

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C10G 35/09
B01J 23/56
B01J 23/89

(45) 공고일자 2003년12월31일
(11) 등록번호 10-0399305
(24) 등록일자 2003년09월15일

(21) 출원번호	10-1997-0709368	(65) 공개번호	특 1999-0022899
(22) 출원일자	1997년12월12일	(43) 공개일자	1999년03월25일
번역문제출일자	1997년12월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1996/00917	(87) 국제공개번호	WO 1997/00305
(86) 국제출원일자	1996년06월14일	(87) 국제공개일자	1997년01월03일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 캐나다 중국 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈		

(30) 우선권주장 95/07195 1995년06월16일 프랑스(FR)
95/07194 1995년06월16일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 앵스띠쉬 프랑세 뒤 빠뜨를

(72) 발명자 프랑스공화국, 퀴 말메종 92506, 아브뉴 드 브와 뻬레오 4
알라리오 파비오

프랑스, 에프-92200 늘리-쉬르-세느, 퀴 드 레글리제, 16
데브 장-마리

프랑스, 에프-78400 샤토, 아브뉴 끌로드-모네, 3
으정 파트릭

(74) 대리인 프랑스, 에프-92500 뤼에일-말메종, 퀴 뒤 제네랄-노엘, 12
권석흥, 노민식, 이영필

심사관 : 원용준

(54) 도핑금속을 함유하는 촉매를 이용하여 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법으로서, 가솔린의 개질과 방향족 화합물의 생산에 이용될 수 있는 전환방법에 관한 것이다.

<2> 보다 상세하게는, 본 발명은 η-알루미늄과 γ-알루미늄의 혼합물로 된 매트릭스, 또는 그 외에도 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란타넘 원소, 적어도 하나의 할로겐, 적어도 하나의 귀금속 및 적어도 하나의 프로모터 금속을 포함하는 촉매를 촉매로서 이용하는, 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<3> 접촉 개질은 n-파라핀류와 나프텐류를 방향족 탄화수소로 전환시킴으로써 석유 유분 (petroleum fraction), 특히 중질 가솔린의 옥탄가를 향상시키기 위한 공정이다.

<4> 따라서, 접촉개질법은 1차로 C₇ ~ C₁₀의 n-파라핀류를 방향족 탄화수소와 경질 파라핀류로 변환시키는 것과 2차로 C₇ ~ C₁₀의 나프텐류를 방향족 탄화수소와 경질 파라핀류로 변환시키는 것으로 이루어진다. 이들 반응들은 특히 시클로헥산류의 탈수소반응 (dehydrogenation)과 알킬시클로펜탄류의 탈수소 이성화반응 (dehydroisomerization)에 의한 방향족 탄화수소류로의 전환반응 (예를 들면, 메틸시클로헥산의 톨루엔으로의 전환)과 n-파라핀류의 고리화에 의한 방향족 탄화수소류로의 전환반응 (예를 들면, n-헵탄의 톨루엔으로의 전환)에 의하여 예시된다.

<5> 접촉개질중, 중질 n-파라핀류를 경질 파라핀으로 전환시키는 크래킹 (cracking) 반응이 일어나 프로판 및 이소부탄을 주성분으로 하는 C₁ ~ C₄의 경질 파라핀류가 생성된다: 이들 반응들은 개질 생성물의 수율을 떨어뜨린다.

<6> 마지막으로, 방향족 핵의 축합에 의하여 코크스(coke)가 생성되는데, 이 코크스는 탄소성의 고형물로서 촉매표면에 축적된다.

<7> 개질촉매는 코크스 이외에도 촉매의 활성을 감소시킬 수 있는 다양한 물질, 특히, 황, 질소, 금

속, 및 물에 매우 민감하다.

- <8> 코크스는 촉매의 표면에 축적되어 시간이 경과함에 따라 촉매 활성을 감소시키는데, 이에 의하여 공정온도가 상승하고, 개질 생성물의 수율이 감소하고, 가스의 수율이 높아진다.
- <9> 이러한 사실과 촉매의 재생을 고려하면, 접촉재질공정은 반재생 또는 순환식과 연속식의 두가지 다른 방식으로 이루어질 수 있다. 첫 번째의 경우에는 고정상 (fixed bed)에서 공정이 이루어지고, 두 번째의 경우에는 유동상(mobile bed)에서 공정이 이루어진다.
- <10> 반재생 공정(semi-regenerating process)에서는, 촉매활성의 감소를 보충하기 위하여 점진적으로 온도를 상승시킨 후 코크스를 제거함으로써 촉매를 재생시키기 위하여 설비가동을 중단시킨다. 반재생공정을 변형한 순환식 개질(cyclic reforming)공정에서는, 설비는 직렬로 연결된 몇 개의 반응기를 포함하는데, 이때 다른 반응기가 계속 작동중인 상태에서 개개의 반응기를 차례로 폐쇄한 후 코크스 축적물을 활성을 잃은 촉매로부터 제거하여 촉매를 재생한다.
- <11> 연속식 접촉개질에서는, 사용되는 반응기가 저압(15 bar 이하)에서 작동하는 유동상 반응기이기 때문에 크래킹 대신에 방향족화반응을 촉진함으로써 개질생성물과 수소의 수율을 대폭 상승시킬 수 있지만, 반면에 코크스의 형성이 크게 촉진된다. 촉매는 반응기를 통과한 후 재생처리된다.
- <12> 방향족 탄화수소류의 제조공정은 파라핀류 탄화수소와 나프텐류 탄화수소를 방향족 화합물로 전환시키는 단계를 포함한다.
- <13> 개질반응 중에 일어나는 화학적 반응을 고려해볼 때, 두가지 타입의 활성-즉, 금속, 특히 레늄 또는 주석과 같이 소위 프로모터 금속이라 불리는 다른 금속과 결합되어 있을 수도 있는 금속으로서 다공질 매트릭스의 표면에 담지된 백금과 같은 귀금속이 갖고 있는 수소화-탈수소화 활성을 모두 나타내는 이중 작용성 촉매가 사용되어야 한다. 이러한 알루미늄 매트릭스는 이성체화, 순환반응 및 크래킹 반응에 필수적인 산성 작용을 제공하는 할로겐, 바람직하게는 염소를 포함한다.
- <14> 통상적으로 사용되는 매트릭스는 원소 주기율표상의 II족, III족 및 IV족 금속의 내화성 산화물 중에서 선택된다. 일반식이 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ 인 산화알루미늄이 가장 빈번하게 사용되는데, 그의 비표면적은 $150-400 m^2/g$ 이다. n 이 0-0.6 범위의 산화물은 통상 $1 \leq n \leq 3$ 인 수산화물을 탈수시킴으로써 얻을 수 있다. 이러한 비정질 수산화물은 수성 매질 중의 알루미늄염을 알칼리 염에 의해 침전시킴으로써 자체적으로 제조된다. 침전 및 숙성 조건은 수산화물의 형태에 따라서 결정되는데, 가장 보편적인 것이 보에마이트(boehmite; $n=1$), 깁사이트(gibbsite) 및 바이에르라이트(bayerite, $n=3$)이다. 수열처리 조건에 따라서, 이들 수산화물은 여러 가지 산화물 또는 전이금속 알루미늄을 제공한다. 이들의 형태는 ρ , γ , η , χ , θ , δ , κ , 및 α 형태와 같이 여러 가지일 수 있는데, 상기 형태는 본질적으로 결정구조조직에 의하여 구별된다. 수열처리중, 이들 서로 다른 형태들은 공정 조건과 관련이 있는 복잡한 파생 시스템에 따라 상호 변환되기 쉽다. 비표면적과 산성도(acidity)가 거의 0인 α 형태는 고온에서 가장 안정하다. 촉매, 특히 개질용 촉매로서는 산성도와 열적 안정성이 절충되어 있는 γ -알루미나가 가장 자주 사용된다.
- <15> 전술한 바와 같이, 수소화-탈수소화 기능은 바람직하게는 주기율표상의 VIII족으로부터 선택되는 귀금속에 의해 제공되는 것이 바람직하다.
- <16> 이들 촉매의 탈수소화 기능, 보다 구체적으로는 백금에 첨가되는 프로모터 금속의 도입 형태 및 방법에 대한 다양한 연구가 이루어져왔다. 이러한 제2 금속의 주요 효과는 백금의 탈수소화 활성을 촉진하는 것이다. 몇몇의 경우에는, 이러한 제2 금속 또는 프로모터에 의해 담체 (support) 표면에 백금 원자가 분산 소실되는 것을 제한하는 효과가 발생하기도 한다. 이러한 분산 손실은 부분적으로는 촉매의 활성 상실을 초래한다.
- <17> 연구 조사된 모든 프로모터 금속 중에서, 두 종류의 금속, 즉 레늄과 주석이 중요한 위치를 점하고 있는데, 이들 두 종류의 금속이 가장 우수한 백금 촉진 효과를 나타낸다.
- <18> 그러므로, 레늄을 사용하게 되면 특히 코크스의 침착에 의한 활성상실에 대하여 촉매의 안정성이 증진된다. 이러한 유형의 촉매가 고정상 유니트에서 가장 보편적으로 사용된다. 안정성이 증가하면 재생 주기, 즉 반응 사이클 기간이 증가될 수도 있다.
- <19> 주석의 경우, 촉매가 저압에서 사용되는 경우에, 주석은 촉매의 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 촉매성능향상과 더불어 크래킹 반응에 대한 낮은 활성으로 인하여 개질생성물의 수율이 증가되는데, 특히 저압에서 작용하는 연속 재생 프로세스의 경우에 그러하다. 레늄, 주석 또는 심지어는 납을 포함하는 이러한 유형의 촉매가 미국특허 출원 제3 700 588호 및 미국특허 출원 제3 415 737호에 개시되어 있다.
- <20> 탄화수소의 전환시 촉매는 최대 활성 수준을 제공해야 하며, 또한 가능한 최대의 선택율로서 전환 반응을 활성화시켜야 한다. 특히, 탄소수가 1-4인 경질 생성물 형태인 탄화수소가 손실되지 않도록 하여야 한다. 산성기능(acid function)은 방향족 화합물을 생성하고 옥탄가를 높이는데 필수적이다. 불행하게도, 이러한 산성기능은 경질 생성물의 형성을 유도하는 크래킹 반응에도 역시 관여한다. 결과적으로, 촉매의 활성을 감소시키지 않으면서 선택성을 더 향상시키기 위해서는 이러한 산성 기능의 품질을 최적화하는 것이 중요하다는 것이 명백하다.
- <21> 촉매는 또한 보다 안정한 상태로 만들어져야 하는데, 다시 말하면 코크스에 대하여 내독성을 가져야 한다.
- <22> 또한, 촉매는 고정상 공정 또는 유동상 공정에서 사용되는 것으로 알려졌다. 후자의 경우에 촉매는 더 많은 재생 처리를 거치게 된다. 다른 것보다도 촉매 상에 축적된 코크스를 태우는 단계를 포함하는 촉매의 재생 처리는 스팀 존재하에 고온에서 실시된다. 불행하게도, 이러한 처리 조건에 의해 촉매가 열화된다. 그러므로, 이러한 처리 조건 하에서도 촉매의 내성을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하는 것이 중요하다.

- <23> 또한, 이러한 촉매는 시약과 가스 생성물이 비교적 수월하게 통과할 수 있을 정도의 충분한 크기를 갖는 사출성형물 또는 비이드의 형태로 제공된다. 특히 유동상을 사용하는 공정에서의 마찰 때문에 촉매의 마모(wear)가 발생하는데, 이로 인하여 먼지와 미세 입자의 형성이 촉진된다. 상기 미세 입자는 가스의 흐름을 방해하므로 반응물의 유입압력을 증가시켜야 하거나 심지어 어떤 경우에는 설비가동을 중단시켜야 할 경우도 발생한다. 유동상 유니트에 있어서, 이러한 점진적인 마모로 인하여 촉매의 순환도 방해받게 됨에 따라 새로운 촉매를 자주 보충하여야 할 필요가 있다.
- <24> 그러므로 개질 촉매와 같은 촉매는 많은 요구조건을 만족시켜야 하는데 이들 조건들의 어떤 것들은 서로 상충적으로 보일 수도 있다. 무엇보다도, 개질촉매는 고수율을 얻을 수 있도록 가능한 한 최대의 활성을 제공하여야 하지만, 이 최대의 활성은 또한 가능한 한 최대의 선택성과 결합되어야 한다. 즉, 탄소수 1-4를 포함하는 경질 생성물을 생성시키는 크래킹 반응을 제한하여야 한다.
- <25> 또한, 상기 촉매는 코크스 축적에 의한 활성상실(deactivation)에 대하여 매우 안정해야 한다. 상기 촉매는 반복적인 재생공정의 극한 조건에 있을 때 분해에 대한 내성도 우수해야 한다.
- <26> 유동상 반응기를 사용하는 연속식 개질 공정의 경우에는, 상기 촉매는 또한 마찰로 인하여 격렬하게 점진적으로 마모되는데, 이로 인하여 촉매의 비표면적이 상당히 감소되고 설비의 작동을 방해하는 미세입자가 형성된다. 현재 입수가 가능한 촉매들은 상기 조건들중 하나 또는 몇 개는 충족시킬 수 있지만 상기 조건들을 모두 만족시키지는 않는다.

발명의 상세한 설명

- <27> 그러므로, 본 발명의 목적은 전술한 바와 같은 특성들을 모두 가지고 있는 촉매를 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 촉발물질을 사용하며 그 단계가 간단하여 산업용으로 쉽게 개발될 수 있는 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- <28> 이들 목적 및 기타의 목적들은, 전환 반응이 실시될 온도 및 압력 조건하에서 탄화수소를 촉매와 반응시켜서 상기 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법에 있어서, 상기 촉매가
- <29> - η -알루미나, γ -알루미나의 혼합물을 포함하는 매트릭스, 및
- <30> - 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란타늄 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속,
- <31> - 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로겐,
- <32> - 백금족으로부터 선택된 적어도 하나의 귀금속, 및
- <33> - 주석, 게르마늄, 인듐, 갈륨, 탈륨, 안티몬, 납, 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프로모터 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법에 의하여 이루어질 수 있다.
- <34> 촉매 분야에서, 특히 개질 촉매의 분야에서 γ -알루미나는 가장 빈번하게 사용되는 형태인 것으로 알려져 있다 (전술한 내용 참조). 본 발명에 따라서, 촉매의 매트릭스는 놀랍게도 η -알루미나와 γ -알루미나의 혼합물로 되어 있다.
- <35> 본 발명에 따라서, η -알루미나와 γ -알루미나의 혼합물은 0.1-99중량%, 바람직하게는 1-84중량%의 η 알루미나를 포함하며, 이 혼합물은 3-70중량% 또는 더 바람직하게는 5-50중량%의 η -알루미나와 나머지량의 γ -알루미나를 포함하는 것이 바람직하다.
- <36> η -알루미나는 250-500°C, 바람직하게는 300-450°C에서 대기압하의 건조공기 중에서 바이에르라이트를 배소(roasting)함으로써 제조할 수 있다. 얻어지는 비표면적은, 상기 배소공정의 최종 온도에 좌우되는데, 300 ~ 500 m²/g 이다. γ -알루미나는 보에마이트를 450 ~ 600°C의 온도에서 공기중에서 배소함으로써 제조된다. 이렇게 얻어진 γ -알루미나의 비표면적은 100 ~ 300 m²/g이다.
- <37> 상기 두 종류의 알루미나 구조는 매우 비슷하지만 X-선 회절법에 의하여 구분될 수 있다. 이들의 구조는 입방정계의 스피넬(spinel) 타일로서 결정화된다. η -알루미나의 단위격자상수는 $a = 7.90 \text{ \AA}$ 이고, $c = 7.79 \text{ \AA}$ 이다.
- <38> 이러한 방법으로 제조된 촉매는 놀랍게도 전술한 바와 같은 여러 가지 촉매의 조건을 만족시킨다. 알루미나 매트릭스 상에 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란타늄 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속이 존재하면 특히 촉매의 재생 처리가 진행되는 도중에 일어나는 비표면적의 손실로부터 알루미나(들)의 매트릭스를 보호하는 효과가 있으며, 이와 동시에 특히 재생 반응과 방향족 화합물의 제조시 촉매 성능을 동일한 수준으로 유지할 수 있다.
- <39> 본 발명의 바람직한 촉매는,
- <40> - η -알루미나와 γ -알루미나의 혼합물로 된 매트릭스, 및
- <41> 촉매에 대하여
- <42> - 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란타늄 원소로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속 0.001-10중량%,
- <43> - 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로겐 0.10-15.0중량%,
- <44> - 백금족으로부터 선택된 적어도 하나의 귀금속 0.01-2.00중량%,
- <45> - 주석, 게르마늄, 인듐, 갈륨, 탈륨, 안티몬, 납, 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로

이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프로모터 금속 0.005-10중량%를 포함한다.

- <46> 본 발명의 다른 바람직한 촉매는,
- <47> - γ -알루미나와 η -알루미나의 혼합물, 및 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란탄족 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 여러개의 도핑 금속(들)을 포함하는 담체,
- <48> - 적어도 하나의 할로겐,
- <49> - 촉매의 탈수소화 기능을 제공하며, 백금족으로부터 선택된 하나 또는 여러개의 귀금속(들)을 포함하는 촉매금속, 및
- <50> - 전술한 금속으로부터 선택된 적어도 하나의 프로모터 금속을 포함한다.
- <51> 본 발명에 따르면, 알루미나 매트릭스는 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란탄족 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속에 의하여 개질된다.
- <52> 란탄족 원소 또는 희토류 원소의 그룹은 멘델레프의 주기율표 상의 란타늄(lanthanum) 그룹의 원소들을 포함하며, 이들의 원자번호는 57 ~ 71의 범위에 있으며, 원소의 예로는 세륨(cerium), 네오디뮴(neodymium), 및 프라세오디뮴(praseodymium)이 있다.
- <53> 본 발명에 따르면, 촉매는 촉매의 총량에 대하여 0.001-10중량%, 바람직하게는 0.005-5.0중량%, 보다 바람직하게는 0.05-3중량%, 더욱 바람직하게는 0.01-0.50 중량%의 도핑 금속을 하나 이상 포함할 수 있다.
- <54> 본 발명의 제1 태양에 따르면, 도핑 금속(들)은 바람직하게는 란탄족 원소로부터 선택된다.
- <55> 본 발명의 제2 태양에 따르면, 도핑 금속(들)은 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <56> 도핑 금속의 함량은 특히 공정의 실시에 이용되는 반응기의 종류에 따라서 결정되는데, 유동상 반응기가 사용되는 경우에 도핑 금속의 함량이 많아진다.
- <57> 도핑 금속은 바람직하게는 지르코늄 및/또는 티탄이거나, 란타늄 및/또는 세륨이다.
- <58> 담체를 산성화시키기 위해 사용되는 할로겐(들)의 총량은 촉매의 중량을 기준으로 0.1-15중량%, 바람직하게는 0.2-10중량%이다. 바람직하게는 하나의 할로겐, 특히 염소가 사용된다.
- <59> 촉매는 하나 또는 여러개의 프로모터 금속을 포함하는데, 프로모터 금속은 백금족으로부터 선택된 귀금속의 탈수소화 활성을 촉진시키며 매트릭스의 표면에 담지되어 있는 귀금속 원자의 분산 손실을 제한하는데, 이러한 분산 손실은 부분적으로는 촉매의 활성 상실의 원인이 된다.
- <60> 프로모터 금속은 촉매의 사용 방법에 따라서 선택된다.
- <61> 그러므로, 촉매를 고정상 공정에 이용하는 경우에는 프로모터 금속을 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 인듐 및 탈륨으로 이루어진 군으로부터 선택하는 것이 바람직하다.
- <62> 촉매가 유동상 공정에 이용되는 경우에는 프로모터 금속을 주석, 게르마늄, 인듐, 안티몬, 납, 탈륨 및 갈륨으로 구성된 군으로부터 선택하는 것이 바람직하다.
- <63> 이들 중에서, 레늄은 고정상 공정에 바람직하고, 주석은 유동상 공정에 바람직한데, 이는 이들 두 금속에 의해 촉매 활성이 최대로 촉진되기 때문이다.
- <64> 촉매에 대하여 프로모터 금속(들)의 총량은 0.005-10.00중량%, 바람직하게는 0.01-3.00중량%, 더 바람직하게는 0.01-1중량%이다.
- <65> 촉매가 하나의 프로모터 금속, 예를 들어 레늄이나 주석을 포함할 경우에, 총 함량은 촉매에 대하여 0.005-2.0중량%, 보다 바람직하게는 0.005-1.5중량%, 더욱 바람직하게는 0.01-0.9중량%, 가장 바람직하기로는 0.01-0.8중량%이다.
- <66> 도핑 금속(들)이 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 경우에 하나의 프로모터 금속의 함량은 바람직하게는 0.005-0.9중량%, 더 바람직하게는 0.01-0.8중량%이다.
- <67> 주로 사용되는 귀금속은 백금, 팔라듐, 이리듐인데, 백금이 바람직하다.
- <68> 본 발명의 촉매는 상기 알루미나 매트릭스상에 각각의 성분들을 담지시킴으로써 제조할 수 있다. 각 성분의 담지는 매트릭스가 형성되기 전 또는 후에 상기 매트릭스의 두 종류의 알루미나중의 하나 또는 두 종류 모두의 알루미나상에 전체적으로 또는 부분적으로 이루어 질 수 있다. 상기 성분들은 순서에 관계없이 개별적으로 또는 동시에 담지될 수 있다.
- <69> 따라서, 상기 두 종류의 알루미나를 혼합하여 매트릭스를 형성하기 전에, 상기 촉매의 각 성분들을 두 종류의 알루미나상에 또는 둘중의 하나의 알루미나, 바람직하기로는 η -알루미나 상에 담지할 수 있다.
- <70> 또한, 상기 두 종류의 알루미나상에 또는 이들을 혼합하기 전에 둘중의 하나의 알루미나상에 부분적으로 또는 전체적으로 하나 또는 몇 종류의 성분을 방지하고, 상기 두 종류의 알루미나를 혼합하여 매트릭스를 형성하기 전 또는 후에, 나머지 성분을 담지시킬 수도 있다. 상기 두 종류의 알루미나를 혼합하기 전에 하나 또는 몇 종류의 성분들을 담지하는 경우에는, 실리콘을 η -알루미나상에 담지하는 것이 바람직하다.
- <71> 그러나, 본 발명에 따르면, 일반적으로 금속성분과 할로겐(들)을 담지하기 전에 상기 두 종류의 알루미나를 혼합하는 것이 바람직하다.

- <72> 또한, 본 발명에 따르면, 촉매는
- <73> a) η -알루미나와 γ -알루미나를 혼합하여 성형함으로써 상기 η -알루미나와 γ -알루미나의 혼합물로 된 매트릭스를 제조하는 단계;
- <74> b) 촉매의 총량을 기준으로 하여,
- <75> - 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란타늄 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속 0.001-10중량%, 바람직하게는 0.005-5.0중량%, 더 바람직하게는 0.005-3중량%, 가장 바람직하기로는 0.01-0.5중량%,
- <76> - 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로겐 0.1-15중량%, 바람직하게는 0.2-10중량%,
- <77> - 백금족으로부터 선택된 적어도 하나의 귀금속 0.01-2중량%, 바람직하게는 0.10-0.80중량%, 및
- <78> - 주석, 게르마늄, 인듐, 갈륨, 달륨, 안티몬, 납, 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프로모터 금속 0.005-10중량%, 바람직하게는 0.01-3.00중량%, 더 바람직하게는 0.01-1중량%를 η -알루미나와 γ -알루미나중 적어도 하나의 알루미나에 담지하는 단계를 포함하며,
- <79> 상기 단계 a)와 b)가 임의의 순서대로 진행될 수 있거나, 바람직하게는 단계 b)를 실시하기 전에 단계 a)를 실시하고 단계 a) 이전에 단계 b)의 담지를 부분적으로만 실시할 수도 있는 것을 특징으로 하는 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.
- <80> 본 발명의 방법의 바람직한 태양에 따르면, 먼저 알루미나 매트릭스와 적어도 하나의 도핑 금속을 포함하는 담체를 제조한 다음, 여기에 프로모터 금속(들), 할로겐(들) 및 백금족으로부터 선택된 귀금속(들)을 담지시킨다.
- <81> 이 경우에, 도핑 금속(들)을 알루미나 매트릭스 형성 전 또는 후에 알루미나의 혼합물 상에 담지할 수 있다.
- <82> 도핑 금속(들)을 알루미나 매트릭스 형성 후에 담지하는 것이 바람직하다.
- <83> 촉매의 여러 가지 서로 다른 성분을 담지하는 것은 통상의 방법에 따라서 액상 또는 기체상에서 적당한 전구체 화합물을 이용함으로써 이루어질 수 있다. 이미 형성된 알루미나 매트릭스상에 담지하는 경우에는, 예를 들면 건식 함침법, 과량의 용액 또는 이온교환에 의한 함침법이 사용될 수 있다. 필요한 경우에는 건조 및 300 ~ 900°C의 온도, 바람직하게는 산소의 존재하에서 배소(roasting)하는 공정이 이어진다.
- <84> 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란타늄 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 도핑 금속(들)의 담지는 임의의 방법, 예를 들면 건식 함침법, 과량의 용액 또는 이온교환에 의한 함침법에 따라서 이루어질 수 있으며, 촉매 제조 공정중 임의의 단계에서 실시될 수 있다. 이러한 담지가 알루미나 매트릭스가 형성된 후에 실시되는 경우에는 과량의 용액을 이용한 수성 매질에 함침시킨 다음, 건조시켜서 함침 용액을 제거하는 공정 및, 예를 들면 300-900°C 온도의 공기 중에서 배소시키는 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- <85> 이들 도핑 금속을, 예를 들면 상기 원소들의 산화물, 할로겐화물, 옥시할로겐화물, 질산염, 탄산염, 황산염 또는 옥살산염과 같은 중간체 화합물을 통해 담지할 수 있다. 지르코늄의 경우에는 그의 알콜레이트 및 아세틸아세토네이트가 사용될 수도 있다.
- <86> 백금족으로부터 선택된 귀금속(들)의 담지는 통상의 방법, 특히 귀금속의 염 또는 귀금속 화합물을 함유하는 수성 또는 비수성 용액을 이용한 함침법에 의하여 이루어질 수 있다. 사용가능한 귀금속염 또는 귀금속 화합물로는 염화백금수소산, 암모니아 화합물, 염화백금수소산 암모늄, 디카르보닐 백금 디클로라이드, 핵사하이드록시백금산, 염화팔라듐 및 질산팔라듐을 들 수 있다.
- <87> 백금의 경우에, 암모니아 화합물로는 백금 IV의 핵사민염 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$), 백금 IV의 할로게노펜타민염 ($\text{PtX}(\text{NH}_3)_5\text{X}_3$), 백금의 테트라할로게노디아민염 ($\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2\text{X}$), 백금과 할로겐폴리케톤의 착화합물, 및 할로겐 화합물 ($\text{H}(\text{Pt}(\text{aca})_2\text{X})$) (여기서, 원소 X는 염소, 불소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐인데, 염소가 바람직하고, aca 그룹은 아세틸아세톤으로부터 유래한 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ 을 나타냄)일 수 있다. 백금족 귀금속의 도입은 전술한 유기 금속 화합물 중의 하나의 수용액 또는 유기용액을 이용한 함침법에 의해 이루어지는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 유기용매로서는 파라핀 탄화수소, 나프텐 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 예를 들면 분자당 탄소수 1 ~ 12개의 할로겐화된 유기화합물을 들 수 있다. 예를 들면, n-헵탄, 메틸사이클로hex산, 톨루엔, 및 클로로포름을 들 수 있다. 이들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다.
- <88> 귀금속을 도입한 후, 건조 및 예를 들면, 400 ~ 700°C의 온도에서 배소하는 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- <89> 백금족 귀금속(들)의 담지는 상기 촉매의 제조중 어느 단계에서도 실시될 수 있다. 이는 독립적으로 실시될 수도 있고, 다른 성분, 예를 들면 프로모터 금속(들)의 담지와 동시에 실시될 수도 있다. 후자의 경우에, 동시에 도입될 모든 성분들을 포함하는 용액이 침지공정에 사용될 수 있다.
- <90> 프로모터 금속(들)의 담지도 이들 프로모터 금속의 할로겐화물, 질산염, 아세트산염, 타르타르산염, 시트르산염, 탄산염 및 옥살산염과 같은 전구체 화합물을 사용하여 통상적인 방법에 의하여 실시될 수도 있다. 물, 산, 또는 다른 적당한 용매에 용해되는 이들 프로모터 금속의 다른 여러가지 염 또는 산화물도 역시 전구체로서 적당하다. 이러한 전구체의 예로서 레네이트(rhenates), 크로메이트, 몰리브데이트(molybdates), 및 텅스테이트(tungstates)를 들 수 있다. 상기 프로모터 금속(들)은 자신들의 전구체

화합물의 수용액을 매트릭스 형성 전의 알루미늄(들)과 혼합하고, 이어서 400 ~ 900℃의 온도의 공기중에서 배소함으로써 도입될 수 있다.

- <91> 상기 프로모터 금속(들)의 도입은 또한 상기 금속들의 유기금속 화합물을 유기용매에 용해한 용액에 의해서도 실시될 수 있다. 이 경우, 프로모터 금속의 담지는 백금족 귀금속(들)의 담지 및 배소 후에 실시되는 것이 바람직하고, 필요하면 예를 들어, 300 ~ 500℃의 고온에서 수소를 이용한 환원공정이 이어진다. 상기 유기 금속 화합물은, 상기 프로모터 금속의 착화합물 (특히 폴리케톤 착화합물과, 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 및 아릴알킬 금속과 같은 탄화수소금속 (hydrocarbylmetal))로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유기할로겐 화합물도 사용될 수 있다. 특히, 프로모터 금속이 주석인 경우에는 테트라에틸 납, 프로모터 금속이 인듐인 경우에는 트리페닐 인듐을 들 수 있다. 함침용매는 분자당 탄소수 6 ~ 12개인 파라핀 탄화수소, 나프텐 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 분자당 탄소수 1 ~ 12개인 할로겐 유기화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, n-헵탄, 메틸사이클로hex산, 및 클로로포름을 들 수 있다. 전술한 용매들의 혼합물도 또한 사용될 수 있다.
- <92> 예를 들면, 할라이드가 백금족 금속, 또는 프로모터 금속, 또는 도핑 금속의 전구체 화합물로서 사용되는 경우, 예를 들면, 염소와 같은 할로겐이 다른 금속성분과 동시에 상기 촉매내에 도입될 수 있다. 상기 도입은 또한 산 또는 할로겐화된 염을 포함하는 수용액을 이용한 함침법에 의해 이루어질 수 있다. 예를 들면, 염소는 염산 용액을 사용하여 담지할 수 있다. 염소의 도입은 또한 예를 들면, CCl_4 , CH_2Cl_2 , 및 CH_3Cl 과 같은 할로겐화합물을 포함하는 유기화합물 존재하의, 예를 들면 400 ~ 900℃의 온도에서 촉매를 배소함으로써 이루어질 수 있다.
- <93> 물론, 촉매중의 최소한 두 종류의 성분이 예를 들면, 전구체 화합물을 포함하는 용액을 이용함으로써 동시에 도입될 수 있다. 각 성분들은 순서에 관계없이 별개의 용액을 이용함으로써 순차적으로 도입될 수 있다. 후자의 경우, 중간 건조 및/또는 배소가 이루어질 수 있다.
- <94> 알루미늄 또는 알루미늄 혼합물의 매트릭스의 형성은, 예를 들면 압출, 적하응결(drip coagulation), 코팅, 펠렛화, 분무 건조 (spray drying) 또는 파스틸 형성법(pastille formation)과 같이 당업자들에게 공지된 촉매 형성 방법에 의하여 이루어질 수 있다.
- <95> 본 발명에 따른 바람직한 촉매의 제조방법은, a) γ -알루미늄과 η -알루미늄의 혼합물로 이루어진 매트릭스를 형성하는 단계; b) 상기 매트릭스상에 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란탄족 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속을 담지하는 단계; c) 주석, 게르마늄, 인듐, 갈륨, 탈륨, 안티몬, 납, 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴, 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 최소한 하나의 프로모터 금속을 담지하는 단계; d) 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 도입하는 단계; 및 e) 백금족으로부터 선택된 적어도 하나의 귀금속을 담지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <96> 상기 매트릭스의 형성과 모든 성분들의 담지가 끝난 후, 300 ~ 1000℃ 범위에서 최종 열처리가 실시될 수 있는데, 이 최종 열처리는 바람직하게는 400 ~ 900℃의 온도에서, 바람직하게는 자유 산소 또는 공기의 존재하에 산소를 포함하는 분위기에서 한차례의 공정만으로 이루어질 수 있다. 상기 열처리는 일반적으로 최종 성분의 담지가 끝난 후의 건조-배소 공정에 해당한다.
- <97> 상기 매트릭스의 형성과 모든 성분들의 담지가 끝난 후, 보충적인 수열처리가 300 ~ 1000℃, 바람직하게 400 ~ 700℃의 온도에서, 스팀과 필요하면 염소와 같은 할로겐을 포함하는 가스분위기에서 실시된다.
- <98> 상기 보충적인 열처리는 가스의 흐름이 통과하는 상(床) 또는 정적인 분위기에서 실시될 수 있다. 바람직하게는, 상기 가스 분위기는 물과 경우에 따라 최소한 하나의 할로겐을 포함한다. 물의 물량은 0.05 ~ 100몰%, 바람직하게는 1 ~ 50몰%이다. 상기 할로겐의 물량은 0 ~ 20 몰%, 바람직하게는 0 ~ 10 몰%이고, 더욱 바람직한 것은 0 ~ 2 몰%이다. 상기 처리시간은 온도, 물의 분압, 및 촉매의 양의 조건에 따라 달라진다. 상기 처리시간은 1분 ~ 30시간인 것이 유리한데, 1 ~ 10시간이 바람직하다. 상기 사용되는 가스 분위기는, 예를 들면 공기, 산소, 또는 아르곤 혹은 질소와 같은 불활성 기체이다.
- <99> 상기 물의 존재하의 고온 열처리의 역할은 중요하다. 아래에 주어진 실시예에 설명된 바와 같이, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란탄족 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소가 존재하면 상이한 재생처리 동안 알루미늄 매트릭스의 비표면적이 손실되는 것이 방지된다. 물과, 필요한 경우에는 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란탄족 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소의 존재하에서 가혹한 열처리를 하게 되면 물과 적어도 하나의 할로겐, 바람직하게는 염소의 존재하에서 실시되는 최종 고온 처리 단계를 포함하지 않는 방법으로 제조된 종래의 촉매에 비하여 비표면적의 손실을 최소한으로 유지시키는 효과가 있을 뿐 아니라 재생 반응과 방향족 화합물 제조시 촉매 기능을 현저하게 개선할 수 있다.
- <100> 본 발명에 따라 제조된 후, 배소된 촉매는, 예를 들면 300 ~ 550℃ 범위의 고온의 수소하에서 활성화처리될 수 있다. 상기 수소하에서의 열처리방법은, 예를 들면 일반적으로 300 ~ 550℃ (바람직하게는 350 ~ 450℃)의 최대환원온도에 도달될 때까지 수소의 흐름속에서 서서히 온도를 상승시키는 단계와 일반적으로 1 ~ 6시간 동안 상기 온도에서 유지하는 단계로 이루어진다.
- <101> 본 발명에 따르면, 전술한 촉매는 탄화수소의 전환반응, 특히 석유 (petrol)의 개질과 방향족 탄화수소의 제조공정에 사용될 수 있다.
- <102> 개질공정은 원유의 종류 및/또는 다른 정제공정으로부터 얻은 석유 유분의 옥탄가를 증가시킨다.
- <103> 방향족 탄화수소의 생산공정은 석유화학공업에 사용되는 기본원료 (벤젠, 톨루엔 및 크실렌)를 제공한다. 상기 공정들은 정제공장의 수소화처리 (hydrotreatment) 공정에 필수적인 다량의 수소를 공급한다는 점에서 중요성을 갖고 있다.

- <104> 상기 두 공정은 운전조건과 원료조성의 면에서 다르다.
- <105> 상기 공정들에 의하여 처리되는 전형적인 원료는 분자당 5 ~ 12개의 탄소를 함유하는 파라핀 탄화수소, 나프텐 탄화수소, 방향족 탄화수소를 포함한다. 상기 원료는, 무엇보다도, 밀도와 무게에 의한 조성에 의하여 정의된다.
- <106> 상기 공정들을 이행하기 위해서는, 탄화수소 원료를 적절한 조건, 예를 들면 400 ~ 700°C의 온도 및 대기압 ~ 4MPa의 압력에서 유동상 또는 고정상 방법을 이용하여 본 발명의 촉매와 접촉시킨다.
- <107> 일반적으로, 단위시간당 단위질량의 상기 촉매에 의하여 처리되는 원료의 질량유량은 0.1 ~ 10kg/kg.hr.이다. 운전압력은 대기압 ~ 4MPa이 될 수 있다. 고정상이 사용되는 경우에 바람직한 압력은 1-2MPa이고, 유동상이 사용되는 경우에 바람직한 압력은 0.1-0.9MPa이다.
- <108> 생성된 수소의 일부는 0.1 ~ 8의 재생물비에 따라 재생된다. 상기 비는 원료 탄화수소의 질량유량에 대한 재생된 수소의 질량유량의 비율이다.
- <109> 본 발명의 다른 특징 및 장점은 다음의 실시예를 보면 더욱 분명해지며, 다음에 주어지는 데이터들은 예시적이며 비제한적인 것으로 이해된다.
- <110> 이제, 본 발명을 비제한적 예시로서 주어진 하기의 실시예에서 상술할 것이다.

실시예

- <111> 실시예 1: γ -알루미나와 η -알루미나의 혼합물로 이루어져 있으며, 티탄, 백금, 레늄 및 염소가 담지되어 있는 매트릭스를 포함하는 본 발명의 촉매의 제조방법.
- <112> a) 알루미나 매트릭스의 제조
- <113> 먼저, 비표면적이 220 m^2/g 인 γ -알루미나 분말을 베이어라이트(bayerite)를 배소하여 미리 제조한 비표면적 320 m^2/g 의 η -알루미나 분말과 기계적으로 혼합하여 매트릭스를 제조한다. η -알루미나의 함량은 30중량%이다. 상기 혼합물을 압출한 후, 520°C에서 3시간 동안 건조공기의 흐름속에서 배소한다.
- <114> b) 티탄의 담지
- <115> 상기 단계 a)에서 얻어진 매트릭스를 냉각시킨후, 이것을 데카하이드레이트드 티타늄 옥살레이트 수용액 ($\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)와 접촉시킨다. 이 용액의 농도는 14.1g 티탄/ℓ이다. 상기 접촉은 실온에서 1시간 동안 실시된다. 이어서 함침된 압출물을 120°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음, 530°C에서 20시간 동안 다습한 공기 흐름 속에서 배소시킨다. 물의 분압은 0.07Mpa이다.
- <116> c) d) e) 백금 레늄 및 염소의 담지
- <117> 상기 단계 b)에서 얻어진 담체의 일부 상에 백금, 레늄 및 염소를 담지한다.
- <118> HCl의 형태로 8.20g/ℓ의 염소와 H_2PtCl_6 의 형태로 1.0g/ℓ의 백금을 포함하는 수용액에 상기 담체를 함침시킴으로써 백금을 담지시킨다.
- <119> 상기 담체를 상기 용액과 접촉시킨 상태로 2시간 동안 방치한다. 원심분리한 후, 120°C에서 4시간 동안 건조한 다음, 상기 함침된 담체를 530°C에서 3시간 동안 건조공기의 흐름속에서 배소한다.
- <120> 이어서 HCl의 형태로 4.20g/ℓ의 염소와 ReCl_3 의 형태로 1.50g/ℓ의 레늄을 포함하는 수용액에 상기 담체를 함침시킴으로써 레늄을 담지시킨다.
- <121> 상기 담체를 건조시킨 후, 상기 함침된 담체를 530°C에서 3시간 동안 건조공기의 흐름속에서 배소한다.
- <122> f) 물과 염소 존재하에서의 열처리
- <123> 상기 단계 c) d) e)에서 얻어진 생성물을 510°C에서 고체 생성물 1kg당 2,000 dm^3/hr 의 공기 흐름속에서 2시간 동안 처리한다. 상기 공기는 상기 고체 베드의 상류에 위치하는 예비가열영역(preheating zone) 내로 주입되는 물과 염소를 포함한다. 상기 물과 염소의 몰농도는 각각 1%와 0.05%이다.
- <124> 실시예 2: γ -알루미나와 η -알루미나의 혼합물로 이루어져 있으며, 지르코늄, 백금, 레늄 및 염소가 담지되어 있는 매트릭스를 포함하는 촉매의 제조방법.
- <125> a) 매트릭스의 제조
- <126> 실시예 1의 단계 a)에서와 동일한 방법에 따라서 γ -알루미나 분말과 η -알루미나 분말을 기계적으로 혼합하고 압출 및 배소하여 알루미나 매트릭스를 제조한다.
- <127> b) 지르코늄의 담지
- <128> 상기 단계 a)에서 수득된 매트릭스를 지르코닐 클로라이드 수용액 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)와 접촉시킨다. 이 용액의 농도는 26.7g 지르코늄/ℓ이다. 이러한 접촉은 실온에서 2시간 동안 이루어진다. 이어서, 압출물을 120°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음, 2시간 동안 530°C의 건조공기의 흐름 속에서 배소시킨다.
- <129> c) d) e) 백금, 레늄 및 염소의 담지
- <130> 실시예 1의 단계 c)에서와 동일한 방법에 따라서 상기 단계 b)에서 수득된 생성물 상에 백금, 레늄 및 염소를 담지한다.
- <131> f) 물과 염소 존재하에서의 열처리

<132> 상기 단계 c) d) e)에 의해 수득된 생성물을 실시예 2에서와 동일한 방법으로 처리한다.

<133> 실시예 3 (비교예)

<134> 본 실시예에서는, γ -알루미나만을 사용하고, 티탄 또는 지르코늄을 담지시키지 않으며 최종 수열처리를 실시하지 않는 것을 제외하고는 그 공정이 실시예 1과 거의 유사하다.

<135> a) 매트릭스의 제조

<136> 비표면적이 220 m²/g인 γ -알루미나 분말을 압출하여 매트릭스를 제조한다. 이어서, 압출된 매트릭스를 3시간 동안 520°C의 건조 공기 중에서 배소시킨다.

<137> b) 백금, 레늄 및 염소의 담지

<138> 실시예 1 및 2의 단계 c) d) e)에서와 동일한 방법에 따라서 상기 단계 a)에서 수득된 매트릭스 상에 백금, 레늄 및 염소를 담지한다.

<139> 이렇게 제조된 촉매의 특징을 하기 표 1에 나타내었다.

<140> [표 1]

촉매	η -알루미나 비율 (중량%)	백금 함량 (중량%)	레늄 함량 (중량%)	염소 함량 (중량%)	티탄 함량 (중량%)	지르코늄 함량 (중량%)	비표면적 (m ² /g)
실시예 3	0	0.23	0.25	1.12	0	0	216
실시예 1	30	0.22	0.22	1.09	0.085	0	245
실시예 2	30	0.24	0.23	1.10	0	0.13	243

<142> 실시예 4:

<143> 촉매의 성능:

<144> 상기 실시예 1, 2 및 3에서 제조된 촉매에 대하여 하기의 특성을 갖는 원료의 전환반응을 시험하였다:

20°C에서의 부피 질량(volume mass) 0.742kg/dm³

요구되는 옥탄가 ~ 41

파라핀 함량 52.2중량%

나프텐 함량 32.4중량%

방향족 탄화수소 함량 15.4중량%

<147> 또한, 다음과 같은 조건이 사용되었다:

온도 485°C

총압력 1.3MPa

원료의 질량 유량 (kg·h⁻¹)/촉매 1kg 1.0kg·h⁻¹

<149> 촉매 성능을 하기 표 2에 나타내었는데, 그 성능을 개질 생성물의 중량 수율과 얻어진 옥탄가로써 표현하였다.

<150> [표 2]

촉매	개질 생성물의 수율 (중량%)	수소 수율 (중량%)	방향족 탄화수소 수율 (중량%)	C ₄ 수율 (중량%)	C ₄ / 방향족 탄화수소
실시예 3	85.7	3.0	59.1	11.3	0.19
실시예 1	86.5	3.1	59.5	10.4	0.18
실시예 2	87.1	3.2	59.7	9.7	0.16

<152> 상기 실시예 1 및 3에서 수득된 촉매들의 성능을 비교하고, 실시예 2 및 3에서 수득된 촉매들의 성능과 비교해보면, 본 발명의 방법에 따른 실시예 1 및 2의 촉매 성능이 종래 기술에 따른 실시예 3의 촉매 성능에 비하여 월등한 것을 알 수 있다.

<153> 본 발명의 방법에 따라 실시예 1 및 2에서 수득된 두 종류의 촉매에 대한 시험 중에 얻어진 C₄ 크랙킹으로 인한 경질 생성물의 수율은 실시예 3에서 얻어진 비교 촉매의 경우에 얻어진 것보다 현저하게 낮다.

<154> 방향족 탄화수소의 수율에 대한 C₄ 크랙킹 생성물의 수율의 비율 (상기 표에서, C₄ / 방향족 탄화수소)은 본 발명의 방법에 따른 실시예 1 및 2에서 얻어진 두 종류의 촉매의 경우에 더 낮다. 상기 비율이 낮아질수록 요구되는 방향족 생성물에 대한 촉매의 선택성은 높아진다.

<155> 실시예 3에서 얻어진 비교 촉매와 비교할 때, 본 발명의 방법에 따른 실시예 1 및 2의 촉매는 η-알루미나, 티탄 및 지르코늄을 포함하며, 물과 염소의 존재하에 수열처리를 거치게 되므로, 실시예 3의 비교 촉매에 비하여 증가된 성능, 특히 크랙킹 생성물에 대한 낮은 선택율, 즉 방향족 생성물에 대한 개선된 선택율을 나타낸다.

<156> 하기의 실시예 1A 내지 4A 역시 본 발명을 설명하기 위한 것이다.

<157> 실시예 1A: γ-알루미나와 η-알루미나의 혼합물로 되어 있으며, 란타늄, 백금, 레늄 및 염소가 담지된 매트릭스를 포함하는 촉매의 제조방법.

<158> a) 알루미나 매트릭스의 제조

<159> 비표면적이 220 m²/g인 γ-알루미나 분말을 베이어라이트(bayerite)를 배소하여 미리 제조한 비표면적 320 m²/g의 η-알루미나 분말과 기계적으로 혼합하여 매트릭스를 제조한다. η-알루미나의 함량은 40 중량%이다. 이어서, 상기 혼합물을 압출한 후, 3시간 동안 520°C의 건조공기의 흐름속에서 배소한다.

<160> b) 란타늄의 담지

<161> 상기 단계 a)에서 얻어진 매트릭스를 냉각시킨 후, 이것을 핵사하이드레이티드 란타늄 나이트레이트 수용액 (La(NO₃)₂, 6H₂O)와 접촉시킨다. 이 용액의 농도는 32.0g 란타늄/ℓ이다. 상기 접촉은 실온에서 1시간 동안 실시된다. 이어서, 상기 방법에 따라 함침된 담체를 120°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음, 2시간 동안 530°C의 건조공기의 흐름 속에서 배소시킨다.

<162> c) d) e) 백금, 레늄 및 염소의 담지

<163> 상기 단계 b)에서 얻어진 담체의 일부 상에 백금, 레늄 및 염소를 담지한다.

<164> HCl의 형태로 8.20g/ℓ의 염소와 H₂PtCl₆의 형태로 1.0g/ℓ의 백금을 포함하는 수용액에 상기 담체를 함침시킴으로써 백금을 담지시킨다.

<165> 상기 담체를 상기 용액과 접촉시킨 상태로 2시간 동안 방치한다. 원심분리한 후, 120°C에서 4시간 동안 건조한 다음, 상기 함침된 담체를 530°C에서 3시간 동안 건조공기의 흐름속에서 배소한다.

<166> 이어서, HCl의 형태로 4.20g/ℓ의 염소와 ReCl₃의 형태로 1.50g/ℓ의 레늄을 포함하는 수용액에 상기 담체를 함침시킴으로써 레늄을 담지시킨다.

<167> 상기 담체를 건조시킨 후, 상기 함침된 담체를 530°C에서 3시간 동안 건조공기의 흐름속에서 배소한다.

<168> f) 물과 염소 존재하에서의 열처리

<169> 상기 단계 c) d) e)에서 얻어진 생성물을 510°C에서 고체 생성물 1kg당 2,000 dm³/hr의 공기 흐름속에서 2시간 동안 처리한다. 상기 공기는 상기 고체 베드의 상류에 위치하는 예비가열영역(preheating zone) 내로 주입되는 물과 염소를 포함한다. 상기 물과 염소의 물농도는 각각 1%와 0.05%이다.

<170> 실시예 2A: γ-알루미나와 η-알루미나의 혼합물로 이루어져 있으며, 세륨, 백금, 레늄 및 염소가 담지되어 있는 매트릭스를 포함하는 촉매의 제조방법.

<171> a) 매트릭스의 제조

<172> 실시예 1A의 단계 a)에서와 동일한 방법에 따라서 γ-알루미나 분말과 η-알루미나 분말을 기계적으로 혼합하고 압출 및 배소하여 알루미나 매트릭스를 제조한다.

<173> b) 세륨의 담지

<174> 상기 단계 a)에서 수득된 매트릭스를 hexa하이드레이트 세륨 니트레이트 수용액 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)와 접촉시킨다. 이 용액의 농도는 32.3g 세륨/l이다. 이러한 접촉은 실온에서 1시간 동안 이루어진다. 이어서, 압출물을 120°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음, 2시간 동안 530°C의 건조공기의 흐름 속에서 배소시킨다.

<175> c) d) e) 백금, 레늄 및 염소의 담지
 <176> 실시예 1A의 단계 c)에서와 동일한 방법에 따라서 상기 단계 b)에서 수득된 생성물 상에 백금, 레늄 및 염소를 담지한다.

<177> f) 물과 염소 존재하에서의 열처리
 <178> 상기 단계 c) d) e)에 의해 수득된 생성물을 실시예 1A에서와 동일한 방법으로 처리한다.

<179> 실시예 3A (비교예)
 <180> 본 실시예에서는, γ -알루미나만을 사용하고, 란타넘 또는 세륨을 담지시키지 않으며 최종 수열 처리를 실시하지 않는 것을 제외하고는 그 공정이 실시예 1A와 거의 유사하다.

<181> a) 매트릭스의 제조
 <182> 비표면적이 220 m^2/g 인 γ -알루미나 분말을 압출하여 매트릭스를 제조한다. 이어서, 압출된 매트릭스를 3시간 동안 520°C의 건조 공기 중에서 배소시킨다.

<183> b) 백금, 레늄 및 염소의 담지
 <184> 실시예 1A 및 2A의 단계 c) d) e)에서와 동일한 방법에 따라서 상기 단계 a)에서 수득된 매트릭스 상에 백금, 레늄 및 염소를 담지한다.

<185> 이렇게 제조된 촉매의 특징을 하기 표 1A에 나타내었다.

<186> [표 1A]

촉매	η -알루미나 비율 (중량%)	백금 함량 (중량%)	레늄 함량 (중량%)	염소 함량 (중량%)	란타넘 함량 (중량%)	세륨 함량 (중량%)	비표면적 (m^2/g)
실시예 3A	0	0.23	0.35	1.12	0	0	216
실시예 1A	40	0.21	0.32	1.15	0.21	0	245
실시예 2A	40	0.22	0.34	1.14	0	0.23	243

<188> 실시예 4A:
 <189> 촉매의 성능:
 <190> 상기 실시예 1A, 2A 및 3A에서 제조된 촉매에 대하여 하기의 특성을 갖는 원료의 전환반응을 시험하였다:

20°C에서의 부피 질량(volume mass)	0.742kg/dm ³
요구되는 옥탄가	~ 41
파라핀 함량	52.2중량%
나프텐 함량	32.4중량%
방향족 탄화수소 함량	15.4중량%

<192> 또한, 다음과 같은 조건이 사용되었다.

온도	495°C
총압력	1.5MPa
원료의 질량 유량 (kg.h ⁻¹)/촉매 1kg	2.0kg h ⁻¹

<195> 촉매 성능을 하기 표 2A에 나타내었는데, 그 성능을 개질 생성군의 중량 수율과 얻어진 옥탄가로

서 표현하였다.

<196> [표 2A]

촉매	개질 생성물의 수율 (중량%)	수소 수율 (중량%)	방향족 탄화수소 수율 (중량%)	C ₄ 수율 (중량%)	C ₄ / 방향족 탄화수소
실시예 3A	84.2	3.0	58.5	12.8	0.22
실시예 1A	85.6	3.2	58.3	11.2	0.19
실시예 2A	85.0	3.2	58.4	11.8	0.20

<198> 상기 실시예 1A 및 3A에서 수득된 촉매들의 성능을 비교하고, 실시예 1A 및 3A에서 수득된 촉매들의 성능과 비교해보면, 본 발명에 따른 실시예 1A 및 2A의 촉매 성능이 종래 기술에 따른 실시예 3A의 촉매 성능에 비하여 월등한 것을 알 수 있다.

<199> 본 발명의 방법에 따라 실시예 1A 및 2A에서 수득된 두종류의 촉매에 대한 시험 중에 얻어진 C₄ 크래킹으로 인한 개질 생성물의 수율은 실시예 3A에서 얻어진 비교 촉매의 경우에 얻어진 것보다 현저하게 낮다.

<200> 그러므로, 방향족 탄화수소의 수율에 대한 C₄ 크래킹 생성물의 수율의 비율(상기 표에서, C₄ / 방향족 탄화수소)은 본 발명의 방법에 따라서 실시예 1A 및 2A에서 얻어진 두 종류의 촉매의 경우에 더 낮다. 상기 비율이 낮아짐에 따라 요구되는 방향족 생성물에 대한 촉매의 선택성은 높아진다.

<201> 실시예 3A에서 얻어진 비교 촉매와 비교할 때, 본 발명의 방법에 따른 실시예 1A 및 2A의 촉매는 η-알루미나, 란타늄 및 세륨을 더 포함하며, 물과 염소의 존재하에 수열처리를 거치게 되므로, 실시예 3A의 비교 촉매에 비하여 개선된 성능, 특히 크래킹 생성물에 대한 낮은 선택율, 즉 방향족 생성물에 대한 증가된 선택율을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

전환 반응이 실시될 온도 및 압력 조건하에서 탄화수소 원료를 촉매와 접촉시켜서 상기 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법에 있어서, 상기 촉매가

- η-알루미나 및 γ-알루미나의 혼합물로 되어 있으며, 상기 η-알루미나가 3중량% 이상인 매트릭스, 및

촉매의 중량에 대하여

- 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈, 아연 및 란타늄 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속 0.001-10중량%,

- 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로겐 0.10-15중량%,

- 백금족으로부터 선택된 적어도 하나의 귀금속 0.01-2.00중량%,

- 주석, 게르마늄, 인듐, 갈륨, 탈륨, 안티몬, 납, 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프로모터 금속 0.05-10.00중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 매트릭스가 3.0-99중량%의 η-알루미나를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 매트릭스가 3.0-84중량%의 η-알루미나를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 매트릭스가 3.0-70중량%의 η-알루미나를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 매트릭스가 5-50중량%의 η-알루미나를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 할로겐 함량이 0.2-10중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 귀금속의 총함량이 0.1-0.8중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 프로모터 금속이 주석, 게르마늄, 인듐, 안티몬, 납, 탈륨, 갈륨 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 촉매 중의 프로모터 금속이 주석인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 프로모터 금속이 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 인듐, 탈륨 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 촉매 중의 프로모터 금속이 레늄인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 적어도 하나의 도핑 금속이 란타늄으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 적어도 하나의 도핑 금속이 티탄, 지르코늄, 하프늄, 코발트, 니켈 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 촉매 중의 도핑 금속이 란타늄 및/또는 세륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 촉매 중의 도핑 금속이 지르코늄 및/또는 티탄인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 할로겐이 염소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 촉매 중의 귀금속이 백금인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 촉매를 탄화수소 원료와 접촉시키기 전에 상기 촉매에 대하여 물을 0.05-100몰% 함유하는 기체상 분위기 하에서 1분 내지 30시간 동안 열처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 기체상 분위기가 물함량이 20% 이하인 적어도 하나의 할로겐을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 탄화수소 원료가 5 ~ 12개의 탄소를 함유하는 파라핀류, 나프텐류, 방향족 탄화수소를 포함하며, 이러한 탄화수소 원료를 400-700℃의 온도 및 대기압-4MPa의 압력에서 촉매와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제10항에 있어서, 상기 압력이 1-2MPa인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제8항에 있어서, 상기 압력이 0.1-0.9MPa인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제20항에 있어서, 단위시간당 촉매 1kg에 대한 질량유량아 0.1 ~ 10 kg/kg.hr.인 탄화수소 원료를 촉매와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제1항 내지 23항중 어느 한항에 있어서, 상기 탄화수소 전환반응이 개질 반응인 것을 특징으로

하는 방법.

요약

본 발명은 가솔린의 개질 공정 및 파라핀 탄화수소과 나프텐 탄화수소로부터의 방향족화합물의 생산 공정에 이용될 수 있는, 탄화수소를 방향족화합물로 전환하는 방법으로서, 처리될 생성물을 촉매로 처리하는 전환방법에 관한 것이다. 이러한 촉매는, η -알루미나, γ -알루미나의 혼합물로 된 매트릭스, 및

- 티타늄, 지르코늄, hafnium, 코발트, 니켈, 아연 및 란타늄 원소로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 금속,

- 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로겐,

- 백금속 원소로부터 선택된 적어도 하나의 귀금속, 및

- 주석, 게르마늄, 인듐, 갈륨, 알루미늄, 안티몬, 납, 레늄, 망간, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 프로모터 금속을 포함한다.