



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0021711
(43) 공개일자 2018년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 21/10 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01) B01J 23/14 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01) C07C 6/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 21/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7036793
(22) 출원일자(국제) 2016년06월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/065087
(87) 국제공개번호 WO 2017/001448
국제공개일자 2017년01월05일
(30) 우선권주장
15174327.5 2015년06월29일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에스엠에이치 코., 엘티디.
태국, 방콕 방쓰 10800, 1 시암 시멘트 로드
(72) 발명자
수리에 콩끼앗
태국 10270 사뭇쁘라칸 무앙 디스트릭트 팍남 85
짚타라숙 암나르트
태국 80140 탐마랏 나콘 시 팍 파낭 315
짜리왓차라 웃티텡
태국 10400 방콕 던덴 플로어 8501/806
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 탈수소화 촉매 및 상기 촉매를 사용하는 방법

(57) 요약

본 발명은 i) 금속 M1, M2, M3 및 M4를 포함하는 산화물 형태의 촉매(여기서, M1은 Si, Al, Zr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; M2는 Pt, Cr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; M3은 W, Mo, Re 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; M4는 Sn, K, Y, Yb 및 이들의 혼합물로부터 선택됨); 및 ii) 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 유도체, 바람직하게는 금속, 수소화물, 염, 복합체 또는 합금 형태의 유도체중 1종 이상으로부터 선택된 수소 포착제;를 포함하는 탄화수소 전환 촉매; 및 이 촉매를 사용하는 탄화수소 전환 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/04 (2013.01)

B01J 23/14 (2013.01)

B01J 23/28 (2013.01)

B01J 23/42 (2013.01)

C07C 5/3332 (2013.01)

C07C 5/3337 (2013.01)

C07C 6/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄화수소 전환 촉매로서,

- i) 금속 M1, M2, M3 및 M4를 포함하는 산화물 형태의 촉매, 및
- ii) 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 유도체, 바람직하게는 금속, 수소화물, 염, 복합체(complex) 또는 합금 형태의 유도체 중 1종 이상으로부터 선택되는 수소 포착제를 포함하고,

M1은 Si, Al, Zr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M2는 Pt, Cr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M3은 W, Mo, Re 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M4는 Sn, K, Y, Yb 및 이들의 혼합물로부터 선택되며;

M1의 질량 분율은 0.1 내지 0.8의 범위이고;

M2의 질량 분율은 0.001 내지 0.2의 범위이고;

M3의 질량 분율은 0.001 내지 0.2의 범위이고;

M4의 질량 분율은 0.0001 내지 0.2의 범위이고; 및

산소의 질량 분율은 0.1 내지 0.8의 범위인 탄화수소 전환 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 중 1종 이상이 Li, Na, K, Mg, Ca 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 Na 및 Mg으로부터 선택되는 탄화수소 전환 촉매.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

촉매 i)와 수소 포착제 ii)의 중량비가 1 내지 99 대 99 내지 1인 탄화수소 전환 촉매.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

M2가 Pt이고 M3이 W인 탄화수소 전환 촉매.

청구항 5

탄화수소 공급물 스트림을 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 탄화수소 전환 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 포화 탄화수소 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물의 올레핀 생성물로의 전환 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 탄화수소 공급물 스트림이 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 파라핀, 바람직하게는 프로판, n-부탄 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 파라핀 중 1종 이상을 포함하는 전환 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

약 200 내지 700℃의 온도에서 상기 탄화수소 전환 촉매를 산화제로 가열하는 단계를 포함하는 상기 탄화수소 전환 촉매의 재생 단계를 추가로 포함하는 전환 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 산화제가 공기 또는 산소를 포함하는 전환 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄화수소 전환 촉매 및 포화 탄화수소 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물을 올레핀 생성물로 전환시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올레핀, 특히 에틸렌 및 프로필렌을 포함한 경질 올레핀은 유용한 탄화수소 제품이다. 그들은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 에틸벤젠, 아세톤, 페놀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 기타 폴리머 및 기타 석유 화학 제품을 포함한 다양한 최종 생성물을 제조하는데 유용하다. 비록 이들의 가격이 시간이 지남에 따라 변동하지만 업계에서의 요구는 계속해서 증가하고 있다.

[0003] 산업적 필요를 충족시키기 위해, 올레핀을 제조하는데 많은 방법들이 사용되어왔다. 그러나 파라핀과 같은 저급 공급 원료로부터 올레핀을 생산하는 것이 일반적으로 경제적으로 더 매력적이다. 포화 파라핀을 올레핀으로 전환시키는 통상적인 방법은 열분해(thermal cracking)이다. 이것은 매우 에너지 집약적인 방법으로서 생성물 선택성을 조정하고 제어하기가 어렵다.

[0004] 촉매 분해(catalytic cracking)는 나중에 개발된 방법이다. 적절한 촉매 재료, 일반적으로 제올라이트계 재료를 사용하면, 덜 엄격한 작동 조건에서 탄화수소 분해가 발생할 수 있다.

[0005] 또한 당해 분야에서는 적절한 촉매를 사용하는 탈수소화에 의해 포화 파라핀을 탄소 원자수가 동일한 올레핀으로 전환시키는 방법이 공지되어 있다. 탈수소화 반응은 수득된 올레핀을 목적으로 하는 생성물(들)로 추가로 전환시키기 위한 적절한 반응 단계가 뒤따를 수 있다. 예를 들어, 탈수소화 단계는 탈수소화 단계로부터 수득된 올레핀을 상이한 올레핀으로 전환시키는 복분해 단계가 뒤따를 수 있다.

[0006] 탈수소화 및 다음 반응 단계, 예를 들면 복분해 동안 다양한 부반응, 예를 들어 에탄, 프로판 또는 부탄의 탈수소화 반응의 바람직한 최종 생성물인 에틸렌, 프로필렌 또는 부텐의 (재)수소화가 일어날 수 있다. 다시 말해, 수소의 발생은 수득된 올레핀을 추가로 반응시키는데 있어 단점이 될 수 있다.

발명의 내용

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 수소의 부반응이 감소되거나 실질적으로 방지될 수 있는 탄화수소 전환 촉매 및 이를 사용하는 각각의 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 이 목적은 i) 금속 M1, M2, M3 및 M4를 포함하는 산화물 형태의 촉매로서, M1이 Si, Al, Zr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; M2는 Pt, Cr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; M3은 W, Mo, Re 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; M4는 Sn, K, Y, Yb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; 또한 M1의 질량 분율은 0.1 내지 0.8의 범위이고; M2의 질량 분율은 0.001 내지 0.2의 범위이고; M3의 질량 분율은 0.001 내지 0.2의 범위이고; M4의 질량 분율은 0.0001 내지 0.2의 범위이고; 산소의 질량 분율은 0.1 내지 0.8의 범위인 촉매; 및 ii) 알칼리 및/또는 알칼리 토금속 유도체, 바람직하게는 금속, 수소화물, 염, 복합체 또는 합금 형태의 유도체 중 1종 이상으로부터 선택된 수소 포착제(scavenger)를 포함하는 탄화수소 전환 촉매에 의해 이루어진다.

[0009] 또한 본 발명에 따르면, 탄화수소 공급물 스트림을 본 발명의 탄화수소 전환 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 포화 탄화수소 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물을 올레핀 생성물로 전환시키는 방법이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 바람직한 구현예는 하위 청구항에 개시되어 있다.

- [0011] 본 발명의 또 다른 구현예에서, M1의 질량 분율은 0.2 내지 0.6의 범위이고, M2의 질량 분율은 0.0015 내지 0.15, 바람직하게는 0.0015 내지 0.05의 범위이고, M3의 질량 분율은 0.005 내지 0.15, 바람직하게는 0.01 내지 0.1의 범위이고/이거나, M4의 질량 분율은 0.00015 내지 0.03, 바람직하게는 0.0003 내지 0.01의 범위이다. 다른 구현예에서, 산소의 질량 분율은 0.2 내지 0.6의 범위이다.
- [0012] 또 다른 구현예에서, M2는 Pt이고/이거나 M3은 W이다.
- [0013] 일 구현예에서, 본 발명의 탄화수소 공급물의 전환 방법은 200 내지 700℃, 바람직하게는 300 내지 650℃, 보다 바람직하게는 400 내지 600℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0014] 또 다른 구현예에서, 산화물 형태의 촉매는 금속 M5를 추가로 포함한다(즉, 화학식 M1M2M3M4M5O의 촉매).
- [0015] 바람직하게는, M5는 Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 이들의 혼합물로부터 선택되고; 및
- [0016] M5의 질량 분율은 바람직하게는 0.005 내지 0.1, 더욱 바람직하게는 0.005 내지 0.05의 범위이다.
- [0017] M1 내지 M4 및 O의 질량 분획, 및 M1 내지 M5 및 O의 질량 분획은 각각 본 발명의 촉매에서 그 합계가 1이 된다.
- [0018] 일 구현예에서, 알칼리 및/또는 알칼리 토금속 중 1종 이상은 Li, Na, K, Mg, Ca 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 Na 및 Mg로부터 선택된다.
- [0019] 놀랍게도, 본 발명의 탄화수소 전환 촉매에 사용되는 수소 포착제는 원하지 않는 상황에서 수소를 제거할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본 발명을 위해 선택된 수소 포착제는 상당한 수소 저장 용량을 함유한다. 수소 포착제의 수소 저장 능력은 가역적이거나 비가역적일 수 있다.
- [0020] 산화물 형태의 촉매는 원하는 다중 금속 조성을 얻기 위해 원소 M1 내지 M4 또는 M1 내지 M5의 모든 전구체를 함께 혼합한 후 적절한 열처리를 수행함으로써 제조될 수 있다. 원소 전구체는 적절한 열처리에 의해 최종 촉매에서 원하는 형태의 원소, 바람직하게는 산화물로 전환될 수 있는 원하는 원소를 함유하는 출발 화합물이다. 예를 들어, M1 내지 M5의 전구체는 상기 원소의 산화물, 할라이드, 알콕사이드, 니트레이트, 카보네이트, 포르메이트, 옥살레이트, 아민 또는 히드록시드를 포함할 수 있다.
- [0021] 원소 전구체의 혼합은 건조 형태 또는 습윤 형태로 발생할 수 있다. 이들이 건조 형태로 혼합되는 경우, 원소 전구체는 분말 형태로 편리하게 제공될 수 있다. 원소 전구체의 분말은 혼합기에서 물리적 혼합에 의해 쉽게 혼합될 수 있다. 원소 전구체 혼합물은 이후 적합한 형태의 열처리, 바람직하게는 소성되어 산화물 형태의 최종 촉매를 얻는다. 이들이 습윤 형태로 혼합되는 경우, 원소 전구체는 용액 및/또는 현탁액 형태로 제공될 수 있다. 원소 전구체 용액 및/또는 현탁액의 혼합물은 이후 건조시켜 용매를 제거한다. 이어서, 건조된 혼합물에 적절한 열처리, 바람직하게는 소성을 가하여 최종 촉매를 얻는다. 대안적으로 및 바람직하게는, 원소 전구체 중 일부는 건조 형태로 제공될 수 있고 원소 전구체 중 일부는 습윤 형태로 제공될 수 있다. 건조 및 습윤 원소 전구체는 함침, 초기 습윤, 이온 교환 또는 당해 분야에 공지된 다른 방법을 포함하는 통상적인 방법에 의해 배합될 수 있다. 이어서, 수득된 혼합물을 적절한 열처리, 바람직하게는 소성하여 최종 촉매를 얻는다. 적절한 열처리는 원소 전구체의 적어도 일부를 제거하고 및/또는 최종 촉매에서 대응하는 원소의 원하는 형태로 전환시킬 수 있는 선택된 분위기 및 선택된 온도를 포함한다. 상기 원소가 최종 촉매에서 산화 형태로 존재하는 것이 특히 바람직하다. 상기 선택된 분위기는 산화 분위기, 환원 분위기 및 불활성 분위기를 포함할 수 있다. 바람직한 일 구현예에서, 제조된 촉매 분말을 공기 중에서 300℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 1 내지 24시간, 더욱 바람직하게는 400℃ 내지 700℃에서 2 내지 10 시간 동안 소성시킨다.
- [0022] 또한 산화물 형태의 촉매는 하나 이상의 원소 전구체를 개별적으로 소성시킨 다음, 각각의 산화물 원소 전구체를 배합하고 최종적으로 소성시켜 제조할 수도 있다. 예를 들어, 지르코니아, 알루미늄, 실리카 및/또는 제올라이트(M1)의 지지체를 사용하여 개별적으로 또는 동시에 M2, M3 및 M4 및/또는 M5를 그 위에 함침시킨다. 개별적으로 제조된 각각의 조성물은 물리적으로 혼합하고 최종적으로 소성한다. 수소 포착제는 이들 혼합물 중 어느 하나에 첨가하거나 모든 금속 M1 내지 M5 및 수소 포착제의 최종 혼합물을 제조할 때 첨가할 수 있다.
- [0023] 바람직한 일 구현예에서, 탄화수소 전환 촉매는 소성되고 고체 형태인 산화물 형태의 촉매를 바람직하게는 또한 고체 형태로 제공되는 수소 포착제와 물리적으로 혼합함으로써 제조된다.
- [0024] 본 발명에 적합하게는, 수소 포착제는 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 유도체 형태, 바람직하게는 금속, 수소화물, 염, 복합체, 합금 또는 이들의 혼합물이다.

- [0025] 수소 포착제는 바람직하게는 수소 포착제 전구체를 적절한 열처리, 바람직하게는 300℃ 내지 700℃, 보다 바람직하게는 400℃ 내지 600℃ 범위의 온도에서 2시간 내지 24시간 동안 소성시킴으로써 제조된다.
- [0026] 수소 포착제 전구체는 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 화합물, 바람직하게는 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 염일 수 있다.
- [0027] 일 구현예에서, 수소 포착제 전구체는 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0028] 적절한 열처리 온도 및/또는 탄화수소 전환 온도에서, 수소 포착제 전구체는 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 유도체 형태로 분해되는 것으로 밝혀졌다. 이와 관련하여, 본 발명의 일 구현예에서, 수소 포착제는 탄화수소 전환 촉매에서 산화 물 형태로 존재하지 않고, 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 유도체 형태, 바람직하게는 금속, 수소화물, 염, 복합체, 합금 형태 또는 이들의 혼합물 형태이다.
- [0029] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 탄화수소 전환 촉매의 제조는 상업적 반응기에 적합한 형상으로 촉매 분말을 성형하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 상업용 반응기에 적합한 형태는 펠릿, 압출물, 구 등을 포함할 수 있다. 촉매의 성형을 용이하게 하기 위해 충분한 바인더 물질이 촉매 조성물에 추가로 첨가될 수 있다.
- [0030] 탄화수소 공급물 스트림을 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)와 접촉시키는 단계는 개별적으로 또는 동시에 일어날 수 있다. 바람직한 일 구현예에서, 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)를 혼합하고, 탄화수소 공급물 스트림을 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)와 동시에 접촉시킨다. 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)의 혼합은 미시적 수준 또는 거시적 수준에서 수행할 수 있다. 일 구현예에서, 수소 포착제 또는 그의 전구체를 촉매 i)의 제조 단계에 첨가한다. 바람직하게는, 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)의 분말을 탄화수소 공급물 스트림과 접촉하기 전에 물리적으로 혼합한다. 분말 혼합물은 탄화수소 공급물 스트림과 접촉하기 전에 선택적으로 적절한 결합제가 첨가된 적절한 형태로 성형될 수 있다. 또한, 탄화수소 공급물 스트림과 접촉하기 전에 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)를 적절한 중량비로 물리적으로 혼합하는 것이 바람직하다. 이와 관련하여 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)의 적절한 중량비는 1 내지 99 대 99 내지 1일 수 있다. 촉매 i) 대 수소 포착제 ii)의 바람직한 중량비는 1 내지 30 대 1, 보다 바람직하게는 2 내지 25 대 1, 더더욱 바람직하게는 4 대 20 대 1, 더욱 더 바람직하게는 5 대 내지 1이다.
- [0031] 올레핀 생성물을 얻기 위해, 탄화수소 공급물 스트림은 파라핀계 탄화수소를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 일 구현예에서, 탄화수소 공급물 스트림은 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 파라핀을 포함한다. 보다 특정한 일 구현예에서, 탄화수소 공급물 스트림은 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 프로판, 부탄 및 이들의 혼합물로부터 선택된 파라핀을 포함한다.
- [0032] 탄화수소 전환 방법은 광범위한 운전 조건에서 운전될 수 있다. 그러나, 일부 특정 범위의 작동 조건은 높은 올레핀 생성 선택성을 초래할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 방법은 200℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃, 더욱 바람직하게는 400℃ 내지 600℃의 범위의 온도에서 수행된다. 또 다른 구현예에서, 상기 방법은 0.01 내지 10 바 게이지, 바람직하게는 0.05 내지 5 바 게이지 범위의 압력에서 수행된다. 바람직한 수율의 올레핀 생성물을 얻는데 필요한 접촉 시간은 운전 온도, 운전 압력 및 촉매 활성과 같은 여러 인자에 좌우된다. 일 구현예에서, 상기 방법은 0.01 내지 20 hr^{-1} , 바람직하게는 0.05 내지 5 hr^{-1} 범위의 중량 시간당 공간 속도 (WHSV)로 수행된다. 상기 방법은 배치 방식 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다. 상업적 규모의 경우, 방법은 연속적으로 운전되는 것이 바람직하다. 연속 작동은 고정층, 유동층 또는 당해 분야에 공지된 다른 기술로 수행될 수 있으며, 일반적으로 고정층이 바람직하다.
- [0033] 탄화수소 공급물 스트림과 접촉하기 전에, 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)는 선택적으로 전처리될 수 있다. 전처리 조건은 촉매 i) 및 수소 포착제 ii)를 불활성 가스, 산화 가스, 환원 가스, 탄화수소, 바람직하게는 C2-C6 지방족 탄화수소 및 이들의 임의의 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 전처리는 여러 단계로 나누어질 수 있으며, 여기서 각 단계는 서로 상이한 조건과 시간을 채용할 수 있다. 전처리는 가열된 온도, 바람직하게는 200℃ 내지 700℃, 보다 바람직하게는 300℃ 내지 600℃, 더욱 바람직하게는 350℃ 내지 550℃에서 수행되는 것이 일반적으로 바람직하다.
- [0034] 운전 조건에서 탄화수소 공급물 스트림과 접촉한 후에, 일부 독성 물질, 중질 탄화수소 및 코크스가 촉매 및 수소 포착제 표면에 침착될 수 있다. 이는 통상 촉매 혼합물의 활성에 영향을 미쳐 시간에 따라 점차적으로 감소시킨다. 촉매 및 수소 포착제의 사용된 혼합물에 적절한 재생을 수행하여 이의 활성의 적어도 일부를 회복시킬 수 있다. 일 구현예에서, 탄화수소 전환 방법은 재생 단계를 포함하는데, 여기서 재생 단계는 탄화수소 전환 촉매를 고온에서 산화제와 접촉시키는 단계를 포함한다. 촉매의 과열 및 구조 파괴를 방지하기 위해 재생 단계를

신중하게 제어해야 한다. 일 구현예에서, 재생 단계는 200℃ 내지 700℃, 바람직하게는 300℃ 내지 600℃ 범위의 온도에서 수행된다. 다른 공지된 재생 기술이 제한 없이 채용될 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 다양한 탄화수소 전환 촉매를 상기 개시 내용에 따라 제조하고 시험하였다. 본 발명자들은 놀랍게도 청구항의 범위에 속하는 촉매 시스템(본 발명의 촉매 및 본 발명의 수소 포착제)이 비교예의 촉매 시스템과 비교하여 우수한 촉매 활성 및 선택성을 특징으로 한다는 것을 발견하였다.

[0036] 또한, 놀랍게도, 본 발명에 따른 촉매 시스템은 온화한 조건, 즉 당해 분야에 공지된 것보다 상당히 낮은 온도에서 운전될 수 있음이 밝혀졌다.

[0037] 실험 결과:

[0038] 하기 실시예 부분에서, 본 발명에 따른 탄화수소 전환 촉매 및 비교 촉매를 사용하여 프로판의 올레핀으로, 바람직하게는 에틸렌 및 부텐으로의 전환을 조사하였다.

[0039] 실시예 A

[0040] 각각의 실시예 촉매를 공기와 약 500℃에서 30분 동안, 및 수소와 약 500℃에서 90분 동안 접촉시켜 전처리한 후, 약 500℃, 0.1 바 게이지 및 0.2 h⁻¹의 WHSV에서 C3H8과 접촉시켰다. 결과는 약 60 내지 65시간 동안 스트림상에서 때때로 측정하였다. 반응에서 나온 유출물은 화학적 조성을 측정하기 위해 가스 크로마토그래피 장치로 보냈다. 측정된 유출물의 조성을 사용하여 전환율 및 선택성을 계산하였다. 반응 중에 전환된 C3H8의 중량을 공급물 흐름 중의 C3H8의 중량으로 나누고, 이어 100을 곱하여 C3H8 전환율 백분율을 계산하였다. 또한 반응으로부터 생성된 특정 생성물의 중량을 반응으로부터 생성된 모든 생성물의 중량으로 나누고, 이어 100을 곱하여 각각의 다른 생성물 백분율 선택성을 계산하였다. 촉매의 조성은 촉매 제조에 사용된 전구체의 양으로부터 계산하였다. 질량 분율은 중량 백분율을 100으로 나눈 값으로 계산할 수 있다.

실시예	촉매 (%중량)	결과								
		C3H8 전환율 (%중량)	선택성 (%중량)							
			중 올레핀	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	C4H8	C4H10	C5+
1 (비교예)	0.811 Al 1.792 Mg 50.495 O 0.501 Pt 42.526 Si 3.396 W 0.076 Yb 0.403 Zr	10.858	77.279	6.038	8.505	14.252	54.499	13.243	2.429	1.032
2 (비교예)	0.649 Al 6.977 B 3.903 H 1.433 Mg 9.040 N 40.438 O 0.401 Pt 34.058 Si 2.716 W 0.061 Yb 0.323 Zr	10.481	86.695	4.854	2.902	6.837	78.846	4.946	0.907	0
3 (본 발명)	0.649 Al 1.433 Mg 3.283 N 5.388 Na 51.687 O 0.401 Pt 34.058 Si 2.716 W 0.061 Yb 0.323 Zr	11.451	84.668	4.172	9.877	8.216	53.427	19.648	1.075	1.715
4 (본 발명)	0.725 Al 1.600 Mg 1.800 N 2.955 Na 51.143 O 0.445 Pt 37.873 Si 3.032 W 0.068 Yb 0.358 Zr	14.783	79.676	6.146	9.675	12.457	53.146	15.526	1.716	1.327
5 (본 발명)	0.722 Al 4.306 K 1.594 Mg 1.543 N 50.156 O 0.444 Pt 37.787 Si 3.021 W 0.068 Yb 0.358 Zr	10.695	84.389	5.830	9.803	8.688	59.617	13.965	1.091	1.003

[0041]

- [0042] 실시예 1 (비교예)
- [0043] 0.811 중량%의 Al, 1.792 중량%의 Mg, 50.495 중량%의 O, 0.501 중량%의 Pt, 42.526 중량%의 Si, 3.396 중량%의 W, 0.076 중량%의 Yb 및 0.403 중량%의 Zr을 함유하는 촉매 샘플을 공기 중 550℃에서 3시간 동안 소성한 후 반응 시험하였다.
- [0044] 이 촉매는 수소 포착제를 첨가하지 않고 파라핀을 올레핀으로 전환시키는 표준 촉매이다.
- [0045] 실시예 2 (비교예)
- [0046] 하기에 의해 촉매 샘플을 제조하였다:
- [0047] 1) 0.810 중량%의 Al, 1.789 중량%의 Mg, 50.497 중량%의 O, 0.5 중량%의 Pt, 42.53 중량%의 Si, 3.391 중량%의 W, 0.076 중량%의 Yb 및 0.403 중량%의 Zr을 함유하는 분말 촉매를 제공하는 단계.
- [0048] 2) 단계 1)의 분말 촉매를 공기 중 550℃에서 3시간 동안 소성시키는 단계.
- [0049] 3) 공기 중 550℃에서 3시간 동안 NH_3BH_3 를 소성시키는 단계.
- [0050] 4) 단계 2)의 소성된 촉매 80 중량%를 단계 3)의 소성된 NH_3BH_3 20 중량%와 물리적으로 혼합하는 단계.
- [0051] 이 촉매의 사용은 높은 올레핀 선택성을 나타내지만, NH_3BH_3 는 W의 복분해 활성을 억제하여 에틸렌 및 부틸렌 선택성이 현저히 저하된 것으로 보인다.
- [0052] 실시예 3
- [0053] 하기에 의해 촉매 샘플을 제조하였다:
- [0054] 1) 0.811 중량%의 Al, 1.791 중량%의 Mg, 50.448 중량%의 O, 0.501 중량%의 Pt, 42.573 중량%의 Si, 3.395 중량%의 W, 0.076 중량%의 Yb 및 0.403 중량%의 Zr을 함유하는 분말 촉매를 제공하는 단계.
- [0055] 2) 공기 중 550℃에서 3시간 동안 단계 1)의 분말 촉매를 소성시키는 단계.
- [0056] 3) 공기 중에서 550℃에서 3시간 동안 $\text{Na}(\text{NO}_3)$ 를 소성시키는 단계.
- [0057] 4) 단계 2)의 소성된 촉매 80 중량%를 단계 3)의 소성된 $\text{Na}(\text{NO}_3)$ 20 중량%와 물리적으로 혼합하는 단계.
- [0058] 이 촉매를 사용하면 수소 첨가 부반응을 억제할 수 있다. 이는 실시예 1의 표준 촉매에 비해 C_2H_4 및 C_4H_8 선택성은 높지만 C_2H_6 및 C_4H_{10} 선택성이 낮은 것에 의해 입증된다.
- [0059] 실시예 4
- [0060] 실시예 3과 동일한 단계에 의해 촉매 샘플을 제조하였으나, 10 중량%의 $\text{Na}(\text{NO}_3)$ 를 사용하였다.
- [0061] 이 촉매를 사용하면 수소 첨가 부반응을 억제할 수 있다. 이는 실시예 1의 표준 촉매에 비해 C_2H_4 및 C_4H_8 선택성은 높지만 C_2H_6 및 C_4H_{10} 선택성이 낮은 것에 의해 입증된다.
- [0062] 실시예 5
- [0063] 실시예 3과 동일한 단계로 촉매 샘플을 제조하였으나, $\text{Na}(\text{NO}_3)$ 대신 $\text{K}(\text{NO}_3)$ 10 중량%를 사용하였다.
- [0064] 이 촉매를 사용하면 수소 첨가 부반응을 억제할 수 있다. 이는 실시예 1의 표준 촉매에 비해 C_2H_4 및 C_4H_8 선택성은 높지만 C_2H_6 및 C_4H_{10} 선택성이 더 낮다는 것에 의해 입증된다.
- [0065] 실시예 B
- [0066] 각 실시예 촉매를 공기와 약 500℃에서 30분 동안, 및 수소와 약 500℃에서 90분 동안 접촉시켜 전처리한 후, 약 550℃, 0.05~0.1 바 게이지 및 약 0.4~0.7 h⁻¹의 WHSV에서 C_3H_8 과 접촉시켰다. 결과는 약 155~160 시간 동안 스트림상에서 때때로 측정하였다.

실시예	촉매 (%중량)	C3H8 전환율 (%중량)	결과							
			총 올레핀	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	C4H8	C4H10	C5+
6 (비교예)	0.324 Al 0.715 Mg 49.624 O 4.277 Pt 42.700 Si 1.355 W 0.390 Yb 0.641 Zr	27.719	75.199	1.519	6.934	17.655	44.806	20.063	3.512	3.394
7 (본 발명)	0.649 Al 6.093 B 11.294 Ca 2.272 H 1.432 Mg 39.375 O 2.159 Pt 33.131 Si 2.715 W 0.574 Yb 0.307 Zr	24.276	93.554	1.311	8.276	3.353	69.419	14.841	0.722	1.016
8 (본 발명)	0.753 Al 2.518 B 0.939 H 4.492 Mg 45.930 O 2.531 Pt 38.654 Si 3.151 W 0.673 Yb 0.360 Zr	27.504	86.788	1.874	14.874	7.912	46.881	20.795	1.474	4.402

[0067]

[0068]

실시예 6 (비교예)

[0069]

0.324 중량%의 Al, 0.715 중량%의 Mg, 49.624 중량%의 O, 4.277 중량%의 Pt, 42.700 중량%의 Si, 1.355 중량%의 W, 0.390 중량%의 Yb 및 0.641 중량%의 Zr을 함유하는 촉매 샘플을 공기 중 550℃에서 3시간 동안 소성한 후 반응 시험하였다.

[0070]

실시예 7

[0071]

촉매 샘플을 다음에 의해 제조하였다:

[0072]

1) 0.801 중량%의 Al, 1.782 중량%의 Mg, 49.009 중량%의 O, 2.687 중량%의 Pt, 41.237 중량%의 Si, 3.379 중량%의 W, 0.714 중량%의 Yb 및 0.382 중량%의 Zr를 함유하는 분말 촉매를 제공하는 단계.

[0073]

2) 공기 중 550℃에서 3시간 동안 단계 1)의 분말 촉매를 소성시키는 단계.

[0074]

3) 공기 중 550℃에서 3시간 동안 NH₃BH₃를 소성시키는 단계.

[0075]

4) 단계 2)의 소성된 촉매 80 중량%를 단계 3)의 소성된 Ca(BH₄)₂ 20 중량%와 물리적으로 혼합하는 단계.

[0076]

이 촉매를 사용하면 수소 첨가 부반응을 억제할 수 있다. 이는 실시예 6의 표준 촉매에 비해 낮은 C₂H₆ 및 C₄H₁₀ 선택성에 의해 입증된다.

[0077]

실시예 8

[0078]

촉매 샘플을 실시예 7과 동일한 단계에 의해 제조하였으나, Ca(BH₄)₂ 대신에 6.5 중량%의 Mg(BH₄)₂를 사용하였다.

[0079]

이 촉매를 사용하면 수소 첨가 부반응을 억제할 수 있다. 이것은 실시예 6의 표준 촉매에 비해 낮은 C₂H₆ 및 C₄H₁₀ 선택성에 의해 입증된다.

[0080]

전술한 설명 및 청구범위에 개시된 특징은 개별적으로 또한 그의 임의의 조합으로, 본 발명을 다양한 형태로 실현하기 위한 자료일 수 있다.