



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0072577  
(43) 공개일자 2013년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 4/18 (2006.01) B01J 23/38 (2006.01)  
C07C 15/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0140067  
(22) 출원일자 2011년12월22일  
심사청구일자 2011년12월22일

(71) 출원인  
에쓰대시오일 주식회사  
서울특별시 마포구 공덕동 471  
인하대학교 산학협력단  
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)  
(72) 발명자  
백성현  
서울특별시 양천구 목6동 한신청구 108동 1509호  
김건중  
서울특별시 동작구 상도4동 서울 동작구 상도4동 198-8  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 16 항

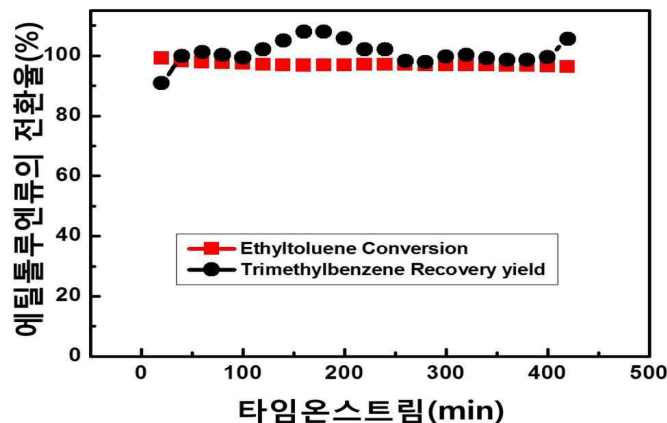
(54) 발명의 명칭 바이모달 세공구조의 탈알킬화 촉매를 이용한 알킬치환된 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법

(57) 요약

본 발명은 저온활성이 우수한 바이모달 세공구조의 탈알킬화 촉매를 이용한 알킬치환된 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 메조세공과 마이크로세공을 동시에 포함하는 바이모달 세공구조를 갖고 결정성 알루미늄실리케이트 및 금속을 포함하는 탈알킬화 촉매를 이용하여 알킬치환된 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물을 선택적으로 저온에서 탈알킬화시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 자일렌 생산과정에서 발생하는 부산물인 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물 중 C<sub>2</sub>+ 알킬기로 치환된 화합물을 선택적으로 단시간 내에 대량으로 탈알킬화시켜 BTX 등으로 전환시킬 수 있으며, 종래의 메시틸렌의 제조방법에 비해 폐기물 처리비용이 현격히 줄어든 환경 친화적인 촉매공정이고, 따라서, 다양한 산업 분야에서 수요가 예상되는 고부가가치의 메시틸렌을 여타 발명에 비해 매우 낮은 비용으로 저부가가치의 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물로부터 분리해낼 수 있다. 더불어, 탈알킬화 반응후 담지 금속 촉매의 회수가 용이하고, 촉매 재생이 가능하여 촉매 관련 비용을 절감할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

**노동균**

경기도 성남시 분당구 구미동 대우선경아파트 108동 201호

**장대영**

전라북도 남원시 도통동 부영1차아파트 101동 1204호

**김태윤**

인천광역시 남구 비룡길41번길 20, 203호 (용현동, 신원빌라)

**안영수**

서울특별시 양천구 신정2동 1614-14번지 S-Oil 사택 H-204

**송찬주**

울산광역시 남구 동산로29번길 19, S동 Oil 사택 C2동 306호 (신정동)

**백상철**

울산광역시 남구 동산로29번길 19, S동 Oil 사택 C-2동 504호 (신정동)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

수소 존재하의 기상에서, 적어도 2개의 탄소원자를 갖는 ( $C_2+$ ) 알킬기로 치환된 적어도 9개의 탄소원자를 갖는 ( $C_9+$ ) 방향족 화합물을 포함하는 피드 스트림을, 직경 크기가 20 내지 100옹스트롬인 메조세공과 직경 크기가 4 내지 20옹스트롬인 마이크로세공을 포함하는 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄실리케이트 및 상기 결정성 알루미늄실리케이트에 담지되는 금속을 포함하는 탈알킬화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결정성 알루미늄실리케이트는 실리카/알루미나의 몰비가 5 내지 100인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄실리케이트는 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트에 알칼리처리를 수행함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트는 일반식  $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$  (상기 식에서, M은 Na 또는 H이고,  $0 < n < 27$ )로 표시되는 펜타실계 제올라이트인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 M은 H인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄실리케이트는 메조세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트의 합성시에 마이크로세공을 함께 도입함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄실리케이트는 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트 및 메조세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트를 물리적으로 혼합함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 금속은 백금, 팔라듐, 은, 이리듐, 구리, 로듐, 니켈, 루테튬, 코발트, 금, 몰리브덴 및 그 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 금속은 백금이고, 상기 탈알킬화 촉매 총중량에 대한 상기 백금의 함량비는 0.1 내지 1

중량%인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 메조세공과 상기 마이크로세공의 부피비는 1:99 내지 99:1인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기  $C_2+$  알킬기로 치환된  $C_9+$  방향족 화합물은 에틸벤젠, 에틸톨루엔류, 트리메틸벤젠류, 테트라메틸벤젠류, 디에틸벤젠류, 에틸자일렌류, n-프로필벤젠, 큐멘 및 시멘류로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 피드 스트림은 자일렌을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 접촉단계는 250℃ 내지 500℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 접촉단계는 0 barg 내지 10 barg의 압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림에 대한 상기 수소의 몰비는 0.5 내지 8인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림의 공간속도 (weight hourly space velocity)는 0.5 내지  $10\text{hr}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 바이모달 세공구조의 탈알킬화 촉매를 이용한 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 메조세공과 마이크로세공을 동시에 포함하는 바이모달 세공구조를 갖고 결정성 알루미늄실리케이트 및 금속을 포함하는 탈알킬화 촉매를 이용하여 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물을 선택적으로 저온에서 탈알킬화시키는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002]  $C_9+$  방향족 화합물은 석유화학공정의 부산물로서 생산된다. 구체적으로, 이러한  $C_9+$  방향족 화합물은 원유를 추출물로 하는 석유화학공정에 있어서 나프타 개질 공정; 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 (이하, 간단히 'BTX'라고 함) 생산 공정; 및 파라자일렌 생산 공정에 이르는 전 공정에서 생산된다.

[0003] 특히, 파라자일렌은  $C_8$ 의 이성질화 반응을 거쳐 생산되는데, 이 과정에서 자일렌과 에틸벤젠의 불균등화 반응 (disproportionation), 및 자일렌과 에틸벤젠의 트랜스알킬화 반응 (transalkylation)이 부반응으로 일어난다.

이러한 부반응은 에틸톨루엔류, 트리메틸벤젠류, 에틸자일렌류 및 디에틸벤젠류와 같은 '알킬치환된 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물'을 생산하게 되며, 생산된 화합물들은 실용적인 가치가 낮아 대부분 연료로서 사용되거나 톨루엔과 함께 모더나이트 (mordenite) 계열의 촉매를 통해 Tatoray<sup>sm</sup>, TransPlus<sup>sm</sup>, TAC-9 등의 BTX로 전환시키는 공정의 원료로 사용된다.

[0004] 그러나, C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물 중 트리메틸벤젠류는 다양한 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있어, 회수되어야 할 필요성이 크다. 구체적으로, 1,3,5-트리메틸벤젠 (이하, 메시틸렌이라고 함)과 1,2,4-트리메틸벤젠 (이하, 유사큐멘이라고 함)은 레진, 검, 니트로셀룰로스 등의 용매; 락카 (lacquer), 페인트, 니스 등의 제조 원료; 또는 산화방지제 (antioxidant)가 포함된 화학제품의 성분으로 사용된다. 또한, 메시틸렌은 그 용매 특성 때문에 반도체 산업에서 포토패터너블 실리콘 (photopatternable silicone)의 현상제 (developer)로도 사용된다.

[0005] 메시틸렌의 제조방법으로는 아세톤을 액상에서 황산 및 촉매와 접촉시켜 제조하는 방법 (미국등록특허 제 3,267,165호 참조)과 아세톤을 기상에서 촉매와 접촉시켜 제조하는 방법 (미국등록특허 제5,087,781호 참조) 등이 있지만, 이러한 방법들은 아세톤의 전환율과 메시틸렌의 선택도가 낮으며, 폐수를 발생시키고 공정을 복잡하게 만든다는 단점이 있다.

[0006] 한편, C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물로부터 메시틸렌을 제조할 시에는 촉매를 통해 비점이 비슷한 에틸톨루엔을 먼저 BTX로 전환시킨 후 증류탑으로부터 추출하는 방법이 사용된다. 그러한 방법들의 예로서, 제올라이트 촉매 중 ZSM-5를 사용하여 유사큐멘의 이성질화 반응에 의해 메시틸렌을 제조하는 방법 (미국등록특허 제7,157,397호 참조)과 석유화학공정으로부터 생성되는 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물을 제올라이트 촉매 중 금속 담지 ZSM-5촉매를 사용하여 재처리한 후 증류탑에 의해 메시틸렌과 유사큐멘으로 분리하는 방법 (미국등록특허 제5,004,854호 및 미국등록특허 제 4,320,242호 참조) 등이 있다. 그러나, 이러한 방법들은 촉매의 반응물에 대한 형상선택성 때문에 전환율이 낮고, 높은 온도에서 반응이 진행되어 메시틸렌의 회수율이 낮다는 단점들이 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 종래 메시틸렌을 제조하는 방법에 관한 특허 선행기술문헌들로는, 첫째, 아세톤으로부터 메시틸렌을 제조하는 방법들과, 둘째, C<sub>9</sub>+ 방향족 스트림을 이용하여 메시틸렌을 제조하는 방법들이 있다.

(특허문헌 0002) 구체적으로, 첫 번째 방법을 사용하는 선행기술문헌들로, 미국등록특허 제3,267,165호 (Preparation of mesitylene by dehydro-condensation of acetone); 제2,917,561호 (Production of mesitylene); 제3,946,079호 (Method of condensing ketones); 제3,201,485호 (Process for preparing polyalkylated benzenes from alkyl ketones); 및 제3,301,912호 (Polyalkylated benzenes from ketones) 등이 있다.

(특허문헌 0003) 또한, 상기 두 번째 방법을 사용하는 선행기술문헌들로, 미국등록특허 제2,589,621호 (Mesitylene manufacture); 제3,253,049호 (Production of mesitylene); 제3,637,880호 (Isomerization of pseudocumene); 제4,320,242호 (Process for selective dealkylation of alkyl-substituted aromatic hydrocarbons); 제5,004,854호 (Pseudocumene and mesitylene production and coproduction thereof with xylene); 제7,157,397호 (Process for the production of mesitylene) 등이 있으며, 특히, 미국등록특허 제 4,320,242호 (Process for selective dealkylation of alkyl-substituted aromatic hydrocarbons)에서는 수소 존재 하에서 탈알킬화 촉매를 사용하여 알킬치환된 방향족 탄화수소를 선택적으로 탈알킬화시키는 방법이 개시되어 있고, 미국등록특허 제5,004,854호 (Pseudocumene and mesitylene production and coproduction thereof with xylene)에서는 소정 비율의 실리카-알루미나를 갖는 결정형 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하여 메시틸렌을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

### 비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 종래 메시틸렌을 제조하는 방법에 관한 비특허 선행기술문헌들로는, C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물을 활용한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, 이들 연구들은 일반적으로 세공 크기가 큰 모더나이트 (mordenite) 또는 제올라이트 Y를 이용하거나, 알칼리가 처리된 ZSM-5를 이용하여 방향족 화합물의 메틸기를 트

랜스알킬화 반응 또는 불균등화반응을 통해 자일렌 생산을 효율적으로 하기 위한 연구들이었다.

(비특허문헌 0002) 구체적으로는, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, Volume 310, Issues 1-2, 1 September 2009, Pages 130-137 "Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance"; Fuel Processing Technology : Volume 92, Issue 3, March 2011, Pages 414-420 "Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios and light olefin production by heavy oil cracking"; Applied Catalysis A : General, Volume 219, Issues 1-2, 5 October 2001, Pages 33-43 "Alkali-treatment technique - new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites"; Applied Catalysis A : General, Volume 360, Issue 1, 31 May 2009, Pages 8-16 "Promoted metal utilization capacity of alkali-treated zeolite: Preparation of Zn/ZSM-5 and its application in 1-hexene aromatization"; Microporous and Mesoporous Materials, Volume 119, Issues 1-3, 1 March 2009, Pages 171-175 "Transalkylation of benzene with 1,2,4-trimethylbenzene over nanosized ZSM-5"; Microporous and Mesoporous Materials, Volume 119, Issues 1-3, 1 March 2009, Pages 171-175 "Transalkylation of benzene with 1,2,4-trimethylbenzene over nanosized ZSM-5"; 및 Chemical Engineering Journal, Volume 163, Issues 1-2, 15 September 2010, Pages 98-107 "Transalkylation of ethyl benzene with triethylbenzene over ZSM-5 zeolite catalyst" 등의 연구들이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 결정성 알루미늄오실리케이트 촉매에 메조세공과 마이크로 세공 구조를 포함하는 바이모달 세공구조를 가짐으로써, 알킬기의 탄소 원자수가 2 이상인 알킬치환된 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물을 선택적으로 저온에서 탈알킬화할 수 있는 탈알킬화 촉매를 이용하여 알킬기의 탄소 원자수가 2 이상인 알킬치환된 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물을 선택적으로 저온 탈알킬화하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 상기 기술적 과제를 해결하기 위해서,
- [0011] 수소 존재하의 기상에서, 적어도 2개의 탄소원자를 갖는 (C<sub>2</sub>+) 알킬기로 치환된 적어도 9개의 탄소원자를 갖는 (C<sub>9</sub>+) 방향족 화합물을 포함하는 피드 스트림을, 직경 크기가 20 내지 100옹스트롬인 메조세공과 직경 크기가 4 내지 20옹스트롬인 마이크로세공을 포함하는 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트 및 상기 결정성 알루미늄오실리케이트에 담지되는 금속을 포함하는 탈알킬화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 알킬치환된 C<sub>9</sub>+ 방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 결정성 알루미늄오실리케이트는 실리카/알루미나의 몰비가 5 내지 100일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트는 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트에 알칼리처리를 수행함으로써 제조될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트는 일반식 M<sub>n</sub>Al<sub>n</sub>Si<sub>96-n</sub>O<sub>192</sub> · 16H<sub>2</sub>O (상기 식에서, M은 Na 또는 H이고, 0<n<27임)로 표시되는 펜타실계 제올라이트일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 M은 H일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트는 메조세공을 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트의 합성시에 마이크로세공을 함께 도입함으로써 제조될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트는 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트 및 메조세공을 갖는 결정성 알루미늄오실리케이트를 물리적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다.

- [0018] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 금속은 백금, 팔라듐, 은, 이리듐, 구리, 로듐, 니켈, 루테튬, 코발트, 금, 몰리브덴 및 그 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 금속은 백금이고, 상기 탈알킬화 촉매 총중량에 대한 상기 백금의 함량비는 0.1 내지 1 중량%일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 메조세공과 상기 마이크로세공의 부피비는 1:99 내지 99:1일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기  $C_2+$  알킬기로 치환된  $C_9+$  방향족 화합물은 에틸벤젠, 에틸톨루엔류, 트리메틸벤젠류, 테트라메틸벤젠류, 디에틸벤젠류, 에틸자일렌류, n-프로필벤젠, 큐멘 및 시멘류로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 피드 스트림은 자일렌을 추가로 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 접촉단계는 250℃ 내지 500℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 접촉단계는 0 barg 내지 10 barg의 압력 하에서 수행될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림에 대한 상기 수소의 몰비는 0.5 내지 8일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림의 공간속도 (weight hourly space velocity)는 0.5 내지  $10hr^{-1}$ 일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면, 자일렌 생산과정에서 발생하는 부산물인  $C_9+$  방향족 화합물 중  $C_2+$  알킬기로 치환된 화합물을 선택적으로 단시간 내에 대량으로 탈알킬화시켜 BTX 등으로 전환시킬 수 있으며, 종래의 메시틸렌의 제조방법에 비해 폐기물 처리비용이 현격히 줄어든 환경 친화적인 촉매공정이고, 따라서, 다양한 산업 분야에서 수요가 예상되는 고부가가치의 메시틸렌을 여타 발명에 비해 매우 낮은 비용으로 저부가가치의  $C_9+$  방향족 화합물로부터 분리해낼 수 있다. 더불어, 탈알킬화 반응후 담지 금속 촉매의 회수가 용이하고, 촉매 재생이 가능하여 촉매 관련 비용을 절감할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 메조세공과 마이크로세공의 분포를 나타낸 그래프이다.  
도 2는 실시예 4에서 반응시간에 따른 에틸톨루엔류의 전환율을 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- [0030] 본 발명은, 수소 존재하의 기상에서, 적어도 2개의 탄소원자를 갖는 ( $C_2+$ ) 알킬기로 치환된 적어도 9개의 탄소원자를 갖는 ( $C_9+$ ) 방향족 화합물을 포함하는 피드 스트림을, 직경 크기가 20 내지 100옹스트롬인 메조세공과 직경 크기가 4 내지 20옹스트롬인 마이크로세공을 포함하는 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄실리케이트 및 상기 결정성 알루미늄실리케이트에 담지되는 금속을 포함하는 탈알킬화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법을 제공한다.
- [0031] 본 발명에서는 촉매는 촉매의 세공구조 및 세공의 크기를 변화시켜서, 종래 통상적인 촉매에 비해서 그 반응 활성을 획기적으로 향상시켰다. 본 발명에 따른 탈알킬화 촉매에는 메조세공과 마이크로세공이 함께 존재하는데, 이 경우 반응물의 확산경로가 짧아지고, 이와 더불어 실리카/알루미나 비율이 감소하면서 활성점이 증가하여 촉매의 활성이 크게 증가하게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 메조세공만을 갖거나, 마이크로세공만을 갖는 종래의 통상적인 촉매와 비교하였을 때, 더 낮은 온도에서, 더 적은 양의 촉매 사용으로도 최대의 효과를 볼 수 있게 된다. 특히, 본 발명에 따른 촉매는  $C_9+$  방향족 화합물과 수소가스 존재하에서, 알킬기의 탄소 원자수가 2 이상인 방향족 탄화수소를 선택적으로 탈알킬화하는데, 저온에서 특히 우수한 반응활성을 나타낸다.

- [0032] 본 발명에 따른 탈알킬화 촉매에 있어서, 상기 결정성 알루미늄실리케이트는 실리카/알루미나의 몰비가 5 내지 100인 것이 바람직한데, 상기 실리카/알루미나의 몰비가 상기 범위 이내이면, 상기 결정성 알루미늄실리케이트에 담지된 금속 촉매의 산점 밀도가 적당하여 트리메틸벤젠류의 회수율과 에틸톨루엔류의 전환율이 모두 높게 유지될 수 있다.
- [0033] 여기에서, 트리메틸벤젠류의 회수율 및 에틸톨루엔류의 전환율은 각각 하기 수학적 식 1 및 2로 표시된다:
- [0034] <수학적 식 1>
- [0035] 회수율 (몰%) = (회수된 트리메틸벤젠류의 몰수)/(공급된 트리메틸벤젠류의 몰수) X 100
- [0036] <수학적 식 2>
- [0037] 전환율 (몰%) = (탈알킬화된 에틸톨루엔류의 몰수)/(공급된 에틸톨루엔류의 몰수) X 100
- [0038] 상기 수학적 식 1에서, 회수된 트리메틸벤젠류의 몰수란 상기 피드 스트림이 상기 접촉단계를 거친 후 얻어지는 스트림에 존재하는 트리메틸벤젠류의 몰수를 의미한다.
- [0039] 상기 바이모달 세공구조를 갖는 결정성 알루미늄실리케이트는, i) 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트에 알칼리처리를 수행함으로써 제조되거나, ii) 메조세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트의 합성시에 마이크로세공을 함께 도입함으로써 제조되거나, 또는 iii) 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트 및 메조세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트를 물리적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0040] 상기 i)의 방법, 즉 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트에 대해서 유기알칼리 처리 또는 무기알칼리 처리와 같은 알칼리 처리를 수행하게 되면 실리카가 해리되어 메조세공이 형성되는데, 이와 같이 마이크로세공 및 메조세공이 함께 존재하게 되면, 반응물의 확산경로가 짧아지고, 이와 더불어 실리카/알루미나 비율이 감소하면서 활성점이 증가하여 촉매의 활성이 크게 증가하게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 메조세공이 없는 종래의 통상적인 촉매와 비교하였을 때, 더 낮은 온도에서, 더 적은 양의 촉매 사용으로도 최대의 효과를 볼 수 있게 된다.
- [0041] 상기 마이크로세공을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트로는, 일반식  $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$  (상기 식에서, M은 Na 또는 H이고,  $0 < n < 27$ )로 표시되는 펜타실계 제올라이트를 사용할 수 있는데, 일반식  $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$  (상기 식에서, M은 Na 또는 H이고,  $0 < n < 27$ )로 표시되는 펜타실계 제올라이트의 대표적인 예로는, Socony-Mobil 사에 의해서 개발된 ZSM 계열의 제올라이트 또는 Imperial Chemical Industries, Ltd.에 의해서 개발된 zeta 계열의 제올라이트가 있다. 상기 ZSM 계열 제올라이트의 예로는 ZSM-5 (미국등록특허 제3,702,886호), ZSM-11 (미국등록특허 제3,709,979호), ZSM-12 (미국등록특허 제3,832,449호), ZSM-35 (미국등록특허 제4,016,245호) 및 ZSM-38 (미국등록특허 제4,046,859호 및 제4,105,541호)을 들 수 있고, 상기 zeta 계열 제올라이트의 예로는 zeta 1 (독일등록특허 제2,548,697호) 및 zeta 3 (독일등록특허 제2,548,695호)를 들 수 있다. 특히, 본 발명에서는 상기 일반식에서 M이 H인 경우, 즉  $H_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$  ( $0 < n < 27$ )로 표시되는 펜타실계 제올라이트를 사용하는 것이 더욱 바람직한데, M이 H인 경우의 펜타실계 제올라이트의 대표적인 예로는, Socony-Mobil 사에 의해서 개발된 HZSM-5가 있다.
- [0042] 한편, 본 발명에 따른 촉매는 메조세공과 마이크로세공을 동시에 포함하는 바이모달 세공구조를 갖기만 한다면, 전술한 바와 같이 마이크로세공 구조를 갖는 촉매에 알칼리 처리를 통해서 메조세공 구조를 도입하는 방법 (전술한 방법 i)) 이외에도, 메조세공 구조를 갖는 촉매에 마이크로세공 구조를 새로이 도입하는 방법 (전술한 방법 ii))에 의해서도 제조가능하다. 예를 들어, MCM 계열의 촉매인 MCM-36은 기둥식 층상구조의 (pillared layered) 제올라이트 물질로서, 제올라이트 구조 사이에 메조세공이 형성되어 있어 마이크로세공과 메조세공이 동시에 존재하는 복합 세공 물질이며, MCM-22 전구체의 팽윤 (swelling) 공정과 기둥형성 (pillaring) 공정을 통해서 합성한다. 구체적으로, 구조배향제가 차있는 상태의 MCM-22 전구체에 계면활성제와 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드 (tetrapropyl ammonium hydroxide; TPAOH)를 가해 팽윤시켜서 층 (lamellar) 사이의 간격을 넓혀준 다음, 실리카, 알루미나 등의 고분자 기둥을 세우고 소성시키면 30~35 옹스트롬의 메조세공과 6~9 옹스트롬의 마이크로세공이 동시에 존재하는 메조세공과 마이크로세공을 동시에 포함하는 바이모달 세공구조의 촉매인 MCM-36을 얻을 수 있다.
- [0043] 또한, 메조세공 구조를 갖는 촉매와 마이크로세공 구조를 갖는 촉매를 물리적으로 혼합하는 방법 (전술한 방법 iii))에 의해서도 본 발명에 따른 촉매를 제조할 수 있다. 상기 iii)의 방법에 의해서 본 발명에 따른 촉매를

제조하는 경우에, 전술한 마이크로세공을 갖는 펜타실계 제올라이트에 메조세공을 갖는 MCM 계열, SBA 계열, TUD 계열, FSM계열의 제올라이트를 혼합할 수 있으며, 구체적으로, MCM-41, SBA-15, TUD-1, FSM-16 등을 사용할 수 있다. 그러므로, 적정 비율의 부피비로 마이크로세공의 촉매와 메조세공의 촉매를 혼합하면 마이크로세공을 갖는 촉매의 특성 및 메조세공을 갖는 촉매의 특성을 동시에 달성할 수 있으므로, 전술한 i) 또는 ii)에서와 유사한 효과를 얻을 수 있다.

[0044] 상기 결정성 알루미늄실리케이트에 담지되는 금속으로는, 백금, 팔라듐, 은, 이리듐, 구리, 로듐, 니켈, 루테튬, 코발트, 금, 몰리브덴 및 그 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 예로 들 수 있다. 예를 들어, 상기 결정성 알루미늄실리케이트로서 일반식  $H_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$  ( $0 < n < 27$ )로 표시되는 펜타실계 제올라이트, 예를 들어 HZSM-5형 제올라이트를 사용하고, 담지되는 금속으로서 백금을 사용하는 경우에, 본 발명에 따른 촉매는 Pt/HZSM-5의 형태일 수 있다. 이 경우, 상기 Pt/HZSM-5의 총함량에 대한 상기 백금의 함량비는 0.1 내지 1 중량%인 것이 바람직한데, 함량비가 상기 범위 이내인 경우에는 낮은 제조비용으로 고효율의 담지 금속 촉매를 얻을 수 있다.

[0045] 한편, 상기 메조세공과 상기 마이크로세공의 상기 촉매 중 부피비는 1:99 내지 99:1일 수 있다.

[0046] 본 발명은 또한, 수소 존재하의 기상에서, 적어도 2개의 탄소원자를 갖는 ( $C_2+$ ) 알킬기로 치환된 적어도 9개의 탄소원자를 갖는 ( $C_9+$ ) 방향족 화합물을 포함하는 피드 스트림을 상기 본 발명에 따른 탈알킬화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 알킬치환된  $C_9+$  방향족 화합물의 선택적 저온 탈알킬화 방법을 제공한다.

[0047] 상기  $C_2+$  알킬기로 치환된  $C_9+$  방향족 화합물은 에틸벤젠, 에틸톨루엔류, 트리메틸벤젠류, 테트라메틸벤젠류, 디에틸벤젠류, 에틸자일렌류, n-프로필벤젠, 큐멘 및 시멘류로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물일 수 있는데, 그 구체적인 예로는, 에틸벤젠; p-에틸톨루엔, o-에틸톨루엔 또는 m-에틸톨루엔과 같은 에틸톨루엔류; 1,2,3-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠(메시틸렌) 또는 1,2,4-트리메틸벤젠(유사큐멘)과 같은 트리메틸벤젠류; 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠과 같은 테트라메틸벤젠류; 1,3-디에틸벤젠, 1,4-디에틸벤젠 또는 1,2-디에틸벤젠과 같은 디에틸벤젠류; 1,2,3-에틸자일렌(1-에틸-2,3-디메틸벤젠), 4,1,2-에틸자일렌(4-에틸-1,2-디메틸벤젠), 2,1,4-에틸자일렌(2-에틸-1,4-디메틸벤젠), 2,1,3-에틸자일렌(2-에틸-1,3-디메틸벤젠), 1,2,4-에틸자일렌(1-에틸-2,4-디메틸벤젠) 또는 1,3,5-에틸자일렌(1-에틸-3,5-디메틸벤젠)과 같은 에틸자일렌류; n-프로필벤젠; 큐멘; p-시멘, m-시멘 또는 o-시멘과 같은 시멘류; 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 또한, 상기 피드 스트림은 자일렌을 추가로 포함할 수도 있다.

[0048] 한편, 상기 피드 스트림과 상기 탈알킬화 촉매와의 접촉단계는 고정층 반응기 (fixed bed reactor) 또는 유동층 반응기 (fluidized bed reactor) 내에서 수행될 수 있고, 250℃ 내지 500℃의 온도, 예를 들어 330℃ 내지 410℃의 온도에서 수행될 수 있는데, 접촉단계의 온도가 상기 범위 이내이면 탈알킬화 반응에 필요한 에너지의 공급이 적당해져서 에틸톨루엔류의 전환율이 높게 유지되면서도 부반응 (예를 들어, 탈고리화 반응 또는 포화탄화수소의 생성)이 억제될 수 있다.

[0049] 상기 접촉단계는 0 barg 내지 10 barg, 예를 들어 0 psig 내지 7 psig의 압력 하에서 수행될 수 있다. 접촉단계의 압력이 상기 범위 이내이면 상대적으로 더 작은 촉매량으로도 반응속도와 트리메틸벤젠류의 회수율이 높게 유지되며 부반응이 방지될 수 있다.

[0050] 또한, 상기 접촉단계는 20분 내지 50일 동안, 예를 들어 1시간 내지 30일 동안 수행될 수 있는데, 이는 접촉단계에 소요되는 시간이 상기 범위 이내인 경우, 공정의 연속성이 유지되어 경제성이 높고, 더불어 담지 금속 촉매의 활성을 높게 유지할 수 있기 때문이다.

[0051] 한편, 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림에 대한 상기 수소의 몰비는 0.5 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3일 수 있는데, 상기 몰비가 0.5 내지 8의 범위 이내이면, 담지 금속 촉매의 활성이 높게 유지되면서도 부반응이 방지될 수 있다.

[0052] 또한, 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림의 공간속도 (weight hourly space velocity; WHSV)는 0.5 내지  $10\text{hr}^{-1}$ , 바람직하게는 3 내지  $5\text{hr}^{-1}$ 일 수 있는데, 상기 피드 스트림의 공간속도가 상기 범위 이내이면, 상기 담지 금속 촉매와 상기 피드 스트림 간의 접촉시간이 적당하여 상기 피드 스트림 (특히, 에틸톨루엔류)의 전환율이 높게 유지되면서도 부반응이 방지될 수 있다.

[0053] 여기서, '피드 스트림의 공간속도'는 하기 수학적 식 1로 표시될 수 있다.

- [0054] <수학적식 3>
- [0055] 피드스트림의 공간속도 (WHSV) = (단위 시간당 공급되는 피드 스트림의 무게)/(담지 금속 촉매의 무게)
- [0056] 상기 접촉단계에서는 반응물 (예를 들어, 수소 및 에틸톨루엔류)과 생성물 (예를 들어, 트리메틸벤젠류)의 원활한 흐름을 위해서 질소와 같은 불활성 가스를 추가로 공급해줄 수도 있다.
- [0057] 접촉단계에서 반응물과 생성물은 모두 기상으로 존재하고, 담지 금속 촉매는 고상이므로, 탈알킬화 반응 후, 담지 촉매는 쉽게 회수되어 재생될 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따른 탈알킬화 방법에 따르면, 촉매 관련 비용이 절감될 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 탈알킬화 방법에 의하면, 상기 피드 스트림으로부터, 트리메틸벤젠류 (예를 들어, 메시틸렌)와 끓는점이 유사한,  $C_2+$  알킬기로 치환된  $C_9+$  방향족 화합물 (예를 들어, 에틸톨루엔류)을 선택적으로 탈알킬화시켜 제거함으로써 후속 증류단계를 거쳐 제품 스트림 (즉, 상기 접촉단계로부터 배출되어 상기 후속 증류단계로 공급되는 스트림)으로부터 트리메틸벤젠류를 고순도로 분리해낼 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 탈알킬화 방법에 의해서, 에틸톨루엔류와 같은  $C_2+$  알킬기로 치환된  $C_9+$  방향족 화합물은 BTX 등으로 전환될 수 있다.
- [0059] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 실시예
- [0061] <제조예 1: 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모달 HZSM-5의 제조>
- [0062] 비이커에 소듐히드록사이드 (NaOH) 1g, 소듐알루미늄에이트 ( $NaAlO_2$ ) 0.8g, 증류수 120mL, 테트라프로필암모늄 브로마이드 (TPABr) 6g 및 실리카 (KoFran Co., Zeosil-77) 25.2g을 투입하고 상온에서 30분 동안 교반하였다. 이후, 상기 비이커의 내용물이 흰색의 불투명한 졸 상태로 변화되었을 때, 고온 및 고압을 견딜 수 있는 오토클레이브 반응기 (주문제작)에 넣고, 상기 반응기의 내용물을 170℃에서 24시간 동안 가열하여 실리콘/알루미늄 몰비가 43인 Na-ZSM-5를 얻었다. 이후, 상기 Na-ZSM-5를 감압장치 (Hanshin Science Co., HS-2001N)를 사용하여 세척하고 그로부터 물기를 제거하였다. 이어서, 상기 물기가 제거된 Na-ZSM-5를 80℃에서 8시간 동안 건조시켰다. 이후, 상기 건조된 Na-ZSM-5를 공기 중에서 2℃/min의 속도로 550℃까지 가열한 후 상기 온도에서 5시간 동안 소성시켰다. 이후 알칼리 처리를 위해 0.2몰 농도의 NaOH 용액 250mL에 10g의 Na-ZSM-5를 넣고 65℃에서 30분간 교반시켰다. 결과물로서, 메조세공과 마이크로세공을 동시에 가지며, 실리콘/알루미늄 몰비가 17인 Na-ZSM-5를 얻었다. 이후, 상기 Na-ZSM-5를 감압장치 (Hanshin Science Co., HS-2001N)를 사용하여 세척하고, 그로부터 물기를 제거하였다. 이어서, 상기 물기가 제거된 Na-ZSM-5를 80℃에서 8시간 동안 건조시켰다. 상기 건조된 Na-ZSM-5를 공기 중에서 2℃/min의 속도로 550℃까지 가열한 후 상기 온도에서 5시간 동안 소성시켰다. 결과물로서, 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모달 HZSM-5를 얻었다. 이때, 상기 건조된 결과물의 분석장치로는 X-선 회절분석기 (Rigaku, DMAX-2500), 주사전자현미경 (Hitachi, S-4300SE) 및 유도결합플라즈마 분광광도계 (PerkinElmer Inc., Optima 7300DV)를 사용하였다. 상기 X-선 회절분석기로는 HZSM-5의 합성 유무를 확인하였으며, 상기 주사전자현미경으로는 HZSM-5의 평균입자 크기를 분석하였으며, 상기 유도결합플라즈마 분광광도계로는 HZSM-5의 실리카/알루미늄 몰비를 분석하였다.
- [0063] <비교제조예 1: 평균 직경 크기가 5~6 옹스트롬인 마이크로 세공을 갖는 HZSM-5의 제조>
- [0064] 비이커에 소듐히드록사이드 (NaOH) 1g, 소듐알루미늄에이트 ( $NaAlO_2$ ) 0.8g, 증류수 120mL, 테트라프로필암모늄 브로마이드 (TPABr) 6g 및 실리카 (KoFran Co., Zeosil-77) 25.2g을 투입하고 상온에서 30분 대신 24시간 동안 교반하고, 알칼리처리를 하지 않은 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1과 동일한 방법으로 평균 직경 크기가 5~6 옹스트롬인 마이크로 세공을 갖고, 실리카/알루미늄의 몰비가 56인 HZSM-5를 제조하였다.
- [0065] <제조예 2: 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모

달 Pt/HZSM-5의 제조>

[0066] 상기 제조예 1에서 제조된 HZSM-5 10g을  $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  0.052g와 함께 증류수 30mL에 넣고 50℃에서 8시간 동안 교반하였다. 이후, 얻어진 결과물을 증류수로 세척하고 물기를 제거하여 100℃에서 8시간 동안 건조시킨 다음, 200℃에서 16시간 동안 소성시켰다. 이후, 상기 소성된 결과물을 수소 분위기하에서 2℃/min의 속도로 400℃까지 가열한 후 상기 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 결과물로서, Pt의 함량비가 0.3 중량%이며 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모달 Pt/HZSM-5 촉매를 얻었다.

[0067] <비교제조예 2: 평균 직경 크기가 5~6 옹스트롬인 마이크로세공을 갖는 Pt/HZSM-5의 제조>

[0068] 상기 제조예 1에서 제조된 HZSM-5 대신에 상기 비교제조예 1에서 제조된 HZSM-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 평균 직경크기가 5~6 옹스트롬의 마이크로 세공을 갖고, Pt의 함량비가 0.3 중량%인 Pt/HZSM-5 촉매를 제조하였다.

[0069] <평가예 1: 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모달 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응: 반응온도의 영향>

[0070] 상기 제조예 2에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용하여 하기 표 1의 조성을 갖는 피드 스트림에 포함된 에틸톨루엔류의 수소화탈알킬 반응을 수행하였다. 먼저 이를 위해, 상기 Pt/HZSM-5 촉매를 수소 가스의 분위기 하에서 400℃에서 1.5시간 동안 열처리하여 상기 촉매에 존재하는 백금 산화물을 환원시켰다. 이후, 양 단부에 유입라인 및 유출라인이 각각 설치된 실린더형 스테인리스 스틸 반응기 (내경: 0.36cm, 길이 0.67cm)의 일측을 석영솜으로 막고, 상기 석영솜 위에 상기 Pt/HZSM-5 촉매 0.17g을 충전한 후, 상기 촉매 위에 다시 석영솜을 배치하여 상기 충전된 촉매를 고정시켰다. 이후, 상기 유입라인과 상기 유출라인의 온도를 각각 220℃로 유지하였고, 상기 반응기의 온도 (즉, 반응온도)를 하기 표 2에서와 같이 변화시켰으며, 상기 반응기의 압력을 대기압으로 유지하였다. 이후, 상기 반응기에 수소 가스 (순도: 99.999mol%)를 4mL/min의 일정한 속도로 연속적으로 도입하면서, 주사기 펌프 (KDSscientific, 781100)를 사용하여 상기 피드 스트림을 상기 반응기에 주입하였다. 이때, 상기 피드 스트림의 공간속도 (WHSV)가  $3\text{hr}^{-1}$ 이 되도록 상기 피드 스트림의 주입량을 설정하였다. 이때, 상기 피드 스트림/수소 가스의 몰비는 0.5이었다. 상기와 같은 반응을 3 시간 동안 수행하였으며, 상기 반응기로부터 배출된 제품 스트림을 쿨드 트랩으로 냉각시켜 고상의 생성물을 얻었다. 결과로서 얻어진 고상의 생성물을 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 후 가스크로마토그래피 (Agilent, 6890A)를 사용하여 성분 분석을 수행하였다. 상기 성분분석 결과로부터, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 상기 수학식 2 및 상기 수학식 3에 의해 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

|         | 자일렌  | 에틸톨루엔류  |         | 트리메틸벤젠류 |       |              | 테트라메틸벤젠류        |                 |                 |
|---------|------|---------|---------|---------|-------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|         |      | p-에틸톨루엔 | o-에틸톨루엔 | 메시틸렌    | 유사큐멘  | 1,2,3-트리메틸벤젠 | 1,2,4,5-테트라메틸벤젠 | 1,2,3,5-테트라메틸벤젠 | 1,2,3,4-테트라메틸벤젠 |
| 조성 (몰%) | 3.50 | 7.48    | 0.93    | 18.68   | 53.01 | 7.27         | 3.38            | 4.52            | 1.23            |

표 2

| 반응온도 (℃) | 에틸톨루엔류의 전환율(몰%) | 트리메틸벤젠류의 회수율(몰%) |
|----------|-----------------|------------------|
| 330      | 98.4            | 90.1             |
| 370      | 99.0            | 86.8             |
| 410      | 99.4            | 80.0             |
| 450      | 99.5            | 53.5             |

[0073] 상기 표 2를 참조하면, 반응기의 모든 온도에서 에틸톨루엔의 대부분이 전환되었고, 트리메틸벤젠류의 회수율은 온도가 낮을수록 높은 것으로 나타났다.

[0074] <평가예 2: 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모달 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응: 반응압력의 영향>

[0075] 상기 제조예 2에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용하여 반응관의 온도를 410℃로 고정하고, 상기 유출라인의 백프레서레귤레이터 (backpressure regulator)를 조절하여 하기 표 3에서와 같이 변화시킨 것을 제외하고는, 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0076]

| 반응압력<br>(barg) | 에틸톨루엔류의<br>전환율(몰%) | 트리메틸벤젠류의<br>회수율(몰%) |
|----------------|--------------------|---------------------|
| 0              | 99.4               | 80.0                |
| 3              | 98.7               | 66.6                |
| 6              | 99.6               | 64.1                |
| 9              | 99.6               | 62.7                |

[0077] 상기 표 3을 참조하면, 반응기의 모든 압력에서 에틸톨루엔의 대부분이 전환되었고, 트리메틸벤젠류의 회수율은 압력이 낮을수록 높은 것으로 나타났다.

[0078] <평가예 3: 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모달 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응: 피드스트림의 공간속도의 영향>

[0079] 상기 제조예 2에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매의 충전량을 하기 표 4에서와 같이 변화시켜 상기 피드스트림의 공간속도를 조절하고, 반응관의 온도를 410℃로 고정한 것을 제외하고는, 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0080]

| 피드스트림 공간속도<br>(hr <sup>-1</sup> ) | 촉매 충전량<br>(g) | 에틸톨루엔류의<br>전환율(몰%) | 트리메틸벤젠류의<br>회수율(몰%) |
|-----------------------------------|---------------|--------------------|---------------------|
| 1                                 | 0.52          | 99.5               | 78.2                |
| 3                                 | 0.17          | 99.4               | 80.0                |
| 5                                 | 0.10          | 96.0               | 90.9                |

[0081] 상기 표 4를 참조하면, 피드스트림의 공간속도가 감소함에 따라 에틸톨루엔류의 전환율은 대체로 증가하지만 트리메틸벤젠류의 회수율은 감소하는 것으로 나타났다.

[0082] <평가예 4: 평균 직경 크기가 35~42 옹스트롬인 메조세공과 5~6 옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는 바이모달 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응>

[0083] 본 발명에 따른 촉매 (평가예 4)와 종래기술에 따른 촉매 (하기 비교평가예 1)의 성능 비교를 위해서, 상기 제조예 2에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매의 사용하여 상기 유출라인의 백프레서레귤레이터 (backpressure regulator)를 각각 3 barg와 3.5 barg로 고정하고, 반응관의 온도는 330℃로 조절하여 반응관의 온도를 고정하고, 피드스트림의 공간속도를 4hr<sup>-1</sup>로 고정시킨 것을 제외하고는, 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0084]

| 반응압력<br>(barg) | 에틸톨루엔류의<br>전환율(몰%) | 트리메틸벤젠류의<br>회수율(몰%) |
|----------------|--------------------|---------------------|
| 3              | 96.6               | 99.8                |
| 3.5            | 98.3               | 94.9                |

[0085] 상기 표 5를 참조하면, 상기 표 2, 3, 4에 비해 상대적으로 작은 촉매양과 낮은 온도에서 적절한 압력을 가해주면 높은 에틸톨루엔 전환율과 트리메틸벤젠 회수율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 반응압력을 증가시키면 에틸톨루엔류의 전환율은 증가하지만 트리메틸벤젠류의 회수율은 감소하는 것으로 나타났다.

[0086] <비교평가예 1: 평균 직경 크기가 5~6옹스트롬의 마이크로세공을 갖는 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 >

[0087] 상기 비교제조예 2에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용하여 상기 평가예 4와 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 평가예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

| 반응압력<br>(barg) | 에틸톨루엔류의<br>전환율(몰%) | 트리메틸벤젠류의<br>회수율(몰%) |
|----------------|--------------------|---------------------|
| 3              | 64.1               | 94.1                |
| 3.5            | 75.8               | 90.7                |

[0089] 상기 표 6을 참조하면, 상기 표 5에서와 같은 조건에서 종래기술에 따른 촉매는 에틸톨루엔류의 전환율과 트리메틸벤젠류의 회수율이 본 발명에 따른 촉매보다 낮은 것으로 나타났다. 또한, 평가예 4와 같이 반응압력을 증가시키면 에틸톨루엔류의 전환율은 증가하지만 트리메틸벤젠류의 회수율은 감소하는 것으로 나타났다.

[0090] 비교를 위해서, 상기 평가예 4 및 비교평가예 1에서 얻어진 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율의 데이터를 발췌하여 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

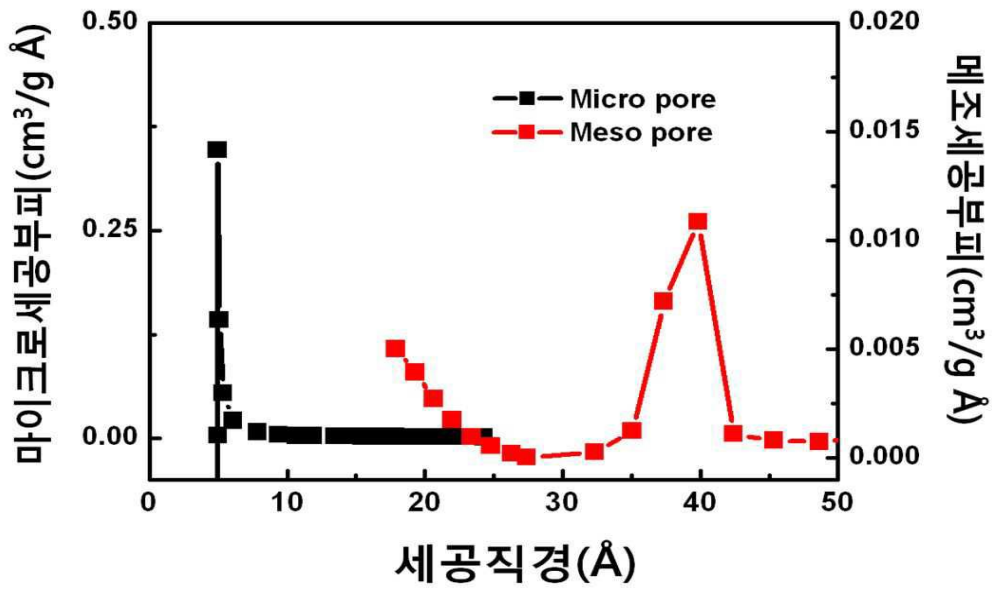
|       | 반응온도(℃) | 반응압력(bar<br>g) | 피드스트림<br>공간속도<br>(hr <sup>-1</sup> ) | 에틸톨루엔류의<br>전환율(몰%) | 트리메틸벤젠류의<br>회수율(몰%) |
|-------|---------|----------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------|
| 실시예 4 | 330     | 3              | 4                                    | 96.6               | 99.8                |
|       |         | 3.5            |                                      | 98.3               | 94.9                |
| 비교예 1 |         | 3              |                                      | 64.1               | 94.1                |
|       |         | 3.5            |                                      | 75.8               | 90.7                |

[0092] 상기 표 7을 참조하면, 평균 직경 크기가 35~42옹스트롬인 메조세공과 5~6옹스트롬의 마이크로세공을 동시에 갖는, 본 발명에 따른 바이모달 세공구조의 Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 평가예 4는 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율이 모두 94% 이상으로서 높은 것으로 나타났다. 반면에, 평균 직경 크기가 5~6옹스트롬인, 종래기술에 따른 Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 비교평가예 1은 트리메틸벤젠류의 회수율과 에틸톨루엔류의 전환율이 모두 평가예 4에 비해 낮은 것으로 나타났으며, 특히, 에틸톨루엔류의 전환율은 매우 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다.

[0093] 이상에서 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

