



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0049201
(43) 공개일자 2024년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 8/00 (2018.01) B01J 19/00 (2018.01)
B01J 19/24 (2006.01) B01J 23/28 (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
C07C 15/06 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)
C07C 2/76 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 8/0085 (2013.01)
B01J 19/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0133653

(22) 출원일자 2023년10월06일

심사청구일자 2023년10월06일

(30) 우선권주장

1020220127754 2022년10월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호

김도희

서울특별시 서초구 서초중앙로2길 21, 102동 505호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

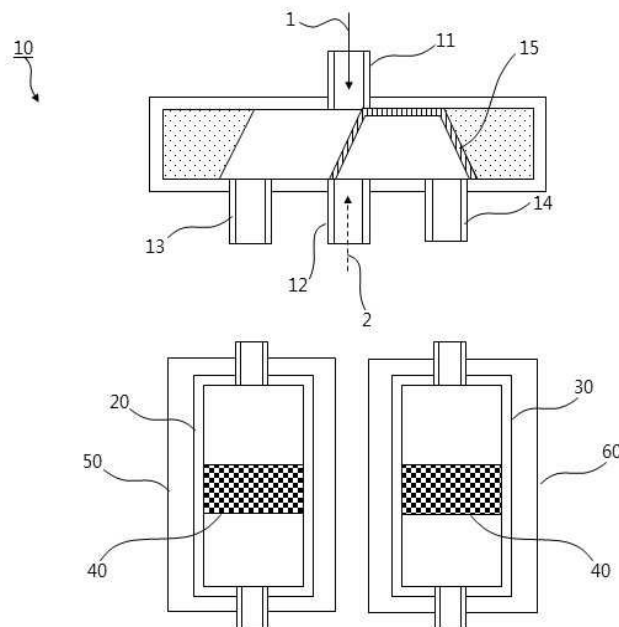
(54) 발명의 명칭 BTX 제조장치 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 BTX 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치는 반응가스(1)가 유입되는 제1-1 입구(11), 산소를 포함하는 재생가스(2)가 유입되는 제1-2 입구(12), 각각 유입된 반응가스(1) 및 재생가스(2) 중 어느 하나가 배출되는 제1-1 출구(13), 및 다른 하나가 배출되는 제1-2 출구(14)를 구비하고, 선

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



택적으로 반응가스(1) 및 재생가스(2)가 배출되는 유로를 변경하는 제1 4방밸브(10), 제1-1 출구(13)와 연결되어, 반응가스(1) 및 재생가스(2) 중 어느 하나가 선택적으로 유입되는 제1 반응기(20), 제1-2 출구(14)와 연결되어, 반응가스(1) 및 재생가스(2) 중 다른 하나가 선택적으로 유입되는 제2 반응기(30), 및 제1 반응기(20) 및 제2 반응기(30)의 내부에 각각 충전되고, 반응가스(1)에 대한 탈수소방향족화 반응에 작용하고, 탈수소방향족화 반응에 따라 비활성된 상태가 재생가스(2)에 의한 산화적 재생 반응으로 재생되는 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)를 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01J 19/2425 (2013.01)

B01J 23/28 (2013.01)

B01J 8/1818 (2013.01)

B01J 8/1836 (2013.01)

C07C 15/04 (2013.01)

C07C 15/06 (2013.01)

C07C 15/08 (2013.01)

C07C 2/76 (2013.01)

B01J 2208/00938 (2013.01)

(72) 발명자

김상윤

서울특별시 강서구 강서로45길 145, A동 501호

박예림

서울특별시 동대문구 안암로16길 18, 604호

한근호

경기도 고양시 덕양구 도래울로 17, 504동 2403호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711155547

과제번호 2021M3D3A1A01022109

부처명 기획재정부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 세일가스로부터 BTX 제조를 위한 촉매기술 및 연속공정 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 서울대학교

연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

반응가스가 유입되는 제1-1 입구, 산소를 포함하는 재생가스가 유입되는 제1-2 입구, 각각 유입된 상기 반응가스 및 상기 재생가스 중 어느 하나가 배출되는 제1-1 출구, 및 다른 하나가 배출되는 제1-2 출구를 구비하고, 선택적으로 상기 반응가스 및 상기 재생가스가 배출되는 유로를 변경하는 제1 4방밸브;

상기 제1-1 출구와 연결되어, 상기 반응가스 및 상기 재생가스 중 어느 하나가 선택적으로 유입되는 제1 반응기;

상기 제1-2 출구와 연결되어, 상기 반응가스 및 상기 재생가스 중 다른 하나가 선택적으로 유입되는 제2 반응기; 및

상기 제1 반응기 및 상기 제2 반응기의 내부에 각각 충전되고, 상기 반응가스에 대한 탈수소방향족화 반응에 작용하고, 상기 탈수소방향족화 반응에 따라 비활성된 상태가 상기 재생가스에 의한 산화적 재생 반응으로 재생되는 탈수소방향족화 반응용 촉매;를 포함하는 BTX 제조장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 반응기의 내부 온도를 조절하는 제1 가열부; 및

상기 제2 반응기의 내부 온도를 조절하는 제2 가열부;를 더 포함하는 BTX 제조장치.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 반응가스는,

메탄, 에탄, 및 프로판이 혼합된 혼합가스인 BTX 제조장치.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 탈수소방향족화 반응용 촉매는,

몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매인 BTX 제조장치.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 반응기, 및 상기 제2 반응기는,

상기 반응가스가 유입될 때에 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 생성된 방향족 화합물(BTX)를 배출하고,

상기 재생가스가 유입될 때에 상기 산화적 재생 반응을 통해 생성된 이산화탄소를 배출하는 BTX 제조장치.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 제1 반응기에서 생성된 제1 생성물이 유입되는 제2-1 입구, 상기 제2 반응기에서 생성된 제2 생성물이 유입되는 제2-2 입구, 상기 제1 생성물 및 상기 제2 생성물 중 어느 하나인 상기 방향족 화합물이 배출되는 제2-1 출구, 및 상기 제1 생성물 및 상기 제2 생성물 중 다른 하나인 상기 이산화탄소가 배출되는 제2-2 출구를 구비하고, 선택적으로 상기 방향족 화합물 및 상기 이산화탄소가 유입되는 유로를 변경하는 제2 4방밸브;를 더 포함하는 BTX 제조장치.

청구항 7

청구항 1에 따른 BTX 제조장치를 이용한 BTX 제조방법에 있어서,

- (a) 상기 제1-1 입구와 상기 제1-1 출구가 서로 연통되도록 상기 제1 4방밸브의 유로를 설정하는 단계;
- (b) 상기 제1-1 입구에 상기 반응가스를 공급하여, 상기 제1 반응기의 내부에서 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하는 단계;
- (c) 상기 제1-1 입구와 상기 제1-2 출구가 서로 연통되고, 상기 제1-2 입구와 상기 제1-1 출구가 서로 연통되도록 상기 제1 4방밸브의 유로를 변경하는 단계; 및
- (d) 상기 제1-1 입구에 상기 반응가스를 공급하고, 상기 제1-2 입구에 상기 재생가스를 공급하여, 상기 제2 반응기의 내부에서 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하고, 상기 제1 반응기의 내부에서 상기 산화적 재생 반응을 통해 비활성화된 상태의 상기 탈수소방향족화 반응용 촉매를 재생하는 단계;를 포함하는 BTX 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

- (e) 상기 제1-1 입구와 상기 제1-1 출구가 서로 연통되고, 상기 제1-2 입구와 상기 제1-2 출구가 서로 연통되도록 상기 제1 4방밸브의 유로를 재변경하는 단계; 및
- (f) 상기 제1-1 입구에 상기 반응가스를 공급하고, 상기 제1-2 입구에 상기 재생가스를 공급하여, 상기 제1 반응기의 내부에서 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하고, 상기 제2 반응기의 내부에서 상기 산화적 재생 반응을 통해 비활성화된 상태의 상기 탈수소방향족화 반응용 촉매를 재생하는 단계;를 더 포함하는 BTX 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 (c) 단계에서부터 상기 (f) 단계가 순차적으로 반복되는 BTX 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

본 발명은 BTX 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 메탄, 에탄, 프로판이 혼합된 모사 세일 가스의 탈수소방향족화 반응 및 촉매의 산화적 재생을 동시에 수행하여 연속적으로 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 화합물(BTX)을 제조하는 기술에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 대표되는 방향족 화합물은 산업적으로 매우 중요한 화합물로 화학제품의 중간 생성물, 용매, 고분자의 원료 등으로 활용되고 있다. 이러한 방향족 화합물은 현재 대부분 원유에 의존한 나프타(Naphtha)의 촉매 개질 공정에 의해 생산되고 있고 일부는 열분해 공정 및 수첨 탈알킬화 공정을 통해서 생산되고 있다. 하지만, 이러한 원유 의존적인 생산 공정은 급격한 유가의 변동 및 한정된 원유의 매장량에 의해 상당한 영향을 받을 수 있다는 점에서 한계가 존재한다. 따라서, 원유 의존적 생산 방식에 벗어난 새로운 원료 기반의 방향족 화합물 생산 기술이 필요하다.
- [0004] 세계적으로 광유 저장량은 천연가스 저장량에 비하여 제한적이다. 따라서, 천연가스로부터 취득될 수 있는 반응물로부터 방향족 탄화수소를 제조하는 것이 경제적인 대안이 되었다. 이에 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이, 천연 가스의 주성분인 메탄을 이용한 방향족 화합물 제조방법이 개발되었다. 그러나 메탄의 탈수소방향족화 반응을 이용한 방향족 화합물 제조는 수율이 낮은 문제가 있다. 이에 에탄, 프로판의 경질 탄화수소를 첨가하여 수율을 높이는 방안을 고려할 수 있으나, 경질 탄화수소의 탄소-탄소 크래킹으로 인한 빠른 코크 침적으로 인해 촉매의 비활성화 속도가 높아지는 단점이 예상된다.
- [0005] 이에 종래 탈수소방향족화 반응을 이용한 방향족 화합물 제조기술의 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) KR 10-2019-0010815 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 병렬 구조의 반응기 및 4방 밸브를 이용해 탈수소방향족화 반응용 촉매 하에서 반응가스에 대한 탈수소방향족화 반응을 수행함과 동시에 그 반응에 의해 비활성화가 진행된 촉매에 대한 산화적 재생 과정을 수행하는 BTX 제조장치를 제공하는 데 있다.
- [0009] 또한, 본 발명의 다른 측면은 상기 BTX 제조장치를 이용하여 연속적으로 방향족 화합물(BTX)을 제조하는 BTX 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치는 반응가스가 유입되는 제1-1 입구, 산소를 포함하는 재생가스가 유입되는 제1-2 입구, 각각 유입된 상기 반응가스 및 상기 재생가스 중 어느 하나가 배출되는 제1-1 출구, 및 다른 하나가 배출되는 제1-2 출구를 구비하고, 선택적으로 상기 반응가스 및 상기 재생가스가 배출되는 유로를 변경하는 제1 4방밸브; 상기 제1-1 출구와 연결되어, 상기 반응가스 및 상기 재생가스 중 어느 하나가 선택적으로 유입되는 제1 반응기; 상기 제1-2 출구와 연결되어, 상기 반응가스 및 상기 재생가스 중 다른 하나가 선택적으로 유입되는 제2 반응기; 및 상기 제1 반응기 및 상기 제2 반응기의 내부에 각각 충전되고, 상기 반응가스에 대한 탈수소방향족화 반응에 작용하고, 상기 탈수소방향족화 반응에 따라 비활성된 상태가 상기 재생가스에 의한 산화적 재생 반응으로 재생되는 탈수소방향족화 반응용 촉매;를 포함한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치에 있어서, 상기 제1 반응기의 내부 온도를 조절하는 제1 가열부; 및 상기 제2 반응기의 내부 온도를 조절하는 제2 가열부;를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치에 있어서, 상기 반응가스는, 메탄, 에탄, 및 프로판이 혼합된 혼합가스일 수 있다.

- [0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치에 있어서, 상기 탈수소방향족화 반응용 촉매는, 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매일 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치에 있어서, 상기 제1 반응기, 및 상기 제2 반응기는, 상기 반응가스가 유입될 때에 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 생성된 방향족 화합물(BTX)를 배출하고, 상기 재생가스가 유입될 때에 상기 산화적 재생 반응을 통해 생성된 이산화탄소를 배출할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치에 있어서, 상기 제1 반응기에서 생성된 제1 생성물이 유입되는 제2-1 입구, 상기 제2 반응기에서 생성된 제2 생성물이 유입되는 제2-2 입구, 상기 제1 생성물 및 상기 제2 생성물 중 어느 하나인 상기 방향족 화합물이 배출되는 제2-1 출구, 및 상기 제1 생성물 및 상기 제2 생성물 중 다른 하나인 상기 이산화탄소가 배출되는 제2-2 출구를 구비하고, 선택적으로 상기 방향족 화합물 및 상기 이산화탄소가 유입되는 유로를 변경하는 제2 4방밸브;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조방법은 상기 BTX 제조장치를 이용한 BTX 제조방법에 있어서, (a) 상기 제1-1 입구와 상기 제1-1 출구가 서로 연통되도록 상기 제1 4방밸브의 유로를 설정하는 단계; (b) 상기 제1-1 입구에 상기 반응가스를 공급하여, 상기 제1 반응기의 내부에서 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하는 단계; (c) 상기 제1-1 입구와 상기 제1-2 출구가 서로 연통되고, 상기 제1-2 입구와 상기 제1-1 출구가 서로 연통되도록 상기 제1 4방밸브의 유로를 변경하는 단계; 및 (d) 상기 제1-1 입구에 상기 반응가스를 공급하고, 상기 제1-2 입구에 상기 재생가스를 공급하여, 상기 제2 반응기의 내부에서 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하고, 상기 제1 반응기의 내부에서 상기 산화적 재생 반응을 통해 비활성화된 상태의 상기 탈수소방향족화 반응용 촉매를 재생하는 단계;를 포함한다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조방법에 있어서, (e) 상기 제1-1 입구와 상기 제1-1 출구가 서로 연통되고, 상기 제1-2 입구와 상기 제1-2 출구가 서로 연통되도록 상기 제1 4방밸브의 유로를 재변경하는 단계; 및 (f) 상기 제1-1 입구에 상기 반응가스를 공급하고, 상기 제1-2 입구에 상기 재생가스를 공급하여, 상기 제1 반응기의 내부에서 상기 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하고, 상기 제2 반응기의 내부에서 상기 산화적 재생 반응을 통해 비활성화된 상태의 상기 탈수소방향족화 반응용 촉매를 재생하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계에서부터 상기 (f) 단계가 순차적으로 반복될 수 있다.

[0021] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0022] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따르면, 반응물로 메탄 및 에탄, 프로판의 경질 탄화수소를 추가하여 셰일가스의 직접 활용도를 향상시킬 수 있다. 또한, 메탄의 탈수소방향족화 반응과 비교하여 모사 셰일가스의 탈수소방향족화 반응의 적용으로 방향족 화합물 수율을 증가시킬 수 있다. 메탄과 에탄 및 프로판이 혼합된 모사 셰일 가스의 탈수소방향족화 반응에 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매를 이용하여 높은 수율의 방향족 화합물을 안정적으로 생산할 수 있다.
- [0025] 메탄, 에탄, 프로판 탈수소방향족화 반응으로 비활성화가 진행된 촉매를 산소 조건으로 재생하여, 반응 과정 중 생성되는 코크의 제거 및 촉매의 수명 장기화를 가능하게 한다.
- [0026] 또한, 반응기의 병렬 구조로 인해 탈수소방향족화 반응과 촉매의 재생이 동시에 일어나 연속적인 방향족 화합물의 합성을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0028]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치를 이용한 BTX 제조방법을 나타내는 도면이다.

도 5 내지 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 BTX 제조장치를 이용한 BTX 제조방법을 나타내는 도면이다.

도 7은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 메탄, 에탄 및 프로판 혼합가스에 대한 탈수소방향족화 촉화 활성을 나타낸 것이다.

도 8은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 TGA·DTG (Thermogravimetric analysis·Derivative thermogravimetry) 그래프를 나타낸 것이다.

도 9는 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 등온 TG 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)에 대한, 500℃에서 재생 시간에 따른 메탄, 에탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응 활성 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)에 대한, 500℃, 30분의 재생 조건에서 산화적 재생을 진행하고 반복하여 탈수소방향족화 반응을 진행한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 500℃, 30분의 재생 조건의 코크 제거 효과를 확인하기 위해 반응 및 재생 후 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 TGA·DTG (Thermogravimetric analysis·Derivative thermogravimetry) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)에 대한, 600℃, 90분의 재생 조건을 설정하여 3일간 탈수소방향족화 반응 및 산화적 재생을 실시한 실험 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0030]

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0031]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치를 개략적으로 도시한 단면도이고, 도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치를 이용한 BTX 제조방법을 나타내는 도면이다.

[0032]

도 1 내지 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치는 반응가스(1)가 유입되는 제1-1 입구(11), 산소를 포함하는 재생가스(2)가 유입되는 제1-2 입구(12), 각각 유입된 반응가스(1) 및 재생가스(2) 중 어느 하나가 배출되는 제1-1 출구(13), 및 다른 하나가 배출되는 제1-2 출구(14)를 구비하고, 선택적으로 반응가스(1) 및 재생가스(2)가 배출되는 유로를 변경하는 제1 4방밸브(10), 제1-1 출구(13)와 연결되어, 반응가스(1) 및 재생가스(2) 중 어느 하나가 선택적으로 유입되는 제1 반응기(20), 제1-2 출구(14)와 연결되어, 반응가스(1) 및 재생가스(2) 중 다른 하나가 선택적으로 유입되는 제2 반응기(30), 및 제1 반응기(20) 및 제2 반응기(30)의 내부에 각각 충전되고, 반응가스(1)에 대한 탈수소방향족화 반응에 작용하고, 탈수소방향족화 반응에 따라 비활성된 상태가 재생가스(2)에 의한 산화적 재생 반응으로 재생되는 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)를 포함한다.

[0034]

본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 화합물(BTX)을 제조하는 장치에 관한 것으로서, 제1 4방밸브(10), 제1 반응기(20), 제2 반응기(30), 및 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)를 포함한다.

[0035]

제1 4방밸브(4 Way valve, 40)는 유체가 흐르는 유로를 변경하는 밸브로서, 제1-1 입구(11), 제1-2 입구(12),

제1-1 출구(13), 및 제1-2 출구(14)를 구비한다. 제1-1 입구(11)를 통해서 반응가스(1)가 유입된다. 반응가스(1)는 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하는 가스이다. 이러한 반응가스(1)는 메탄, 에탄, 및 프로판이 혼합된 혼합가스일 수 있다. 메탄의 탈수소방향족화 반응과 비교하여, 메탄에 에탄, 프로판의 경질 탄화수소가 첨가된 메탄, 에탄, 및 프로판의 혼합가스에 대한 탈수소방향족화 반응은 더 높은 수율의 방향족 화합물을 얻을 수 있다. 제1-2 입구(12)를 통해서 재생가스(2)가 유입된다. 재생가스(2)는 산소를 포함하는 가스로서, 비활성화가 진행된 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)에 대한 산화적 재생을 수행한다. 제1-1 입구(11) 및 제1-2 입구(12)를 통해 각각 유입된 반응가스(1) 및 재생가스(2)는 제1-1 출구(13), 및 제1-2 출구(14)를 통해 배출된다. 여기서, 반응가스(1) 및 재생가스(2) 중 어느 하나의 가스는 제1-1 출구(13)를 통해, 다른 하나의 가스는 제1-2 출구(14)를 통해 각각 배출된다.

[0036] 제1 4방밸브(10)는 제1-1 입구(11), 제1-2 입구(12), 제1-1 출구(13), 및 제1-2 출구(14)가 수렴하는 내부 공간에, 제1 슬라이딩 밸브(15)가 배치될 수 있다. 제1 슬라이딩 밸브(15)는 슬라이딩하면서, 제1-2 입구(12)와 제1-2 출구(14)를 연통시켜 제1-2 출구(14)를 통해 재생가스(2)를 배출시키거나, 또는 제1-2 입구(12)와 제1-1 출구(13)를 연통시켜 제1-1 출구(13)를 통해 재생가스(2)를 배출시킬 수 있다. 여기서, 제1-2 입구(12)와 제1-2 출구(14)가 연통될 때에, 제1-1 입구(11)와 제1-1 출구(13)가 서로 연통되어, 제1-1 출구(13)를 통해 반응가스(1)가 배출될 수 있다. 또한, 제1-2 입구(12)와 제1-1 출구(13)가 연통될 때에, 제1-1 입구(11)와 제1-2 출구(14)가 서로 연통되어, 제1-2 출구(14)를 통해 반응가스(1)가 배출될 수 있다. 제1 슬라이딩 밸브(15)는 피스톤, 액추에이터 등과 같은 구동수단(도시되지 않음)에 의해 슬라이딩될 수 있다.

[0037] 결국, 제1-1 입구(11)를 통해 유입되는 반응가스(1)는 선택적으로 유로가 변경되어 제1-1 출구(13) 또는 제1-2 출구(14)를 통해 배출되고, 제1-2 입구(12)를 통해 재생가스(2)는 반응가스(1)가 유동하지 않는 제1-2 출구(14) 또는 제1-1 출구(13)를 통해 배출된다.

[0039] 제1 반응기(20)는 제1 4방밸브(10)의 제1-1 출구(13)와 연결되어, 반응가스(1)와 재생가스(2) 중 어느 하나가 선택적으로 유입된다. 이때, 반응가스(1)와 재생가스(2) 중 어느 것이 유입될 것인지는 전술한 제1 4방밸브(10)의 유로 설정에 의존하게 된다.

[0041] 제2 반응기(30)는 제1 4방밸브(10)의 제1-2 출구(14)와 연결되어, 반응가스(1)와 재생가스(2) 중 제1 반응기(20)로 유입되지 않은 어느 하나가 선택적으로 유입된다. 제1 반응기(20)와 제2 반응기(30)로 반응가스(1)와 재생가스(2) 중 어떤 것이 유입될지는 제1 4방밸브(10)의 유로 설정에 의해 결정된다.

[0043] 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)는 제1 반응기(20) 및 제2 반응기(30)의 내부에 각각 충전되는 촉매이다. 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)는 반응가스(1)에 대한 탈수소방향족화 반응에 참여한다. 따라서, 제1 4방밸브(10)를 거쳐 제1 반응기(20)로 반응가스(1)가 유입되면, 제1 반응기(20) 내에서 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)이 생성된다. 여기서, 탈수소방향족화 반응이 일어나면, 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)는 비활성화 상태가 된다. 이때, 제1 4방밸브(10)를 통해 제1 반응기(20)로 재생가스(2)가 유입되면, 비활성화가 진행된 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)는 산소 분위기 하에서 재생될 수 있다. 이러한 산화적 재생을 통해 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)의 수명이 연장된다.

[0044] 마찬가지로, 제2 반응기(30)로 반응가스(1)가 유입되면, 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)가 충전된 제2 반응기(30) 내에서 방향족 화합물(BTX)이 생성된다. 또한, 탈수소방향족화 반응 후, 제2 반응기(30)로 재생가스(2)가 유입되는 경우에 비활성화가 진행된 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)는 산화적 재생 과정을 통해 재생된다.

[0046] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 BTX 제조장치는 제1 가열부(50), 및 제2 가열부(60)를 더 포함할 수 있다. 제1 가열부(50)는 제1 반응기(20)의 내부 온도를 조절하는 가열 수단이고, 제2 가열부(60)는 제2 반응기(30)의 내부 온도를 조절하는 가열 수단이다. 일례로, 열선, 히팅매트, 퍼니스(furnace) 등으로 구현될 수 있으나, 제1 반응기(20) 및 제2 반응기(30)를 가열하여 그 온도를 조절할 수 있는 수단이기만 하면 특별한 제한은 없다. 제1 가열부(50) 및 제2 가열부(60)는 탈수소방향족화 반응에 대한 적정 온도, 및 산화적 재생에 대한 적정 온도를 유지시킨다. 여기서, 산화적 재생은 500 ~ 700℃, 바람직하게는 600℃ 이상에서 수행되는 것이 바람직하다.

- [0048] 이하에서는 전술한 BTX 제조장치를 이용한 BTX 제조방법에 대해 설명한다.
- [0049] 본 발명의 실시예에 따라 BTX를 제조하기 위해서는, 먼저 도 2를 참고로, 제1-1 입구(11)와 제1-1 출구(13)가 서로 연통되도록 제1 4방밸브(10)의 유로를 설정한다. 다음에, 제1-1 입구(11)로 반응가스(1)를 공급하여 제1 반응기(20)의 내부에서 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성한다. 여기서, 반응가스(1)를 공급하기 전에 아르곤, 헬륨 등과 같은 비활성 가스를 우선 공급하여 제1 4방밸브(10), 제1 반응기(20), 관로의 수분, 공기 등과 같은 이물질을 제거할 수 있다.
- [0050] 제1 반응기(20)에서의 탈수소방향족화 반응이 종료되면, 도 3을 참고로, 제1-1 입구(11)와 제1-2 출구(14)가 서로 연통되고, 제1-2 입구(12)와 제1-1 출구(13)가 서로 연통되도록 제1 4방밸브(10)의 유로를 변경한다. 그 다음, 제1-1 입구(11)에 반응가스(1)를 공급하고, 제1-2 입구(12)에 재생가스(2)를 공급한다. 이에 따라, 제2 반응기(30)의 내부로 반응가스(1)가 유입되어 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)이 생성된다. 이때, 제1 반응기(20)의 내부로 재생가스(2)가 유입되므로, 제2 반응기(30)에서 탈수소방향족화 반응이 일어나는 동안에 제1 반응기(20)에서는 산화적 재생 반응을 통해 비활성화된 상태의 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)가 재생된다. 한편, 제1 4방밸브(10)의 유로를 변경한 다음, 제1-1 입구(11)에 반응가스(1)를 공급하고, 제1-2 입구(12)에 재생가스(2)를 공급하기 전에, 아르곤, 헬륨 등과 같은 비활성 가스를 우선 공급하여 제1 4방밸브(10), 제1 반응기(20), 제2 반응기(30), 관로 등의 수분이나 공기와 같은 이물질을 제거할 수 있다.
- [0051] 또한, 위의 탈수소방향족화 반응 및 산화적 재생이 종료되면, 도 4를 참고로, 제1-1 입구(11)와 제1-1 출구(13)가 서로 연통되고, 제1-2 입구(12)와 제1-2 출구(14)가 서로 연통되도록 제1 4방밸브(10)의 유로를 재변경한다. 다음에 제1-1 입구(11)에 반응가스(1)를 공급하고, 제1-2 입구(12)에 재생가스(2)를 공급하여, 제1 반응기(20)의 내부에서 탈수소방향족화 반응을 통해 방향족 화합물(BTX)을 생성하고, 제2 반응기(30)의 내부에서 산화적 재생 반응을 통해 비활성화된 상태의 탈수소방향족화 반응용 촉매(40)를 재생할 수 있다.
- [0052] 도 3에 도시된 제1 반응기(20)에서의 산화적 재생 반응과 제2 반응기(30)에서의 탈수소방향족화 반응, 그리고 도 4에 도시된 제1 반응기(20)에서의 탈수소방향족화 반응과 제2 반응기(30)에서의 산화적 재생 반응은 순차적으로 수차례 이상 반복될 수 있다.
- [0053] 이러한 과정을 통해 연속적으로 방향족 화합물(BTX)을 생성할 수 있다.
- [0055] 도 5 내지 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 BTX 제조장치를 이용한 BTX 제조방법을 나타내는 도면이다.
- [0056] 도 5 내지 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 다른 실시예에 따른 BTX 제조장치는 제2 4방밸브(70)를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 제1 반응기(20), 및 제2 반응기(30)는 각각 그 내부로 반응가스(1)가 유입될 때에 탈수소방향족화 반응을 통해 생성된 방향족 화합물(BTX)를 배출하고, 재생가스(2)가 유입될 때에 산화적 재생 반응을 통해 생성된 이산화탄소를 배출할 수 있다.
- [0058] 제2 4방밸브(70)는 전술한 제1 4방밸브(10)와 대응되는 구조로서, 제2-1 입구(71), 제2-2 입구(72), 제2-1 출구(73), 및 제2-2 출구(74)를 구비한다. 제2-1 입구(71)는 제1 반응기(20)의 출구와 연결되어, 제1 반응기(20)에서 생성된 제1 생성물이 유입된다. 제2-2 입구(72)는 제2 반응기(30)의 출구와 연결되어 제2 반응기(30)에서 생성된 제2 생성물이 유입된다. 여기서, 제1 생성물은 방향족 화합물 또는 이산화탄소이고, 제1 생성물이 방향족 화합물일 때에 제2 생성물은 이산화탄소이며, 제1 생성물이 이산화탄소일 때에 제2 생성물은 방향족 화합물이다. 제2-1 출구(73)를 통해서 그 내부로 유입된 방향족 화합물이 배출되고, 제2-2 출구(74)를 통해서 그 내부로 유입된 이산화탄소가 배출된다.
- [0059] 제2 4방밸브(70)는 제2-1 입구(71), 제2-2 입구(72), 제2-1 출구(73), 및 제2-2 출구(74)가 수렴하는 내부 공간에, 제2 슬라이딩 밸브(75)가 배치될 수 있다. 제2 슬라이딩 밸브(75)는 슬라이딩하면서, 제2-2 입구(72)와 제2-2 출구(74)를 연통시키거나, 또는 제2-2 입구(72)와 제2-1 출구(73)를 연통시킬 수 있다. 여기서, 제2-2 입구(72)와 제2-2 출구(74)가 연통될 때에, 제2-1 입구(71)와 제2-1 출구(73)가 서로 연통된다. 또한, 제2-2 입구(72)와 제2-1 출구(73)가 연통될 때에, 제2-1 입구(71)와 제2-2 출구(74)가 서로 연통된다. 제2 슬라이딩 밸브(75)는 피스톤, 액추에이터 등과 같은 구동수단(도시되지 않음)에 의해 슬라이딩될 수 있다.

- [0060] 따라서, 도 5를 참고로, 제1 반응기(20)에서 방향족 화합물이 배출되는 경우에, 그 방향족 화합물은 제2 4방밸브(70)의 제2-1 입구(71)로 유입되어 제2-1 출구(73)로 배출되어 회수될 수 있다. 이때, 제2 반응기(30)에서 배출되는 이산화탄소는 제2 4방밸브(70)의 제2-2 입구(72)로 유입되어 제2-2 출구(74)로 배기될 수 있다.
- [0061] 또한, 도 6을 참고로, 제2 반응기(30)에서 방향족 화합물이 배출되는 경우에, 그 방향족 화합물은 제2 4방밸브(70)의 제2-2 입구(72)로 유입되어 제2-1 출구(73)로 배출되어 회수될 수 있다. 이때, 제1 반응기(20)에서 배출되는 이산화탄소는 제2 4방밸브(70)의 제2-1 입구(71)로 유입되어 제2-2 출구(74)를 통해 배기될 수 있다.
- [0063] 이하에서는 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0065] 실험예 1: 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매 제조
- [0066] 암모늄 이온을 가진 $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (CBV 3024, Zeolyst)를 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 500°C 에서 4시간 소성시킴으로 촉매의 담지체로 사용되는 HZSM-5 제올라이트 담지체를 제조하였다. 제조한 제올라이트 담지체를 110°C 에서 6시간 건조시킨 뒤 Alluminum molybdate tetrahydrate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) 0.0552g을 0.2 mL DI water에 용해시킨 후 1g의 HZSM-5 담체를 사용하여 함침법(incipient wetness impregnation)으로 담지하였다. 담지된 촉매를 10시간 동안 110°C 에서 건조시켜 담지체 중량 대비 3 중량%의 몰리브데넘을 담지시켰다. 건조 후 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하고 500°C 에서 4시간 동안 소성시켜 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매 (Ga/HZSM-5)를 제조하였다.
- [0068] 실험예 2: BTX 제조장치 제조
- [0069] 도 5 내지 도 6을 참고로, 8 mm의 외경을 갖는 켈츠 관 2개를 준비하고, 각각에 실험예 1에서 제조한 촉매 0.1g를 충전하였다. 충전된 촉매는 $125 \sim 250\mu\text{m}$ 의 균일한 크기를 가진다. 촉매가 충전된 2개의 켈츠 관을 퍼니스(furnace)에 장착하였다. 관을 통해 2개의 켈츠 관의 입구와 상부측 4방 밸브의 2개의 출구를 연결하고, 4방 밸브의 2개의 입구는 또 다른 관을 연결하였다. 2개의 켈츠 관의 출구는 하부 측 4방 밸브의 입구에 각각 연결하고, 그 4방밸브의 2개의 출구 중 하나에는 배기관을 연결하여 촉매의 재생으로 인해 나오는 이산화탄소를 배출하도록 하였으며, 다른 하나는 가스 크로마토그래피 (Gas Chromatography)에 연결하여 방향족 화합물을 분석할 수 있게 하였다.
- [0071] 실험예 3: 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매를 이용한 메탄, 에탄 및 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응
- [0072] 실험예 2에 따라 제조된 BTX 제조장치를 이용해 탈수소방향족화 반응을 진행했다. 상부측 4방 밸브를 조정하고, 1개의 켈츠 관에 $5\text{mL}/\text{min}$ 의 아르곤 가스를 흘렸다. 그리고 60분간 반응 온도인 650°C 까지 그 켈츠 관을 승온하였다. 반응 온도 도달 시 반응 가스로 메탄, 에탄 및 프로판 혼합가스 $2.5\text{ mL}/\text{min}$, 아르곤 $2.5\text{ mL}/\text{min}$ 을 흘리고 $3,000\text{ mL}/\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ 의 WHSV 조건으로 메탄, 에탄 및 프로판에 대한 탈수소방향족화 반응을 수행하였다. 메탄, 에탄, 프로판 혼합가스의 vol.% 비율은 85:10:5이었다
- [0073] 반응 시작 후 10분 후의 반응물 및 생성물을 가스 크로마토그래피 (Gas Chromatography)를 이용하여 1시간마다 한 번씩 총 610분의 반응 과정을 on-line으로 연결하여 분석하였다.
- [0074] 도 7은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 메탄, 에탄 및 프로판 혼합가스에 대한 탈수소방향족화 활성을 나타낸 것으로, 이를 통해 3 중량%의 몰리브데넘이 담지된 3Mo/HZSM-5 촉매의 메탄, 에탄, 프로판의 혼합가스 탈수소방향족화 활성은 최대 11%에서 시간이 지날수록 감소하는 경향을 나타남을 확인하였다.
- [0075] 도 8은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 TGA·DTG (Thermogravimetric analysis·Derivative thermogravimetry) 그래프를 나타낸 것이다. 활성의 80% 이상을 유지하기 위해, 반응 시간을 3시간 이하로 설정하여 0시간, 1시간, 2시간, 3시간 반응 후 촉매의 코크 양 및 코크 연소 속도를 도 2의 TGA·DTG (Thermogravimetric analysis·Derivative thermogravimetry)에 나타내었다. 반응 시간이 길어질수록 전체 코크 양은 증가하였고, 코크 산화 온도는 400°C 에서 600°C 사이 범위에 분포하였다.

- [0076] 도 9는 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 등은 TG 분석 결과로서, 3시간 반응 후 촉매의 등은 TG 분석 결과를 나타낸다. 저온 산화를 위해 설정된 온도 중 400℃의 온도에선 코크 산화 속도가 느려 재생 온도로는 적합하지 않고, 450℃와 500℃를 비교하면 500℃의 산화 온도가 더 산화 속도가 빠르기 때문에 500℃를 산화 온도로 설정하는 것이 적합하다.
- [0078] 실험예 4: 산화적 촉매 재생
- [0079] 실험예 3과 같이 탈수소방향족화 반응을 수행하되, 반응 시간은 190분으로 진행했다. 반응 후 촉매를 in-situ로 10 vol.%의 산소/90 vol.%의 아르곤 혼합가스를 5mL/min로 흘리며 150분간 재생 온도 조건으로 산화적 재생 반응을 수행하였다. 재생 온도 조건은 500℃, 600℃로 설정하였다.
- [0080] 재생 후 촉매를 in-situ로 메탄, 에탄 및 프로판 혼합가스(85:10:5, vol.%) 2.5mL/min, 아르곤 2.5mL/min으로 흘리며 650℃, 3,000 mL/h · g_{cat} WHSV 조건으로 190분간 반응시켰다.
- [0081] 메탄, 에탄, 프로판 탈수소방향족화 반응과 산화적 재생 반응을 반복하여 수행하였다.
- [0082] 도 10은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)에 대한, 500℃에서 재생 시간에 따른 메탄, 에탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응 활성 결과를 나타낸 것이다. 10분의 재생 시간은 코크 제거에 충분하지 않은 시간이기 때문에 재생 후에 활성이 돌아오지 않고 감소하는 현상이 나타났고, 이는 제거되지 못한 코크 때문으로 판단된다. 20분, 30분은 코크가 제거되어 활성이 복구되었지만, 30분의 재생 결과 재생 후 오히려 더 높은 활성이 나타났기 때문에 재생 시간은 30분 이상이 적절하다.
- [0083] 도 11은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)에 대한, 500℃, 30분의 재생 조건에서 산화적 재생을 진행하고 반복하여 탈수소방향족화 반응을 진행한 결과를 나타낸 것이다. 산화적 재생으로 인해 최대 BTX 수율은 유지되는 경향을 나타냈지만, 반응 후단부의 활성이 감소하는 결과가 나타났다. 또한, 반응 중간체이며 코크로 작용할 수 있는 Olefin Yield 또한 증가하는 결과가 나타났다.
- [0084] 도 12는 500℃, 30분의 재생 조건의 코크 제거 효과를 확인하기 위해 반응 및 재생 후 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)의 TGA · DTG (Thermogravimetric analysis · Derivative thermogravimetry) 분석 결과를 나타낸 것이다. 산화적 재생을 통해 저온 부분의 코크 제거 효과가 나타났지만, 오히려 고온 부분의 코크는 다 제거되지 않고 축적되며 산화 온도가 증가하는 현상이 나타났다. 이 코크들은 제올라이트 기공 구조 안에 침적되는 방향족 코크로 판단되며, 이 코크들로 인해 재생 후에도 활성이 감소하는 현상이 나타난 것으로 판단된다.
- [0085] 위 결과들을 토대로 고온 부분에 축적되는 코크 제거를 위해 산화 온도와 시간의 증가가 필요하다 판단되어 600℃, 90분의 재생 조건을 설정하여 3일간 탈수소방향족화 반응과 산화적 재생 실험 진행하여 결과를 도 13에 나타내었다. 도 13은 몰리브데넘이 담지된 제올라이트 촉매(3Mo/HZSM-5)에 대한, 600℃, 90분의 재생 조건을 설정하여 3일간 탈수소방향족화 반응 및 산화적 재생을 실시한 실험 결과를 나타낸 것이다. BTX 활성 감소와 Olefin 수율의 증가가 반응 시간이 지날수록 나타났지만, 초기 활성의 79%를 3일간의 공정 후에도 유지하였다.
- [0087] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.
- [0088] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

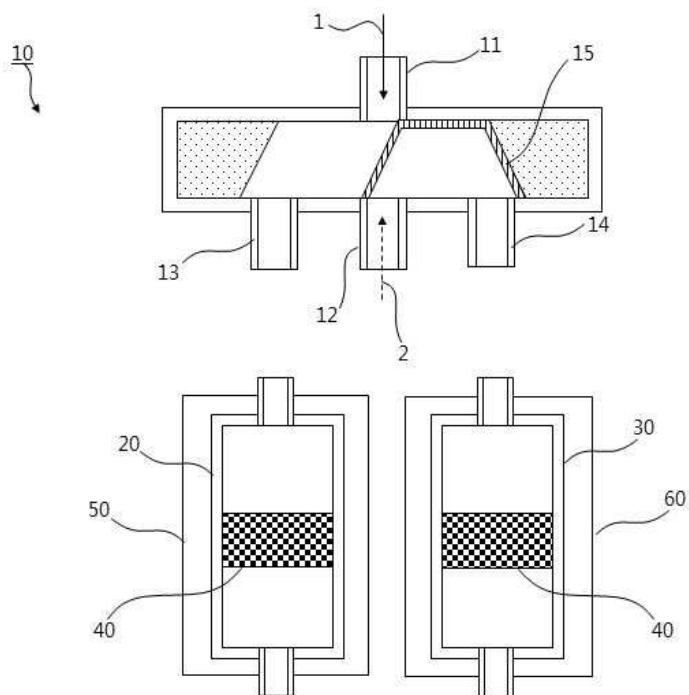
부호의 설명

- [0090] 1: 반응가스 2: 재생가스
- 10: 제1 4방밸브 11: 제1-1 입구
- 12: 제1-2 입구 13: 제1-1 출구

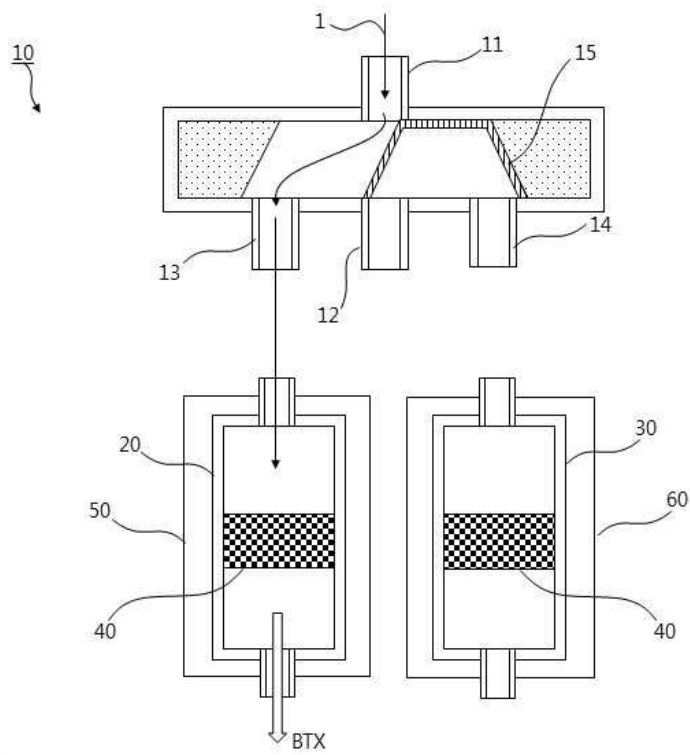
- 14: 제1-2 출구 15: 제1 슬라이딩 밸브
 20: 제1 반응기 30: 제2 반응기
 40: 탈수소방향족화 반응용 촉매 50: 제1 가열부
 60: 제2 가열부 70: 제2 4방밸브
 71: 제2-1 입구 72: 제2-2 입구
 73: 제2-1 출구 74: 제2-2 출구
 75: 제2 슬라이딩 밸브

도면

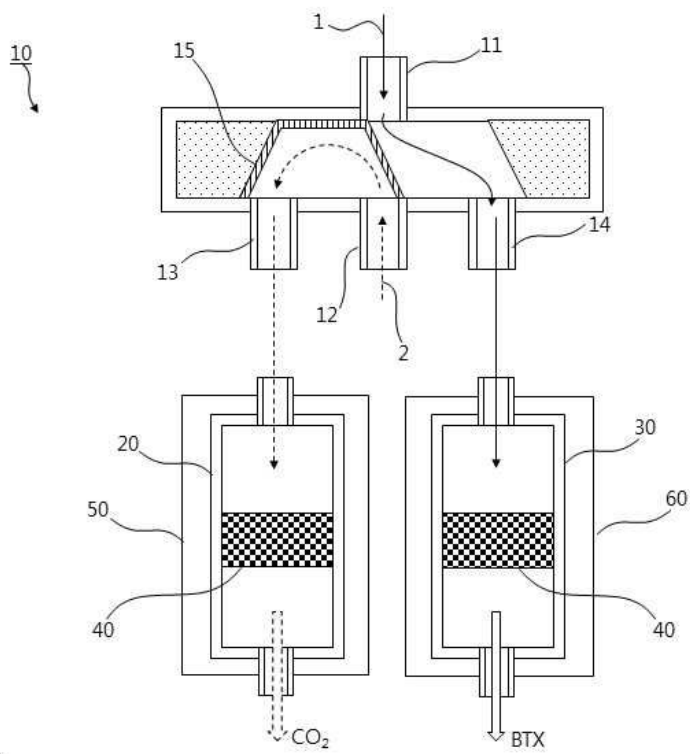
도면1



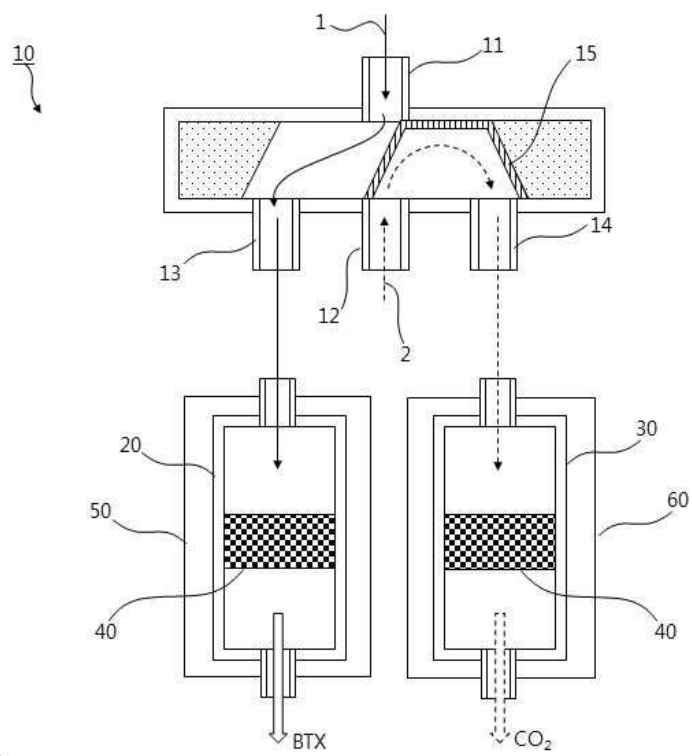
도면2



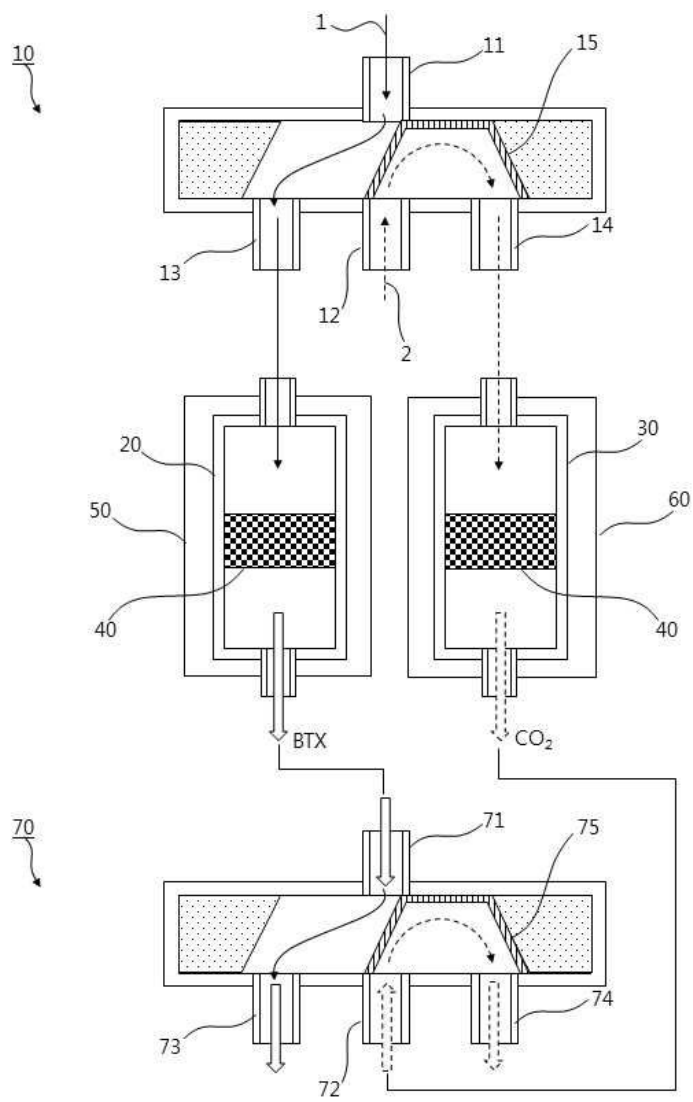
도면3



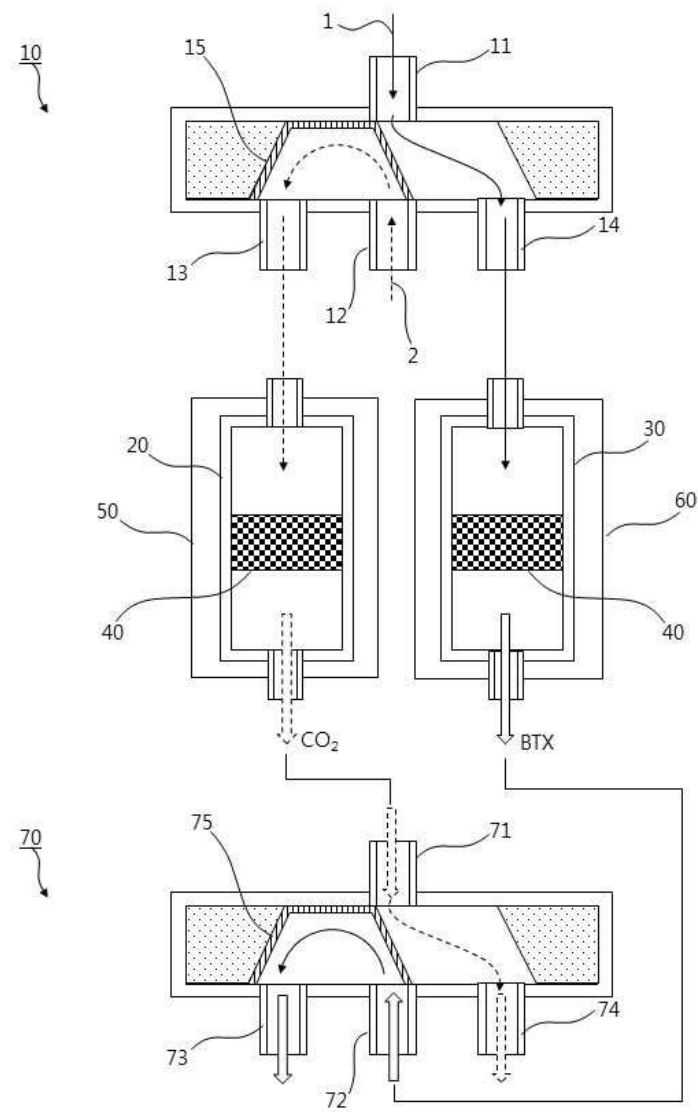
도면4



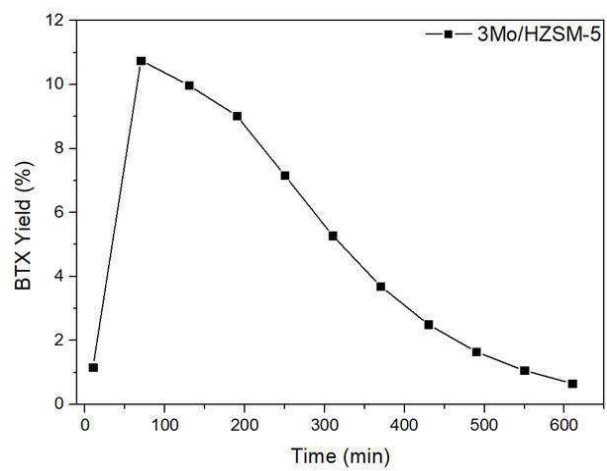
도면5



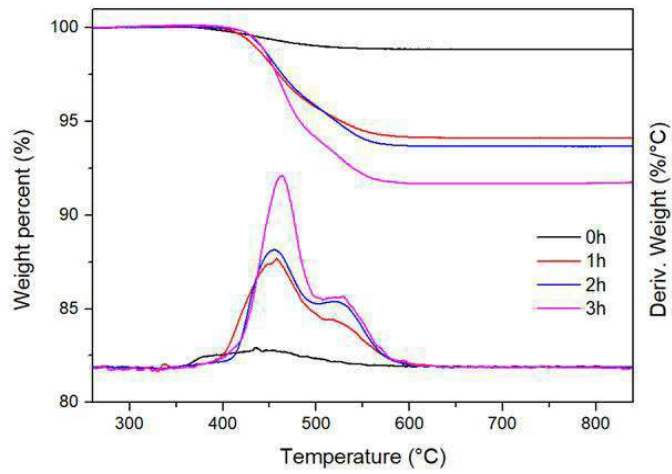
도면6



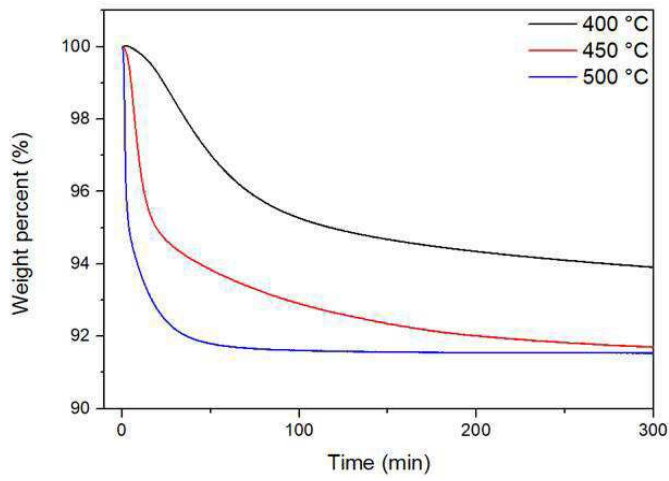
도면7



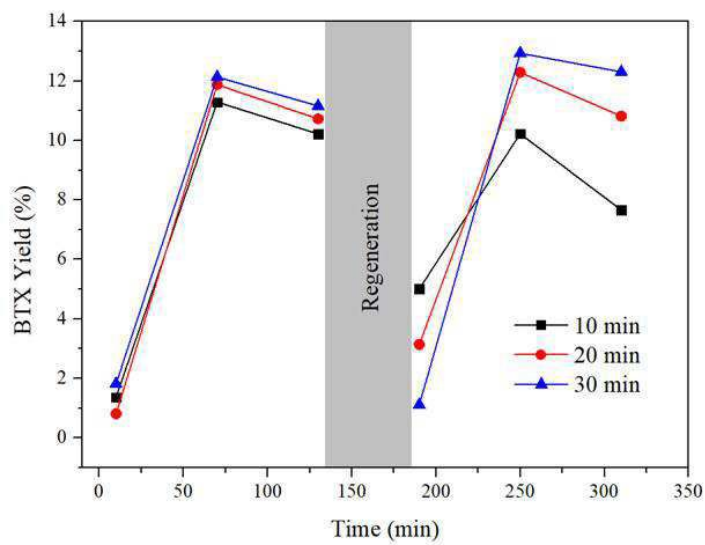
도면8



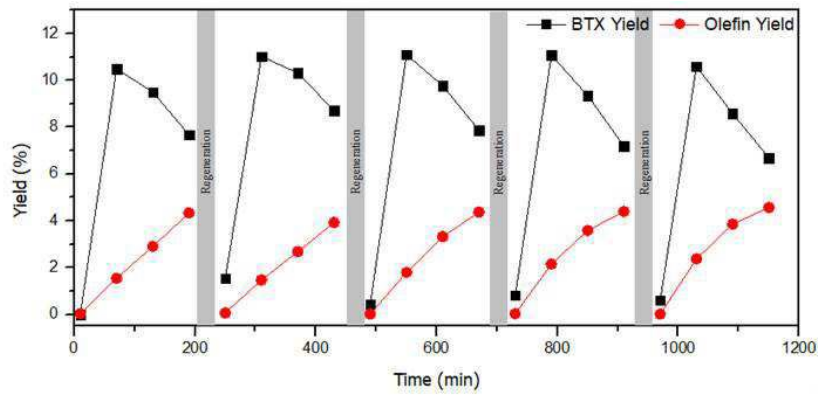
도면9



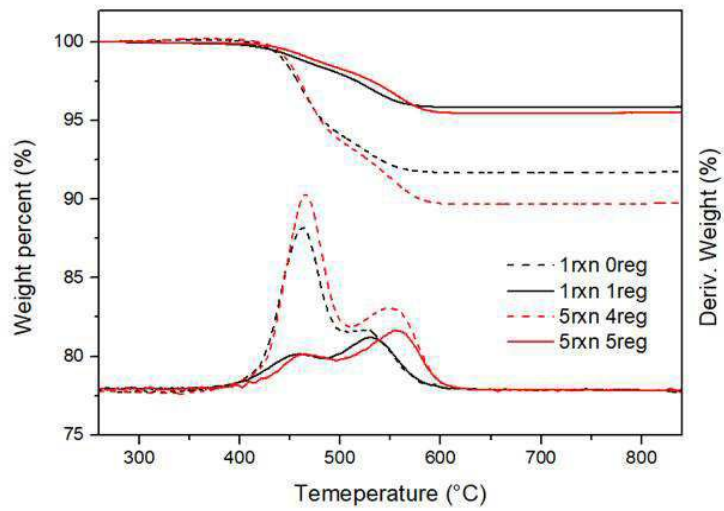
도면10



도면11



도면12



도면13

