



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월01일
(11) 등록번호 10-2320432
(24) 등록일자 2021년10월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/8913 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0144864
 (22) 출원일자 2020년11월03일
 심사청구일자 2020년11월03일
- (56) 선행기술조사문헌
 Mostafa Aly et al., ACS Catalysis. 2020, 10, 5208-5216 (2020.04.06.)*
 Yihu Dai et al., Journal of Catalysis. 381, 482-492 (2019.12.13.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 에스케이가스 주식회사
 경기도 성남시 분당구 판교로 332 (삼평동)
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
- (72) 발명자
 박대성
 대전광역시 유성구 은구비로 31 열매마을아파트5 단지 502동 804호
 박하원
 대전광역시 유성구 신성남로 85, 305호
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 지상협

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 하금률

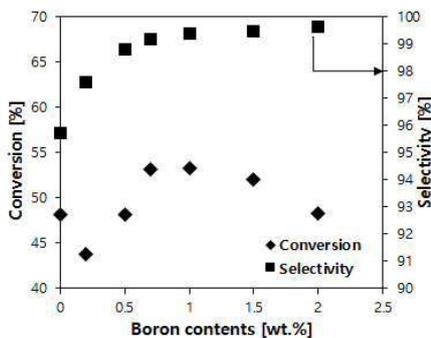
(54) 발명의 명칭 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매 및 그 제조방법

(57) 요약

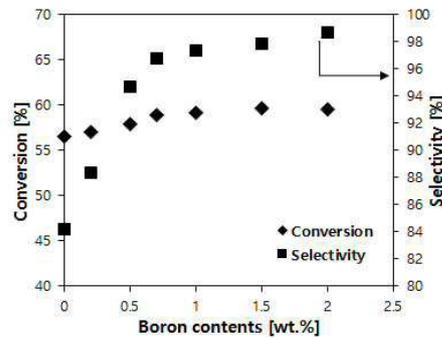
본 발명은 친환경적이며, 전환율 및 선택도가 우수한 올레핀 제조용 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것으로서, 본 발명에 따른 올레핀 제조용 촉매는 붕소로 수식된 알루미늄에 코발트 및 백금을 담지시킨 것이다.

대표도 - 도3

Co-Pt-B/Puralox (WHSV: 16 h⁻¹)



Co-Pt-B/Puralox (WHSV: 4 h⁻¹)



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)
C07C 11/06 (2013.01)
C07C 5/3337 (2013.01)
B01J 2231/76 (2013.01)

(72) 발명자

송창열

대전광역시 유성구 신성남로 91-7 그린빌라 306호

박용기

서울특별시 강남구 삼성로 150 한보미도맨션 206동 902호

최원춘

대전광역시 유성구 배울2로 114 대덕테크노밸리11 단지아파트 1105동 201호

홍용기

경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동, SK가스 연구소)

박덕수

경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동, SK가스 연구소)

이미영

경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동, SK가스 연구소)

신해빈

경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동, SK가스 연구소)

박상현

경기도 성남시 분당구 판교로 310 (삼평동, SK가스 연구소)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711099975
과제번호	CRC-14-1-KRICT
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	국가과학기술연구회연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명	에너지 및 화학원료 확보를 위한 대형 융합플랜트 기술
기여율	1/1
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

붕소를 포함하는 알루미늄 담체에; 코발트 및 백금을 포함하는 금속활성성분이 담지된, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 붕소가 알루미늄 무게 대비 0.1~2 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 붕소가 담체 무게 대비 0.5~2 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 코발트가 알루미늄 무게 대비 1~5 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 백금이 알루미늄 무게 대비 0.001~0.05 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매.

청구항 8

붕소 포함 용액에 알루미늄을 함침하고, 소성하여, 붕소-알루미늄 담체를 제공하는 단계;

코발트 및 백금을 포함하는 금속활성성분을 포함하는 용액을 제공하는 단계;

상기 붕소-알루미늄 담체를 금속활성성분을 포함한 용액에 함침하고, 건조시키는 단계; 및

상기 금속활성성분이 담지된 붕소-알루미늄 담체를 700℃~900℃에서 소성시키는 단계를 포함하는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 붕소-알루미늄 담체가 400~600℃에서 소성되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 붕소가 알루미늄 무게 대비 0.1~2 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 붕소가 담체 무게 대비 0.5~2 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 8 항에 있어서, 상기 코발트가 알루미늄 무게 대비 1~5 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 8 항에 있어서, 상기 백금이 알루미늄 무게 대비 0.001~0.05 중량%로 담지되는, 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소촉매의 제조방법.

청구항 16

제 1 항의 촉매를 포함하는 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 반응 온도가 560~640℃인 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 올레핀 제조 방법에서 원료인 알칸의 유량(WHSV)이 4~16 h⁻¹인 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에탄, 프로판, 부탄 등 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하는데, 종래 기술에 비해 선택도 및 전환율이 향상된 올레핀 제조용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌, 프로필렌과 같은 올레핀은 석유화학산업에 있어서 널리 사용되고 있다. 일반적으로 이러한 올레핀은 나프타의 열분해 공정에서 얻어진다. 그러나 세일가스 생산량의 급증과 가스원료의 가격 경쟁력이 나프타에 비해 좋아지면서 에탄 열분해 공정이 급증하였다. 이에 따라 에틸렌 공급은 증가한 반면 상대적으로 프로필렌 생산이 둔화되면서 프로필렌의 수급 불균형이 나타나고 있다. 따라서 프로필렌 수급조절을 위한 “On purpose propylene” - 프로필렌 특수목적 제조 기술이 확산되고 있고, 촉매를 이용한 저급 탄화수소의 탈수소 공정을 통한 프로필렌 생산이 중요한 기술로 요구되고 있다.

[0003] 기존의 PDH(Propane dehydrogenation) 상업용 공정은 고정층 반응기 및 무빙베드 반응기가 대표적이다.

[0004] 이에 반해, 고속유동층 (이하 유동층) 반응기를 이용하는 PDH 기술(FPDH, Fast-fluidized Propane dehydrogenation)은 현재까지 상용화 사례가 전무하다.

[0005] 상기 고정층 반응기와 유동층 반응기의 가장 큰 차이점은 촉매와 반응물 (프로판)의 접촉시간이다. 즉, 유동층 반응기는 매우 빠른 속도로 프로판과 촉매를 함께 유동층 반응기로 주입하여 반응을 시킨 후, 촉매는 재생부로, 생성물은 분리부로 들어가는 공정이다.

[0006] 종래 개발중인 FPDH 공정의 목표는 촉매의 체류시간(Residence time)을 10초 이하로 하는 것을 목표로 하고 있다. 촉매의 체류시간이 짧으면 그만큼 프로판 공급량의 주입속도 또한 빠르고, 바로 촉매가 재생되어 다시 반응

에 참여하므로, 상업용 공정으로 개발될 때 프로필렌 생산량이 고정층 공정에 비해 매우 증가하게 된다.

- [0007] 하지만 촉매와 프로판의 접촉시간이 그만큼 짧기 때문에 촉매의 효율이 매우 중요해진다. 즉, 촉매의 두 가지 효율 척도인 선택도와 전환율을 각각 극대화 하는 것이 중요하다.
- [0008] 나아가, 현재 사용되고 있는 프로판 탈수소화 공정기술들은 귀금속 촉매나 비연속공정을 바탕으로 구성되어 있어, 귀금속 촉매의 과활성에 (코크생성) 의한 반응기 막힘 현상이나, 고정층 반응기 밸브 시퀀스(Sequence) 트러블 등 프로필렌 생산 운전에 어려움을 겪고 있다.
- [0009] 또한, 프로판 탈수소화 반응은 수소에 의한 가역반응으로 인해 열역학적으로 프로판 전환율에 제한을 가지는데, 이러한 문제를 극복하기 위하여 대부분의 공정에서는 산소, 할로젠, 황화합물, 이산화탄소, 수증기 등과 같은 외부 산화제를 사용하여 수소를 물로 전환하고 있다.
- [0010] 따라서 프로필렌의 효과적인 대량생산을 위해서는 상기 연속공정의 문제를 해결하고 산화제 없이 직접식 탈수소화 촉매를 사용함으로써 생산비용이 절감된 새로운 프로판 탈수소화 공정의 개발이 요구된다.
- [0011] 프로판 탈수소화에 사용되는 촉매 중에서 귀금속 촉매의 경우 활성점에 수소가 흡착되는 직접 탈수소화 메커니즘으로 반응이 진행되나, 전이금속 산화물의 경우 전자의 이동성으로 인한 활성점의 불안전성으로 그 메커니즘이 확실히 규명되지 못하고 있는 실정이다.
- [0012] 이러한 사정하에, 통상 PDH 촉매로 가장 많이 사용되는 촉매는 Pt-Sn, VO_x, CrO_x 촉매가 있다. CrO_x 촉매가 프로판 전환율과 선택도 측면에서 매우 우수하지만, 환경오염 및 인체유해성 등의 문제와 문제와 반응초기 산화반응 제어의 어려움으로 인해 그 사용이 제한되고 있다. 백금촉매는 선택도는 우수하나 값이 비싸고, 코크 생성 속도가 매우 빨라 이에 대한 세밀한 제어가 요구된다. 또한 조촉매 성분인 Sn 및 다른 금속과의 결합에 따라 촉매 고유활성이 달라지며, Sn의 환경 유해성 증가로 인해 백금촉매 역시 새로운 다성분 촉매 개발이 지속적으로 요구되는 실정이다.
- [0013] 한편, 특허문헌 1 및 2의 촉매를 포함한 종래 촉매의 경우에는 촉매의 코크 침적으로 인해 비활성화가 문제가 된다.
- [0014] 이에 본 발명자들은 지속적인 연구를 통해 신규 촉매를 도입함으로써 종래의 기술에 비해 촉매의 전환율 및 선택도가 동시에 우수한 올레핀 제조용 촉매 및 그 제조방법을 개발하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2018-0079178호
- (특허문헌 0002) 국제공개특허 W02016/135615

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 에탄, 프로판, 부탄 등 알칸족 가스로부터 올레핀을 제조하는데, 전환율 및 선택도가 우수한 올레핀 제조용 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명에 따른 알칸족 가스로부터 올레핀 제조용 촉매는, 붕소를 포함하는 알루미늄이나 담체에 금속활성성분이 담지되는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 붕소는 알루미늄나 무게 대비 0.1~2 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 붕소는 담체 무게 대비 0.5~2 중량%로 담지되는 것이 보다 바람직하다.
- [0020] 상기 금속활성성분은 코발트를 필수적으로 포함하는 것이 바람직하다.

- [0021] 상기 코발트는 알루미늄이나 무게 대비 1~5 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 금속활성성분이 백금을 추가로 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0023] 상기 백금은 알루미늄이나 무게 대비 0.001~0.05 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명에 따른 알칸족 가스로부터 올레핀 제조용 촉매의 제조방법은,
- [0025] 붕소 포함 용액에 알루미늄을 함침하고, 소성하여, 붕소-알루미늄 담체를 제공하는 단계;
- [0026] 상기 금속활성성분을 포함하는 용액을 제공하는 단계;
- [0027] 상기 붕소-알루미늄 담체를 금속활성성분을 포함한 용액에 함침하고, 건조시키는 단계; 및
- [0028] 상기 금속활성성분이 담지된 붕소-알루미늄 담체를 700℃~900℃에서 소성시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 붕소-알루미늄 담체는 400~600℃에서 소성되는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 또다른 측면은, 본 발명에 따라 제조된 알칸족 가스로부터 올레핀 제조용 촉매를 포함하는 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0031] 상기 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법에서 반응 온도가 560~640℃인 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법에서 원료인 알칸의 유량(WHSV)이 4~16 h⁻¹인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따른 에탄, 프로판, 부탄 등 알칸족 가스로부터 올레핀 제조용 촉매 및 그 제조방법은 전환율 및 선택도가 우수하여, 고정층 반응기 및 유동층 반응기 모두에 효과적이지만, 특히 종래 상업적으로 실현되지 못한 FPDH 공정의 실현을 가능하게 한다. 특히, 본 발명에 따른 촉매는 종래 촉매들에 비해 코크 침착에 의한 촉매 비활성화 현상을 현저히 개선함으로써 높은 전환율 및 선택도를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 붕소 함량에 따른 상용 알루미늄의 PDH 반응 초기(1-3초) 활성 결과를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 4Co/Al₂O₃ 및 4Co-0.7B/Al₂O₃ 촉매의 PDH 활성 실험 결과를 비교하여 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은 붕소 함량에 따른 4Co-0.01Pt/Al₂O₃ 촉매의 PDH 반응 활성 실험 결과를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 4는 4Co-0.01Pt-x%B 촉매의 1분 PDH 반응 후 촉매 이미지를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 5는 Co-Pt 촉매 및 Co-Pt-B 촉매의 PDH 초기 활성 실험결과를 비교하여 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 6은 붕소의 함량에 따른 Co-Pt-B 촉매의 PDH 초기의 TOS 활성 실험 결과를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 7은 4Co-0.01Pt/Al₂O₃ 촉매 및 4Co-0.01Pt-0.7B/Al₂O₃ 촉매의 연속 반응-재생 및 재순환 반응 활성 결과를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 8은 4Co-0.01Pt-0.7B/Al₂O₃ 촉매의 연속 반응-재생 및 재순환 반응 활성의 상세 결과를 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 실시예들을 설명함에 있어서, 동일 구성에 대해서는 동일 명칭 및 부호가 사용되며, 이에 따라 중복되는 부가적인 설명은 아래에서 생략된다. 아래에서 참조되는 도면들에서는 축적비가 적용되지 않는다.
- [0037] 본 발명에 따른 알칸족 가스로부터 올레핀 제조용 촉매는, 붕소를 포함하는 알루미늄 담체에 금속활성성분이 담지되는 것이 바람직하다.

- [0038] 상기 알루미늄 담체는 탈수소화 반응 온도 이상의 550~850℃의 제조 온도에서 γ - θ 상을 갖는 것이 바람직하며, 이 범위에서 80~300 m²/g 의 표면적을 갖는다.
- [0039] 상기 담체가 탈수소화 반응 온도보다 낮은 온도에서 제조될 경우 탈수소화 반응시 촉매의 열적 변형이 일어날 수 있으며, 900℃ 초과 온도에서 제조될 경우 담체의 결정화로 인해 낮은 촉매 표면적을 가지게 되며 이는 반응물과 접촉 시 촉매 활성을 위한 물질 전달을 저해하게 된다.
- [0040] 촉매에 일반적으로 사용되는 담지체인 알루미늄의 산점에서 기인하는 코크(coke) 침적이 지배적이므로, 먼저 상용 알루미늄 담체인 Puralox에 붕소를 0~2 중량%로 변경시켜 담지하여 PDH 반응 초기 반응 활성을 실험하였다.
- [0041] 랩 규모 고정층 반응기에서 실험하여, 실험 결과인 반응 초기 TOS 1~3초 사이의 값을 평균내어 도 1에 도시하였다. 반응 실험은 600℃, WHSV 16h-1 및 WHSV 4h-1 조건에서 실험하였다.
- [0042] 주 활성점(active site)인 Co 또는 Pt 금속이 없는 알루미늄만으로 유량이 WHSV 16h-1인 조건에서, 반응 초기에 10% 이상의 전환율을 보였다. 또한 4배 느린 반응인 유량 WHSV 4 h-1 조건에서는 25% 이상의 전환율을 보이며, 프로필렌 생산보다는 부반응인 크래킹(cracking) 등으로 인해 메탄, 에틸렌 등의 생성 비율이 높았다.
- [0043] 이후, 알루미늄에 담지된 붕소의 양이 0.2 중량%에서 1 중량%까지 증가할수록 알루미늄의 활성이 급격하게 떨어지는 것이 확인되었다. 1 중량%부터 2 중량%까지 붕소의 담지량을 더욱 증가시키면, 전환율 감소는 미미해지고 선택도가 감소하는 경향을 보였다. 이것은 붕소가 알루미늄의 부반응 위치를 효과적으로 억제하여, 코크 침적 및 부산물 생성을 억제할 수 있음을 의미한다. 따라서, 붕소의 함량은 알루미늄 무게 대비 0.5~2 중량%가 가장 효과적일 것으로 판단된다.
- [0044] 전통적으로 탈수소촉매를 위한 활성 금속은 다양하지만, FPDH 공정 특성인, 수초 이내의 반응 극초기에서 높은 선택도를 얻기 위해서는 코발트가 바람직하며, 나아가 코발트 기반 촉매의 고선택도 성질을 유지하면서 전환율을 향상시키기 위해 백금이 추가되는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 코발트는 알루미늄 무게 대비 1~5 중량%로 담지되는 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어난 촉매량은 FPDH에 상업적으로 적용가능한 범위를 벗어난다. 또한, 촉매량이 많으면 결정성 산화물이 형성되기 때문에 탈수소촉매로는 부정적이다. 나아가, 상기 범위를 넘어 촉매량이 증가하면 수율이 현저히 감소하게 된다.
- [0046] 프로판 탈수소 반응의 TOS 1~3초 내에서의 반응에서, 코발트 촉매의 경우 가장 높은 선택도를 나타내고, 전환율은 백금이 가장 크게 기여하는 것으로 보인다. 따라서, 높은 선택도를 갖는 코발트 촉매의 낮은 전환율을 백금 촉매가 보완하는 것으로 추정된다.
- [0047] 상기 백금의 양이 증가할수록 프로판 전환율이 증가하면서 전체 프로필렌 수율 또한 증가함을 알 수 있다. 그러나 백금의 양이 증가할수록 부반응 또한 지속적으로 증가하는데 주된 부생성물로는 메탄과 에탄이었다. 이는 백금 촉매가 탈수소 반응뿐만 아니라 생성된 수소와 프로판이 만나 메탄과 에탄을 형성하는 수소화분해(Hydrogenolysis) 반응에도 매우 높은 활성이 있음을 나타낸다.
- [0048] 따라서, 백금의 도입량에 따른 전환율의 상승 구간 및 선택도의 지속적인 감소를 고려할 때, 상기 백금은 알루미늄 무게 대비 0.001~0.05 중량%로 담지되는 것이 빠른 순환유동층 공정에 적용하기에 가장 적합한 촉매임을 알 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명에 따른 알칸족 가스로부터 올레핀 제조용 촉매의 제조방법은,
- [0050] 붕소 포함 용액에 알루미늄을 함침하고, 소성하여, 붕소-알루미늄 담체를 제공하는 단계;
- [0051] 상기 금속활성성분을 포함하는 용액을 제공하는 단계;
- [0052] 상기 붕소-알루미늄 담체를 금속활성성분을 포함한 용액에 함침하고, 건조시키는 단계; 및
- [0053] 상기 금속활성성분이 담지된 붕소-알루미늄 담체를 700℃~900℃에서 소성시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 촉매는 700℃~900℃에서 소성시킨 것이 바람직하다. 촉매는 소성 온도에 따라 촉매 상(phase)이 변하는데, 상기 온도 범위 이외에서는 나노크기의 결정상을 형성하기 때문에 산화환원 반응을 주로 일으키므로 탈수소촉매로는 바람직하지 않다.
- [0055] 상기 붕소-알루미늄 담체는 400~600℃에서 소성되는 것이 바람직하다. 담체로 사용하기 위해서는 넓은 비표면적

을 유지하는 것이 바람직하며, 상기 온도 범위보다 높을 경우 알루미늄나 담체의 상이 변화하여 표면적이 감소하고, 결정화가 진행될 수 있다.

- [0056] 종래, 결정도가 높을 것으로 예상되는 졸겔법 및 침전법으로 합성한 촉매는 탈수소화 반응보다는 산화반응에 의한 CO₂ 생성이 주를 이루기 때문에 바람직하지 않다. 반면, 알루미늄의 비율을 높인 합성법인 EISA법에 의한 중형기공 촉매나, 알루미늄 고체 슬러리 상에서 침전법으로 합성한 촉매의 경우엔 알루미늄나 담지체의 산점이 적절하게 제어되어 탈수소 반응의 선택성을 높여 줄 수 있다.
- [0057] 본 발명의 또다른 측면은, 본 발명에 따라 제조된 알칸족 가스로부터 올레핀 제조용 촉매를 포함하는 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법을 제공하는 것이다. 보다 바람직하게는, 프로판으로부터 프로필렌을 제조하는 것이다.
- [0058] 상기 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법에서 반응 온도가 560~640℃인 것이 바람직하다. 탈수소반응(PDH)은 평형 반응이기 때문에 높은 반응온도가 요구된다. 그러나, 640℃ 이상부터 급격하게 부반응일 일어남과 동시에, 높은 온도에 의한 열적 반응(무촉매)으로 인해 부산물이 증가한다. 따라서, 선택도 감소를 최소화 하기 위해서는 그 이상의 온도는 바람직하지 않다.
- [0059] 또한, 반응 중 코크 침적 등을 제거하기 위해 재생이 요구되는데, 반응온도와 재생부 온도가 상호 의존적이라, 재생부는 반응온도보다 대략 20~30℃ 정도 높은 온도로 설정되게 된다. 따라서, 560℃의 반응일 경우 약 590℃ 정도로 재생부에서 코크를 제거하게 된다. 이보다 낮은 온도범위에서는 신속한 코크 제거를 통해 촉매를 재생시키는데 어려움이 있다.
- [0060] 상기 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법에서 원료인 알칸의 유량(WHSV)이 4~16 h⁻¹인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 12~16 h⁻¹이다. 상기 범위내의 유량에서 촉매가 원활히 순환되며, 빠른 체류시간(RT)을 가질 수 있다.
- [0062] 이하에서, 본 발명을 제조예 및 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0063] <제조예>
- [0064] **1. 붕소산화물-알루미늄나 담체 제조 (B/Alumina)**
- [0065] 붕소산화물-알루미늄나 담체 제조를 위한 붕소 전구체는 붕산(Boric acid)을 사용하였다.
- [0066] 금속 산화물 용액 제조를 위해 메탄올을 알루미늄나 기공 부피와 같은 양으로 준비하였다. 알루미늄나 대비 0.2~2 중량%의 붕소(B)를 가지고 있는 H₃BO₃(붕산)을 준비된 메탄올에 주입 후 2시간~4시간 교반시켜 붕소 산화물 용액을 제조하였다.
- [0067] 제조한 금속 산화물 용액을 알루미늄나에 첨가하여 초기 습윤함침법 (incipient wetness impregnation)으로 함침하였고, 분당 2℃의 승온 속도로 승온시킨 후 500℃ 소성 온도에서 6시간동안 소성하여 붕소산화물-알루미늄나 담체를 제조하였다.
- [0069] **2. 공침법을 통한 코발트/붕소산화물-알루미늄나 촉매 제조**
- [0070] (Co/B-Alumina)
- [0071] 금속 산화물 용액 제조를 위해 물을 알루미늄나 기공 부피와 같은 양으로 준비하였다. 알루미늄나 대비 0~10 중량%의 코발트를 포함하고 있는 Co(NO₃)₂ · 6H₂O (질산코발트6수화물)을 물에 교반시켜 용액을 제조하였다.
- [0072] 상기 제조한 금속산화물 용액을 상기 제조된 붕소산화물-알루미늄나에 첨가하여 초기습윤함침법 (incipient wetness impregnation)으로 함침하였고, 50~75℃에서 12시간 건조해준 뒤, 분당 1℃의 승온 속도로 승온시켜 700℃~900℃ 소성 온도에서 6시간동안 소성하여 각각 코발트/붕소산화물-알루미늄나 촉매를 제조하였다.
- [0074] **3. 공침법을 통한 코발트-백금/붕소산화물-알루미늄나 촉매 제조**
- [0075] (Co-Pt/B-Alumina)
- [0076] 금속 산화물 용액 제조를 위해 물을 알루미늄나 기공 부피와 같은 양으로 준비하였다. 알루미늄나 대비 0~10 중량%의 코발트를 포함하고 있는 Co(NO₃)₂ · 6H₂O (질산코발트6수화물) 및 0~200ppm (0~0.02 중량%)의 백금을 가지고 있는 H₂PtCl₆ · xH₂O (염화백금산)을 공침(co-impregnation)하여 코발트-백금 산화물 용액을 제조하였다.
- [0077] 상기 제조한 금속산화물 용액을 상기 제조된 붕소산화물-알루미늄나에 첨가하여 초기습윤함침법 (incipient

wetness impregnation)으로 함침하였고, 50~75℃에서 12시간 건조해준 뒤, 분당 1℃의 승온 속도로 승온시킨 후 700℃~900℃ 소성 온도에서 6시간동안 소성하여 각각 코발트-백금/붕소산화물-알루미나 촉매를 제조하였다.

[0079] <연속 반응 재생 실험방법 (Recycle Test) 및 활성 평가>

[0080] 연속 반응 재생을 위해 설비된 자동 연속 반응 시스템을 사용하여 고정층(Fixed-bed) 형태의 반응기에 제조된 촉매를 주입 후, 불활성 가스인 질소 가스 분위기에서 반응 및 재생 온도인 600℃까지 분당 10℃의 승온속도로 도달하였다. 반응기가 600℃에 도달한 후, 연속 반응 재생 실험을 수행하였다. 5분 동안 100 mL/min 질소로 반응기에 흘려 준 뒤, 30초 동안 50 mL/min 50%프로판/50%질소 혼합가스로 환원을 하였다. 다시 5분 동안 질소로 반응기에 흘린 후, 9분 30초 동안 100 mL/min 의 공기 분위기에서 재생 과정을 거쳤다. 이를 한 번의 반응 재생 실험으로 하여, 1~1000 회 연속 재생을 수행하였다.

[0081] 연속 반응 재생기에서 촉매를 회수하여 고정층(Fixed-bed) 형태의 반응기에 0.4 g의 제조된 촉매를 주입 후, 불활성 가스인 헬륨 가스 분위기에서 반응 및 재생 온도인 600℃까지 분당 10℃의 승온속도로 도달하였다. 이후 16 초 동안 105 mL/min 50%프로판/50%질소 혼합가스로 환원을 하였고, 30 mL/min 의 공기 분위기에서 재생 과정을 거쳤다. 다음으로, 헬륨 가스를 이용하여 반응기 및 촉매에 흡착된 산소를 20 분 동안 제거 후, 50 % 프로판 /질소 혼합가스를 105 mL/min 유량으로 주입하여 16h⁻¹의 WHSV로 반응이 수행되었다. 16포트 밸브에 매 초마다 반응 결과물을 수집하여, 가스크로마토그래피를 통해 분석되었다.

[0083] 상기에서 제조된 촉매의 반응 활성을 실험한 결과를 도 1 내지 도 8에 개략적으로 도시하였다.

[0084] 먼저, 백금을 제외한 Co 촉매에도 붕소의 효과가 있는지 확인해 본 결과, 도 2에 도시한 바와 같이, 전환율 및 선택도가 모두 개선됨을 알 수 있었다. 4 중량%의 Co 촉매의 경우 약 22% 전환율 및 97%의 선택도를 보였고, 0.7 중량%의 붕소가 첨가되면 전환율은 34%로 증가하고 선택도는 99%로 더욱 우수한 활성을 보였다. 특히 WHSV 8 h⁻¹ 조건인 체류시간(RT: retention time)이 2배 증가한 경우, 전환율은 47%로 증가하였고 선택도는 99%로 개선 효과가 크게 증가하였다. 결국, 백금이 없는 촉매인 4Co-0.7B 촉매도 공정의 반응조건을 통해 순환 유동층 PDH 공정 촉매로서 적합할 것으로 기대된다.

[0085] 또한, 종래 개발된 4 중량%의 Co와 0.01 중량%의 Pt가 혼합된 4Co-0.01Pt/Al₂O₃ 촉매의 붕소 함량에 따른 효과를 실험하였다. 담체는 상용 Puralox 알루미나 담체를 사용하였고, 붕소의 함량을 0~2 중량%까지 증가시켜 촉매를 제조한 후, PDH 초기 활성 분석을 수행하였다. 반응 실험은 온도 600℃, 유량 WHSV 16h⁻¹ 및 WHSV 4h⁻¹ 조건에서 실험하였다. 도 3은 반응 초기 1-3초의 전환율 및 선택도의 평균값을 도시한 것이다.

[0086] 붕소의 함량이 증가할수록 프로필렌 선택도는 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 유량 WHSV 16 h⁻¹ 조건에서, 4Co-0.01Pt 촉매의 선택도는 약 95% 였으나, 붕소가 0.7~2 중량%로 추가로 담지된 촉매에서는 99% 이상의 프로필렌 선택도를 나타내었다. 프로판 전환율은 0.2 중량%의 붕소가 담지될 경우 47%에서 43%로 소폭 감소하였으나, 붕소의 함량 0.5~2 중량%로 증가시킬 경우 53%까지 증가하는 것을 알 수 있었다. 이후 더 많은 양의 붕소가 담지되면서 전환율이 서서히 감소하였다.

[0087] 한편, 유량 WHSV 4 h⁻¹ 조건에서, 4Co-0.01Pt 촉매의 프로필렌 선택도는 약 85% 수준이었으나, 붕소의 함량이 증가하면서 97%의 선택도로 급격히 증가하였다. 프로판 전환율 또한 지속적으로 소폭 상승하는 결과를 보였다.

[0088] 도 4는 1분 동안 PDH 반응을 거친 후 촉매의 색상을 비교하여 나타내었다. Co-Pt 촉매 (0B)는 빠른 코크 침적으로 인해 원래의 코발트 블루 색에서 검정색으로 변하였다. 붕소의 함량에 따른 반응 후 촉매의 이미지를 보면, 붕소의 함량이 증가할수록 원래의 촉매 색상인 코발트 블루색을 그대로 유지하고 있었다.

[0089] 결론적으로 PDH 반응 결과와 사용 후 촉매의 이미지를 보면, 붕소 첨가 후 99% 정도의 프로필렌 선택도를 보이는 고선택성 촉매가 제조되었고, 이에 따라 부반응의 경로가 차단되면서 코크 침적이 매우 억제되었음을 알 수 있었다.

[0090] 또한, 0.7 중량%의 붕소가 첨가된 촉매와 첨가되지 않은 촉매의 PDH 반응 활성을 비교하여 보았다. 스팀 처리 후의 안정성과 체류시간(Retention time)이 길어짐에 따른 부반응 증가 현상을 함께 비교하기 위하여, 반응은 600℃의 동일한 온도에서 수행하면서, 유량을 WHSV: 4 h⁻¹ 및 16h⁻¹로, 그리고 스팀 처리 후 촉매를 동시에 비교한 결과를 도 4에 나타내었다.

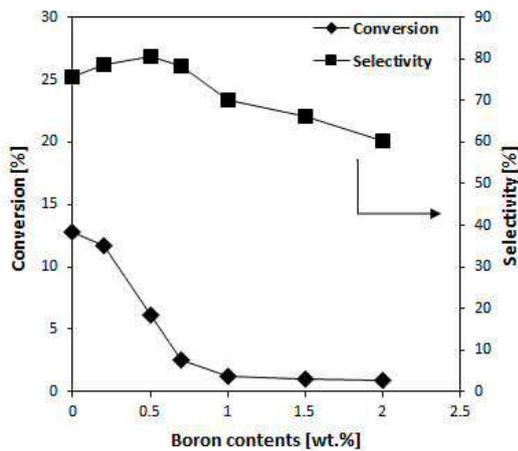
[0091] 결과적으로, 붕소 첨가 후, 전환율과 선택도 모두 개선되었으며, 특히 WHSV 4h⁻¹ 조건에서는 붕소의 부반응 차단 효과가 두드러지게 확인되었다.

- [0092] 또한, 도 6에는 붕소의 함량에 따른 Co-Pt-B 촉매의 유량 WHSV 16 h⁻¹에서의 활성 실험 결과를 나타내었다. 붕소를 포함하는 촉매 모두가 전환율과 선택도가 크게 개선됨을 알 수 있었다.
- [0093] 또한, 도 7에는 4Co-0.01Pt/Al₂O₃ 촉매 및 4Co-0.01Pt-0.7B/Al₂O₃ 촉매의 연속 반응-재생 및 재순환 반응 활성 결과를 비교하여 나타내었다. 1000회 정도 재순환 실험 결과, 붕소 첨가 후에도 촉매 안정성에는 문제가 없었고, 전환율/선택도 모두 붕소 첨가 전보다 개선됨을 알 수 있었다.
- [0094] 보다 구체적으로 도 8에 도시된 바와 같이, 4Co-0.01Pt-0.7B/Al₂O₃ 촉매의 연속 반응-재생 및 재순환 반응 활성의 상세 결과를 살펴보면, 수율도 안정적이고, 부반응 억제 효과가 지속적으로 우수함을 알 수 있었다.
- [0095] 이는 반응공정에 따라 같은 탈수소 촉매 금속성분이라 할지라도, 최적의 조합촉매 구성 및 담지량에 의해 그 효과가 달라짐을 나타낸다. FPDH 공정에서 필요한 백금의 양은 무빙베드 형태의 공정에서 필요로 하는 양보다 극히 적은 양으로도 효과가 우수하며, 프로필렌 선택도 또한 코발트와 붕소의 도입으로 인해 크게 향상되었다.
- [0096] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만, 이러한 실시예는 예시적인 것으로서 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

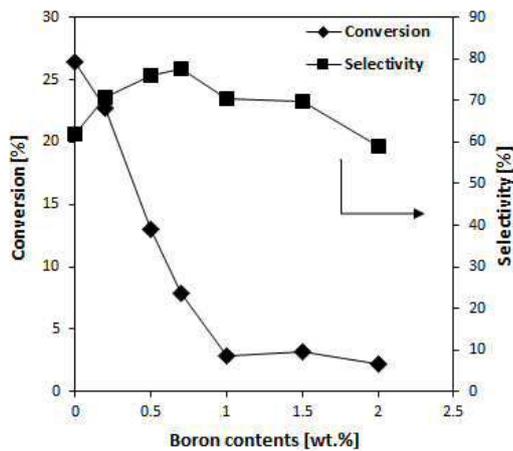
도면

도면1

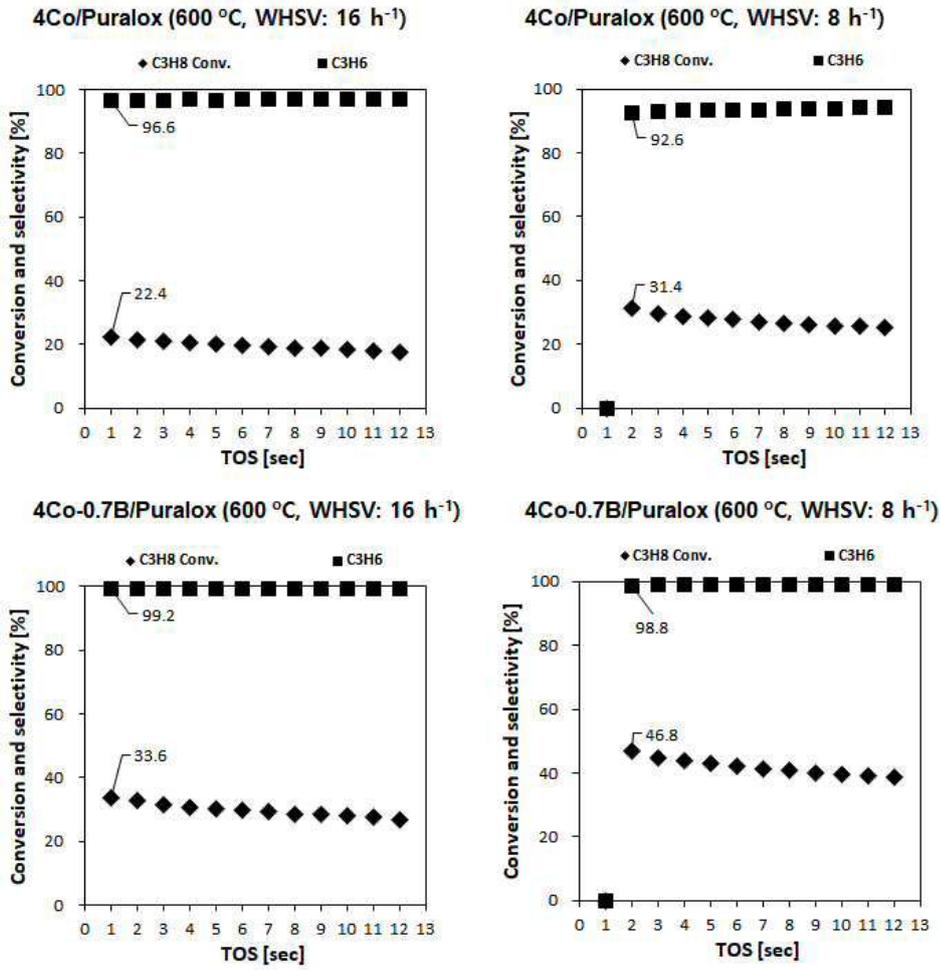
B-Puralox (WHSV: 16 h⁻¹)



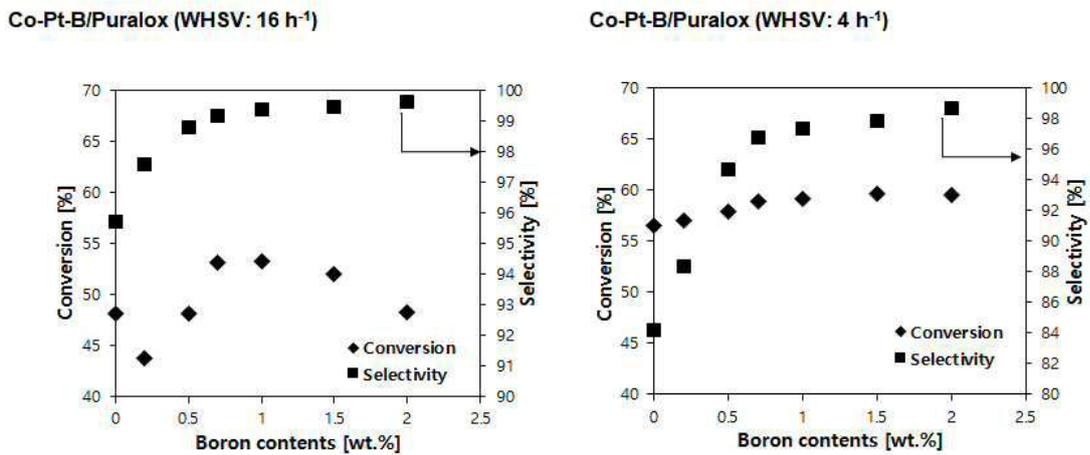
B-Puralox (WHSV: 4 h⁻¹)



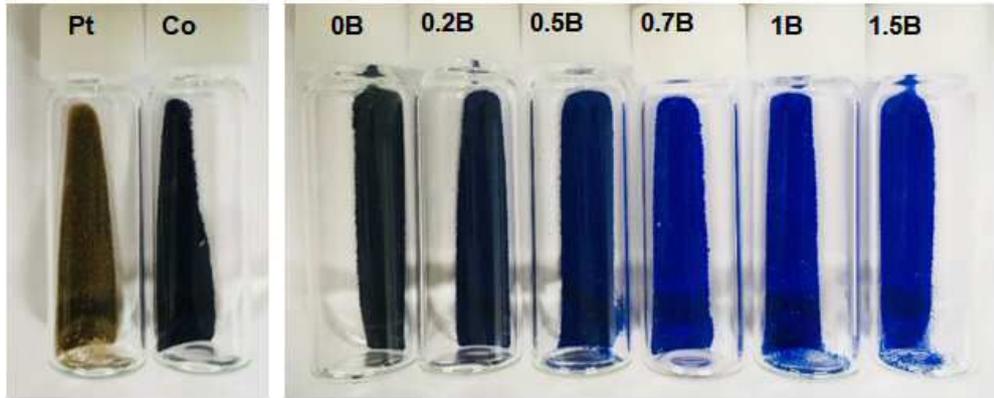
도면2



도면3

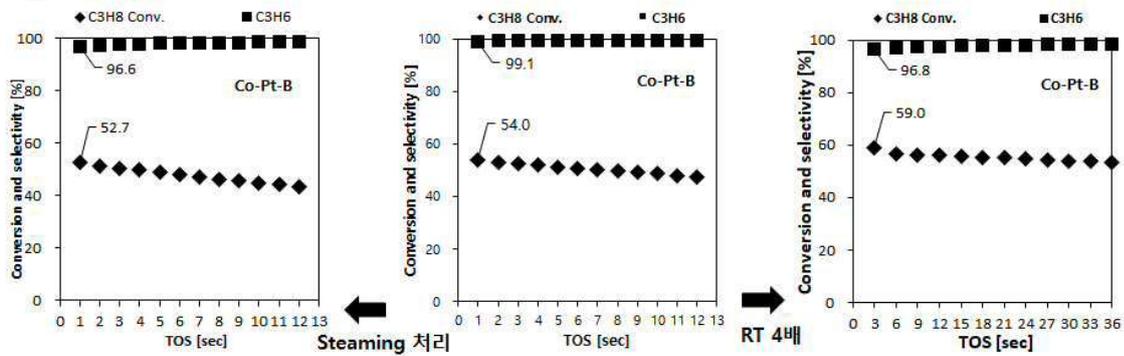


도면4

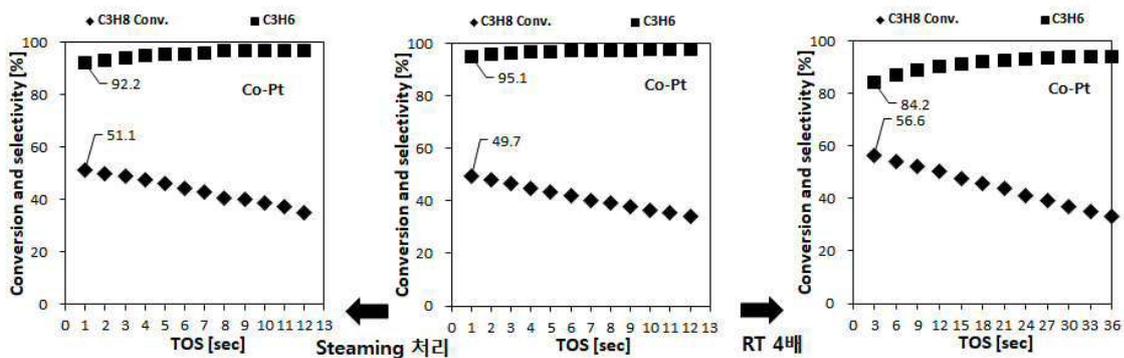


도면5

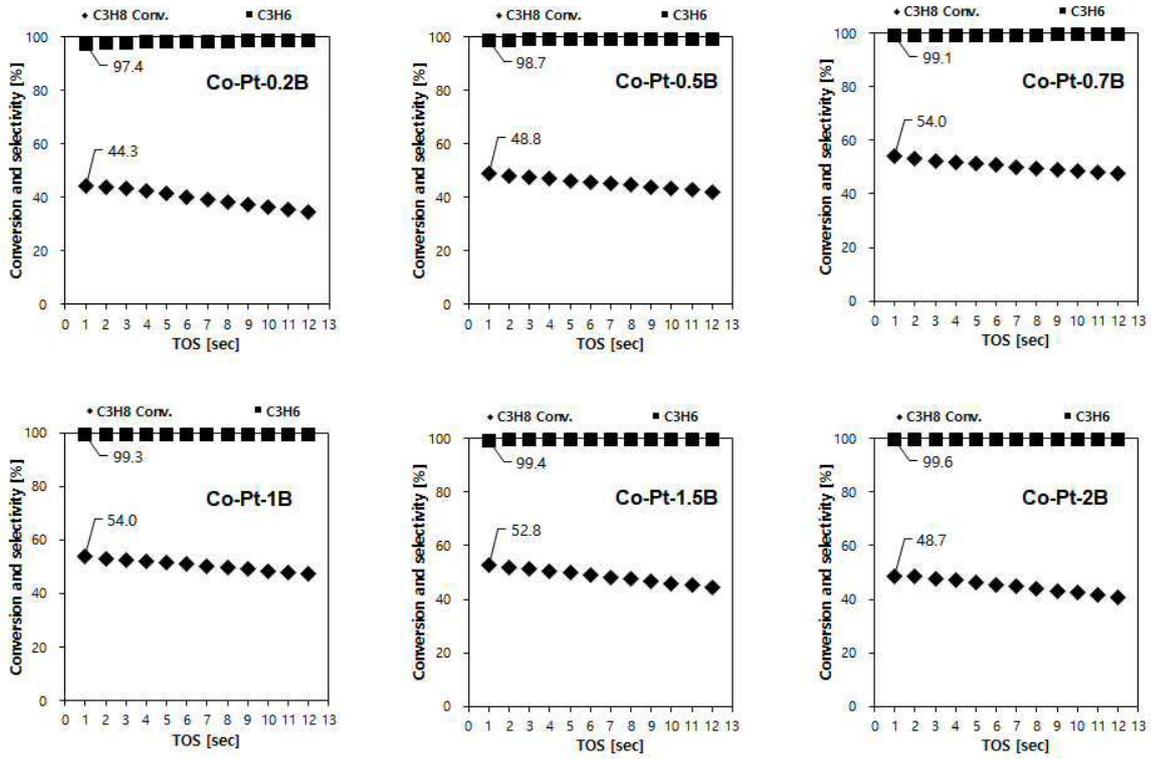
Co-Pt-0.7B/Puralox



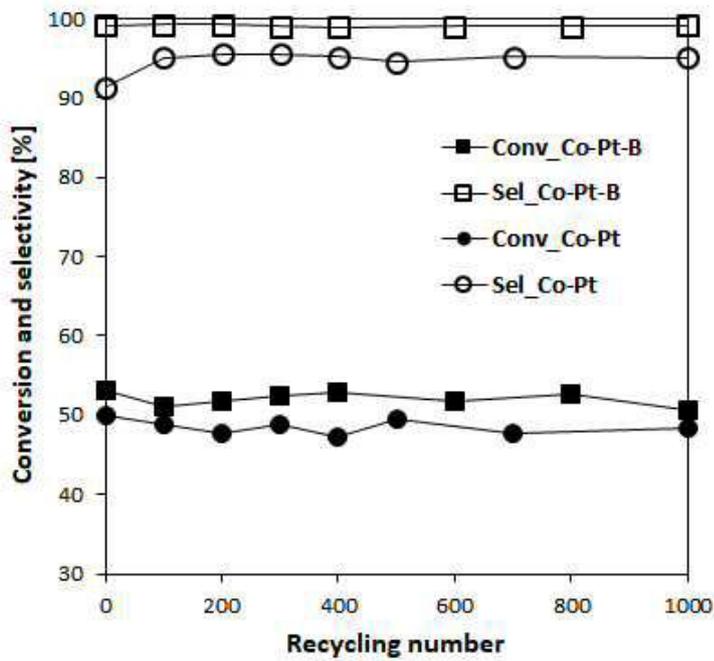
Co-Pt/Puralox



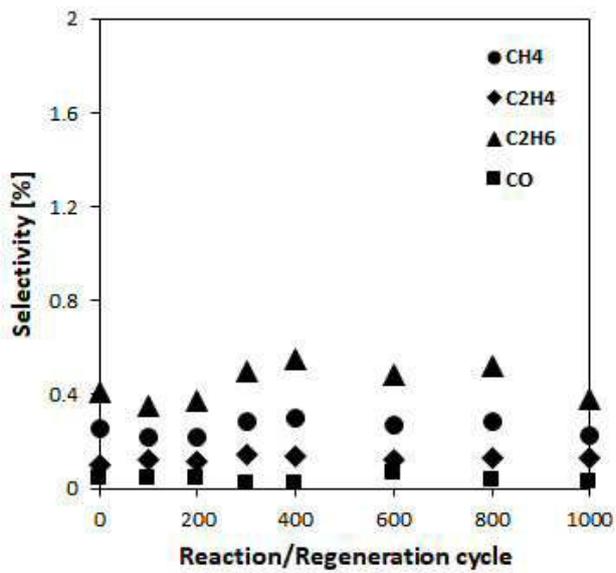
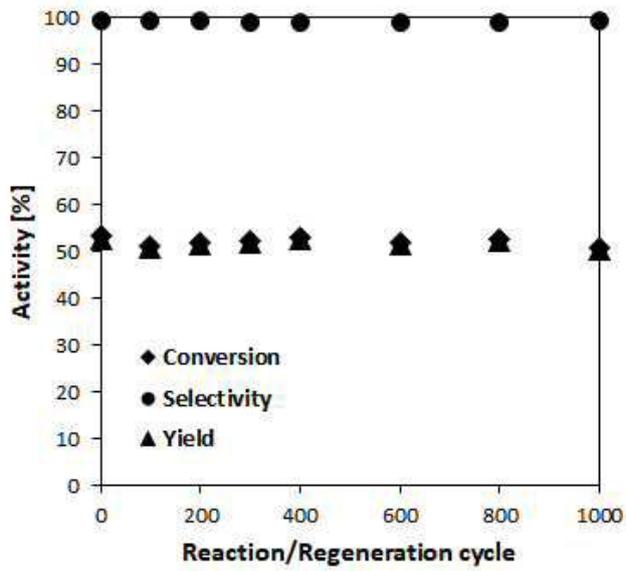
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 17

【변경전】

제 16 항에 있어서, 상기 반응 온도가 560~640℃인 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법.

【변경후】

제 16 항에 있어서, 반응 온도가 560~640℃인 연속 반응-재생 올레핀 제조 방법.