] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제 1 유기주형체, 제 2 유기주형체 및 용매의 종류와 사용량에 변화를 주어 하기 표 1과 같이 실시하여 합성예 2~6 및 비교합성예 1~4를 실시하여, 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리를 제조하였다.

[0043] [Table 1]

구분	조성 (Al_2O_3 대비 몰비)						평균결정크기 (μm)
	제 1 유기주형체		제 2 유기주형체		용매		
	종류	몰비 (x)	종류	몰비 (y)	물 (z)	에탄올 (z)	
합성예 1	TEAOH ⁽¹⁾	1	DEA	1	30	-	< 0.5
합성예 2	TEAOH	1	DEA	1	50	-	0.7
비교합성예 1	TEAOH	1	DEA	1	70	-	2.0
합성예 3	TEAOH	1	TEA ⁽³⁾	1	30	-	< 0.7
비교합성예 2	TEAOH	1	TEA	1	70	-	2.0 ~ 3.0
합성예 4	DEA ⁽²⁾	2	TEA	1	30	-	< 1.0
합성예 5	DEA	2	DPA ⁽⁴⁾	1	30	-	< 1.0
합성예 6	DEA	2	DPA	1	30	20	< 1.0

(1) : TEAOH, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드
 (2) : DEA, 디에틸아민
 (3) : TEA, 트리에틸아민
 (4) : DPA, 디프로필아민

[0044] 실시예 1

[0045] 합성예 1에서 제조한 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리와 매트릭스, 바인더를 하기 표 2의 중량비를 만족하도록 정량하여 혼합한 후, 첨가제로서 산을 첨가한 다음 3 시간 정도 충분히 교반하여 혼합 슬러리를 제조하였다. 하기 표의 산의 함량은 100% 농도의 염산을 기준으로 나타내었다.

[0046] 본 발명에서 수행된 SAPO-34 촉매 성형 조성은 표 2에 제시하였다. 결정화된

미건조 SAPO-34 슬러리, 매트릭스, 바인더 및 첨가제를 혼합한 성형 슬러리의 고상 함량은 물을 추가하면서 분말건조기에 주입시 막힘이 없는 범위에서 가능한 높은 농도로 조절하여 분무 건조법으로 미소구형체를 제조하였다. 다음으로, 상기 미소구형체를 공기 분위기 및 600°C 하에서 소성시켜서 SAPO-34 미소구형체 촉매를 제조하였다.

[0047] 실시예 2 ~ 11 및 비교예 1 ~ 5

[0048] 상기 실시예 1과 동일하게 합성에 1에서 제조한 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리를 사용하여 실시하되, 하기 표 2와 같이 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리와 바인더, 첨가제 및 매트릭스의 사용량을 달리하여 혼합 슬러리를 제조한 후, 이를 미소구형체로 제조한 다음, SAPO-34 미소구형체 촉매를 제조하여, 실시예 2 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3을 실시하였다. 그리고, 비교예 4 ~ 5 각각은 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리를 사용하지 않고 건조시킨 SAPO-34 슬러리를 사용하여 SAPO-34 미소구형체 촉매를 제조하였다.

[0049] [Table 2]

구분 (단위 : 중량부)	SAPO-3 4 슬러리 ⁽¹⁾	건조된 SAPO- 34	매트릭스	바인더		첨가제		혼합 합성 젤의 pH
			카올린 ⁽²⁾	알루미나 졸 ⁽³⁾	실리카졸 (4)	산 종류	사용량 ⁽⁵⁾	
실시예 1	100	-	67	267	-	염산	2.0	3.75
실시예 2	100	-	40	200	-	염산	1.5	4.08
실시예 3	100	-	24	160	-	염산	1.2	3.92
실시예 4	100	-	13.3	133	-	염산	1.0	4.02
실시예 5	100	-	-	100	-	염산	0.75	4.11
실시예 6	100	-	40	200	-	염산	3.0	3.85
실시예 7	100	-	40	200	-	염산	5.0	2.38
실시예 8	100	-	40	200	-	질산	1.5	4.21
실시예 9	100	-	40	200	-	초산	1.5	4.32
실시예 10	100	-	40	200	-	개미산	1.5	4.15
실시예 11	100	-	40	-	100	염산	1.5	6.13
비교예 1	100	-	40	200	-	-	-	4.90
비교예 2	100	-	40	200	-	인산	1.5	4.18
비교예 3	100	-	40	200	-	염산	10	1.91
비교예 4	-	100 ⁽⁶⁾	100	500	-	-	-	5.30
비교예 5	-	100 ⁽⁶⁾	100	500	-	염산	3.75	3.93

(1) SAPO-34 슬러리 : SAPO-34 함량 40 중량%
(2) 카올린 : 삼전순약 제품
(3) 알루미나졸 : 퐁림무약 AS-200, 알루미나졸 전체 중량 중 Al₂O₃ 10 중량%를 함유
(4) 실리카졸 : 퐁림무약 PS-M, 실리카졸 전체 중량 중 SiO₂ 20 중량%를 함유
(5) 산농도 100% 기준
(6) SAPO-34 100 중량%임.

[0050] 실험예 1: 물성측정실험

[0051] 상기 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 5에서 제조한 SAPO-34 미소구형체 촉매를

ASTM D5757-95 방법에 의하여, 마모율 측정실험을 하였고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, SAPO-34 미소구형체 촉매에 함유된 인의 함량을 ICP 분석을 통하여 확인하고 이를 기준으로 실제 고형체인 SAPO-34의 함량을 구하여 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 성형시 첨가된 산의 종류와 산의 함량에 따른 성형촉매들의 MTO 반응성능은 1/2 인치 고정층 반응기를 사용하여 반응온도 400°C, 질소로 희석된 메탄올 농도 10 부피%에서 메탄올 기준 공간속도(WHSV) 1.6 hr⁻¹ 조건에서 비교하였다.

[0052]

[0053] [Table 3]

구 분	SAPO-34 함량 ⁽¹⁾ (중량%)	마모율 (%)
실시예 1	24.48	11.1
실시예 2	31.78	7.5
실시예 3	41.44	6.5
실시예 4	50.26	5.2
실시예 5	66.46	5.5
실시예 6	35.64	9.2
실시예 7	30.27	8.7
실시예 8	30.71	9.2
실시예 9	30.10	10.9
실시예 10	30.61	10.5
실시예 11	31.34	9.8
비교예 1	31.57	17.4
비교예 2	측정불가	11.8
비교예 3	29.08	9.4
비교예 4	33.26	27.2
비교예 5	32.84	18.3
(1) SAPO-34의 함량은 SAPO-34 미소구형체 촉매 전체 중량에 대한 중량%임.		

[0054] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 건조되지 않은 SAPO-34 슬러리를 직접 사용하여 제조한 SAPO-34 미소구형체 촉매는 건조된 SAPO-34 슬러리를 사용하여 제조한 비교예 4 및 비교예 5 보다 촉매의 강도가 크게 향상되었음을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 1 ~ 4의 경우, 촉매 함량이 높아질수록 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 5의 경우, 매트릭스를 사용하지 않고도 높은 강도의 성형촉매를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이처럼 결정화한 후, 건조되지 않은 SAPO-34 슬러리를 사용함으로써 높은 강도를 가지는 촉매를 얻을 수 있음을 확인할 있었고, 매트릭스를 사용하지

않거나 최소화하여 촉매 비율이 높은 성형촉매를 제조함으로써, 촉매 성형에 의한 촉매 활성 저하를 최소화할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, SAPO-34 슬러리를 합성한 후 여과, 정제 공정을 간소화하고 건조, 소성 공정을 없앨 수 있어서 제조비용을 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 그리고, 산을 사용하지 않은 비교예 1의 경우, 강도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0055]

[0056] **실험예 2 : 올레핀의 제조**

[0057] 실시예 2, 실시예 6 ~ 11 및 비교예 1 ~ 3의 SAPO-34 미소구형체 촉매를 사용하여 경질 올레핀 합성 반응을 수행하였다. 반응조건은 400°C, 상압 및 공간속도(WHSV) 1.6 hr⁻¹의 조건 하의 고정층 반응기에서 수행되었으며, 전환율과 선택도를 하기 표 4에 나타내었다.

[0058] [Table 4]

샘플	반응시간 50분				반응시간 210분			
	전환율 (%)	경질올레핀 선택도(%)			전환율 (%)	경질올레핀 선택도(%)		
		C ₂	C ₃	C ₄		C ₂	C ₃	C ₄
실시예 2	98.5	43.7	37.0	8.3	88.6	42.8	35.4	5.5
실시예 5	99.6	46.5	38.2	5.6	96.4	45.3	36.8	5.2
실시예 6	98.0	43.6	38.1	7.1	89.1	40.2	33.2	3.8
실시예 7	96.1	44.3	37.0	6.8	84.5	39.9	32.7	4.7
실시예 8	98.0	47.6	37.1	5.0	85.4	43.8	32.0	3.8
실시예 9	94.3	48.6	33.3	4.4	83.3	39.4	31.4	4.0
실시예 10	99.2	43.0	42.0	6.2	95.9	48.0	39.8	4.1
실시예 11	94.5	44.2	37.3	5.6	82.1	41.8	32.6	3.5
비교예 1	99.4	43.9	41.8	5.5	84.4	43.3	36.4	3.1
비교예 2	68.4	< 10			< 50	0		
비교예 3	92.3	40.5	34.2	4.8	67.6	< 10		

[0059] 상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에서 제조된 성형 촉매들 중에서 산의 첨가 유무와 산의 종류 및 함량 그리고 액상 바인더 종류에 따른 MTO 반응성능에 대한 영향을 관찰하였다. 산을 첨가제로 사용한 경우 강도를 크게 개선시키면서도, MTO 반응성능은 저하시키지 않음을 알 수 있으며, 특히 개미산의 경우는 반응성능이 오히려 개선되었음을 알 수 있었다. 그러나 인산의 사용한 비교예 2의 경우, 인이 촉매의 반응활성점을 피독시켜서, 활성을 저하시키는 것을 확인할 수 있었다.

[0060]

[0061]

청구범위

- [청구항 1] 결정화된 미건조 SAPO-34(silicoaluminophosphate-34) 슬러리, 바인더 및 첨가제를 포함하는 혼합 슬러리를 분무건조시켜서 미소구형체를 제조한 다음, 상기 미소구형체를 소성하여 SAPO-34 미소구형체 촉매를 제조하는 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 결정화된 미건조 SAPO-34 슬러리는 알루미늄포스페이트 젤, 제 1 유기주형체 및 용매를 포함하는 합성젤; 및 실리카전구체, 제 2 유기주형체 및 용매를 포함하는 실리카 용해액;을 혼합한 혼합 합성젤을 수열합성하여 제조한 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 알루미늄포스페이트 젤은 물, 알루미늄나전구체 및 인산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서, 상기 제 1 유기주형체는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 및 디에틸아민 중에서 선택된 1종 또는 2종을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 유기주형체는 몰포린, 디프로필아민, 이소프로필아민, 디에탄올아민, 트리에틸아민, 디에틸아민, 사이클로펜틸아민, 아미노메틸 사이클로hex산, 피페리딘, 사이클로hex실아민, 트리-에틸 하이드록시에틸아민 및 피리딘 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 6] 제 2 항에 있어서, 상기 용매는 물 및 알코올 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 7] 제 2 항에 있어서, 상기 수열합성은 상기 혼합 합성젤을 오토클레이브(autoclave)에 넣고, 20 ~ 120°C에서 0.5 ~ 24 시간 동안 교반하여 숙성한 후, 150 ~ 200°C에서 5 ~ 48 시간 동안 교반하여 결정화를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 8] 제 2 항에 있어서, 상기 제 1 유기주형체와 상기 제 2 유기주형체를 포함하는 유기주형체의 총 사용량은 알루미늄나전구체(Al_2O_3 기준) 1 몰에 대하여 1.0 ~ 4.0 몰비인 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 제 1 유기주형체와 상기 제 2 유기주형체는 1 : 0.3 ~ 3.0 몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 바인더는 알루미늄나졸, 실리카졸 및 폴리염화알루미늄 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 첨가제는 염산, 질산, 황산, 초산 및 개미산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있는 것을 특징으로

- 하는 방법.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 상기 혼합 슬러리는 매트릭스를 더 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서, 상기 매트릭스는 카올린, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 고령토 및 보헤마이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서, 상기 소성은 500 ~ 700°C 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 15] 제 1 항에 있어서, 상기 SAPO-34 미소구형체 촉매는 경질 올레핀 제조용 순환 유동층 반응기에 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [청구항 16] 제 1 항 내지 제 15 항 중에서 선택된 어느 항의 상기 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 SAPO-34 미소구형체 촉매.
- [청구항 17] 제 16 항의 상기 SAPO-34 미소구형체 촉매 및 순환 유동층 반응기 하에서, C₁ ~ C₄의 합산소화합물(oxygenates)을 올레핀으로 전환하는 반응을 수행하여 경질올레핀을 제조하는 방법.