



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월29일
(11) 등록번호 10-1301890
(24) 등록일자 2013년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/82 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) C07C 15/067 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7005247
(22) 출원일자(국제) 2006년08월03일
심사청구일자 2011년07월22일
(85) 번역문제출일자 2008년03월03일
(65) 공개번호 10-2008-0039967
(43) 공개일자 2008년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/030582
(87) 국제공개번호 WO 2007/019375
국제공개일자 2007년02월15일
(30) 우선권주장
11/195,970 2005년08월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050070749 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사우디 베이식 인더스트리즈 코퍼레이션
사우디아라비아 리야드 11422 파.오.박스 5101
(72) 발명자
고쉬, 아שמ, 쿠마르
미국 텍사스 77059 휴스턴 파인 브룩 웨이 3418
이.
쿨카니, 니이타
미국 텍사스 77062 휴스턴 다이아몬드 브룩 드라이브 2110
하베이, 파멜라
미국 텍사스 77479 미주리 시티 웨스트 에이프릴
레인 코트 1503
(74) 대리인
차윤근

전체 청구항 수 : 총 9 항

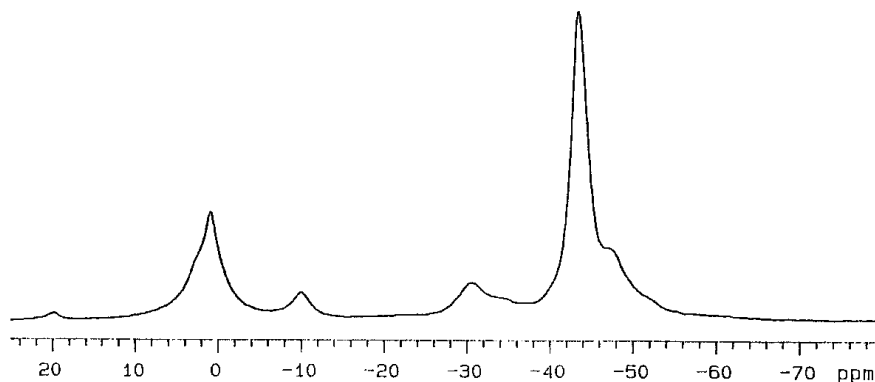
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 제올라이트 촉매 및 제올라이트 촉매의 제조방법 및 용도

(57) 요약

제올라이트를 인 화합물로 처리하여 인-처리 제올라이트를 형성함으로써 제올라이트 촉매가 제조된다. 인-처리 제올라이트는 약 3000℃ 이상의 온도로 가열되고 무기 산화물 결합제 물질과 화합하여 제올라이트-결합제 혼합물을 형성한다. 제올라이트-결합제 혼합물은 약 4000℃ 이상의 온도로 가열되어 결합 제올라이트 촉매를 형성한다. 결합 제올라이트는 적어도 2개의 ^{31}P MAS NMR 봉우리를 나타낼 수 있는데, 최대값은 약 0 내지 약 -55ppm이고, 적어도 하나의 봉우리는 약 -40 내지 -50ppm에서 최대값을 갖는다. 상기 방법으로 제조된 10개의 산소 고리 소공을 보유하는 제올라이트는, 결합 제올라이트 촉매를 방향족 화합물의 알킬화 공급물 및 방향족 알킬화에 적절한 반응 조건 하에서 알킬화제와 접촉시키는 방향족 알킬화에 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제올라이트를 인 화합물로 처리하여 인-처리 제올라이트를 형성하는 단계;

상기 인-처리 제올라이트를 300℃ 내지 400℃의 온도로 가열하는 단계;

상기 가열된 인-처리 제올라이트를 무기 산화물 결합제 물질과 혼합하여 제올라이트-결합제 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 제올라이트-결합제 혼합물을 400℃ 내지 700℃의 온도에서 가열하여 결합 제올라이트 촉매를 형성하는 단계

를 포함하는, 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 결합제 물질이 결합 제올라이트 촉매의 1중량% 내지 99중량%의 양으로 존재하는 것이 특징인, 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제올라이트가 ZSM-5 제올라이트인 것이 특징인, 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 결합제 물질에는 알루미늄, 클레이(clay), 알루미늄 포스페이트 및 실리카-알루미늄 중 적어도 하나가 포함되는 것이 특징인, 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 결합 제올라이트 촉매는 0ppm 내지 -55ppm에서 최대값을 보유하는 적어도 2개의 봉우리 ^{31}P MAS NMR를 나타내며, 이중 적어도 하나의 봉우리는 -40ppm 내지 -50ppm에서 최대값을 보유하는 것이 특징인, 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 인 함량이 제올라이트 1g당, 인(phosphorous) 0.01 내지 0.15g인 것이 특징인, 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 인-처리 제올라이트의 인 함량이, 제올라이트 1g 당 인 0.07 내지 0.12g인 것이 특징인, 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 10

제4항 내지 제6항 및 제8항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 결합 인-변형 ZSM-5 제올라이트 촉매를 방향족 탄화수소 및 알킬화제의 공급물과 접촉시켜 방향족 알킬화를 수행하는 단계를 포함하는, 방향족 화합물의 알킬화 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소는 톨루엔이고, 상기 알킬화제는 메탄올인 것이 특징인, 방향족 화합물의 알킬화 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

명세서

기술분야

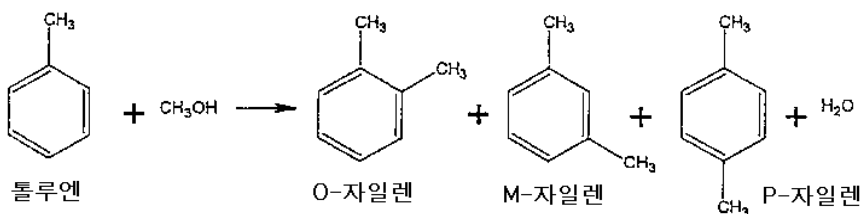
[0001] 본 발명은 방향족 화합물의 알킬화 및 그러한 반응에 이용되는 촉매 및 이 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 파라-자일렌은 산화되어 폴리에스테르 섬유 및 수지를 형성하는 주된 성분인 테레프탈산을 생성하므로 수요가 많기 때문에 가치가 있는 치환된 방향족 화합물이다. 이는 나프타의 수소화(촉매적 개질), 나프타 또는 가스유(gas oil)의 스팀 크래킹, 및 톨루엔의 불균등화 해리(disproportionation)로부터 상업적으로 생성될 수 있다.

[0003] 톨루엔 메틸화로도 알려진, 톨루엔과 메탄올의 알킬화는 파라-자일렌을 생성하기 위해 실험실적 연구에서 이용되어 왔다. 톨루엔 메틸화는 산성 촉매, 특히 제올라이트 또는 제올라이트-형 촉매에 대하여 발생하는 것으로 알려져 있다. 구체적으로, ZSM-5형 제올라이트, 제올라이트 베타 및 실리카알루미노포스페이트(SAPO) 촉매가 상기 방법에 이용되어왔다. 일반적으로, 오르쏘(o)-, 메타(m)- 및 파라(p)-자일렌의 열역학적 평형의 혼합물은, 하기의 반응에 의해 도해되는 바와 같이, 톨루엔의 메틸화로부터 형성된다.

화학식 1



[0004]

[0005] o-, m-, 및 p-자일렌의 열역학적 평형 조성물은 약 500℃의 반응온도에서 각각 대략 25, 50 및 25mol%일 수 있다. 하지만, 톨루엔의 메틸화는 광범위한 온도에서 일어날 수 있다. C₉+ 및 기타 방향족 생성물과 같은 부산물이 자일렌 생성물의 2차 알킬화에 의해 생성될 수 있다.

[0006] 파라-자일렌은 흡수 및 이성질화의 사이클에 의해 혼합된 자일렌에서 분리될 수 있다. 그러한 사이클은 평형 혼합물 내에 이성질체의 농도가 낮기 때문에 수 회 반복되어야만 한다. 고순도(99+%)의 p-자일렌이 테레프탈산으로

로 산화시키기에 바람직하다. 그러나, 그러한 고순도의 p-자일렌을 위한 생산 비용은 매우 높을 수 있다. 결정화 기법을 이용하는 다른 방법이 이용될 수 있고, 초기 자일렌 생성물 내에 p-자일렌의 농도가 대략 80% 이상이므로 비용이 보다 적게 들 수 있다. 따라서, 평균 농도보다 높은 p-자일렌 농도가 바람직할 수 있다.

[0007] 촉매가 형상 선택성(shape selective property)을 보유한다면 상당히 많은 양의 p-자일렌이 톨루엔의 메틸화에서 수득될 수 있다. 형상 선택성은 제올라이트 소공 크기를 좁게하거나, 제올라이트의 외부표면을 불활성화하거나, 또는 제올라이트의 산도를 제어함으로써 변형된 제올라이트 촉매에서 수득될 수 있다. 톨루엔의 메틸화는 열역학적 농도보다 상당히 많은 양의 p-자일렌을 함유하는 자일렌 생성물을 제공하는 변형된 ZSM-5 또는 ZSM-5-유형의 제올라이트 촉매의 존재하에 일어날 수 있다.

[0008] 불행하게도, 상업적으로 성공적인 톨루엔의 메틸화에 대하여는 다수의 기술적 장벽이 존재하고, 따라서 개선이 요구된다. 이러한 기술적 장벽 중에서 급속한 촉매의 불활성화 및 낮은 메탄올 선택성이 문제된다.

발명의 상세한 설명

[0018] ZSM-5 제올라이트는 탄화수소의 전환에 이용되는 가장 널리 이용되는 촉매 중 하나이다. 이는 10-원 산소 고리를 보유한 교차적인(intersecting) 2-차원 소공 구조를 포함하는 다공성 물질이다. 그러한 10-원 산소 고리 소공 구조를 보유한 제올라이트 물질은 종종 중간-소공 제올라이트로 분류된다. 인-함유 화합물을 함유한 ZSM-5-유형의 제올라이트의 변형은, 톨루엔의 메틸화에 이용될 경우 변형되지 않은 촉매에 비하여 열역학적 평형값보다 상당히 더 많은 양의 p-자일렌을 생산하는, 촉매에 대한 형상 선택적 성질을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 그러한 변형은 80% 이상의 p-자일렌에 대한 선택성을 제공하는 것으로 나타났다. 그러한 인-처리 ZSM-5 촉매가 p-자일렌에 대한 높은 선택성을 보유한다고 할 지라도, 이들은 매우 급속한 속도로 불활성화되는 경향이 있는데; 예를 들어, 촉매는 하루 내에 초기 활성의 50% 이상을 손실할 수도 있다. 이는 촉매 상의 코크 침착에 기인한 것일 수 있다.

[0019] 본 명세서에서, "ZSM-5-유형"이라는 표현은 ZSM-5 제올라이트와 구조적으로 동일한 제올라이트를 의미한다. 추가적으로 본 명세서에 사용되는 "ZSM-5" 및 "ZSM-5-유형"은 또한 서로를 포함하도록 상호교환적으로 사용될 수 있으며, 제한적 의미로 이해되어서는 않된다. 본 명세서에서 사용하는 바와 같이, 촉매적 활성은 공급된 톨루엔의 mol에 대비하여 전환된 톨루엔의 mol로서 표현될 수 있으며, 하기의 수학식으로써 정의된다:

수학식 2

[0020] Mol% 톨루엔 전환율 = $[(T_i - T_o)/T_i] \times 100$

[0021] 상기 식에서, T_i 는 공급된 톨루엔의 몰 수이고 T_o 는 반응하지 않은 몰 수이다. 본 명세서에서 사용하는, 혼합 자일렌의 선택성은 하기의 식으로 나타낼 수 있다:

수학식 3

[0022] Mol% 혼합 자일렌 선택성 = $[X_{tx}/(T_i - T_o)] \times 100$

[0023] 상기 식에서, X_{tx} 는 생성물 내에 혼합(o-, m-, 또는 p-) 자일렌의 몰 수이다. 본 명세서에서 사용하는 p-자일렌에 대한 선택성은 하기의 식으로 나타낼 수 있다:

수학식 4

[0024] Mol% p-자일렌 선택성 = $(X_p/X_{tx}) \times 100$

[0025] 상기 식에서, X_p 는 p-자일렌의 몰 수 이다. 본 명세서에서 사용하는 메탄올 전환율은 하기와 같이 나타낼 수 있다:

수학식 5

[0026] Mol% 메탄올 전환율 = $[(M_i - M_o)/M_i] \times 100$

[0027] 상기 식에서, M_i 는 공급된 메탄올의 몰 수이고, M_o 는 반응하지 않은 메탄올의 몰 수이다. 본 명세서에서 사용하

는, 톨루엔에 대한 메탄올 선택성은 하기와 같이 표현될 수 있다:

수학적식 6

[0028] Mo1% 메탄올 선택성 = $[X_{tx}/(M_i - M_o)] \times 100$

[0029] 상기 식에서, X_{tx} 는 혼합(o-, m-, 또는 p-) 자일렌의 몰수이고, M_i 는 공급된 메탄올의 몰 수이며, M_o 는 반응하지 않은 메탄올의 몰 수이다.

[0030] ZSM-5 제올라이트 촉매 및 이들의 제조방법은 본원에 참고인용된 미국특허 제3,702,886호에 기술되어 있다. 본 발명에서, ZSM-5 제올라이트 촉매에는 변형 전에 실리카/알루미나 몰비율이 200 이상, 보다 바람직하게는 약 250 내지 약 500인 제올라이트 촉매가 포함될 수 있다. 개시 ZSM-5는 NH_4^+ 또는 H^+ 형태일 수 있고, 미량의 다른 양이온을 함유할 수 있다.

[0031] ZSM-5 는 인-함유 화합물로 처리함으로써 변형될 수 있다. 그러한 인-함유 화합물에는 포스포산(phosphonic acid), 아포스핀산(phosphinous acid), 아인산(phosphorus acid) 및 인산(phosphoric acid), 상기 산들의 염 및 에스테르 및 인 할라이드(phosphorus halide)가 포함될 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 특히, 인산(H_3PO_4) 및 인산수소암모늄($(NH_4)_2HPO_4$)이 인-함유 화합물로서 사용되어 증강된 p-자일렌 선택성을 제공하는 형상 선택성을 보유한 톨루엔의 메틸화 촉매를 제공한다. 그러한 변형 촉매는 약 0.01 내지 약 0.15g(P)/g(제올라이트)의 양으로, 보다 구체적으로는 약 0.07g(P)/g(제올라이트) 내지 약 0.12g(P)/g(제올라이트), 보다 구체적으로는 0.09g(P)/g(제올라이트) 내지 약 0.11g(P)/g(제올라이트)의 양으로 존재하는 인(P)을 함유할 수 있다. 인 처리 후에, 인-처리 제올라이트는 건조될 수 있다.

[0032] 증가된 파라-선택성은 방향족 알킬화, 구체적으로 톨루엔 알킬화에 대하여 달성될 수 있다는 것이 밝혀졌는데, 이때 P-변형 제올라이트는 인 처리 후에 300℃ 이상에서 가열되고, 이후 순차적으로 차후 논의될 것인 적절한 결합제와 결합된다. 이러한 가열의 결과 제올라이트 내에 다양한 인 종(species)이 형성될 수 있다. 그러한 가열은 또한 인 처리 후에 촉매의 건조를 촉진할 수 있다. 300℃, 400℃ 또는 그 이상의 온도가 특히 상기 증가된 파라-선택성을 제공하는데 유용하다. 인 처리에 후속하는 상기 가열의 적절한 범위는 약 300℃ 내지 약 600℃이다. 그러한 가열은 0.5시간 이상 동안 수행될 수 있다.

[0033] 상기 기술한 바와 같이 초기 가열 단계 후에 P-처리 ZSM-5(P/ZSM-5)와 적절한 결합제를 혼합하면 방향족 알킬화에서 생성물의 선택성을 추가적으로 증가시킬 수 있다는 것을 또한 발견했다. 특히, 가열 후 적절한 결합제와 결합될 경우 P/ZSM-5는 동일한 조건 하에 톨루엔 메틸화에 이용될 경우에 결합되지 않은 동일한 촉매와 비교하여 적어도 5%만큼 파라-자일렌에 대한 증가된 선택성이 제공될 수 있었다. 적절한 결합제 물질에는 무기 산화물 물질이 포함될 수 있다. 그러한 물질의 예에는 알루미나, 클레이(clay), 알루미늄 포스페이트 및 실리카-알루미나가 포함된다. 특히, 알루미나 또는 클레이 또는 이들의 혼합물인 결합제가 유용하다. 결합된 촉매는 결합 촉매의 총 중량 대비 약 1% 내지 약 99%의 결합제, 보다 바람직하게는 결합 촉매의 총 중량 대비 약 10% 내지 약 50%의 결합제를 함유할 수 있다.

[0034] 결합 촉매를 형성하기 위해서, 결합제 물질이 인-처리된 제올라이트와 혼합되어 압출 가능 혼합물을 형성할 수 있다. 결합제와 결합된 P-처리 제올라이트는 400℃ 이상에서, 보다 구체적으로는 500℃ 내지 700℃ 사이의 온도에서 하소 또는 가열될 수 있다. 그러한 가열은 0.5 시간 이상 동안 수행되어 결합 촉매를 형성할 수 있다. 본원에 기술한 바와 같이, 약 300℃ 이상의 온도에서 P-처리 ZSM-5를 가열하고 이후 제올라이트와 적절한 결합제를 결합한 결과, ^{31}P MAS NMR 봉우리가 나타내는 바와 같이 복합 P-종을 나타내는 결합 제올라이트가 수득될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0035] 구체적으로, 결합 제올라이트 촉매는 약 0ppm 내지 약 -55ppm에서 최대값을 보유하는 적어도 2개의 봉우리를 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로는, 결합 제올라이트 촉매는 약 0ppm 내지 약 -25ppm, 보다 구체적으로는 약 -5ppm 내지 약 -20ppm에서 최대값을 보유하고, 또 다른 봉우리는 약 -40ppm 내지 약 -50ppm에서 최대값을 보유하는 ^{31}P MAS NMR 봉우리를 나타낼 수 있다. 그러한 봉우리는 다양한 인 종의 표시이다. 특히, 약 -44ppm의 최대값을 갖는 ^{31}P MAS NMR 봉우리는 폴리포스페이트 종의 표시일 수 있다. 약 0ppm 내지 약 -25ppm에서 최대값을 보유하는 봉우리는 여분의 골격 알루미늄(framework aluminium) 또는 무정형 알루미나에 의해 결합된 인을 표시할 수 있다. 알루미노포스페이트($AlPO_4$) 및 실리코알루미노포스페이트(SAPO)는 대략 -28ppm 내지 약 -35ppm에서

최대값을 갖는 봉우리에 의해 나타내질 수 있다. 유리 포스페이트(free phosphate) 대략 0ppm에서 최대값을 갖는 봉우리에 의해 표시될 수 있다.

[0036] 이는, 동일한 온도에서 하소 및 가열된 결합 P-변형 제올라이트 촉매와는 대조적인 것이지만, 비결합 P-변형 제올라이트 전구체는 300℃ 이상의 온도에서 가열에 노출되지 않는다. 그러한 결합 P-변형 제올라이트 촉매는 단지 하나의 ³¹P MAS NMR 봉우리를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이는, 비결합 P-변형 제올라이트 전구체의 가열온도에 좌우되는 결합제와 인 중 사이의 상호작용의 차이를 나타낸다.

[0037] P-변형 ZSM-5 촉매는, 그것이 결합 촉매 또는 비결합 촉매이든지 임의의 반응에 사용되기 이전에 300℃ 이하의 온도에서 온화하게 스티밍된다. 이러한 스티밍(steaming)은 반응기 내 또는 외에서 수행될 수 있다. 온화한 온도에서의 촉매를 스티밍하는 것의 이용은 2005년 5월 5일 출원되었고, 발명의 명칭이 ["Hydrothermal Treatment of Phosphorus-Modified Zeolite Catalyst"]인 미국 동시계속출원 제11/122,919호에 설명되어 있는데, 상기 출원은 본원에 참고인용되어있다.

[0038] P-변형 ZSM-5 촉매는, 그것이 결합 촉매 또는 비결합 촉매이든지, 알킬화 반응 조건 하에 방향족 탄화수소 및 알킬화제의 적절한 공급물과 접촉하여 방향족 알킬화를 수행할 수 있다. 촉매는 톨루엔/메탄올 공급물을 이용하는 톨루엔 메틸화에 대한 특별한 용도를 갖는다. 기체 보조공급물(cofeed)이 또한 이용될 수 있다. 상기 보조공급물에는 수소 또는 비활성 기체가 포함될 수 있다. 본 명세서에서, "알킬화 공급물"이라는 표현은 방향족 화합물 및 알킬화제를 포함하는 개념이다. 본 명세서에서, "메틸화 공급물"이라는 표현은 톨루엔 및 메탄올 공급물을 포함하는 개념이다.

[0039] 임의의 보조공급물 기체 이외에도, 증기의 형태로 존재할 수 있는 물이 또한 알킬화 공급물과 함께 보조공급물로서 반응기로 주입될 수 있다. 메틸화 반응에 이용되는 물 또는 증기는 알킬화 반응의 개시 단계 동안 알킬화 공급물과 함께 보조공급물으로서 수소 또는 비활성 기체와 함께 또는 그러한 기체 없이 반응기로 주입될 수 있다. 어떤 경우에도, 액상의 물이 첨가되어 (만일 존재한다면) 보조공급물 기체 및 알킬화 공급물과 혼합되기 이전에 기화될 수 있다. 보조공급물로서 물의 이용은 2005년 5월 31일에 공개되고, 발명의 명칭이 ["Toluene Methylation Process"]인 미국특허출원 공보 US2005/0070749호에 설명되어 있으며, 상기 출원은 본원에 참고인용되어 있다.

[0040] 톨루엔 메틸화 또는 기타 방향족 알킬화를 위한 반응기 압력은 다양할 수 있으나, 전형적으로는 약 10 내지 약 1000psig 범위이다. 반응기 온도도 다양할 수 있지만, 전형적으로는 약 400 내지 약 700℃이다. 반응기에 공급물을 주입할 시에, 촉매 베드의 온도는 원하는 전환율을 나타내기 위한 선택된 반응 온도로 조절된다. 온도는 약 1℃/min 내지 약 10℃/min의 속도로 점진적으로 증가되어 원하는 최종 반응기 온도를 제공한다. 하기의 실시예에 이용되는 바와 같이, 반응기 온도는 반응기의 촉매 베드의 유입구에서 측정된 온도를 말한다.

[0041] 반응은 방향족 알킬화 반응을 수행하는데 일반적으로 이용되는 다양한 반응기에서 수행될 수 있다. 단일 또는 직렬 및/병렬 상태의 다중 반응기가 방향족 알킬화를 수행하는데 적합하다.

[0042] 본 명세서에서 기술한 바와 같이, P-변형 ZSM-5 제올라이트 촉매는 톨루엔 및 메탄올 공급물 유래의 자일렌 생성물을 제조하기 위한 톨루엔 메틸화에 이용하기에 특정한 용도를 보유한다. 촉매는 톨루엔 메틸화에 이용될 경우에 p-자일렌에 대한 증가된 선택성을 제공한다. 특히, 촉매는 톨루엔 메틸화에 이용될 경우 85%, 90% 또는 95% 이상의 파라-자일렌 선택성을 제공할 수 있다. 게다가, 특정 경우에는 95% 이상의 총 자일렌 선택성이 달성될 수도 있다.

[0043] 본원에 설명된 또한, P/ZSM-5 촉매는, 그것이 결합 촉매 또는 비결합촉매이든지 적절한 반응 조건 하에서 25일, 30일, 60일 또는 그 이상의 기간 동안 톨루엔 메틸화에 대하여 꾸준한 촉매 활성 및 선택성을 제공할 수 있다. 꾸준한 촉매성능이 유지되는 동안 그러한 반응을 수행함에 있어서, 촉매는 메틸화 공급물 및 기체 보조공급물과 적절한 온도에서 접촉하여 원하는 톨루엔 전환율을 제공할 수 있다. 하기에 논의되는 실시예에서, 원하는 톨루엔 전환율은 약 4.5의 톨루엔/메탄올 물비를 함유하는 메틸화 공급물을 이용한 이론적인 최대 톨루엔 전환율의 63%였다. 반응은 시험 기간 동안 연속 반응기에서 수행했다.

[0044] 하기의 실시예는 본 발명을 보다 잘 설명할 것이다.

실시예

[0045] 촉매 A

[0046] 결합제-무함유, P-변형 ZSM-5(P/ZSM-5)를 제조했다. 개시 제올라이트 분말은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비율이 280인 NH_4 -ZSM-5 분말이었다. NH_4 -ZSM-5 제올라이트 700g 및 물 700ml를 함유한 슬러리를 2L 비이커에서 제조했다. 비이커를 핫플레이트(hot plate)에 위치시키고, 기계(오버헤드) 교반기를 이용하여 250-300rpm으로 교반했다. 슬러리의 온도는 서서히 약 80-85℃로 가열했다. 인산(알드리치(Aldrich), 수용액 내 85%) 319g을 함유하는 인산 용액을 슬러리에 서서히 첨가했다. 슬러리의 온도를 추가적으로 95-100℃ 사이로 가열했고, 액체가 증발할 때까지 가열을 지속했다. 이후, 인산-변형 제올라이트를 컨벡션 오븐(convection oven) 내의 공기 중에서 하기의 온도 프로그램 하에 가열했다: 90℃ 내지 120℃에서 3시간, 340℃ 내지 360℃에서 3시간, 및 공기 하에서 510℃ 내지 530℃에서 10시간. 이후, 수득된 열-처리 제올라이트(촉매 A)를 분쇄하고 촉매적 반응을 위해 20 및 40 메쉬 스크린을 이용하여 크기선별하거나 또는 결합제와 제올라이트의 결합을 위해서는 80 메쉬 스크린을 통하여 가려냈다.

[0047] X-선 형광(XRF)에 의하여 Si, Al 및 P에 대해, 및 N_2 흡수에 의한 BET 표면적 및 총 소공 부피에 대하여 촉매 A를 분석했다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 촉매 A는 Si 35.73wt%, Al 0.28wt% 및 P 9.01wt%를 함유했고, 촉매 A의 BET 표면적은 $160\text{m}^2/\text{g}$ 이었고, 총 소공 부피는 $0.12\text{ml}/\text{g}$ 이었다. 촉매 A에 대한 X-선 회절 패턴은 $\text{CuK}\alpha 1$ 방사선을 이용하여 1분당 2° 의 스캔 속도로 $5-55^\circ$ 범위에 대하여 필립스(X'Pert model) 회절계 상에서 기록했다. 결과는 표 2에 나타났다.

표 1

원소 분석, wt%			N_2 흡수		^{31}P MAS NMR
Si	Al	P	SA, m^2/g	PV, ml/g	
35.73	0.28	9.01	160	0.12	도 1의 스펙트럼 참조

[0048]

표 2

분말 XRD 강도*			
d-간격 [Å]	강도	d-간격 [Å]	강도
11.09	100	4.25	9
10.00	55	4.00	6
9.88	42	3.84	50
9.68	17	3.81	31
8.02	8	3.71	27
6.68	7	3.64	10
6.33	8	3.52	22
5.98	16	2.98	8
5.69	7	2.78	5
5.56	9		

*나타낸 강도는 대부분의 강한 봉우리가 100이 되도록 임의의 단위로 맞추었다.

[0049]

[0050] 실온에서 400MHz 분광계(104.5MHz에서 ^{27}Al)로 고체 상태 매직 앵글 스피닝(Magic Angle Spinning(MAS)) NMR 스펙트럼(^{27}Al MAS NMR)을 촉매 A에 대하여 기록했다. 샘플은 실리콘 니트라이드 로터(silicon nitride rotor)(Si_3N_4)에 포장했고 13 내지 KHz 샘플 스피닝(약 800000rpm)에서 회전시켰다. 10도의 틸(tip) 및 0.5s의 회수 지연시간(recycle delay)를 이용하여 포화를 방지했다. 약 4000 내지 10000 스캔을 축적하여 신호 평균을 냈고 신호/잡음 비율을 개선했다. 양성자 디커플링(decoupling)은 이용하지 않았다. 모든 스펙트럼은 화학 이동 스케일 상에서 0.0ppm의 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminium Chloride hexahydrate)(튜브에서 별도로 작동시킴)을 기준으로 했다. 이러한 결과 알루미늄 니트라이드(실리콘 니트라이드 로터 내에 소량의 불순물) 봉우리 상에 104.85ppm의 내부 기준을 나타냈다. 촉매 A 샘플은 구조적 정사면체 알루미늄에 할당된 55-50ppm 영역에서 약한 봉우리를 나타냈다. 정사면체 알루미늄 봉우리는 상당히 왜곡되어 있는데, 이는 다소의 골

격 알루미늄을 제거할 시에 구조 내에 구멍에 의해 유발되는 네스트형 실라놀(nested silanol)의 존재를 나타낸다. 인접한 봉우리(30-40ppm)는 상당히 왜곡되었으나 여전히 골격 내에 존재하는, 아마도 산소와 3 또는 5의 배위결합을 하는 알루미늄 원자에 기인한다. 스펙트럼 내에서 가장 큰 -14ppm에서의 봉우리는 사면체로 배위결합한 골격 알루미늄이 상기 언급한 바와 같은 인산염 변형 방법에 의해 제올라이트 골격에서 제거될 경우에 형성되는 8면체 배위결합 알루미늄 원자에서 유래한다.

[0051] 실온에서 400MHz 분광계(161.7MHz에서 ^{31}P)로 촉매 A에 대하여 고체 상태 매직 앵글 스피닝(MAS) NMR 스펙트럼(^{31}P MAS NMR)을 기록했다. 샘플은 실리콘 니트라이드 로터(Si_3N_4)에 포장했고 13 내지 KHz 샘플 스피닝(약 800000rpm)에서 회전시켰다. 30도의 틸(tip) 및 0.5s의 회수 지연시간(recycle delay)을 이용하여 포화를 방지했다. 약 4000 내지 10000 스캔을 축적하여 신호 평균을 냈고 신호/잡음 비율을 개선했다. 양성자 디커플링은 이용하지 않았다. 모든 스펙트럼은 화학 이동 스케일 상의 37.8ppm에서 테트라메틸 디포스핀 디설파이드(tetramethyl diphosphine disulphide) 및 0.0ppm에서 85% 인산(튜브에서 별도로 작동시킴)을 기준으로 했다.

[0052] 도 1은 P/ZSM-5 제올라이트(촉매 A)에 대한 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼을 나타낸다. 촉매 A에 대한 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼은 Si 및 Al에 (산소를 통하여) 결합된 유리 인 및 인과 같은 다양한 P-종 때문에 0, -11, -31 및 -44ppm에서 봉우리를 나타냈다.

[0053] 촉매 B

[0054] 열-처리된, P-변형 ZSM-5(상기 촉매 A에서 설명한 바와 같이)을 20wt% 알루미늄 결합제와 결합했다. 알루미늄(슈도보에마이트(pseudobohemite)형, 알코아(Alcoa)에서 입수 가능, HiQ-40 등급)를 미네랄산(예, HNO_3)으로 펄프화하고, P/ZSM-5 제올라이트 분말(80 메쉬) 57.44g과 혼합했다. 물을 분무 첨가하여 연질 페이스트를 제조했다. 상기 촉매 A에 대하여 기술한 것과 동일한 온도 프로필을 이용하여 510℃ 내지 530℃에서 촉매 페이스트를 하소 또는 가열했다(불규칙 덩어리 또는 실린더 형상으로 형성됨). 수득된 촉매 B를 분쇄하고 촉매적 시험을 위해 20 및 40 메쉬를 이용하여 크기선별했다.

[0055] 촉매 C

[0056] 열처리된, P-변형 ZSM-5(촉매 A에서 설명한 바와 같음)를 20% 실리카 결합제와 결합했다. 에어로실-200(Aerosil-200) 8.19g을 Ludox-HS-40(콜로이드성 실리카) 5.05g과 혼합하고, 여기에 0.2N NH_4OH 20ml를 서서히 교반하면서 첨가했다. P/ZSM-5 분말(80 메쉬) 20.02g을 실리카 혼합물에 첨가하고 잘 교반시켰다. 물을 분무 첨가하여 연질 페이스트를 제조했고, 이 페이스트를 상기 촉매 A에 대하여 기술한 것과 동일한 온도 프로파일을 이용하여 510℃ 내지 530℃에서 하소했다. 수득된 촉매 C를 분쇄하고 촉매적 시험을 위해 20 및 40 메쉬 스크린을 이용하여 크기선별했다.

[0057] 촉매 D

[0058] 촉매 A를 20% 알루미늄 포스페이트와 결합했다. 촉매 A는 촉매 B에 대하여 기술한 것과 동일한 절차에 따라 결합제로서 알루미늄 포스페이트(알드리치 케미칼즈에서 입수가 가능)와 결합했다. 수득된 촉매 D를 분쇄하고, 촉매 시험을 위해 20 및 40 메쉬 스크린을 이용하여 크기선별했다.

[0059] 촉매 E

[0060] 촉매 A를 20% 카올린과 결합했다. P/ZSM-5를 촉매 B에 대하여 설명한 것과 동일한 방법에 따라 결합제로서의 카올린과 결합했다. 알드리치 케미칼즈에서 입수가 가능한, 카올린(알루미늄 실리케이트 하이드록사이드)을 이용했다. 수득한 촉매 E를 분쇄하고 촉매 시험을 위해 20 및 40 메쉬 스크린을 이용하여 크기선별했다.

[0061] 실시예 1-5

[0062] 실시예 1-5에서는, 촉매 A-E를 톨루엔 메틸화에 이용했다. 반응은 각각, 고정 베드, 연속 흐름형 반응기에서 수행했다. 각각의 경우에 있어서, 반응기에는 5.4ml(촉매 크기: 20-40 메쉬)의 촉매를 적재했다. 수소 흐름(50cc/min) 하에서 적어도 1시간 동안 촉매베드 온도를 서서히 200℃까지 상승시켜(약 5℃/min) 촉매를 건조했다. 200℃에서 밤새 운반기체 H_2 (459cc/min)과 함께 수증기(2.2mol/min)를 주입하여 촉매를 스티밍했다. 미리 혼합된 톨루엔 및 메탄올 공급물(몰비율 4.5)를 200℃에서 반응기에 첨가하고 촉매 베드 유입구 온도를 약 550℃까지 상승시켰다. 시간당 액체 공간속도(LHSV)(메틸화 공급물을 기초로 함)는 약 2hr^{-1} 로 유지했고, 보조공급

물 H₂를 공급하고 H₂/메틸화 공급물의 몰비율이 약 7-8이 되도록 유지했다. 추가적으로, 보조공급물로서 물을 반응기에 첨가했고, 반응기에 주입하기 이전에 기화시켰다. H₂O/메틸화 공급물의 몰비율은 약 0.8이었으며 반응기 압력은 약 20psig였다. 반응기 스트림을 분석하여 전환율 및 선택성을 계산했다. 액체 생성물 스트림 분석 및 촉매 A-E에 대한 촉매 메틸화 반응의 전환율 및 선택성은 하기의 표 3에 나타냈다.

표 3

촉매	A		B		C		D		E	
실시예	1		2		3		4		5	
스트림상 시간, h	28	118	24	125	22	124	30	150	25	131
생성물 분석, wt%										
물	20.6	20.3	20.9	21.5	19.2	18.8	19.3	19.2	20.2	19.6
메탄올	0.3	0.3	0.1	0.2	1.2	1.1	1.1	0.9	0.7	0.6
디메틸에테르	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
벤젠	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
톨루엔	64.4	64.8	65.2	64.9	76.2	76.8	76.5	76.0	69.9	69.5
에틸벤젠	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p-자일렌	12.7	12.6	13.3	12.8	2.8	2.7	2.9	3.6	8.3	9.4
m-자일렌	0.9	0.9	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.4	0.4
o-자일렌	0.5	0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
에틸톨루엔	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0
트리메틸벤젠	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.2	0.2
C10+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
전환율/선택성, mol%										
톨루엔 전환율	15.4	14.6	14.9	13.6	2.6	2.0	2.8	2.7	8.7	9.7
혼합 자일렌 선택성	97.1	97.1	98.6	98.6	88.5	97.5	100	100	98.1	98.2
p-자일렌 선택성	89.6	89.6	97.7	97.8	84.8	86.0	93.2	94.3	93.4	94.0
메탄올 선택성	75.6	72.3	62.9	64.3	29.5	24.9	27.1	27.7	58.0	61.0

[0063] 실시예 6-8

[0064] 촉매 F-H

[0065] 촉매 A에 대하여 설명된 절차를 이용하여, SiO₂/Al₂O₃ 몰비율이 280인 NH₄-ZSM-5을 H₃PO₄ 산으로 처리했다. 이후, H₃PO₄ 산으로 처리된 ZSM-5를 대략 10시간 동안 510-530℃에서 가열했다. 수득된 P/ZSM-5 분말을 결합제로서의 10wt% 알루미늄(알코아 HiQ40)와 함께 이용하여 3개의 알루미늄 결합 촉매를 제조했으며, 각각의 촉매를 상이한 최대 온도에서 하소 또는 가열하여 촉매 F-H를 형성했다. 촉매 F는 최대온도 400℃에서 가열했다. 촉매 G는 최대온도 510℃에서 가열했다. 촉매 H는 최대 온도 600℃에서 가열했다. 실시예 1-5에서 설명한 조건을 이용하여 톨루엔 메틸화에 대하여 촉매를 시험했다. 표 4는 액체 생성물 스트림 분석 및 실시예 6-8의 촉매 F-H에 대한 전환율 및 선택성을 나타낸다.

표 4

촉매	F		G		H	
실시에	6		7		8	
스트림상 시간, h	24	143	23	125	24	120
생성물 분석, wt%						
물	21.0	21.5	21.0	20.8	21.1	20.5
메탄올	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
디메틸에테르	0	0	0	0	0	0
벤젠	0	0	0	0	0	0
톨루엔	64.6	63.5	65.2	65.6	65.1	65.9
에틸벤젠	0	0	0	0	0	0
p-자일렌	13.7	14.2	12.8	12.6	13.2	13.0
m-자일렌	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2
o-자일렌	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
에틸톨루엔	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
트리메틸벤젠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
C10+	0	0	0	0	0	0
전환율/선택성, mol%						
톨루엔 전환율	14.7	14.7	13.8	13.4	13.4	13.4
혼합 자일렌 선택성	98.3	98.2	98.2	98.2	98.6	98.5
p-자일렌 선택성	96.9	96.9	95.7	95.8	98.2	98.2
메탄올 선택성	65.6	65.8	64.0	63.4	60.7	64.4

[0067]

[0068] 실시예 9-11

[0069] 촉매 I-K

[0070] 촉매 A에 대하여 설명한 방법을 이용하여 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비율이 280인 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 을 H_3PO_4 산으로 처리했다. 이후 H_3PO_4 산으로 처리된 ZSM-5를 90℃, 250℃ 또는 320℃의 상이한 온도에서 가열했다. 이후, 열-처리, P-변형 ZSM-5 제올라이트 분말을 촉매 B에 대하여 설명한 것과 동일한 절차에 따라 20wt% 알루미늄(알코아 HiQ40)과 결합했으며, 510 내지 530℃의 최대 온도에서 하소 또는 가열했다. 촉매 I, J 및 K로 지정한 상기 결합 촉매를 실시예 1-5에 대하여 기술된 조건을 이용하여 톨루엔 메틸화에 대하여 시험했다. 촉매 I 및 K에 대한 ^{31}P MAS NMR은 도 2에 나타났다. 촉매 I에 대한 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼은 대략 -30ppm 부근에서 긴 꼬리를 가지는 단일 봉우리를 나타냈다(도 2 스펙트럼 a). P/ZSM-5(알루미늄과 결합하기 이전에 이용된)에 대하여 가열온도가 300℃ 이상으로 증가함에 따라, 최종 결합 촉매는 추가적인 봉우리(들), 예컨대 -44ppm 부근의 봉우리(예컨대, 도 2의 스펙트럼 b 및 도 3의 스펙트럼 3 참조)를 나타낼 수 있다. 표 5에는 비결합 P/ZSM-5의 초기 가열 온도 및 결합 촉매 I-K에 대하여 수득한 촉매 시험 결과를 요약했다. 또한 표 3에서 재생산된 촉매 B에 대한 데이터는 비교목적으로 표 5에 제시한 것이다. 300℃ 이상에서 가열된 후 적절한 결합제와 결합된 P-변형 ZSM-5 제올라이트로 제조된 촉매는 톨루엔 메틸화에 대하여 90% 이상의 p-자일렌 선택성을 나타냈다.

표 5

촉매	I		J		K		B	
P/ZSM-5 가열 온도 ¹	90°C		250°C		320°C		520°C	
실시에	9		10		12		2	
스트림상 시간, h	23	126	54	150	24	126	24	125
생성물 분석, wt%								
물	21.0	21.0	20.9	21.7	21.1	21.6	20.9	21.5
메탄올	0	0	0	0	0	0	0.1	0.2
디메틸에테르	0	0	0	0	0	0	0	0
벤젠	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0
톨루엔	63.4	63.0	63.8	62.3	65.8	64.0	65.2	64.9
에틸벤젠	0	0	0	0	0	0	0	0
p-자일렌	12.1	13.3	12.5	13.1	12.7	14.0	13.3	12.8
m-자일렌	2.2	1.8	2.3	1.7	0.2	0.2	0.2	0.2
o-자일렌	0.8	0.7	0.1	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1
에틸톨루엔	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
트리메틸벤젠	0.2	0.3	0.3	0.3	0	0	0.1	0.1
C10+	0	0	0	0	0	0	0	0
전환율/선택성, mol%								
톨루엔 전환율	16.2	16.6	15.6	16.4	13.2	14.6	14.9	13.6
혼합 자일렌 선택성	96.7	97.7	96.4	97.2	98.6	99.2	98.6	98.6
p-자일렌 선택성	80.0	84.6	84.1	84.7	98.2	98.4	97.7	97.8
메탄올 선택성	69.7	72.1	67.9	70.8	58.3	64.6	62.9	64.3

¹ P/ZSM-5 가 알루미나와 결합하기 이전에 가열되었던 최대 온도.

비교 목적으로, 표 5에 나타난 전환율 및 선택성 데이터의 평균을 내고, 촉매 I에 대하여 관찰된 값을 1.00로 맞춘 후, 상대적인 비율로 다른 촉매와 비교했다. 표 6에 나타난 바와 같이, 제올라이트를 결합제와 결합하기 이전에 인-처리된 ZSM-5의 최초 가열 온도의 증가함에 따라, p-자일렌 선택성은 증가했고, 톨루엔 전환율은 감소했다.

표 6

촉매	I	J	K	B
P/ZSM-5 가열 온도, °C ¹	90	250	320	520
상대 활성 ²	1.00	0.98	0.85	0.87
파라-선택성 ²	1.00	1.02	1.19	1.19

¹ P/ZSM-5 가 알루미나와 결합하기 이전에 가열되었던 최대 온도.

² 표 1 및 표 5에 나타난 각 촉매에 대한 두 데이터 포인트의 평균.

촉매 I에서 관찰된 활성 및 선택성을 1로 맞추고, 이후 다른 촉매에서 수득된 활성 및 선택성을 비교했다.

관찰할 수 있는 바와 같이, 약 300°C 이상의 온도에서 가열하고, 이후 알루미나와 결합한 뒤, 이어서 500°C 이상에서 하소 또는 가열한 P/ZSM-5 제올라이트는 톨루엔 메틸화에 대하여 p-자일렌을 선택적으로 생산하는데 증가된 형상 선택성을 나타냈다. p-선택성이 감소된 높은 활성의 촉매는 P/ZSM-5를 300°C 이하에서 가열하고 알루미나와 결합한 후, 500°C 이상에서 하소 또는 가열함으로써 달성될 수 있었다.

실시예 12-13

촉매 L 및 M

촉매 A에 대하여 설명된 절차를 이용하여, NH₄-ZSM-5 제올라이트(SiO₂/Al₂O₃ 몰비율 280)을 H₃PO₄로 처리한 후, 최대 온도 550°C에서 가열했다. 촉매 A에 대하여 수행한 시험에 있어서 P-처리 ZSM-5 제올라이트 분말의 분석은 표 7 및 표 8에 나타났다. P/ZSM-5 제올라이트의 ³¹P MAS NMR은 도 3(스펙트럼 a)에 나타났다. P/ZSM-5는 촉매 A와 유사한 특성을 나타냈다. P/ZSM-5 제올라이트를 20% 알루미나(슈도보에마이트 유형)와 결합하고, 압출하여

1/16인치의 실린더형 촉매를 제조했다. 알코아 알루미나 등급 HiQ-40 및 HiQ-10을 각각 촉매 L 및 M에 이용했다. 촉매 L 및 M을 최대온도 510℃ 및 530℃ 사이에서 하소 또는 가열했다. 도 3은 알루미나 결합 촉매 - 촉매 M에 대한 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼(스펙트럼 b)을 나타낸다. 촉매 M에 대한 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼은 -13ppm(넓은 봉우리) 부근 및 -44ppm에서 강한 2개의 봉우리를 나타낸다. 이는 도 2(스펙트럼 a)에서 나타난 것과, 촉매 I에 대한 ^{31}P MAS NMR과는 상당한 차이이다.

표 7

원소 분석, wt%			N_2 흡수		^{31}P MAS NMR
Si	Al	P	SA, m ² /g	PV, ml/g	
35.38	0.30	9.72	188	0.15	도 3의 스펙트럼 참조

[0078]

표 8

분말 XRD 강도*			
d-간격 [Å]	강도	d-간격 [Å]	강도
11.08	100	4.25	6
9.99	54	4.00	7
9.89	46	3.84	57
9.70	17	3.80	27
8.01	6	3.71	28
6.54	7	3.64	11
6.33	9	3.53	18
5.98	16	2.98	10
5.70	6	2.78	6
5.55	8		

*나타낸 강도는 대부분의 강한 봉우리가 100이 되도록 임의의 단위로 맞추었다.

[0079]

[0080]

촉매 L 및 M을 톨루엔 메틸화에 대하여 시험했다. 반응기, 촉매 적재량, 촉매 건조 및 스티밍 절차는 실시예 1-5에서 기술한 것과 동일했으며, 반응 조건도 실시예 1-5와 동일했다. 반응기 액체 생성물 스트림 분석 및 촉매 L 및 M에 대한 선택성은 각각, 표 9 및 표 10에 나타났다. 톨루엔 메틸화에 사용된 반응 조건 하에서, 촉매 L 및 M은 98% 이상의 혼합-자일렌 및 96%의 p-자일렌 선택성으로 14%의 초기 톨루엔 전환율(이론적 최대값의 63%)를 나타냈다.

표 9

촉매	L						
실시에	12						
스트림상 시간, h	24	48	78	150	198	246	318
생성물 분석, wt%							
물	20.6	20.9	22.0	20.5	20.8	20.0	19.8
메탄올	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
디메틸에테르	0	0	0	0	0	0	0
벤젠	0	0	0	0	0	0	0
톨루엔	65.5	65.1	63.9	65.9	65.6	66.1	66.4
에틸벤젠	0	0	0	0	0	0	0
p-자일렌	13.1	13.2	13.3	12.8	12.8	13.1	13.0
m-자일렌	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
o-자일렌	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
에틸톨루엔	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
트리메틸벤젠	0.1	0.1	0.2	0.2	0	0.2	0.2
C10+							
전환율/선택성, mol%							
톨루엔 전환율	14.0	14.2	14.3	13.3	13.4	13.7	13.5
혼합 자일렌 선택성	98.4	98.4	98.3	98.3	98.4	98.3	98.3
p-자일렌 선택성	96.2	96.2	96.3	96.3	96.3	96.5	96.5
메탄올 선택성	62.3	63.1	64.7	61.8	62.0	63.0	61.8

[0081]

표 10

촉매	M						
실시에	13						
스트림상 시간, h	24	54	126	150	173	293	313
생성물 분석, wt%							
물	20.3	20.5	19.9	19.9	21.2	20.4	20.4
메탄올	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
디메틸에테르	0	0	0	0	0	0	0
벤젠	0	0	0	0	0	0	0
톨루엔	66.0	65.4	65.9	65.8	64.6	65.5	65.8
에틸벤젠	0	0	0	0	0	0	0
p-자일렌	12.9	13.2	13.3	13.4	13.2	13.1	12.8
m-자일렌	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
o-자일렌	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
에틸톨루엔	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
트리메틸벤젠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C10+	0	0	0	0	0	0	0
전환율/선택성, mol%							
톨루엔 전환율	13.6	13.9	13.9	13.8	14.1	13.8	13.6
혼합 자일렌 선택성	98.2	98.3	98.3	98.3	98.3	98.3	98.3
p-자일렌 선택성	96.6	96.6	96.6	96.7	97.0	97.0	96.7
메탄올 선택성	63.3	64.9	65.5	66.1	67.9	67.0	65.6

[0082]

[0083] 실시예 14

[0084] 톨루엔 메틸화 반응에 있어서, 촉매 안정성에 대하여 촉매 L을 추가로 시험했다. 반응기 및 공급물 조건은 실시예 1에 설명한 것도 동일했다. 촉매를 200℃에서 건조한 후, 촉매에 밤새 200℃에서 스티밍했다. 미리 혼합된 톨루엔 및 메탄올 공급물(물 비율 4.5)를 200℃에서 반응기에 첨가했다. 시간당 액체 공간속도(LHSV)(메틸화 공급물을 기초로 함)를 약 2hr^{-1} 로 유지했고, 보조공급물 H_2 기체를 공급했으며, H_2 /메틸화 공급물 몰비율이 약 7~8이 되도록 유지했다. H_2 이외에도, 수증기를 보조공급물로서 반응기에 첨가했다. H_2O /메틸화 공급물의 몰비율은 약 0.8이었고, 반응기 압력은 약 20psig였다. 톨루엔 전환율이 약 14%가 되는 시간 동안 촉매 베드 유입구 온도를 약 510℃로 서서히 증가시키고, 637시간(26일)의 시험 기간에는 온도를 조절하지 않았다. 톨루엔 전환율, 및 혼합 자일렌, p-자일렌 및 메탄올에 대한 선택성은 도 4 및 도 5에 나타났다.

[0085] 실시예 15

[0086] 촉매 M을 추가로 이용하여 톨루엔 메틸화 반응에 대한 적절한 촉매 성능을 나타냈다. 반응기, 촉매 적재량, 촉매 건조 및 스티밍 절차는 실시예 1-5에서 설명한 것과 동일했다. 200℃에서 촉매를 건조시킨 후, 촉매를 밤새 약 200℃에서 스티밍했다. 미리 혼합된 톨루엔 및 메탄올 공급물(몰 비율 4.5)를 200℃에서 반응기에 첨가했다. 시간당 액체 공간속도(LHSV)(메틸화 공급물을 기초로 함)을 약 2hr^{-1} 로 유지했고, 보조공급물 H_2 기체를 공급했으며, H_2 /메틸화 공급물 몰비율이 약 7-8이 되도록 유지했다. H_2 이외에도, 수증기를 보조공급물로서 반응기에 첨가했다. H_2O /메틸화 공급물의 몰비율은 약 0.8이었고, 반응기 압력은 약 20psig였다. 톨루엔 전환율이 약 14%가 되는 시간 동안 촉매 베드 유입구 온도를 약 535℃로 서서히 증가시키고, 1560시간(64일)의 시험 기간에는 온도를 조절하지 않았다. 톨루엔 전환율, 및 혼합 자일렌, p-자일렌 및 메탄올에 대한 선택성은 도 6 및 도 7에 나타났다.

[0087] 실시예 16

[0088] 촉매 A를 이용하여 톨루엔 메틸화 반응에 대한 안정적 활성을 시험했다. 반응기, 촉매 적재량, 촉매 조성, 촉매 건조 및 스티밍 조건은 실시예 1-5에서 설명한 것과 동일했다. 200℃에서 촉매를 건조시킨 후, 촉매를 밤새 약 200℃에서 스티밍했다. 미리 혼합된 톨루엔 및 메탄올 공급물(몰 비율 4.5)를 200℃에서 반응기에 첨가했다. 시간당 액체 공간속도(LHSV)(메틸화 공급물을 기초로 함)을 약 2hr^{-1} 로 유지했고, 보조공급물 H_2 기체를 공급했으며, H_2 /메틸화 공급물 몰비율이 약 7-8이 되도록 유지했다. H_2 이외에도, 수증기를 보조공급물로서 반응기에 첨가했다. H_2O /메틸화 공급물의 몰비율은 약 0.8이었고, 반응기 압력은 약 20psig였다. 톨루엔 전환율 약 14%가 수득될 때까지 촉매 베드 유입구 온도를 약 492℃로 서서히 증가시키고, 시험 기간에는 온도를 조절하지 않았다. 반응기 스트림을 분석하여 전환율 및 선택성을 계산했다. 도 8은 스트림상 시간의 함수로서 꾸준한 톨루엔 전환율을 나타낸다. 비결합 P/ZSM-5 촉매(촉매 A)는 726시간(30일)의 시험 기간 동안 안정적인 성능을 나타냈다. 표 11은 평균 톨루엔 전환율, 메탄올 선택성, 혼합-자일렌 선택성 및 촉매 A, L 및 M에 대한 p-자일렌 선택성을 나타낸다. 비결합 P/ZSM-5(촉매 A)에 대비하여, 알루미나 결합 촉매는 5% 이상 증가된 p-자일렌 선택성을 나타냈다.

표 11

전환율/선택성, mol%	촉매 L	촉매 M	촉매 A
	실시예 14	실시예 15	실시예 16
톨루엔 전환율	14.6	14.4	14.6
혼합-자일렌 선택성	98.1	97.9	96.8
p-자일렌 선택성	96.7	94.8	88.0
메탄올 선택성	65.7	70.0	67.7

[0089]

도면의 간단한 설명

[0009] 본 발명의 보다 완벽한 이해를 위해서, 하기의 첨부된 도면과 함께 서술된 설명이 참고가 될 것이다.

[0010] 도 1은 인-변형 ZSM-5 제올라이트 촉매 A에 대한 ^{31}P MAS-NMR 스펙트럼을 나타내고;

[0011] 도 2는 촉매 I(스펙트럼 a) 및 촉매 K(스펙트럼 b)에 대한 ^{31}P MAS-NMR 스펙트럼을 나타내며;

[0012] 도 3은 촉매 L 및 촉매 M을 제조하는데 이용된 인-변형 ZSM-5 제올라이트(스펙트럼 a)의 전구체 및 알루미나 결합 인-변형 ZSM-5 제올라이트-- 촉매 M(스펙트럼 b)에 대한 ^{31}P MAS-NMR 스펙트럼을 나타내고;

[0013] 도 4는 실시예 14의 촉매 L에 있어서, 톨루엔 메틸화 반응에 대한 시간 대비 톨루엔 전환율의 플롯(plot)이며;

[0014] 도 5는 실시예 14의 촉매 L에 있어서, 톨루엔 메틸화 반응에 대한 시간 대비 메탄올 선택성(곡선 1), 혼합-자일렌 선택성(곡선 2) 및 p-자일렌 선택성(곡선 3)의 플롯이고;

[0015] 도 6은 실시예 15의 촉매 M에 있어서, 톨루엔 메틸화 반응에 대한 시간 대비 톨루엔 전환율의 플롯이며;

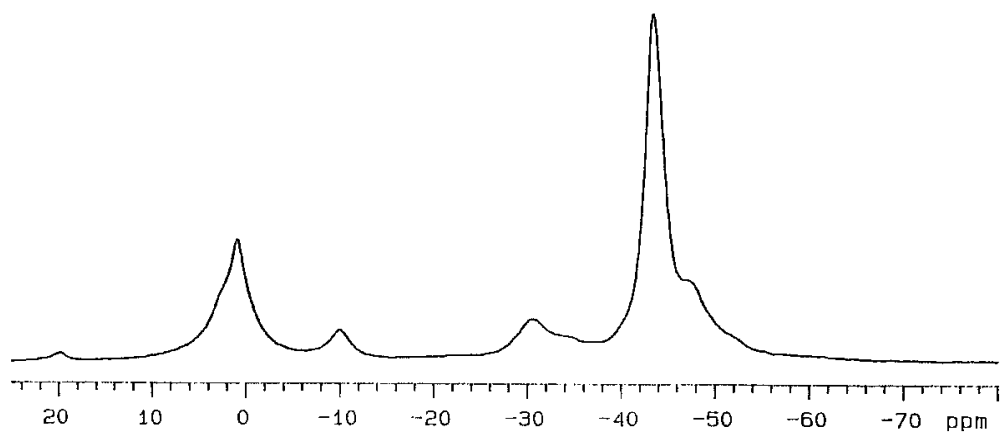
[0016] 도 7은 실시예 15의 촉매 M에 있어서, 톨루엔 메틸화 반응에 대한 시간 대비 메탄올 선택성(곡선 1), 혼합-자일

렌 선택성(곡선 2) 및 p-자일렌 선택성(곡선 3)의 플롯이고;

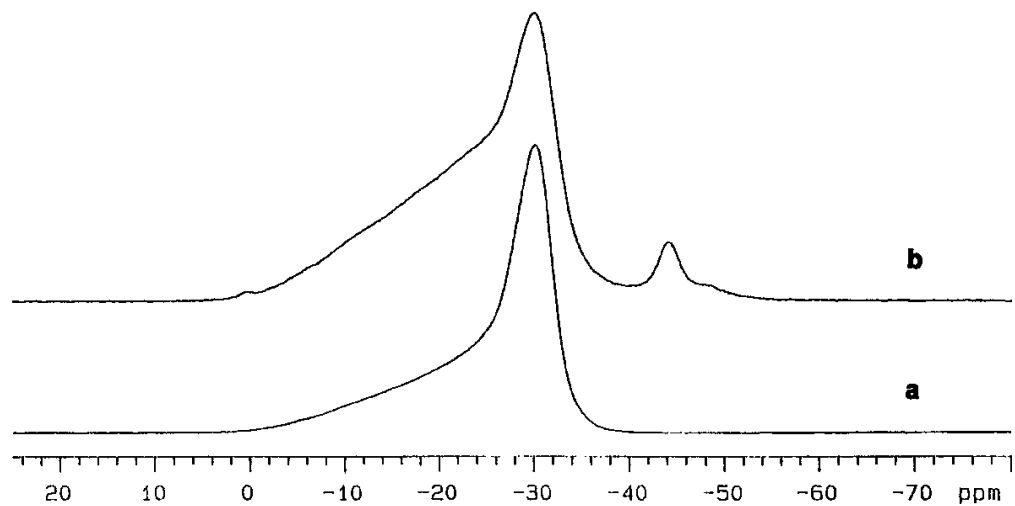
[0017] 도 8은 실시예 16의 촉매 A에 있어서, 톨루엔 메틸화 반응에 대한 시간 대비 톨루엔 전환율의 플롯이다.

도면

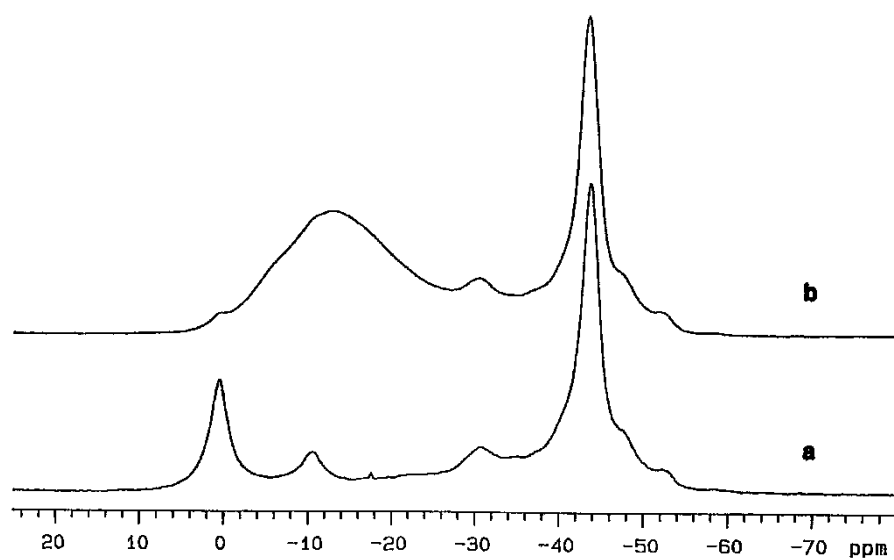
도면1



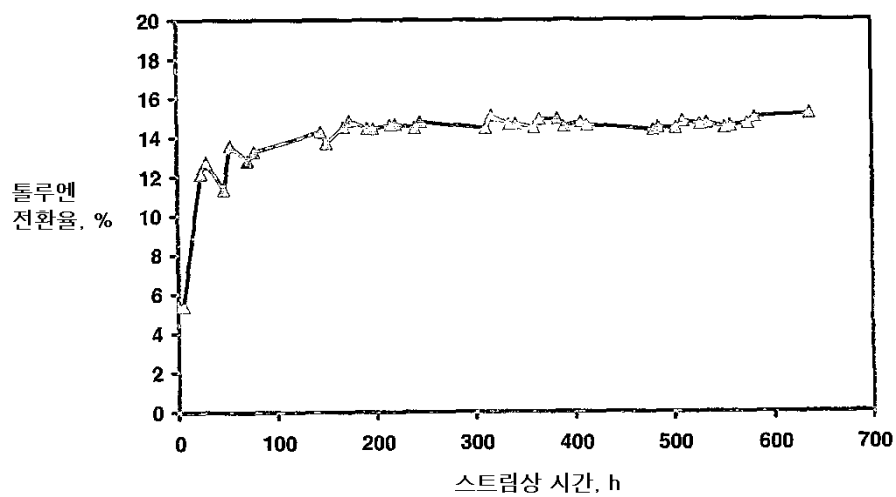
도면2



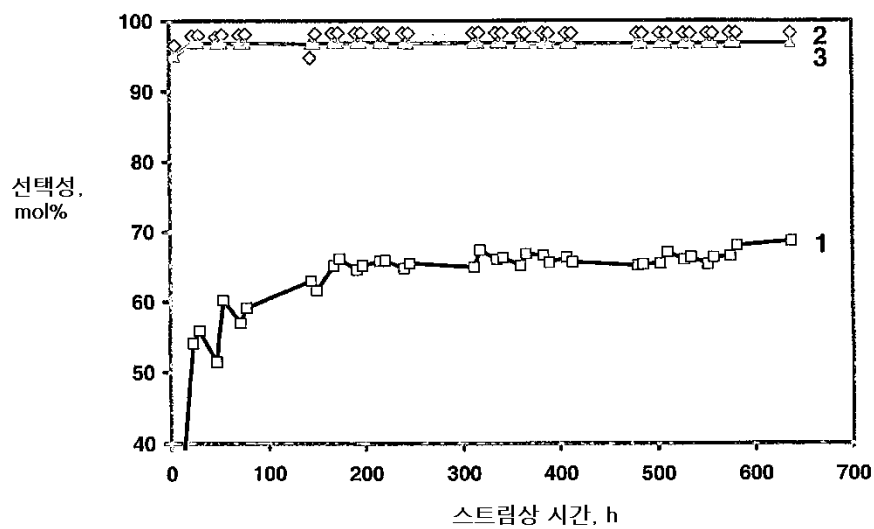
도면3



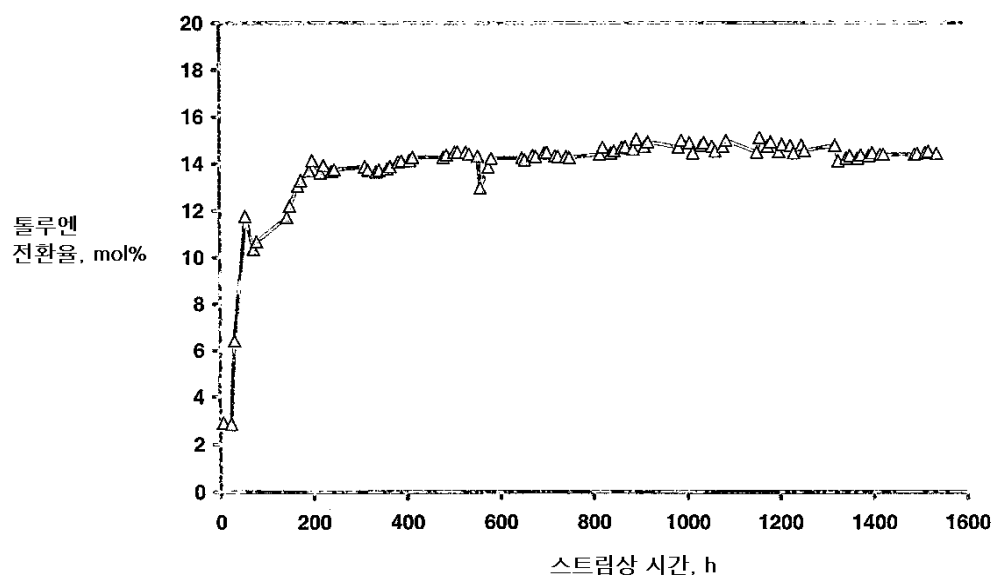
도면4



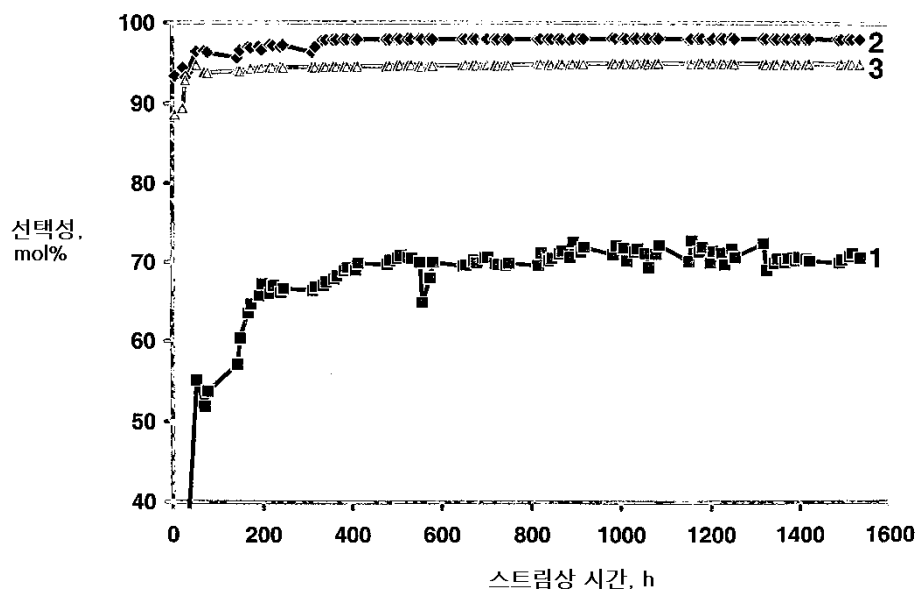
도면5



도면6



도면7



도면8

