



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0006909  
(43) 공개일자 2014년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 32/00* (2006.01) *B01J 23/56* (2006.01)  
*C01G 25/02* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7022258  
(22) 출원일자(국제) 2012년01월23일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년08월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/050303  
(87) 국제공개번호 WO 2012/101567  
국제공개일자 2012년08월02일  
(30) 우선권주장  
11151958.3 2011년01월25일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
바스프 에스이  
독일 데-67056 루드빅샤펜  
(72) 발명자  
한네만 스테판  
독일 68165 만하임 슈베칭거 스트라쎄 56  
스투에처 디에터  
독일 67373 두덴호펜 카를-침메르만-스트라쎄 21  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
제일특허법인

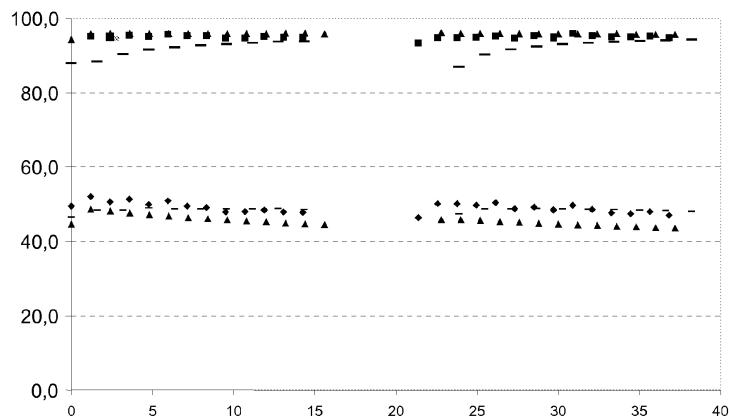
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 화염 분무 열분해로부터의 촉매 지지체 및 자가열 프로판 탈수소화를 위한 촉매

### (57) 요 약

본 발명은 (i) 지르코늄 다이옥사이드 및 선택적으로 규소 다이옥사이드의 전구체 화합물을 함유하는 용액을 제조하는 단계, (ii) 상기 용액을 에어로졸로 전환하는 단계, (iii) 상기 에어로졸을 직접 또는 간접적으로 가열된 열분해 대역으로 도입하는 단계, (iv) 열분해를 수행하는 단계, 및 (v) 형성된 촉매 입자를 열분해 기체로부터 분리하는 단계를 포함하는, 지르코늄 다이옥사이드 및 선택적으로 규소 옥사이드를 함유하는 촉매 지지체 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

쇤들러 괴츠-페터

독일 67071 루드비샤펜 크리스토프-크뢰베라스-스트라쎄 64

파브 페터

미국 오하이오주 44122 쇼이커 하이츠 그린 로드 2938

클라이네 예거 프랑크

독일 67098 바트 뒤르크하임 비르켄탈 25

그로쓰슈미트 디르크

독일 68259 만하임 암 발스타터 반호프 11

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (i) 지르코늄 다이옥사이드 및 선택적으로 규소 다이옥사이드의 전구체 화합물을 함유하는 용액을 제조하는 단계;
- (ii) 상기 용액을 에어로졸로 전환하는 단계;
- (iii) 에어로졸을 직접 또는 간접적으로 가열된 열분해 대역으로 도입하는 단계;
- (iv) 열분해를 수행하는 단계; 및
- (v) 형성된 촉매 입자를 열분해 기체로부터 분리하는 단계

를 포함하는, 지르코늄 다이옥사이드 및 선택적으로 규소 옥사이드를 함유하는 촉매 지지체 입자의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

열분해 대역이 화염에 의해 가열되는 제조 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

지르코늄 다이옥사이드 전구체 화합물이 지르코늄(IV) 에틸헥사노에이트를 포함하는 제조 방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

규소 다이옥사이드 전구체 화합물이 헥사메틸다이실록산을 포함하는 제조 방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

지르코늄 다이옥사이드 전구체 화합물이 지르코늄(IV) 프로폭실레이트를 포함하는 제조 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 전구체 화합물이 아세트산, 에탄올 및 물의 혼합물에 용해되는 제조 방법.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 전구체 화합물이 자일렌에 용해되는 제조 방법.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

열분해가 900 내지 1500°C의 온도에서 수행되는 제조 방법.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조될 수 있는 촉매 지지체 입자.

### 청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 따른 (i) 내지 (v) 단계를 포함하고, 추가로,  
 (vi) 형성된 촉매 지지체 입자를 백금, 주석, 및 란타늄 및 세슘으로부터 선택된 하나 이상의 다른 원소의 화합물을 함유하는 하나 이상의 용액에 의해 함침시키는 단계; 및  
 (vii) 상기 함침된 촉매 지지체 입자를 건조시키고 하소시키는 단계  
 를 포함하는, 지르코늄 다이옥사이드-함유 지지체상에 백금 및 주석, 및 란타늄 및 세슘으로부터 선택된 하나 이상의 다른 원소를 포함하는 촉매 입자의 제조 방법.

### 청구항 11

제 10 항에 따른 제조 방법에 의해 제조될 수 있는 촉매 입자.

### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

0.05 내지 1 중량%의 Pt 및 0.05 내지 2 중량%의 Sn을 함유하는 촉매 입자.

### 청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

20 내지 70  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 갖는 촉매 입자.

### 청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항중 어느 한 항에 있어서,

지지체로서 30 내지 99.5 중량%의  $\text{ZrO}_2$ , 0.5 내지 25 중량%의  $\text{SiO}_2$ , 및 지지체의 질량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%의 Pt, 0.1 내지 10 중량%의 Sn, La 및/또는 Cs를 포함하되, 적어도 Sn 및 적어도 La 또는 Cs를 포함하는 촉매 입자.

### 청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항중 어느 한 항에 따른 촉매 입자의 탈수소화 촉매로서의 용도.

### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

프로판을 프로펜으로 탈수소화하거나 부탄을 부텐으로 탈수소화하기 위한 촉매 입자의 용도.

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 옥사이드 촉매 지지체 및 이로부터 제조된 촉매 입자, 이의 제조 방법 및 상기 촉매 입자의 탈수소화 촉매로서의 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

함침 방법 또는 분무 건조에 의한 탈수소화 촉매의 제조가 공지되어 있다. 이러한 방법에서, 촉매적 활성 금속은 함침 방법에 의해 옥사이드 지지체 또는 규산염 지지체상에 적용되거나, 촉매가 공침된(coprecipitated) 옥사이드 전구체의 분무 건조에 의해 제조된다.

[0003]

독일 특허 제 A 196 54 391 호는, 본질적인 단사정계(monoclinic)  $\text{ZrO}_2$ 를  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 의 용액에 의해

함침시키거나,  $ZrO_2$ 를  $Pt(NO_3)_2$ 의 제 1 용액에 의해 함침시키고 이어서  $La(NO_3)_3$ 의 제 2 용액에 의해 함침시킴으로써 탈수소화 촉매를 제조하는 것을 기술한다. 상기 함침된 지지체는 건조되고 이어서 하소된다. 이와 같이 제조된 촉매는, 예컨대 프로판을 프로펜으로 탈수소화하기 위한 탈수소화 촉매로서 사용된다.

[0004] 상기 촉매 지지체는, 콜-겔(sol-gel) 방법, 염의 침전, 상응하는 산의 탈수소화, 건조 혼합, 슬러리화 또는 분무 건조에 의해 통상적인 방식으로 제조된다. 예컨대,  $ZrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 가 혼합된 옥사이드의 제조를 위해, 우선 높은 수분 함량을 갖는 화학식  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ 의 지르코늄 옥사이드가 적절한 지르코늄-함유 전구체의 침전에 의해 제조될 수 있다. 적절한 지르코늄의 전구체는, 예컨대  $Zr(NO_3)_4$ ,  $ZrOCl_2$  또는  $ZrCl_4$ 이다. 실제의 침전이 염기, 예컨대  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Na_2CO_3$  및  $NH_3$ 의 첨가에 의해 수행되고, 이는 예컨대 유럽특허 제 A 0 849 224 호에 기술되어 있다.

[0005]  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 가 혼합된 옥사이드를 제조하기 위해, 지르코늄-함유 전구체가 규소-함유 전구체와 혼합될 수 있다.  $SiO_2$ 를 위한 매우 적절한 전구체는, 예컨대  $SiO_2$ 의 수분-함유 콜, 예컨대 루독스(Ludox, 상표)이다. 상기 두 성분은, 예컨대 간단한 기계적인 혼합 또는 분무 탑내에서의 분무 건조에 의해 혼합될 수 있다.

[0006] 화염 분무 열분해에 의한 금속 촉매의 공지된 제조 방법이 문헌[Pisduangnawakij et al., Applied Catalysis A: General 370 1-6, 2009]에 기술되어 있다. 상기 문헌에서, 자일렌중에 백금 및 주석의 전구체 화합물을 및 지지체인 알루미늄 옥사이드의 전구체 화합물을 함유하는 용액이 에어로졸로 전환되며, 이는 상기 전구체 화합물의 분해 온도를 초과하는 온도에서 열분해 반응기내의 불활성 운반(carrier) 기체중에서 처리되고, 이어서 형성된 미세하게 분해된 금속이 운반 기체로부터 분리된다.

### 발명의 내용

[0007] 본 발명에 의해 해결될 문제점은 탈수소화 촉매를 위한 옥사이드 지지체의 값싸고 시간-절약적인 제조 방법을 제공하는 것이며, 이때, 제조된 탈수소화 촉매는 함침 방법 또는 분무 건조에 의해 독점적으로 제조된, 종래 기술의 촉매에 대한 활성 및 선택성에 있어 필적할만 해야 한다.

[0008] 이러한 문제점은 지르코늄 다이옥사이드 및 선택적으로 규소 옥사이드를 함유하는 촉매 지지체 입자의 제조 방법에 의해 해결되며, 상기 제조 방법은 다음의 단계를 포함한다:

[0009] (i) 지르코늄 다이옥사이드 및 선택적으로 규소 옥사이드의 전구체 화합물을 함유하는 용액을 제조하는 단계;

[0010] (ii) 상기 용액을 에어로졸로 전환하는 단계;

[0011] (iii) 상기 에어로졸을 직접 또는 간접적으로 가열된 열분해 대역으로 도입하는 단계;

[0012] (iv) 열분해를 수행하는 단계; 및

[0013] (v) 형성된 촉매 입자를 열분해 기체로부터 분리하는 단계.

[0014] 옥사이드-형성 전구체 화합물은 에어로졸로서 열분해 대역으로 공급된다. 열분해 대역으로 공급된 에어로졸이 모든 옥사이드-형성 전구체 화합물을 함유하는 단지 하나의 용액의 분무화에 의해 제조되는 것이 바람직하다. 이러한 방식에서, 제조된 입자의 조성이 균질하고 일정한 것이 항상 보장된다. 따라서, 에어로졸로 전환될 용액을 제조하는 동안, 개별적인 성분은 용액중에 함유된 옥사이드-형성 전구체가 용액이 분무화될 때까지 함께 서로 균질하게 용해되도록 바람직하게 선택된다. 다르게는, 옥사이드-형성 전구체를 함께 함유하는 몇몇의 상이한 용액을 사용하는 것이 또한 가능하다. 상기 용액은 극성 및 비극성 용매 둘 다 또는 용매 화합물을 함유할 수 있다.

[0015] 열분해 대역에서, 옥사이드의 형성과 함께 옥사이드 전구체의 분해 및/또는 산화가 발생한다. 열분해는 일반적으로 다양한 비표면(specific surface)을 갖는 구형 입자를 생산한다.

[0016] 열분해 대역내의 온도는 옥사이드를 형성하기에 충분한 온도, 통상적으로 500 내지 2000°C이다. 열분해는 바람직하게는 900 내지 1500°C의 온도에서 수행된다.

[0017] 열분해 반응기는, 예컨대 전기 로에 의해 외부로부터 간접적으로 가열될 수 있다. 간접적인 가열에서 요구되는 외부로부터 내부로의 온도 구배 때문에, 상기 로는 열분해에 요구되는 상응하는 온도보다 훨씬 더 뜨거워야 한

다. 간접적인 가열은 열적으로 안정한 물질 및 비싼 반응기 구조물을 요구하지만, 요구되는 기체의 총량은 화염 반응기의 경우보다 더 적다.

## 도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은, 침전 및 분무 건조에 의해 제조된 지지체를 갖는 기준 촉매(-)의 활성 및 선택성, 및 함침에 의해 각각의 경우에 적용된 추가의 원소를 갖고 화염 합성으로부터 유도된 지지체를 갖는 본 발명에 따른 촉매(■)의 활성 및 선택성을 나타낸다. 동일한 조성의 독점적으로 화염-합성된 촉매(▲)의 결과가 또한 나타나 있다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

바람직한 실시양태에서, 열분해 대역은 화염에 의해 가열된다(화염 분무 열분해). 이때, 상기 열분해 대역은 점화 장치를 포함한다. 직접적인 가열을 위해, 바람직하게는 수소, 메탄 또는 에틸렌이 사용되지만, 통상적인 가연성 기체가 사용된다. 상기 열분해 대역내의 온도는 가연성 기체의 양 대 기체의 총량의 비율에 의해 요구되는 바와 같이 조정될 수 있다. 기체의 총량을 낮게 유지하되, 그럼에도 불구하고 가능한한 높은 온도를 달성하기 위해, 상기 열분해 대역은 또한 공기 대신 순수한 산소가 가연성 기체의 연소를 위한 O<sub>2</sub> 공급원으로서 공급될 수 있다. 기체의 총량은 또한 에어로졸 및 에어로졸의 증발된 용매를 위한 운반 기체를 포함한다. 상기 열분해 대역으로 공급된 에어로졸은 바람직하게는 직접 화염내로 공급된다. 일반적으로 공기가 에어로졸을 위한 운반 기체로서 바람직하지만, 질소, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 또는 가연성 기체, 예컨대 수소, 메탄, 에틸렌, 프로판 또는 부탄이 또한 사용될 수 있다.

[0020]

본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시양태에서, 열분해 대역은 전기 플라즈마 또는 유도 플라즈마에 의해 가열된다.

[0021]

화염 분부 열분해 장치는 일반적으로 분무화될 액체를 위한 저장 컨테이너, 운반 기체를 위한 공급 파이프, 가연성 기체 및 산소-함유 기체, 중앙 에어로졸 노즐 및 이 주위에 배열된 환형 연소기, 필터 요소를 포함하는 기체-고체 분리를 위한 장치, 고체 배출 장치 및 배기 가스 배출구를 포함한다. 입자는 급랭 기체, 예컨대 질소 또는 공기에 의해 냉각된다.

[0022]

안정된 온도 프로파일을 생성하기 위해, 바람직하게는 관-형상의 연소 공간이 단열된다.

[0023]

열분해 결과, 다양한 비표면을 갖는 구형 입자를 함유하는 열분해 기체가 제조된다. 제조된 입자의 크기 분포는, 다른 것들중에서, 열분해 대역내로 공급된 에어로졸의 점적 크기 스펙트럼 및 사용된 용액의 농도로부터 기인한다.

[0024]

바람직하게는, 열분해 기체로부터 형성된 입자가 분리되기 전에, 상기 열분해 기체는 입자의 소결이 제외되도록 냉각된다. 이러한 이유 때문에, 상기 열분해 대역은 바람직하게는 열분해 반응기의 연소 공간에 인접한 냉각 대역을 포함한다. 사용된 필터 요소에 따라, 열분해 기체 및 이에 함유된 촉매 입자를 약 100 내지 500°C의 온도까지 냉각시키는 것이 일반적으로 요구된다. 약 100 내지 150°C까지 냉각시키는 것이 바람직하게 발생한다. 상기 열분해 대역을 떠난 후, 촉매 입자를 함유하고 부분적으로 냉각된 상기 열분해 기체는 상기 입자를 열분해 기체로부터 분리시키기 위한 장치(필터 요소를 포함함)로 들어간다. 냉각을 위해, 급랭 기체, 예컨대 질소, 공기 또는 수분-습윤된 기체가 상기 장치 내로 공급된다.

[0025]

적절한 지르코늄 다이옥사이드-형성 전구체 화합물은 알콜레이트, 예컨대 지르코늄(IV) 에탄올레이트, 지르코늄(IV) n-프로판올레이트, 지르코늄(IV) 이소프로판올레이트, 지르코늄(IV) n-부탄올레이트 및 지르코늄(IV) tert-부탄올레이트이다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 바람직하게는 n-프로판올중의 용액으로서의 지르코늄(IV) 프로판올레이트가 ZrO<sub>2</sub> 전구체 화합물로서 사용된다.

[0026]

다른 적절한 지르코늄 다이옥사이드-형성 전구체 화합물은 카복실레이트, 예컨대 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 프로피오네이트, 지르코늄 옥살레이트, 지르코늄 옥토에이트, 지르코늄 2-에틸-헥사노에이트, 지르코늄 네오데카노에이트, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 프로피오네이트, 지르코늄 옥살레이트, 지르코늄 옥타노에이트, 지르코늄 2-에틸헥사노에이트, 지르코늄 네오데카노에이트 및/또는 지르코늄 스테아레이트, 지르코늄 프로피오네이트이다. 본 발명에 따른 방법의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 지르코늄(IV) 아세틸아세토네이트가 전구체 화합물로서 사용된다.

- [0027] 하나의 실시양태에서, 상기 전구체 화합물은 규소 다이옥사이드 전구체 화합물을 추가로 포함한다. 규소 다이옥사이드를 위한 가능한 전구체는 유기실란, 및  $\text{SiCl}_4$ 와 저급 알콜 또는 저급 카복실산의 반응 생성물이다. 전술된 유기실란 및/또는 -실라놀과 Si-O-Si 단위의 축합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 실록산이 바람직하게 사용된다. 또한,  $\text{SiO}_2$ 를 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 전구체 화합물은 헥사메틸다이실록산을 실리카-형성 전구체 화합물로서 포함한다.
- [0028] 극성 및 비극성 용매 둘 다 또는 용매 혼합물이 에어로졸 형성에 요구되는 용액을 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0029] 바람직한 극성 용매는 물, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, n-프로판온, n-부탄온, 다이에틸 에터, tert-부틸-메틸 에터, 테트라하이드로퓨란,  $\text{C}_1\text{-C}_8$  카복실산, 에틸 아세테이트 및 이들의 혼합물이다.
- [0030] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 상기 전구체 화합물, 바람직하게는 상기 모든 전구체 화합물은 아세트산, 에탄올 및 물의 혼합물에 용해된다. 바람직하게는 상기 혼합물은 30 내지 75 중량%의 아세트산, 30 내지 75 중량%의 에탄올 및 0 내지 20 중량%의 물을 함유한다. 특히, 지르코늄(IV) 아세틸아세토네이트 및 헥사메틸다이실록산이 아세트산, 에탄올 및 물의 혼합물에 용해된다.
- [0031] 바람직한 비극성 용매는 툴루엔, 자일렌, n-헵탄, n-펜탄, 옥탄, 이소옥탄, 사이클로헥산, 메틸, 에틸 또는 부틸 아세테이트 또는 이들의 혼합물이다. 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 또는 탄화수소의 혼합물이 또한 적절하다. 자일렌이 특히 바람직하다.
- [0032] 특히,  $\text{Zr}(\text{IV})$  에틸헥사노에이트 및 헥사메틸다이실록산은 자일렌에 용해된다.
- [0033] 분무 열분해에 의해 제조된 촉매 지지체 입자는 바람직하게는 36 내지 70  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 갖는다.
- [0034] 이어서, 제조된 촉매 지지체 입자는, 백금, 주석, 및 란타늄 및 세슘으로부터 선택된 하나 이상의 다른 원소의 화합물을 함유하는 하나 이상의 용액에 의해 함침된다. 함침된 촉매 지지체 입자는 건조되고 하소된다.
- [0035] 따라서, 본 발명은 또한 지르코늄 다이옥사이드-함유 지지체상에 백금 및 주석, 및 란타늄 및 세슘으로부터 선택된 하나 이상의 다른 원소를 포함하는 촉매 입자의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 제조 방법은 상기 (i) 내지 (v)의 단계, 및 추가로 다음의 단계를 포함한다:
- [0036] (vi) 형성된 촉매 지지체 입자를 백금, 주석, 및 란타늄 및 세슘으로부터 선택된 하나 이상의 다른 원소의 화합물을 함유하는 하나 이상의 용액에 의해 함침시키는 단계; 및
- [0037] (vii) 상기 함침된 촉매 지지체 입자를 건조시키고 하소시키는 단계.
- [0038] 일반적으로, 사용된 전구체 화합물은 하소에 의해 상응하는 옥사이드로 전환될 수 있는 화합물이다. 예컨대, 하이드록사이드, 카보네이트, 옥살레이트, 아세테이트, 클로라이드 및 상응하는 금속의 혼합된 하이드록시카보네이트가 적절하다.
- [0039] 일반적으로, 탈수소화-활성 성분은 함침에 의해 적용된다. 그러나, 함침 대신, 탈수소화-활성 성분은 또한 다른 방법, 예컨대 금속 염 전구체의 분무에 의해 적용될 수 있다. 백금이  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  또는  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 로서 바람직하게 사용된다. 물 및 유기 용매 둘 다가 용매로서 적절하다. 물 및 저급 알콜, 예컨대 메탄올 및 에탄올이 특히 적절하다.
- [0040] 또한, 귀금속이 탈수소화-활성 성분으로서 사용될 경우, 적절한 전구체는 상응하는 귀금속 콜이며, 상기 귀금속 콜은 공지된 방법중 하나, 예컨대 환원제와 함께 안정화제, 예컨대 PVP의 존재하에 금속 염의 환원에 의해 제조될 수 있다. 독일특허출원 제 195 00 366 호에 상기 제조 기술의 상세한 설명이 있다.
- [0041] 촉매내의 탈수소화-활성 성분으로서 백금의 함량은 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%이다.
- [0042] 또한, 상기 촉매는 적어도 주석을 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%의 양으로 함유한다. 적절한 주석 화합물은 카복실레이트, 예컨대 주석(II) 아세테이트, 주석 2-에틸헥사노에이트 또는 주석(II) 클로라이드이다.

- [0043] 바람직한 실시양태에서, Pt의 적재/loading)는 0.05 내지 1 중량%이고, Sn의 적재는 0.05 내지 2 중량%이다.
- [0044] 또한, 활성 질량은 적어도 세슘 및 란타늄을 함유하는 다음의 추가 성분을 함유할 수 있다:
- [0045] - 세슘 및 선택적으로 0.1 내지 10 중량%의 함량을 갖는 칼륨. 하소에 의해 옥사이드로 전환될 수 있는 화합물, 예컨대 하이드록사이드, 카보네이트, 옥살레이트, 아세테이트 또는 포르메이트가 세슘 또는 칼륨 옥사이드 전구체로서 사용된다.
- [0046] - 란타늄 및 선택적으로 0.1 내지 10 중량%의 함량을 갖는 세륨. 란타늄이 사용되는 경우, 예컨대 란타늄 옥사이드 카보네이트,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 란타늄 포르메이트, 란타늄 아세테이트 및 란타늄 옥살레이트가 전구체 염으로서 적절하다.
- [0047] 활성 성분을 촉매 지지체상에 적용한 후, 하소가 400 내지 1000°C, 바람직하게는 500 내지 700°C, 특히 바람직하게는 550 내지 650°C의 온도에서 수행된다.
- [0048] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 지지체 및 촉매 입자에 관한 것이다. 이들은 바람직하게는 20 내지 70  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면을 갖는다.
- [0049] 바람직한 실시양태에서, 상기 촉매 지지체는 다음의 백분율 조성을 갖는다: 30 내지 99.5 중량%의  $\text{ZrO}_2$ , 0.5 내지 25 중량%의  $\text{SiO}_2$ . 추가로, 상기 촉매 입자는 지지체의 질량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%의 Pt, 0.1 내지 10 중량%의 Sn, La 및/또는 Cs를 함유하며, 이때, 적어도 Sn 및 적어도 La 또는 Cs가 포함된다.
- [0050] 또한, 본 발명은 상기 촉매 입자의 수소화 촉매 또는 탈수소화 촉매로서의 용도에 관한 것이다. 알칸, 예컨대 부탄 및 프로판뿐만 아니라 에틸벤젠이 바람직하게는 탈수소화된다.
- [0051] 프로판을 프로펜으로 탈수소화하기 위한 본 발명에 따른 촉매의 용도가 특히 바람직하다.
- [0052] 본 발명이 하기 실시예로 더욱 상세하게 설명된다.
- [0053] **실시예**
- [0054] 사용된 화학약품
- [0055] 지르코늄 아세틸아세토네이트  $\text{Zr}(\text{acac})_2$ (98%)
- [0056] 지르코늄(IV) 프로폭사이드  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ (1-프로판올중의 70%)
- [0057] 헥사메틸다이실록산(HMDSO)(98%)
- [0058]  $\text{CsNO}_3$
- [0059]  $\text{KNO}_3$
- [0060]  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- [0061]  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- [0062] 아세트산(100%), 에탄올(96%) 및 물(탈이온화됨)의 혼합물
- [0063] 자일렌(이성질체의 혼합물)
- [0064] 전구체 화합물 용액의 제조
- [0065] 용매는 4.6 : 4.6 : 1의 중량비의  $\text{HoAc}$  :  $\text{EtOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$ 이다. 아세트산-에탄올 혼합물을 신선하게 제조하였다. Si 및 Zr을 위한 전구체 화합물을 여기에 용해시켰다.
- [0066] 실시예를 위한 전구체 화합물의 극성 용액의 조성을 하기 표 1에 나타냈다.

**표 1**

[0067]

## 비극성 혼합물(자일렌)용 전구체 화합물 용액의 조성

[g]	물질	순도[중량%]
374.40	Zr[IV] 에틸헥사노에이트	97
10.11	헥사메틸다이실록산	99

[0068]

화염 분무 열분해에 의한 촉매 지지체 입자의 제조

[0069]

전구체 화합물을 함유하는 용액을 2-성분 노즐을 통해 피스톤 펌프로 공급하고 상응하는 양의 공기로 원자화하였다. 상응하는 온도를 달성하기 위해, 이따금씩 에틸렌-공기 혼합물로부터의 지지체 화염(노즐 주위에 위치한 환형 연소기를 통해 공급됨)을 사용하였다. 압력 강하를 1.1 바(bar)에서 일정하게 유지시켰다.

[0070]

화염 합성 조건을 하기 표 2에 요약하였다.

표 2

[0071]

## 화염 분무 열분해로부터의 지지체를 위한 시험 파라미터

용매	$C_{Zr}$ [mol/kg용액]	전구체 화합물의 유속 [m1/시간]	총 기체 흐름 [l/시간]	분산 기체 흐름 [l/시간]
자일렌	1	310	3500	1200

[0072]

입자를 분리하기 위해 백하우스(baghouse) 필터를 사용하였다. 5 바 압력의 질소 서지(surge)를 필터 주머니에 적용함으로써 이러한 필터를 청소할 수 있다.

[0073]

화염-합성된 지지체의 함침

[0074]

함침을 유럽특허 제 1 074 301 호의 실시예 4와 같이 수행하였다. 에탄올중의  $SnCl_2$  및  $H_2PtCl_6$ 의 용액을 1 내지 2 mm의 체 분획의 화염-합성된  $SiO_2/ZrO_2$  지지체상에 부었다. 과량의 용액을 회전 증발기내에서 제거하고, 고체 물질을 건조시키고 하소시켰다. 이를 위해,  $CsNO_3$  및  $La(NO_3)_3$ 의 수용액을 첨가하고, 상청액을 제거하였다. 건조 및 하소시킨 후,  $23 \text{ m}^2$ 의 BET 표면적을 갖는 촉매를 수득하였다.

[0075]

기준 촉매

[0076]

습식-화학적 경로에 의해 실시예 4에 따라 제조한, 유럽특허 제 1 074 301 호에 따른 기준 촉매는 95 중량%  $ZrO_2$ , 5 중량%  $SiO_2$ (지지체), 0.5 중량% Pt, 1 중량% Sn, 3% La, 0.5 중량% Cs 및 0.2 중량% K(지지체의 질량을 기준으로, 활성 및 촉진제 금속)로 이루어져 있다. 졸/겔 방법에 따라 침전에 의해 수득된 옥사이드 혼합물을 분무 건조시켜 지지체를 수득하였다.

[0077]

촉매 측정

[0078]

프로판 탈수소화를 약 600°C에서 수행하였다: 21 N1/시간 총 기체(20 N1/시간 프로판, 내부 표준으로서 1 N1/시간 질소), 5 g/시간 물. 400°C에서 재생을 수행하였다: 2시간의 21 N1/시간  $N_2$  + 4 N1/시간 공기; 2시간의 25 N1/h 공기; 1시간의 25 N1/시간 수소.

[0079]

전환, 장기 안정성 및 프로펜 형성의 선택성을 촉매 시험에서 조사하였다. 이어지는 함침과 함께 화염 합성으로부터 제조된 촉매는, 최적 작동 조건에서, 프로판의 프로펜으로의 자가열 탈수소화에서 48%의 전환 및 95%의 선택성을 나타냈다.

[0080]

비교를 위한 도 1은, 침전 및 분무 건조에 의해 제조된 지지체를 갖는 기준 촉매(-)의 활성 및 선택성, 및 함침에 의해 각각의 경우에 적용된 추가의 원소를 갖고 화염 합성으로부터 유도된 지지체를 갖는 본 발명에 따른 촉매(■)의 활성 및 선택성을 나타낸다. 동일한 조성의 독점적으로 화염-합성된 촉매(▲)의 결과가 또한 나타나 있다. 시간(시)이 횡좌표상에 나타나 있고, 프로판의 프로펜으로의 자가열 탈수소화에 대한 전환(40 내지 50%) 및 선택성(80% 초과)이 종좌표상에 나타나 있다.

[0081]

3개의 촉매가 필적할만한 성능을 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 기준 촉매는 보다 낮은 초기 선택성을

갖는다. 그러나, 몇 주의 시험 사이클에 걸쳐, 이는 대등해졌다. 따라서, 화염-합성된 촉매 및 화염-합성된 지지체는 (본 발명에 따른) 추가 원소의 습식-화학적 적용 후에 숙성된 촉매(이의 지지체는 분무 건조에 의해 수득됨)와 유사하게 행동하였다.

## 도면

### 도면1

