



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월28일
 (11) 등록번호 10-1216232
 (24) 등록일자 2012년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 11/05 (2006.01) **C07C 2/12** (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7021516
 (22) 출원일자(국제) 2008년03월17일
 심사청구일자 2009년10월15일
 (85) 번역문제출일자 2009년10월15일
 (65) 공개번호 10-2009-0130374
 (43) 공개일자 2009년12월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/054862
 (87) 국제공개번호 WO 2008/114771
 국제공개일자 2008년09월25일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-072979 2007년03월20일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20050096492 A1*
 US20040064008 A1*
 US05120893 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
 (72) 발명자
행 파라
 일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미
 쓰이가가쿠 가부시키키가이샤나이
무라이시 테루오
 일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미
 쓰이가가쿠 가부시키키가이샤나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 변상현

(54) 발명의 명칭 **제올라이트 성형 촉매를 사용하는 탄화수소의 변환 방법**

(57) 요약

본 발명은, 저함유량의 무기물 바인더이고 또한 고세공 용적을 가지면서도, 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 공업적 반응 프로세스에 사용할 수 있는 고촉매 활성, 긴촉매 수명 및 고파쇄강도를 가지는 제올라이트 성형 촉매를 사용하는 탄화수소의 변환 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 방법에 사용되는 제올라이트 성형 촉매는, 제올라이트, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 평균 직경이 0.1~6 μ m의 유기 고분자 입자, 및 물을 혼련함으로써 혼련물을 제조하고, 그 혼련물을 압출, 건조, 소성하는 것에 의해 얻어진, 제올라이트 및 무기물 바인더를 포함하는 제올라이트 성형 촉매로서, 제올라이트 성분의 함량이 전체 양의 60중량% 이상이며, 그 성형 촉매의 세공 용적이 0.4~1.0ml/g이며, 또한 체적 중앙 세공경이 80~500nm이며, 파쇄강도가 0.9kg 이상인 것을 특징으로 하는 제올라이트 성형 촉매이다.

(72) 발명자

우메노 미치아키

일본국 치바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미
쓰이가가쿠 가부시카이사나이

이케나가 히로카즈

일본국 치바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미
쓰이가가쿠 가부시카이사나이

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

제올라이트 분말, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 평균 직경이 0.1~6 μ m의 유기 고분자 입자 및 물을 혼련함으로써 혼련물을 제조하고, 그 혼련물을 압출, 건조, 소성하는 것에 의해 얻어지는 제올라이트 및 무기물 바인더를 포함하는 제올라이트 성형 촉매로서, 제올라이트 성분 함량이 전체 양의 60중량% 이상이며, 세공 용적이 0.4~1.0ml/g, 또한 체적 중앙 세공경이 80~500nm, 과쇄강도가 0.9Kg 이상인 제올라이트 성형 촉매를 사용하여, 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하는 것에 의해 원료보다도 저급한 올레핀을 제조하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 제올라이트가, MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 무기물 바인더의 함유량이 제올라이트 성형 촉매 전체 양에 대해서 40중량% 이하인 탄화수소의 변환 방법.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 무기물 바인더가 실리카인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

청구항 7

제 3항에 있어서, 상기 제올라이트 분말 100중량부, 무기물 바인더의 원료 10~70중량부, 성형조제 15중량부 이하, 평균 직경이 0.1~6 μ m의 유기 고분자 입자 10~60중량부, 및 물의 배합량을 전체 혼합물 중량의 20~60%로 하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

청구항 8

제 3항에 있어서, 상기 제올라이트 분말이, 암모늄형 또는 알칼리형인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

청구항 9

제 3항에 있어서, 상기 무기물 바인더의 원료가 실리카졸 또는 나트륨형의 실리카졸인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

청구항 10

제 3항에 있어서, 상기 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료가, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 함유하고, 또한 10~60중량%의 적어도 1종의 탄소수 1~12의 포화 탄화 수소를 함유하는 탄화수소 원료이며, 원료보다도 저급한 올레핀이 에틸렌 및 프로필렌이며, 접촉 분해의 온도가 400~580 $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 접촉 분해의 압력이 0.05~2MPa이며, 촉매 단위 당 탄화수소 원료의 공급 속도(WHSV)가 20~256hr⁻¹인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 변환 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 제올라이트 성형 촉매를 사용하는 탄화수소의 변환 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 탄화수소를 원료로 하는 고정상(床) 등의 반응 프로세스에 사용할 수 있는 고촉매 활성, 긴촉매 수명 및 고과쇄강도를 가지는 제올라이트 성형 촉매를 이용하는 탄화수소의 변환 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 공업적 프로세스의 촉매로서 널리 사용되는 제올라이트는, 분말상의 결정성 물질이다.

[0003] 공업적으로 사용하기 위해서, 일반적으로 어느 정도의 과쇄강도를 부여하는 목적으로 바인더라 불리는 결합 물질로 일체화되어, 취급이 용이한 크기로 성형된다. 그러나, 성형된 촉매는 통상, 원래의 분말상 촉매보다 성능이 저하한다. 성능 저하의 원인으로서 고려되는 것은, 바인더와의 상호작용 또는 화학 결합의 생성에 의한 제올라이트 내 촉매 활성점의 변질이나 다른 방해에 의한 것이다. 또한, 성형 촉매 내에서는, 원료 및 생성물의 확산이 진공 상태나 유기용매 중보다 늦고, 결과적으로 촉매 활성점에서의 원료 공급 속도가 반응속도보다 늦어질 뿐만 아니라, 생성물이 촉매를 이탈하는 속도가 늦어지는 것이 원인으로, 부반응의 반응속도가 가속되는, 이른바 확산률속(擴散律速) 상태의 발생이다. 특히, 고효율인 촉매의 경우나, 반응속도가 빠른 고온이나 고압의 반응 조건하에서는, 확산률속이 원인으로 코크의 축적이 가속되어, 결과적으로 성형 촉매의 활성 및 수명이라고 하는 촉매를 사용하는데 있어서 가장 중요한 성능의 저하가 현저하게 된다. 그 외, 바인더 자신이 촉매로서 기능하고, 부반응이 생기는 경우도 볼 수 있다.

[0004] 이러한 제올라이트 성형 촉매 성능 저하를 가능한한 최소한으로 억제하는 목적으로, 바인더 사용량을 적게 하는 방법 및 성형 촉매 내를 고세공 용적화하는 방법이 취해지고 있다. 바인더는, 성형 촉매가 사용되는 반응에 불활성이며, 또한 제올라이트의 반응성을 변질시키지 않는 화합물 중에서 선택되고 있다. 그러나, 바인더 사용량의 감소는 성형 촉매의 과쇄강도를 저하시킬 뿐만 아니라, 성형 공정을 곤란한 것으로 한다. 또한, 고세공 용적화는 성형 촉매의 과쇄강도를 저하시킨다. 그 외, 목적의 물성을 가지는 성형 촉매를 얻는 제약은 그 성형성이다. 예를 들면, 압출 성형법의 경우는, 제올라이트, 바인더 원료, 물 및 성형조제로 이루어지는 혼합물을 압출기에 의해서 성형성 가능하게 하기 위해, 그 점성을 적절한 값으로 유지하지 않으면 안 된다. 너무 높은 점성에서는 압출을 할 수 없고, 너무 낮은 점성에서는 성형을 할 수 없다.

[0005] 성형조제로서, 증점제, 계면활성제, 보수제, 가소제, 유기 바인더 등 많은 물질이 사용되지만, 성형성뿐만 아니라 성형 촉매의 성능을 손상시키지 않는 것도 고려할 필요가 있고, 그 선정이 과제로 된다.

[0006] 상술한 과제를 해결하기 위한 많은 방법이 개시되어 있다.

[0007] 예를 들면, 특허문헌 1~특허문헌 4에는, 흡착제나 촉매를 목적으로 한 성형법이 개시되어 있다. 어떤 경우도 카르복실메틸셀룰로오스류가 성형조제로서 사용되고, 바인더로서는 산성 백토, 목질 점토, 세피오라이트, 아타팔 자이트, 카올린 등과 같은 비교적 제올라이트와 결합하기 쉬운 무기 화합물이 사용되었다. 이들 무기 바인더에는 알루미늄 성분 등 외에 불순물이 많이 포함되어, 반응에 따라서는 제올라이트의 촉매 성능을 손상하는 경우가 생기기 때문에, 성형 촉매로부터의 제거 공정이 필요하게 되어, 생산 비용이 상승한다.

[0008] 특허문헌 5에는, 알칼리 금속 화합물의 존재 하, 규질고체와 제올라이트로부터의 성형 촉매 제조법이 개시되어 있다. 개시되어 있는 실시예에 의하면, ZSM-5 제올라이트 성형 촉매 중의 실리카 결합제의 함유량이 35.5%로 비교적 낮은 경우에 있어서, 고과쇄강도(12.7kg/cm)와 고세공 용적(0.615cc/g)이 얻어지고, 세공경은, 200~600옹스트롬(20~60nm)에 집중하고 있었다. 이 방법은, 바인더로서 규질고체 원료를 선택하는 것에 의해, 제올라이트 촉매 성능을 손상하는 물질을 배제하는 것이 가능하다. 그러나, 이러한 알칼리 금속 화합물의 존재하에서는, 알루미늄노실리케이트제올라이트의 결정화도의 저하를 일으켜, 결과적으로는 촉매 성능의 저하로 이어질 가능성이 있다. 또한, 알칼리 금속을 제거하기 위해, 성형 공정의 종반에 질산암모늄에 의한 처리와 질산에 의한 처리 공정이 필요하게 되어, 경제적인 성형 프로세스라고는 말할 수 없다.

[0009] 특허문헌 6~특허문헌 8에는, 성형조제로서 아민 화합물을 사용하는 것에 의해, 알칼리 금속을 사용하지 않는 제올라이트의 압출 성형법이 개시되어 있다. 제올라이트 촉매의 성능을 손상하지 않는 실리카 바인더의 원료로서 실리카졸이 사용되고 있다. 이 방법에 의하면, 성형 촉매 중의 제올라이트의 결정화도가 거의 유지되고, 또한,

성형 촉매의 파쇄강도가 높은 값을 나타냈다. 그러나, 개시되어 있는 실시예에 의하면, 이 방법에서는, 성형 촉매 중의 실리카 바인더의 함유량이 40~50중량%로 높기 때문에, 성형 촉매 성능이 큰 저하를 피할 수 없다.

[0010] 특허문헌 9~특허문헌 10에서는, 소각로로부터의 배출되는 배기가스 중의 유해 성분을 분해, 제거하는, 산화 티탄을 담체로 하는 촉매를 제조할 때, 다공화제로서 아세탈 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 메타크릴 수지 등의 이(易)열분해성 물질을 사용하는 것에 의해, 300nm~450nm 범위의 세공 사이즈를 만들어 내는 방법이 개시되었다. 이러한 방법에서는, 사용되는 다공제가 제조 과정 중에 분해하므로, 개시되어 있는 실시예에 의하면, 상기의 범위의 세공 사이즈를 얻기 위해서, 입자경 3 μ m의 수지를 사용하지 않으면 안 된다. 개시의 방법에서는, 다공제 입자경과 성형 촉매의 세공경은 사이즈가 크게 다르고, 세공 용적이나 세공경을 제어하는 것이 곤란할 뿐만 아니라, 균일적인 사이즈의 세공을 만들어 내는 것도 더 곤란하다고 예상된다.

[0011] 즉, 카르복실메틸셀룰로오스류 성형조제를 사용하여, 제올라이트와의 성형성이 용이한 카오리나이트나 산성 백토 등은 바인더로서 사용할 수 있지만, 성형 촉매의 성능이 손상될 가능성이 있다. 또한, 성형 촉매 성능을 너무 저하시키지 않는 실리카 바인더는 제올라이트와의 성형성이 좋지 않다. 그래서, 압출 원료 혼합물에 알칼리 금속을 첨가하는 것에 의해서 압출이 가능하게 되어, 충분한 크기의 세공 용적과도 높은 파쇄강도의 성형 촉매가 얻어진다. 그러나, 대량의 알칼리 금속의 제거 공정이 필요하게 되어, 경제적으로 바람직하지 않고, 성형 촉매 물성의 제어도 용이하지 않다. 성형조제로서, 아민 화합물의 사용은 약한 알칼리 분위기하에서의 압출 성형을 가능하게 하지만, 충분한 파쇄강도를 얻기 위해서는, 바인더의 함유량을 어느 정도 높게 하지 않으면 안되어, 성형 촉매의 촉매 활성이나 수명에 있어서의 성능 저하를 피할 수 없는 결과로 된다.

- [0012] [특허문헌 1] 일본 특허공개공보 소61-155216호
- [0013] [특허문헌 2] 일본 특허공개공보 소61-242911호
- [0014] [특허문헌 3] 일본 특허공개공보 평02-157118호
- [0015] [특허문헌 4] 일본 특허공개공보 평10-087322호
- [0016] [특허문헌 5] 일본 특허공개공보 소61-026509호
- [0017] [특허문헌 6] 일본 특허공개공보 평04-346839호
- [0018] [특허문헌 7] 일본 특허공개공보 평06-211517호
- [0019] [특허문헌 8] 일본 특허공표공보 제2003-510181호
- [0020] [특허문헌 9] 일본 특허공개공보 제2002-079087호
- [0021] [특허문헌 10] 일본 특허공개공보 제2002-136871호

발명의 상세한 설명

[0022] **발명의 개시**

[0023] **발명이 해결하고자 하는 과제**

[0024] 본 발명의 목적은, 저함유량의 무기물 바인더이고 또한 고세공 용적을 가지면서도, 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 공업적 반응 프로세스에 사용할 수 있는 고촉매 활성, 긴촉매 수명 및 고파쇄강도를 가지는 제올라이트 성형 촉매를 사용하는 탄화수소의 변환 방법을 제공하는 것에 있다.

[0025] **과제를 해결하기 위한 수단**

[0026] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하고자, 제올라이트 성형 촉매 및 그 제조 방법에 관하여 예의연구를 거듭한 결과, 제올라이트 성분 함량이 60중량% 이상이고 세공 용적이 0.4~1.0ml/g, 또한 체적 중앙 세공경이 80~500nm의 제올라이트 성형 촉매는 0.9Kg 이상의 높은 파쇄강도를 가지고, 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 반응 프로세스 촉매로서 사용할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 제올라이트 분말, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 유기 고분자 입자, 및 물을 혼련함으로써 압출 가능한 점토상(狀)의 혼련물을 압출 성형하고, 건조, 소성하는 것에 의해 상기의 특징을 만족시키는 제올라이트 성형 촉매의 제조 방법을 개발했다.

[0027] 그 성형 촉매를 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 공업적 반응 프로세스에 사용할 때, 원래의 분말상 제올라이트에 비해, 큰 촉매 활성의 저하 및 코크 생성 속도의 가속이 보여지지 않았던 것에 의해, 상기 과제를 해결할

수 있는 것을 발견하였다.

- [0028] 상술한 바와 같이 기존의 성형 촉매 성능 저하 억제 방법으로서의 저무기물 바인더 사용 및 고세공 용적화는 모두 성형 촉매 성능의 저하를 일으키는 것이었다. 본 발명자들은, 이러한 성형 촉매의 성능이 저하하는 원인에 관하여 상세하게 검토했다. 본 발명자들은, 특히 수은 다공 측정법에 의한 성형 촉매 내의 세공경 분포에 주목했다. 그 결과, 어느 크기 이상의 세공 내에서는 원료의 확산 속도가 확보되어, 반응속도의 저하 및 코크 생성 속도의 가속이 모두 억제되는 것을 발견한 것이다. 성형 촉매 내 세공의 분포를 평균적으로 나타내는 지표로서는, 체적 중앙 세공경이 유효한 것도 발견하였다.
- [0029] 본 발명자들은, 세공 용적과 세공경의 형성에 불규칙한 영향을 미치는 성형조제의 사용량을 가능한 한 낮게 하고, 최적의 입자경과 비교적으로 좁은 입자 분포를 가지는 유기 고분자 입자를 사용함으로써, 성형 촉매 내의 세공을 제어하고, 상기의 물성을 가지는 제올라이트 성형 촉매의 제조법 및 그 제조법에 의해 얻어진 제올라이트 성형 촉매를 사용하는 탄화수소의 변환 방법을 발견하고, 본 발명에 도달했다.
- [0030] 즉, 본 발명에 관한 제올라이트 성형 촉매를 사용하는 탄화수소의 변환 방법은,
- [0031] (1) 제올라이트 분말, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 평균 직경이 0.1~6 μ m의 유기 고분자 입자 및 물을 혼련함으로써 혼련물을 제조하고, 그 혼련물을 압출, 건조, 소성하는 것에 의해 얻어지는 제올라이트 성형 촉매를 사용하여, 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하는 것에 의해, 원료보다도 저급한 올레핀을 제조하는 것을 특징으로 한다. 또한,
- [0032] (2) 제올라이트 및 무기물 바인더를 포함하는 제올라이트 성형 촉매로서, 제올라이트 성분 함량이 전체 양의 60중량% 이상이며, 세공 용적이 0.4~1.0ml/g, 또한 체적 중앙 세공경이 80~500nm, 파쇄강도가 0.9Kg 이상인 제올라이트 성형 촉매를 사용하고, 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하는 것에 의해 원료보다도 저급한 올레핀을 제조하는 것을 특징으로 한다. 또한,
- [0033] (3) 제올라이트 분말, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 평균 직경이 0.1~6 μ m의 유기 고분자 입자 및 물을 혼련함으로써 혼련물을 제조하고, 그 혼련물을 압출, 건조, 소성하는 것에 의해 얻어지는 제올라이트 및 무기물 바인더를 포함하는 제올라이트 성형 촉매로서, 제올라이트 성분 함량이 전체 양의 60중량% 이상이며, 세공 용적이 0.4~1.0ml/g, 또한 체적 중앙 세공경이 80~500nm, 파쇄강도가 0.9Kg 이상인 제올라이트 성형 촉매를 사용하고, 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하는 것에 의해 원료보다도 저급한 올레핀을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] (4) 상기 (1) 내지 (3)에 있어서, 상기 제올라이트가, MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 한다.
- [0035] (5) 상기 (1) 내지 (3)에 있어서, 상기 무기물 바인더의 함유량이 제올라이트 성형 촉매 전체 양에 대해서 40중량% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0036] (6) 상기 (1) 내지 (3)에 있어서, 상기 무기물 바인더가 실리카인 것을 특징으로 한다.
- [0037] (7) 상기 (1) 또는 (3)에 있어서, 상기 제올라이트 분말 100중량부, 무기물 바인더의 원료 10~70중량부, 성형조제 15중량부 이하, 평균 직경이 0.1~6 μ m의 유기 고분자 입자 10~60중량부, 및 물의 배합량을 전체 혼합물 중량의 20~60%로 하는 것을 특징으로 한다.
- [0038] (8) 상기 (1) 또는 (3)에 있어서, 상기 제올라이트 분말이, 암모늄형 또는 알칼리형인 것을 특징으로 한다.
- [0039] (9) 상기 (1) 또는 (3)에 있어서, 상기 무기물 바인더의 원료가 실리카졸 또는 나트륨형의 실리카졸인 것을 특징으로 한다.
- [0040] (10) 상기 (1) 내지 (3)에 있어서, 상기 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료가, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 함유하고, 또한 10~60중량%의 적어도 1종의 탄소수 1~12의 포화 탄화 수소를 함유하는 탄화수소 원료이며, 원료보다도 저급한 올레핀이 에틸렌 및 프로필렌이며, 접촉 분해의 온도가 400~580 $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 한다.
- [0041] (11) 상기(10)에 있어서, 상기 접촉 분해의 압력이 0.05~2MPa이며, 촉매 단위 당 탄화수소 원료의 공급 속도(WHSV)가 20~256hr⁻¹인 것을 특징으로 한다.

[0042] **발명의 효과**

[0043] 본 발명의 탄화수소의 변환 방법에 있어서 사용하는 제올라이트 성형 촉매는, 저함유량의 무기물 바인더이고 또한 고세공 용적을 가지면서도 고파쇄강도를 가지므로, 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 공업적 반응 프로세스

에 사용할 수 있고, 고촉매 활성, 긴촉매 수명을 가진다. 본 발명에서 사용하는 제올라이트 성형 촉매는, 제올라이트 분말, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 평균 직경이 0.1~6 μ m의 유기 고분자 입자 및 물을 혼련함으로써 혼련물을 제조하고, 그 혼련물을 압출, 건조, 소성하여 제조하고 있으므로, 저함유량의 무기물 바인더이고, 또한 고세공 용적을 가지면서도 고파쇄강도를 가지고, 고촉매 활성, 긴촉매 수명을 가진다.

[0044] 본 발명에서 사용하는 제올라이트 성형 촉매는, 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 공업적 반응 프로세스, 특히, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 함유하고, 또한, 10~60중량%의 적어도 1종의 탄소수 1~12의 포화 탄화 수소를 함유하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하여, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 반응에 적합하게 사용된다.

[0045] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0046] 본 발명에 있어서, 제올라이트 성형 촉매는, 제올라이트 및 무기물 바인더를 포함하고, 제올라이트 함량 60중량% 이상 90중량% 이하, 바람직하게는, 65중량% 이상 88중량% 이하, 더욱 바람직하게는 70중량% 이상 85중량% 이하, 세공 용적 0.4~1.0ml/g, 바람직하게는, 0.5~0.8ml/g, 또한 체적 중앙 세공경 80nm~500nm, 바람직하게는, 80~400nm, 파쇄강도 0.9Kg 이상, 바람직하게는, 1.0Kg 이상이다.

[0047] 본 발명자들은, 놀라울 만한 것으로, 이러한 특성의 제올라이트 성형 촉매는 원래의 분말상 제올라이트와 비교하여 성능의 저하가 효율적으로 억제되고, 또한 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 반응 프로세스에 사용가능한 파쇄강도를 갖추는 것을 발견했다. 세공 용적이, 0.4ml/g 미만에서는, 촉매 성능이 저하하고, 코크의 생성 속도가 가속된다. 1.0ml/g을 넘으면, 촉매 성능의 저하는 작지만, 파쇄강도가 낮고 탄화수소를 원료로 하는 고정상의 반응 프로세스에 사용할 수 없다.

[0048] 성형 촉매의 세공 용적과 체적 중앙 세공경은 수는 다공도 측정법(수는 포로시)에 의해 구한다. 수는 다공도 측정법으로부터 성형 촉매의 세공 분포의 피크가 얻어지지만, 특별히 직경의 값이 80nm~500nm부근의 세공 내에서는 원료의 확산 속도가 충분히 빠르고, 반응속도의 저하 및 코크가 억제된다. 따라서, 이들 세공 용적의 합계 체적이 차지하는 비율이 전체의 세공 체적의 대부분을 나타낼 때에 성형 촉매가 가장 높은 성능을 나타낸다. 본 발명에서는, 수는 다공 측정법에서 얻어진 세공 직경대 세공 용적 적산치의 플롯에 있어서, 전체 세공 용적의 반분 정도에 해당되는 세공경을 체적 중앙 세공경으로 한다.

[0049] 본 발명에 있어서, 제올라이트는 특별히 어느 특성의 제올라이트로 한정되는 것이 아니고, 제올라이트류 전체를 포함하는 것이다. 제올라이트류의 예로서는, 몰데나이트, 페리러이트, ZSM-4(오메가), ZSM-5(MFI형 알루미노실리케이트), ZSM-11, ZSM-112, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, X, Y, L 및 베타 등을 들 수 있다.

[0050] 알루미노실리케이트제올라이트의 경우, 그 SiO₂/Al₂O₃몰비는 본 발명의 방법에 영향을 주는 것이 아니고, 그 범위는 SiO₂/Al₂O₃몰비가 3 이상이면 좋고, 사실상 제한되지 않는다. 제올라이트는 목적의 SiO₂/Al₂O₃몰비를 가지는 시판품을 그대로 사용해도 좋지만, 어느 조성의 제올라이트를 원료로서 공지의 방법에 의해 다른 조성을 얻는 것도 가능하다. 즉, 낮은 SiO₂/Al₂O₃몰비의 시판품을 탈알루미시켜, 보다 고실리카 제올라이트로 전화시키는 것도 가능하다. 탈알루미나의 방법으로서, 예를 들면, Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications(J. Weitkamp, L. Puppe 편집, Springer, 1999), 127~155페이지에 기재되고, 수증기 처리, 4염화 규소에 의한 처리, 헥사플루오로실리케이트 처리 등의 방법을 들 수 있다. 상기 방법으로 처리된 제올라이트에 본 발명의 방법이 모두 적용된다.

[0051] 상기의 제올라이트는, 산성을 나타내는 것이 필요한 요건이기 때문에, 프로톤형 이외에도, 금속 이온으로 교환된 산성을 나타내는 제올라이트도 사용할 수 있다. 그 금속 이온으로서, Mg, Ca, Sr, Ba 등의 알칼리토류 금속, Fe, Ni, Mn, Co, V 등의 전이(遷移) 금속을 들 수 있다. 이들은, 프로톤과 임의의 비율로 동시에 존재해도 상관없다. 이 때, 제올라이트의 교환 용량의 전체를 상술한 프로톤, 또는 금속으로 치환해도 좋지만, 활성이 너무 높은 경우에는, 그 교환 용량의 일부를, 임의의 비율로 Li, Na, K 등의 알칼리 금속으로 치환하여 산성도를 내려도 좋다. 다만, 알칼리 금속의 교환 용량에 차지하는 비율이 90%를 넘으면 산성도가 너무 낮아지기 때문에, 이것 이하의 비율로 하는 것이 바람직하다. 이들 원소를 촉매에 함유시키는 방법으로서, 공지의 방법이 취해진다. 예를 들면, 프로톤형 제올라이트와 이온 교환법으로, 금속 원자의 양이온을 프로톤과 교환시키는 방법이나, 이들 원소가 함유하는 염이나 착화체의 화합물을 제올라이트에 함침시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0052] 상기의 제올라이트에는, 활성의 제어, 선택성의 향상, 코크 생성의 억제 및 촉매 열화 속도의 억제를 목적으로, 공지의 방법에 따라, Si와 Al 이외의 제3 금속으로서, B, Sn, Ga, Mn, Fe 및 Ti를 제올라이트 구조의 골격에 함

유한 것을 사용할 수도 있다.

- [0053] 본 발명에 있어서 사용되는 무기물 바인더로서는, 실리카, 알루미늄, 알루미늄?실리카를 포함하는 무기 화합물 등을 들 수 있다. 제올라이트 성형 촉매를 사용할 때, 목적의 반응에 중대한 영향을 주지 않는 것이면, 이것을 사용할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서 사용되는 제올라이트 성형 촉매 중의 무기물 바인더 함유량은, 과쇄강도의 세기 및 촉매 성능의 관점에서, 10중량%~40중량%, 바람직하게는 15중량%~35중량%, 더욱 바람직하게는 15중량%~30중량%로 한다. 무기물 바인더와 제올라이트와의 결합에 의해, 제올라이트 표면 부근의 활성점이 영향을 받고, 경우에 따라서는 그 활성이 완전히 없어져 버리기 때문이다. 따라서, 무기물 바인더 함유량을 가능한 한 낮게 한 편이 바람직하지만, 무기물 바인더 함유량이 낮아지면, 성형 촉매의 과쇄강도가 약해진다는 트레이드 오프의 관계에 있다.
- [0055] 본 발명에 있어서, 제올라이트 성형 촉매는, 예를 들어, 제올라이트 분말, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 평균 직경 0.1~6 μ m의 유기 고분자 분말 및 물을 혼련하여, 그 혼련물을 압출, 건조, 소성하는 것에 의해 제조된다.
- [0056] 본 발명에 사용되는 제올라이트 분말은, 알칼리형, 암모늄형 또는 프로톤형, 어느 제올라이트도 사용할 수 있지만, 알칼리형 또는 암모늄형이 보다 바람직하게 사용된다. 프로톤형이 사용되는 경우는, 압출용 혼련물의 pH를 조정하고, 알칼리성으로 유지하는 것이 바람직하지만, 압출용 혼련물이 산성의 경우에 있어서도, 사용되는 보조제가 그 영향을 받지 않으면, 문제없이 프로톤형 제올라이트를 사용할 수 있다.
- [0057] 상기의 제올라이트 분말은, 알칼리 또는 암모늄형 이외에도, 다른 금속 이온으로 교환된 제올라이트도 사용할 수 있다. 그 금속 이온은 주기율표의 제II족, 예를 들면 Mg, Ca, Sr, Ba 등으로부터 제VIII족 전이 금속, 예를 들면, Fe, Ni, Mn, Co, V 등, 또는 희토류 금속, 예를 들면 La, Ce 등, 실질 이온 교환할 수 있는 모든 양이온을 포함할 수 있다. 이들은 나트륨 또는 암모늄과 임의의 비율로 동시에 존재해도 상관없다. 이들 원소를 촉매에 함유시키는 방법으로서, 공지의 방법이 취해진다. 예를 들면, 프로톤형 제올라이트와 이온 교환법으로, 금속 원자의 양이온을 프로톤과 교환시키는 방법이나, 이들 원소가 함유하는 염이나 착화체의 화합물을 제올라이트에 함침시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0058] 본 발명에 사용되는 제올라이트 분말은, 성형 공정의 혼련, 소성 혹은 필요하면 산처리, 이온 교환 등의 공정을 거쳐, 프로톤형 혹은 금속 이온으로 교환된 산성을 나타내는 제올라이트로 된다.
- [0059] 무기물 바인더의 원료로서는, 예를 들면 활성 백토, 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 스멕타이트계 팽윤성 점토를 주성분으로서 포함하는 점토 광물, 혹은 실리카졸, 알루미늄졸 등, 특히 그 조성, 제올라이트 성형 촉매가 촉매로서 사용되는 반응에 악영향을 주지 않으면 이들을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 분말 실리카나 실리카졸이 바람직하게 사용된다. 많은 경우 반응에 영향을 미치지 않고, 열안정성이 뛰어나기 때문이다. 무기물 바인더로서의 실리카는, 그 입자 표면의 수산기와 제올라이트 결정입자 표면의 수산기와 탈수 축합반응에 의해 강하게 제올라이트 결정입자와 결합한다. 실리카 입자 간도 같은 화학 결합으로 연결되어, 과쇄강도가 강한 비정성의 실리카 네트워크가 제올라이트 결정입자를 연결하여 고정시키는 구도로 되어 있다고 생각된다. 제올라이트 결정입자에 비해 실리카 바인더의 원료는 입자경이 작은 것이 바람직하게 사용된다. 실리카와 제올라이트와의 결합이 효율적으로 형성되어, 강한 과쇄강도를 얻어지기 때문이다.
- [0060] 상기 실리카 바인더의 원료는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 분말상 실리카나 실리카졸 등이 바람직하게 사용된다. 실리카졸이란 콜로이드상의 실리카 입자가 물에 분산하는 상태의 혼합물이며, 알칼리형, 암모늄형 및 산성형이 존재한다. 본 발명에 의하면, pH가 8~11의 알칼리형 또는 암모늄형의 실리카졸이 바람직하게 사용된다. 이 범위보다 pH의 값이 낮아지면, 실리카 바인더와 제올라이트와의 결합이 약해질 뿐만 아니라, 성형조제에 따라 분해 반응이 일어나고, 그 역할을 완수하지 못하게 된다. 결과적으로, 8보다 낮은 pH값에서는, 과쇄강도가 강한 성형 촉매가 얻어지지 않는다. 다만, 사용되는 성형조제가 산성 분위기하에서 안정하게 존재할 수 있으면, 산성형을 사용할 수도 있다. 본 발명에 사용되는 분말상 실리카 및 실리카졸의 입자 사이즈의 평균치는, 과쇄강도의 세기의 관점에서, 50nm 이하, 보다 바람직하게는 30nm 이하로 한다. 실리카 바인더의 원료는 공지의 방법을 사용하여 합성한 것을 사용할 수도 있고, 상업적으로 입수할 수 있는 제품 예를 들면, 시그마사의 흙드(fumed) 실리카, 닛산화학사 계의 스노우텍스 시리즈, Grace Davison사의 LUDOX 콜로이드 실리카 등의 제품군 등을 사용할 수도 있다.
- [0061] 발명에 사용되는 성형조제로는, 증점제, 분산제, 계면활성제, 해교제, 보수제, 유기 바인더 등으로 불리는 물질이 포함된다. 이들 성형조제는 많은 경우, 몇개의 성질을 갖추고 있지만, 편의상 상기와 같이 그 일성능으로 불

려지고 있는 것이다. 본 발명에 의하면, 이들을 단독으로 사용할 수도 있고, 공존시켜 사용할 수도 있다. 조제의 역할은, 제올라이트와 무기물 바인더를 균일하게 분산시키는 것이나 결합시키는 것 등 외에, 혼합물을 압출 가능한 점도로 조정하는 것 등이다.

[0062] 성형조제는 유기 화합물, 특정한 기능을 부여하는 합성 수지, 검, 천연 고분자, 혹은 이들 혼합물이 사용된다. 압출 공정 후의 소성 공정에서, 이들 성형조제는 연소, 증발되므로, 최종적으로 제올라이트 성형 촉매로 남지 않는다. 조제의 예로서는, 예를 들면 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴아미드, 알긴산폴리프로필렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 키산탄검 및 이들의 공중합체나 유도체로부터 선택되는 적어도 1종류를 적합하게 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 우레탄 변성 폴리에틸렌글리콜, 알긴산폴리프로필렌글리콜, 일본 특허공개공보 제2004-169011호의 방법으로 제조한 수용성 폴리우레탄, 폴리에틸렌옥사이드 및 메틸셀룰로오스, 키산탄검 및 이들 유도체로 이루어지는 군으로부터 1개 이상 선택되는 것을 사용하는 것이, 성형체의 강도를 향상시키는 효과가 커서 바람직하다. 상기의 성형조제는 공지의 방법을 사용하여 합성한 것을 사용할 수도 있고, 시판품을 사용할 수도 있다.

[0063] 본 발명에 있어서, 사용하는 성형조제의 전체 중량을 제올라이트의 중량에 대하여 15중량% 이하 2중량% 이상으로 하고, 바람직하게는 10중량% 이하 2중량% 이상으로 한다. 소성공정에서 성형조제가 증발하여 연소하는 것에 의해 세공이 형성되지만, 이들 세공 사이즈는 성형조제의 물성에 따라 영향을 받아, 반드시 성형 촉매 성능의 향상에 좋은 영향을 가져오는 것은 아니다. 따라서, 상기의 범위보다 높은 성형조제의 양이 사용되면, 바람직하지 않은 사이즈의 세공이 많이 생성되어, 성형 촉매 성능의 저하로 연결된다.

[0064] 본 발명의 방법에 있어서, 사용되는 유기 고분자 입자의 예로서, 예를 들면, 실리콘 고무, 실리콘 수지, 폴리스티렌, 가교 폴리스티렌, 폴리스티렌계 수지, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체, 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-메타크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴로니트릴 공중합체, 폴리비닐톨루엔, 폴리에틸렌, 폴리올레핀 수지, 아크릴 수지, 가교 아크릴 수지, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌-아크릴로니트릴 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌-메타크릴로니트릴 공중합체, 폴리메타크릴산메틸, 폴리메타크릴산에틸, 폴리메타크릴산글리시딜, 가교 폴리메타크릴산메틸, 폴리아크롤레인, 폴리글루탈알데히드, 폴리아크릴아미드, 가교 알코올성 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 나일론 6, 나일론66, 나일론11, 나일론12, 벤조구아나민 수지, 멜라민 수지, 멜라민-구아나민 수지 및 폴리아크릴산 n-부틸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종으로부터 선택할 수 있다.

[0065] 특히, 폴리스티렌, 가교 폴리스티렌, 폴리스티렌계 수지, 스티렌-디비닐 벤젠 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체, 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-메타크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴로니트릴 공중합체, 폴리메타크릴산메틸, 폴리메타크릴산에틸, 폴리메타크릴산글리시딜 또는 가교 폴리메타크릴산메틸을 사용한 경우에 바람직한 결과를 준다.

[0066] 상기 이들 유기 고분자 입자는, 시판품으로서 분체, 슬러리, 라텍스 또는 에멀전 등으로 하여 용이하게 입수할 수 있다. 예를 들면, 미쓰이화학사 제의 뮤티클(muticle) 시리즈, 미쓰이화학사 제의 글로스델(GLOSSDELL) 시리즈, 일본순약사 제의 줄리머(JULIMER) 시리즈, 세라다인사 제의 폴리스티렌 입자 시리즈 등은 그 예로서 들 수 있다. 혹은, 상기의 유기 고분자를 공지의 방법을 사용하여 합성한 것을 사용할 수도 있지만, 본 발명은 이들 중합방법으로 한정되지 않고, 어떠한 방법으로 제조된 합성 유기 고분자이더라도, 이들을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 입자 분포가 좁은 고분자가 얻어지는, 예를 들면 에멀전 중합법, 일본 특허공개공보 소59-59741이나 일본 특허공개공보 평03-140286에 개시되는 제조 방법 등이 바람직하게 사용된다.

[0067] 본 발명의 방법에 있어서, 사용되는 유기 고분자 입자는, 입자경이 0.1~6 μ m, 바람직하게는 0.2~5 μ m의 미립자로 한다. 0.1 μ m 보다 작은 입경에서는, 성형 촉매 내에 형성되는 세공 사이즈가 작고, 성형 촉매 내 확산의 축진이 충분하지 않기 때문에 촉매로서 사용될 때, 코킹 속도가 빨라 긴 수명이 얻어지지 않았다. 또한, 6 μ m 보다 큰 입경의 유기 고분자 입자의 사용은 파쇄강도의 저하로 이어진다. 입자 형상은 구상, 파쇄형, 편평형, 타원형 등 여러 가지의 형상을 사용할 수가 있지만, 특히 구상 입자가 바람직하다. 제올라이트 성형 촉매 제조 시, 소성공정에 있어서, 유기 고분자 입자가 연소하여 증발하는 것에 의해, 성형 촉매 내에 그들 입자에 가까운 사이즈의 세공이 형성된다. 사용되는 유기 고분자의 입자 사이즈가 상기의 범위 내에 포함되면, 바람직한 사이즈를 가지는 세공이 형성된다. 또한, 사용되는 유기 고분자의 입자 분포가 좁은 경우, 사이즈가 가까운 세공이 많이 생성한다. 일반적으로 같은 세공 용적을 가지는 성형 촉매를 비교한 경우가, 세공 분포가 좁아 사이즈의 근사한 세공을 많이 포함하는 쪽이 세공 사이즈 분포가 넓은 것보다 파쇄강도가 높아진다.

- [0068] 또한, 유기 고분자 입자의 직경은, 전자현미경 사진으로부터 용이하게 측정할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 방법에서는, 사용하는 유기 고분자 입자량은, 제올라이트의 중량에 대하여 10~60%로 하고, 보다 바람직하게는 10~50%로 한다. 이 범위보다 낮으면 유기 고분자의 증발?연소로 형성되는 세공의 전체 용적이 작게 성형 촉매 성능에의 영향이 충분하지 않다. 또한, 이 범위보다 높으면 성형 촉매의 파쇄강도 저하로 이어진다.
- [0070] 본 발명에 있어서, 혼합물에 포함되는 전체 수분량을 전체 혼합물에 대하여 그 중량비가 20~60%, 바람직하게는 25~50%로 되도록 물의 양을 조정한다. 이 범위 이하에서는 점도가 너무 높아서 성형 가공할 수 없다. 또 이 범위 이상에서는 얻어진 성형체의 파쇄강도가 약하고, 공업 촉매로서 사용할 수 없다. 수분량은 성형 공정의 용이함뿐만이 아니라, 제올라이트 성형 촉매의 세공 용적과 세공 사이즈 등에 영향을 주는 중요한 요인이다.
- [0071] 본 발명에 있어서, 제올라이트 성형 촉매는, 바람직하게는, 제올라이트 분말 100중량부, 무기물 바인더의 원료 10~70중량부, 성형조제 15중량부 이하, 평균 직경 0.1~6 μ m의 유기 고분자 분말 10~60중량부 및 물을 전체 혼합물 중량의 20~60%의 혼합물을 혼련하여, 그 혼련물을 압출, 건조, 소성하는 것에 의해 제조된다.
- [0072] 제올라이트, 무기물 바인더의 원료, 성형조제, 유기 고분자 입자 및 물의 상기 분량의 혼합물을 혼련하여, 압출할 수 있는 상태의 혼련물로 한다. 혼련공정은 실온 또는 실온 이상의 온도에서 행해져 적절한 점토상의 혼련물이 제조된다. 그 혼련체는 압출기를 사용하는 것에 의해 성형된다. 압출한 성형체는 건조된다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 공기 또는 질소의 분위기 또는 유통하에서, 바람직하게는 50 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ C에서 행해진다. 건조 공정의 다음에, 산소 함유 가스 존재 하 또는 유통하에서 400 $^{\circ}$ C 이상, 바람직하게는 500~600 $^{\circ}$ C의 온도에서 성형체가 소성된다. 소성공정에서는 성형체에 급격한 변화를 주지 않기 위해서, 소성의 온도에 이르기까지 초기는 낮은 속도로 승온하는 방법이 취해진다. 소성의 공정에서, 무기물 바인더와 제올라이트간의 결합이 생성하는 동시에, 성형조제나 유기 고분자 입자의 유기 조성물이 연소, 증발하여 목적의 제올라이트 성형 촉매가 제조된다.
- [0073] 제올라이트 성형 촉매의 직경은, 0.5~3mm로 한다. 이 범위보다 작으면 사용시에 압손(壓損)이 커서 코크의 생성의 원인이 되고, 또한 이 범위보다 크면 촉매 성능이 저하한다.
- [0074] 또한 그 성형 촉매를 촉매로서 사용하는 반응에 따라서는, 성형 촉매에 포함되는 알칼리나 다른 금속 성분을 제거하는 공정이 행해지는 일도 있다. 이 경우, 금속 성분 제거 후, 성형 촉매를 세정한다. 세정 공정에 염산이나 질산 등의 수용액이 자주 사용된다. 후에 계속되는 건조나 소성공정에서 그 성분이 성형 촉매에 잔존하지 않기 때문이다.
- [0075] 본 발명은, 상기의 방법으로 제조되는 제올라이트 성형 촉매를 사용하여 탄화수소의 변환을 행하는 것이다. 후술한 바대로, 본 발명은 고정상의 반응 프로세스에 적합하게 사용된다.
- [0076] 본 발명에 관한 반응 프로세스는 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들면 코크의 생성 속도가 일반적으로 빠른 반응인, 탄화수소의 변환 반응, 보다 구체적으로는 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하는 것에 의해, 원료보다도 저급한 올레핀을 제조하는 것을 특징하는 변환 반응에 자주 사용된다.
- [0077] 본 발명에 관한 탄화수소의 변환 반응의 예로서, 파라핀의 접촉 분해, 올레핀의 접촉 분해 등을 들 수 있다.
- [0078] 본 발명에 관한 탄화수소의 변환 방법은, 고정상, 유동상 및 이동상 등, 어느 형식의 반응기에 있어서도 사용할 수 있지만, 제올라이트 성형 촉매에 요구되는 파쇄강도가 비교적 작고, 설비가 간단한 고정상 반응기인 것이 바람직하다. 이와 같은 반응기에 상기 제올라이트 성형 촉매를 충전하고, 올레핀 함유 탄화수소 원료를 공급하는 것에 의해, 탄화수소의 변환 반응이 행해진다.
- [0079] 상기의 탄화수소의 예로서는, 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, 직쇄, 분기와 환상 펜탄, 직쇄, 분기와 환상 헥산, 직쇄, 분기와 환상 헵탄, 직쇄, 분기와 환상 옥탄을 들 수 있다. 방향족의 예로서, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소를 들 수 있다. 올레핀으로서, 예를 들면, 1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 시스-2-펜텐, 트랜스-2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 시클로펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 메틸부텐류, 디메틸부텐류, 네오헥센, 시클로헥센, 메틸시클로펜텐, 직쇄상 헵텐류, 분기상 헵텐류, 환상 헵텐류, 메틸시클로헥센류, 탄소수 9~12의 직쇄상, 분기상, 또는 환상의 올레핀류를 들 수 있다.
- [0080] 본 발명에 사용하는 상기 제올라이트 성형 촉매는, 부타디엔, 시클로펜타디엔 등의 디엔류가 촉매 활성의 저하 등을 일으키지 않는 것을 특징한다. 즉, 원료 탄화 수소에 부타디엔 등의 디엔 성분이 원료 탄화 수소 전체 양에 대하여, 최대 2중량% 정도 포함되어 있어도, 그 정도의 함유량이면 프로필렌 수율은 장기에 걸쳐 안정적으로

얻을 수 있고, 코크의 생성수율의 증가도 적다.

- [0081] 이러한 성분을 가지는 원료로서는, 예를 들면, 나프타 열분해로(爐), 또는 나프타 접촉 분해로에서 얻어지는 혼합물로부터 C1~C3유분(留分)을 분리한 후 보내지는 탈(脫)부탄탑의 탑꼭대기로부터 얻어지는 유분(크루드C4 유분)으로부터 부타디엔을 추출 제거한 후의 유분(라피네이트-1), 또는 크루드C4 유분 중의 부타디엔을 추출하는 일 없이 그 전체 양을 선택적으로 접촉 수첨(水添)하여 디엔 성분을 포함하지 않는 올레핀 유분, 또는 라피네이트-1로부터 이소부텐을 분리한 후의 유분(라피네이트-2), 또는 탈부탄탑의 탑저(底)로부터 얻어지는 유분(크루드C5 유분)으로부터 이소프렌을 추출 제거한 후의 유분, 또는 크루드 C5유분으로부터 이소프렌을 추출하는 일 없이 그 전체 양을 선택적으로 접촉 수첨하여 디엔 성분을 포함하지 않는 올레핀 유분, 또는 나프타 열분해로, 또는 나프타 접촉 분해로에서 얻어지는 혼합물로부터 C1~C3유분을 분리한 후 보내지는 탈펜탄탑의 탑꼭대기로부터 얻어지는 유분으로부터 부타디엔이나 이소프렌을 추출하는 일 없이 그 전체 양을 선택적으로 접촉 수첨하여 디엔 성분을 포함하지 않는 올레핀 유분 등을 들 수 있다. 그 외, FCC 프로세스에서 얻어지는 올레핀, 파라핀이나 방향족을 포함하는 제유분으로, 가솔린 등으로 하여 사용되지 않는 유분 등을 이용할 수 있다. 이들 원료는 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 임의의 분량으로 혼합하여 사용해도 상관없다. 원료는 상술로 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 본 발명은, 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하는 것에 의해, 원료보다도 저급한 올레핀을 제조하는 반응 중에서도, 특히, 탄소수 4~12의 올레핀을 함유하는 탄화수소 원료를 접촉 분해하여 에틸렌, 프로필렌을 제조하는 프로세스로 매우 적합하게 사용된다.
- [0083] 상기 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료는, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 함유하고, 또한, 10~60중량%의 적어도 1종의 탄소수 1~12의 포화 탄화 수소를 함유하는 탄화수소 원료이다.
- [0084] 상기 접촉 분해의 온도는, 400~580℃, 바람직하게는 480~580℃, 더욱 바람직하게는 480~560℃이다. 이 범위보다도 반응 온도가 낮은 경우에는, 공급하는 올레핀의 전화율이 저하하고, 충분한 에틸렌 및 프로필렌의 생산성이 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 이 범위보다도 높은 반응 온도에서는, 코크의 생성 속도가 가속하고, 촉매의 활성 저하가 빨라진다.
- [0085] 상기 접촉 분해의 압력은, 0.05~2MPa, 바람직하게는 0.05~1MPa, 보다 바람직하게는 0.05~0.5MPa이다.
- [0086] 촉매 단위중량 당 탄화수소 원료의 공급 속도(WHSV)는, 20~256hr⁻¹, 바람직하게는 32~256hr⁻¹, 보다 바람직하게는 40~128hr⁻¹이다. 이 범위보다도 원료 공급 속도(WHSV)가 낮은 경우에는, 반응생성 유출물 중의 펜텐 함유량이 낮아지고, 또한 촉매의 활성 저하 속도가 어느 정도 억제되지만, 수소, 포화 탄화 수소 및 방향족 탄화수소의 수율이 증가하여, 높은 에틸렌 및 프로필렌의 선택율과 생산성이 얻어지지 않는다. 또한, 이 범위보다도 큰 원료 공급 속도(WHSV)의 반응 조건하에서는, 코크의 생성 속도가 빨라지므로 바람직하지 않다.
- [0087] 또한, 반응기는, 단일의 반응기여도, 복수의 반응기로 이루어져 있어도 좋고, 특히 복수의 반응기의 경우, 직렬로 반응기를 설치하는 것에 의해 반응 조건을 보다 정밀하게 제어할 수 있다. 또한, 병렬로 설치한 경우에는, 한쪽의 반응기로 접촉 분해 운전을 실시하고, 다른 반응기로 재생 등을 실시하여, 이들을 바꾸면서 운전하는 것에 의해, 일정한 생산량을 유지하는 것이 가능해진다. 이러한 반응 조건하에서, 프로필렌의 선택율, 수율과 생산성이 최대한 얻어지고, 촉매의 활성 저하의 원인으로 되는 코크의 생성이 억제된다.
- [0088] 한편, 반응기를 하나 밖에 사용하지 않는 경우에는, 펜텐을 포함하는 탄소수 4 이상의 올레핀은 반응 생성 유출물로부터 분리된 후, 접촉 분해 반응기에 리사이클하여 새로운 원료와 합일하여 사용하는 것도 가능하고, 또한, 이들 탄소수 4 이상의 올레핀은 분리 후, 나프타 크래커에 새로운 나프타 원료와 합일하여 사용하는 것도 가능하다.

실시예

- [0089] 이하 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 또한, 이하의 방법에 따라, 성형 촉매의 각종의 평가를 실시했다.
- [0091] (1) 파쇄강도
- [0092] 목욕식(木屋式) 경도계를 사용했다. 그 경도계는, 성형 촉매에 가중을 가하는 방식의 것이며, 성형 촉매가 파쇄했을 때의 가중을 파쇄강도(Kg)로 했다. 성형 촉매 5개를 측정하고, 그 평균치를 이용했다.

- [0093] (2) 세공 용적
- [0094] 수은 다공 측정법에 의해, 측정.
- [0095] (3) 체적 중앙 세공경
- [0096] 수은 다공 측정법으로 얻어진 세공 직경대 세공 용적 적산치의 플롯에 있어서, 전세공 용적의 반분 정도의 세공 직경을 체적 중앙 세공경으로 했다.
- [0097] (4) 유기 고분자 입자의 직경
- [0098] 전자현미경으로 측정.
- [0099] <실시에 1>
- [0100] 시판품의 분말상 암모늄염형 ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃몰비 500) 분말 10g, 나트륨형 실리카졸(닛산화학사 제 스노우텍스 S, 실리카 30%, 입자경 8~11nm) 5.8g, 일본 특허공개공보 제2004-169011호(실시에 1)의 방법으로 제조한 수용성 폴리우레탄 수지 0.20g, 키산탄검 0.20g, 일본 특허공개공보 평03-140286호(중합예 1)의 방법으로 제조한 폴리스티렌 수지(평균 입자경 0.8 μ m) 1.5g 및 물 4.0g을 유발에 넣고, 10분간 반죽했다. 얻어진 점토상의 페이스트를, 압출기를 사용하여, 직경 1.5mm의 성형체에 압출, 하룻 밤 풍건한 후, 120 $^{\circ}$ C에서 1.5시간 건조하고, 500 $^{\circ}$ C에서 공기 기류 중 5시간 소성했다. 1규정 질산 수용액 중에서 3시간 환류한 후, 여과, 물 세정했다. 이 질산 처리, 여과, 수세의 조작을 3회 반복한 후, 건조 후, 500 $^{\circ}$ C에서 공기중 5시간 소성했다. 목욕식 경도계를 사용하여, 측정된 평균과쇄강도는 1.0Kg였다. 수은 다공 측정기로 측정한 결과, 세공 용적은 0.55ml/g, 체적 중앙 세공경은 177nm였다.
- [0101] 상기의 성형 촉매를 약 2mm의 길이로 접고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응 촉매로서의 성능평가를 실시했다. 반응은 고정상 유통식 반응기(내경 10.7mm, 길이 250mm)를 사용했다. 상기 성형 촉매를 0.7g, 유지재로서 석영울과 석영모래를, 전체의 길이가 250mm가 되도록 석영관에 충전했다. 이 석영관을 반응기에 장전하고, 촉매층의 온도 550 $^{\circ}$ C로 유지하여, 나프타의 크래킹으로 얻어진 C4유분 원료를 30g 매시(每時)의 유량으로 공급하고(WHSV=43hr⁻¹), 0.05MPa의 반응압력 하, 접촉 분해 반응을 실시했다. 유출한 반응 생성물을 기상 상태로 유지하고, 가스 크로마토그래피를 사용하여 분석을 실시했다.
- [0102] 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0103] 원료의 전화율, 생성물의 수율 및 촉매 수명을 다음 식에 따라 산출했다.
- [0104] (1) 전화율(%)=(1-(미반응의 부텐 중량/원료 중의 부텐 중량)) \times 100
- [0105] (2) 촉매 수명=(초기 전화율-전화율)이 10%에 이르는 유통 시간
- [0106] (3) [에틸렌(C₂⁼)+프로필렌(C₃⁼)]수율(%)=(C₂⁼+C₃⁼의 생성 중량
- [0107] /원료 중의 부텐 중량) \times 100
- [0108] <실시에 2-3>
- [0109] 나트륨형 실리카졸을 8.2g, 폴리스티렌 수지를 각각 2.0, 3.0g 사용한 것 및 물을 각각 4.8, 4.0g 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0110] <실시에 4-6>
- [0111] 평균 입경 0.5 μ m폴리스티렌 수지를 각각 1.0, 2.0, 3.0g 사용한 것 및 물을 3.5g 첨가한 것 이외에는 실시예 2와 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0112] <실시에 7>
- [0113] 폴리스티렌 수지 대신에, 폴리스티렌 에멀전(폴리스티렌 45%, 평균 입자경 0.65 μ m)을 4.4g 사용한 것 및 물을 3.0g 첨가한 것 이외에는, 실시예 2와 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

- [0114] <실시예 8>
- [0115] 제올라이트를 4.7g, 폴리스티렌 수지 대신에 폴리메타크릴산메틸(약어 PMMA, 일본순약사 제, 제품명 줄리머 MB-SX, 평균 입자경 4~5 μ m)을 1.0g 사용한 것 및 물을 4.3g 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0116] <실시예 9>
- [0117] 키산탄검 대신에 알긴산폴리프로필렌글리콜(준세이화학사 제)을 0.2g 사용한 것, 폴리스티렌 수지를 2.0g 사용한 것 및 물을 4.8g 첨가한 것 이외에는, 실시예 2와 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0118] <실시예 10>
- [0119] 나트륨형 실리카졸을 14g, 수용성 우레탄 0.25g 및 키산탄검을 0.25g 사용한 것 및 물을 첨가하지 않는 것 이외에는, 실시예 2와 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 이 실시예에서는, 실리카졸에 포함되는 수분량이 많아, 물의 첨가가 불필요했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0120] <실시예 11>
- [0121] 시판품의 분말상 암모늄염형 ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 500) 분말 30g, 나트륨형 실리카졸(닛산화학사 제 스노우텍S, 실리카 30%, 입자경 8-11nm) 24.6g, 일본 특허공개공보 제2004-169011호(실시예 1)의 방법으로 제조한 수용성 폴리우레탄 수지 0.60g, 알긴산폴리프로필렌글리콜(준세이화학사 제) 0.6g, 일본 특허공개공보 제03-140286호(중합예 1)의 방법으로 제조한 폴리스티렌 수지(평균 입자경 0.8 μ m) 4.5g 및 물 10.5g을 혼련기로 30분간 반죽했다. 얻어진 점토상의 페이스트를, 압출기를 사용하여, 직경 1.5mm의 성형체에 압출, 하룻 밤 풍건한 후, 120℃에서 1.5시간 건조하고, 500℃에서 공기 기류 중 5시간 소성했다. 1규정 질산 수용액 중에서 3시간 환류한 후, 여과, 물세정했다. 이 질산 처리, 여과, 수세의 조작을 3회 반복한 후, 건조 후, 500℃에서 공기 중 5시간 소성했다. 목욕식 경도계를 사용하여, 측정된 평균파쇄강도는 1.1Kg이었다. 수은 다공 측정기로 측정된 결과, 세공 용적은 0.62ml/g, 체적 중앙 세공경은 294nm였다.
- [0122] 상기의 촉매를 실시예 1과 같은 조건으로, C4유분 원료의 접촉 분해 반응 촉매로서의 성능 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0123] <실시예 12>
- [0124] 알긴산폴리프로필렌글리콜 대신에 키산탄검 0.90g, 폴리스티렌 수지 6.0g을 사용한 것 및 물을 7.5g 첨가한 것 이외에는 실시예 11과 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0125] <비교예 1>
- [0126] 나트륨형 실리카졸 3.6g, 일본 특허공개공보 제2004-169011호(실시예 1)의 방법으로 제조한 수용성 폴리우레탄 수지 0.1g, 키산탄검 0.1g, 물 5.0g을 사용한 것 및 폴리스티렌 수지를 사용하지 않았던 것 이외에는 실시예 1과 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 이와 같은 낮은 실리카 바인더 함유량을 조성으로 하는 성형 촉매는 파쇄강도가 0.8Kg 밖에 없었다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0127] <비교예 2~4>
- [0128] 제올라이트를 각각 5, 10, 10g, 나트륨형 실리카졸을 각각 2.9, 8.2, 14.0g, 수용성 폴리우레탄 수지를 각각 0.05, 0.20, 0.25g, 키산탄검 0.05, 0.20, 0.25g을 사용한 것 및 물을 각각 2.5, 1.8, 0g 첨가한 것 이외에는 비교예 1과 같은 조건하에서 성형 촉매를 제조하고, C4유분 원료의 접촉 분해 반응을 실시했다. 유기 고분자 입자를 사용하지 않았던 이들 성형 촉매 제조 조건하에서는, 세공 용적과 체적 중앙 세공경의 크기가 충분하지는 않고, 촉매 수명이 저하했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0129]

