



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월03일

(11) 등록번호 10-1357913

(24) 등록일자 2014년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/80 (2006.01) C07C 5/27 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7015271

(22) 출원일자(국제) 2006년12월01일

심사청구일자 2011년12월01일

(85) 번역문제출일자 2008년06월23일

(65) 공개번호 10-2008-0080994

(43) 공개일자 2008년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2006/002647

(87) 국제공개번호 WO 2007/080246

국제공개일자 2007년07월19일

(30) 우선권주장

05/13176 2005년12월22일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019990063270 A

KR1020010066859 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자

아이에프피 에너지 누벨르

프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4

(72) 발명자

기욤 에마뉴엘

프랑스 에프-69390 베르네중 슈멩 드 꼬르셀 616

산세 에릭

프랑스 에프-69230 쉐즈니 라발 슈멩 드 라 뵈뤼
마쎈에르 50

라퐁브 실비

프랑스 에프-69390 베르네중 슈멩 드 라 로시뇰
979

(74) 대리인

김성기, 김진희

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 EUO 제올라이트, 10 MR 제올라이트 및 12 MR 제올라이트를 포함하는 촉매, 및 방향족 C8 화합물의 이성화에서의 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 EUO형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 10개의 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 12개의 산소 원자의 고리(12 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트 및 1 이상의 다공성 무기 매트릭스를 갖는 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매는 추가로 VIII 족의 1 이상의 금속을 임의로 함유한다. 본 발명에 따른 촉매는 분자당 8개의 탄소 원자를 갖는 방향족 화합물을 포함하는 충전물에 대한 이성화 방법에 사용된다.

특허청구의 범위

청구항 1

EU0형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 10개 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 12개 산소 원자의 고리(12 MR)로 규정되는 채널을 갖는 EU0형 구조가 아닌 1 이상의 제올라이트 및 1 이상의 다공성 무기 매트릭스를 포함하는 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 원소 주기율표의 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택된 1 이상의 금속을 포함하는 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속은 VIII 족 금속으로부터 선택되는 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, VIII 족 금속으로부터 선택되는 상기 금속은 백금인 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 개공이 10개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트는 ZSM-5, NU-87, IM-5, 페리어라이트, NU-85 및 ZSM-22로부터 선택되는 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서, 개공이 10개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트는 ZSM-5 제올라이트인 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 개공이 12개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트는 베타, Y, 모데나이트, ZSM-12, 마자이트 및 보그사이트 제올라이트로부터 선택되는 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서, 개공이 12개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트는 모데나이트인 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 9

제7항에 있어서, 개공이 12개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트는 베타 제올라이트인 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, EU0형 구조를 갖는 상기 제올라이트는 EU-1 제올라이트인 것인 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 개공이 8개 산소 원자의 고리(8 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트를 포함하는 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 12

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, IIIA 및 IVA 족 금속으로부터 선택된 1 이상의 금속을 포함하는 방향

족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 황을 포함하는 방향족 C8 화합물의 이성화 촉매.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 존재 하에 실시하는, 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물을 포함하는 공급물의 이성화 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 공급물은 크실렌과 에틸벤젠의 혼합물을 포함하는 것인 이성화 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 온도 300~500℃ 범위, 수소 분압 0.3~1.5 MPa 범위, 총압 0.45~1.9 MPa 범위 및 시간당 촉매(kg)당 도입되는 공급물(kg)로 표현하는 시간당 공간 속도 0.25~30 h⁻¹ 범위로 실시하는 이성화 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 예를 들어 방향족 탄화수소 개질 반응에 사용하는, 3종 이상의 개별 제올라이트로부터 형성된 촉매에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 이는 C8 방향족 화합물의 이성화를 위한 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물을 포함하는 공급물을 이성화하는 방법에서 상기 촉매를 사용하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물(AC8)을 이성화하는 공지된 방법에서, 일반적으로 열역학적으로 평형인 혼합물에 비해 파라-크실렌이 적고(즉, 해당 온도에서 열역학적으로 평형한 혼합물보다 파라-크실렌 함량이 많이 낮으며, 혼합물은 메타-크실렌, 오르토-크실렌, 파라-크실렌 및 에틸벤젠으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1 이상의 화합물을 포함함), 일반적으로 열역학적 평형에 있는 상기 동일한 혼합물에 비해 에틸벤젠이 풍부한 공급물을 적절한 온도 및 압력 조건 하에서 1 이상의 촉매를 함유하는 반응기에 투입하여, 반응기 온도에서 열역학적으로 평형한 상기 혼합물의 구성에 가능한 한 가까운 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물의 조성물을 반응기 출구에서 얻는다. 상기 조성을 수득하기 위해, 당업자는 공급물 중에 존재하는 에틸벤젠의 전환을 최대화하려고 하는 것이 일반적이다. 이성화 반응기로부터 출구에서 수득한 혼합물에서, 특히 합성 섬유 산업에서 매우 중요하기 때문에 바람직한 이성질체인 메타-크실렌 또는 오르토-크실렌과 가능한 함께 크실렌을 분리한다.

[0003] 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물을 이성화하는 방법을 실시하는 데 사용되는 촉매는 일반적으로 제올라이트계 촉매이다. 종래 기술의 촉매, 특히 모데나이트 제올라이트계 촉매에서는, 그 존재로 인하여 발생하는 무시할 수 없는 부작용이 손실을 야기하기 때문에 단지 평범한 촉매 성능만이 얻어진다. 이러한 2차 반응이 언급될 수 있는 예로는 나프텐 개환이 있으며, 이후에 분해(파라핀으로의 손실) 또는 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족의 불균등화 및 트랜스알킬화 반응(원치 않는 방향족 화합물로의 손실), 또는 방향족 화합물의 수소화(나프텐으로의 손실)가 존재하거나 존재하지 않을 수 있다. 예를 들어, 단독으로 또는 모데나이트와 같은 다른 제올라이트와 혼합하여 ZSM-5 제올라이트계 촉매는 이미 사용되어 왔을 뿐만 아니라 최적의 촉매 성능을 생성하지 않는다. 더욱 최근에는, EUO형 구조를 갖는 제올라이트계 촉매가 제안되었다(EP-A1-0 923 987). 따라서, 본 발명은 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물을 이성화하는 데 사용하는 경우에 에틸벤젠 전환이 향상되고, 2차 반응이 제한되며, 따라서 손실이 감소하는 조성을 갖는 신규한 촉매를 제공하는 것을 제안한다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 본 발명은 EUO형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 10개의 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 12개의 산소 원자의 고리(12 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트

트 및 1 이상의 다공성 무기 매트릭스를 갖는 촉매를 제공한다. 이롭게는, 본 발명의 촉매가 원소 주기율표의 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택되는 1 이상의 금속, 및 또한 임의로 원소 주기율표의 IIIA 및 IVA 족 금속으로부터 선택되는 1 이상의 금속을 포함한다. 본 발명의 촉매 중에 포함되는 각각의 제올라이트는 규소, 및 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 이루어진 군, 바람직하게는 알루미늄으로부터 선택되는 1 이상의 원소 T를 함유한다.

[0006] 또한, 본 발명은 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물을 포함하는 공급원을 이성화하는 방법에서 상기 촉매를 사용하는 것에 관한 것이다.

[0007] 발명의 장점

[0008] 놀랍게도, EUO형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 10개 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 12개 산소 원자의 고리(12 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트의 조합을 포함하는 복합 촉매는 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물을 이성화하는 반응에서 촉매 성능을 향상시킨다는 것이 발견되었다. 특히, 본 발명의 촉매는 종래 기술의 촉매, 특히 EUO형 구조 또는 MOR형 구조를 갖는 제올라이트계 촉매로 달성하는 것보다 높은 에틸벤젠 전환을 유도할 수 있다. 또한, 본 발명의 촉매는 실질적으로 2차 반응을 제한하여, 종래 기술의 촉매에 비해 보다 적은 손실을 발생시킨다.

[0009] 또한, 본 발명의 촉매에 3개의 제올라이트, 즉 EUO형 구조를 갖는 것, 10 MR을 갖는 것 및 12 MR을 갖는 것의 상대량을 적용하여 매우 광범위한 탄화수소 공급물의 혼합물을 가공할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0010] 본 발명은 EUO형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 10개 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 12개 산소 원자의 고리(12 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트 및 1 이상의 다공성 무기 매트릭스를 포함하는 촉매를 제공한다.

[0011] 본 발명에 따라서, 상기 촉매는 상이한 유형의 구조를 갖는 3 이상의 제올라이트를 포함한다.

[0012] 본 발명의 촉매에 존재하는 EUO형 구조를 갖는 제올라이트는 이미 당업계에 설명되어 있다. 이는 공극 지름이 $4.1 \times 5.4 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \text{ 옹스트롬} = 10^{-10} \text{ m}$)인 일차원 미세공성 네트워크를 가진다("Atlas of zeolite framework types", W M Meier, D H Olson and Ch Baerlocher, 5th Edition, 2001). 또한, N A Briscoe 등은 "Zeolites" 리뷰 중의 한 논문(1988, 8, 74)에서 상기 일차원 채널은 깊이가 $8.1 \text{ \AA}$ 이고, 직경이 $6.8 \times 5.8 \text{ \AA}$ 인 사이드 포켓을 가진다는 것을 개시하였다. EUO형 구조를 갖는 제올라이트는 제올라이트 EU-1 (EP-B1-0 042 226), ZSM-50 (US-A-4 640 829) 및 TPZ-3 (EP-A1-0 051 318)을 포함한다. 본 발명의 촉매에 존재하는 EUO형 구조를 갖는 제올라이트는 EU-1 제올라이트인 것이 바람직하다.

[0013] 개공이 10개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트 및 개공이 12개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 제올라이트는 문헌["Atlas of zeolite framework types", W M Meier, D H Olson and Ch Baerlocher, 5th Edition, 2001, Elsevier]에 정의되어 있으며, 이는 본 발명에서 또한 인용하고 있다. 상기 제올라이트는 이의 공극 개공 또는 채널의 크기에 따라 분류된다. 본 발명에 따라서, 본 발명의 촉매에 포함되는 1 이상의 제올라이트는 개공이 10개 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널 또는 공극을 보유하고, 본 발명의 촉매 중 1 이상의 또다른 제올라이트는 개공이 12개 산소 원자의 고리(12 MR 개공)로 규정되는 채널 또는 공극을 보유한다. 본 발명에 따라서, 이후 10 MR 제올라이트로 나타내는 10 MR 개공을 갖는 제올라이트의 채널은 상기 제올라이트의 외부로 직접 개방되는 주요 채널이다. 10 MR 제올라이트는 또한 내부 2차 채널, 예를 들어 12 MR 채널을 포함할 수 있으며, 이는 주요 10 MR 채널을 통해 유일하게 접근할 수 있다. 이후 12 MR 제올라이트로 일컬어지는 12 MR 개공을 갖는 제올라이트는 상기 제올라이트의 외부로 직접 개방되는 적어도 주된 12 MR 채널을 가진다.

[0014] 본 발명의 촉매에 존재하는 EUO형 구조를 갖는 제올라이트, 및 10 MR 제올라이트 및 12 MR 제올라이트는 규소, 및 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 이루어진 군, 바람직하게는 알루미늄으로부터 선택되는 1 이상의 원소 T를 포함한다. 이들은 실질적으로 전체로 산 형태로 존재하는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 촉매에 존재하는 EUO형 구조를 갖는 제올라이트는 EU-1 제올라이트인 것이 바람직하다. 이는 Si/T 원자비, 바람직하게는 Si/Al 원자비가 5 이상, 유리하게는 5~100 범위인 것을 특징으로 한다. EUO형 구조를 갖는

상기 제올라이트는 적어도 부분적으로, 바람직하게는 실질적으로 완전히 산 형태, 즉 수소 형태 H^+ 로 존재하고, 나트륨 함유율은 Na/T 원자비가 0.1 미만, 바람직하게는 0.05 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 미만이 되도록 한다. EU-1 제올라이트의 합성 방식은 EP-B1-0 042 226에 기술되어 있다. ZSM-5 제올라이트의 합성 방식은 US-A-4 640 829에 기술되어 있다. TPZ-3 제올라이트의 합성 방식은 EP-A1 0 051 318에 기술되어 있다.

[0016] 본 발명의 촉매에 존재하는 10 MR 제올라이트는 Si/T 원자비, 바람직하게는 Si/Al 원자비가 2~250 범위, 바람직하게는 5~150 범위, 더욱 바람직하게는 10~80 범위인 것을 특징으로 한다. 나트륨 함유율은 건조 제올라이트의 총중량에 대해서 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.05 중량% 미만이다. 개공이 10개 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널을 가지며 종래 기술에서 알려진 어떠한 제올라이트도 본 발명의 촉매를 생성하는 데 적합하다. 10 MR 제올라이트는 MFI, TON, NES 및 FER 유형의 구조를 갖는 제올라이트로부터 선택되는 것이 유리하다. 매우 바람직하게는, 10 MR 제올라이트는 ZSM-5, NU-87, IM-5, 페리어라이트, NU-85 및 ZSM-22 제올라이트로부터 선택된다. 이는 ZSM-5 제올라이트인 것이 유리하다. 상기 제올라이트 및 이의 제조 방식은 당업자에게 또한 잘 알려져 있다; NU-85 제올라이트는 특히 US-A-5 446 234에 기술되어 있으며; IM-5 제올라이트는 특히 EP-A-0 946 416 및 US-A-6 136 290에 기술되어 있다.

[0017] 본 발명의 촉매에 존재하는 12 MR 제올라이트는 Si/T 원자비, 바람직하게는 Si/A 원자비가 2~250 범위, 바람직하게는 5~150 범위, 매우 바람직하게는 10~80 범위인 것을 특징으로 한다. 나트륨 함유율은 건조 제올라이트의 총중량에 대해서 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 매우 바람직하게는 0.05 중량% 미만이다. 개공이 12개 산소 원자의 고리(12 MR)로 규정되는 채널(주되거나 부차적임)을 가지며 종래 기술에서 알려진 어떠한 제올라이트도 본 발명의 촉매를 생성하는 데 적합하다. 12 MR 제올라이트는 BEA, MOR, MAZ, FAU, MTW 및 BOG 유형의 구조를 갖는 제올라이트로부터 선택되는 것이 유리하다. 매우 바람직하게는, 12 MR 제올라이트는 베타, Y, 모테나이트, ZSM-12, 마자이트 및 보그사이트 제올라이트로부터 선택된다. 보그사이트는 10 MR 및 12 MR을 갖는 주된 채널을 가진다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 촉매에 존재하는 12 MR은 모테나이트 또는 베타 제올라이트이다.

[0018] 본 발명의 촉매는 개공이 8개 산소 원자의 고리로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트를 포함한다. 본 발명에 따라, 이후 8 MR 제올라이트로 일컬어지는 8 MR 개공을 갖는 제올라이트의 채널은 상기 제올라이트의 외부로 직접 개방되고 보다 큰 공극 개공을 갖는 채널을 갖지 않는 주된 채널이다. 본 발명의 촉매에 이롭게 존재하는 상기 8 MR 제올라이트는 규소, 및 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 이루어진 군, 바람직하게는 알루미늄으로부터 선택되는 1 이상의 원소 T를 포함한다. 이는 실질적으로 전체로 산 형태로 존재하는 것이 바람직하다. 상기 8 MR 제올라이트는 Si/T 원자비, 바람직하게는 Si/Al 원자비가 2~250 범위, 바람직하게는 5~150 범위, 더욱 바람직하게는 10~80 범위인 것을 특징으로 한다. 나트륨 함유율은 건조 제올라이트의 총중량에 대해서 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.05 중량% 미만이다. 개공이 8개 산소 원자의 고리(8 MR)로 규정되는 채널을 가지며 종래 기술에서 알려진 어떠한 제올라이트도 본 발명의 촉매를 생성하는 데 적합하다. 8 MR 제올라이트는 ERI, ESV 및 LTA 유형의 구조를 갖는 제올라이트로부터 선택되는 것이 유리하다. 바람직한 8 MR 제올라이트는 에리오나이트, ERS-7 및 린데형 A 제올라이트로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 제올라이트 및 이의 제조 방식은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0019] EUO형 구조를 갖는 제올라이트의 결정, 10 MR 제올라이트의 결정, 12 MR 제올라이트의 결정 및 임의로 8 MR 제올라이트의 결정은 서로 명백하게 구별되며; 혼동의 여지가 없다.

[0020] 제올라이트의 Si/T 원자비, 바람직하게는 Si/Al 원자비는 상기 제올라이트의 합성 후 얻어지는 것 또는 당업자에게 공지된 T-원소가 알루미늄일 때 탈알루미늄화로 불리는 T 원자 부분의 합성후 추출 후에 얻어지는 것이며, 이의 비제한적인 예는 산 공격이 후속되거나 후속되지 않을 수 있는 열수 처리 또는 무기산 용액 또는 유기산 용액을 사용하는 직접적인 산 공격으로 제올라이트 골격으로부터 T 원자 부분, 바람직하게는 알루미늄 원자 부분을 추출하는 것이다.

[0021] 본 발명의 촉매의 조성 및 상기 촉매의 화학 조성의 일부를 형성하는 EUO형 구조를 갖는 제올라이트, 10 MR 및 12 MR 제올라이트 및 임의로 8 MR 제올라이트의 원소비 Si/T, 바람직하게는 원소비 Si/Al은 X-선 형광 및 원자 흡수로 측정한다.

[0022] 본 발명의 촉매 조성의 일부를 형성하는 EUO형 구조를 갖는 제올라이트, 10 MR 및 12 MR 제올라이트 및 임의로 8 MR 제올라이트는 하소되고 1 이상의 암모늄 염의 용액을 이용하여 1 이상 처리하여 교환시킴으로써 상기 제올라이트의 암모늄 형태를 수득할 수 있으며, 이는 1회 하소하여 상기 제올라이트의 수소 형태를 생성한다.

- [0023] 본 발명의 촉매 조성의 일부를 형성하는 EUO의 구조 형태를 갖는 제올라이트, 10 MR 및 12 MR 제올라이트 및 임의로 8 MR 제올라이트는 적어도 부분적으로, 바람직하게는 실질적으로 전체로 산 형태, 즉 수소 형태(H^+)로 존재한다. Na/T 원자비는 일반적으로 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 더욱 바람직하게는 1% 미만이다.
- [0024] 10 MR 및 12 MR 제올라이트 및 임의로 8 MR 제올라이트는 제올라이트 도해서(Atlas of zeolite)에 목록화되어 있고, 문헌["Atlas of zeolite framework types", W M Meier, D H Olson and Ch Baerlocher, 5th Edition, 2001)에 기재된 방법, 또는 당업자가 접할 수 있는 문헌에 기술되어 있는 임의의 다른 방법을 사용하여 합성한다. 임의의 시판되는 제올라이트를 사용하여 본 발명의 촉매를 얻을 수 있다.
- [0025] 본 발명의 촉매에 존재하는 다공성 무기 매트릭스는 점토(예를 들어, 천연 점토, 예컨대 카올린, 세피올라이트, 아타풀자이트 또는 벤토나이트), 마그네시아, 알루미늄, 실리카, 산화티탄, 산화붕소, 지르코니아, 인산암모늄, 인산티탄, 인산지르코늄, 무정형 실리카-알루미늄 및 석탄으로 이루어진 군의 원소로부터, 바람직하게는 알루미늄, 점토, 알루미늄과 실리카의 혼합물, 알루미늄과 실리카-알루미늄의 혼합물로 이루어진 군의 원소로부터, 더욱 바람직하게는 알루미늄, 특히 감마 알루미늄으로부터 선택되는 것이 일반적이다.
- [0026] 본 발명의 촉매는 원소 주기율표의, 이롭게는 VIB, VIIB 및 VIII 족의 금속, 매우 이롭게는 VIIB 및 VIII 족의 금속, 더욱 이롭게는 VIII 족의 금속으로부터 선택되는 1 이상의 금속을 포함한다. VIB 족 금속은 몰리브덴인 것이 바람직하다. VIIB 족 금속은 레늄인 것이 바람직하다. VIII 족 금속은, 바람직하게는 백금 및 팔라듐, 더욱 바람직하게는 백금으로부터 선택된다. 상기 원소의 중량 함유율은 상기 촉매의 총중량에 대해서 바람직하게는 0.01~5 중량% 범위, 바람직하게는 0.01~2 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 0.05~1 중량% 범위이다.
- [0027] 본 발명에 따라, 촉매의 촉매 조성은 원소 주기율표의 VIII 족, 바람직하게는 백금 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 금속을 함유하는 것이 이로우며; 더욱 바람직하게는, 상기 VIII 족 금속은 백금이다. 상기 VIII 족 금속의 중량 함유율은 총 촉매 중량에 대해서 일반적으로 0.01~2.0 중량%, 바람직하게는 0.05~1.0 중량% 범위이다. VIII 족 금속, 바람직하게는 백금의 촉매 중 분산율은 화학 흡착, 예를 들어 H_2-O_2 적정 또는 일산화탄소의 화학 흡착으로 측정하여 바람직하게는 50% 초과, 매우 바람직하게는 70% 초과이다.
- [0028] 매우 이롭게는, 본 발명의 촉매의 상기 촉매 조성은, VIB, VIIB 및 VIII 족의 금속으로부터 선택되는 1 이상의 금속 이외에, IIIA 및 IVA 족의 금속으로부터 선택되는 1 이상의 금속을 함유한다. IIIA 및 IVA 족의 금속으로부터 선택되는 상기 금속은 총 촉매의 중량에 대해서 0.01~5.0 중량% 범위, 바람직하게는 0.05~1.0 중량% 범위의 양으로 존재한다. IIIA 족 금속은 인듐인 것이 바람직하다. IVA 족 금속은 주석인 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의, 바람직하게는 비드 또는 압출물 형태, 더욱 바람직하게는 압출물 형태의 촉매는 촉매 중량에 대해서 하기의 것을 함유한다:
- [0030] · EUO형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 10개 산소 원자의 고리(10 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트, 개공이 12개 산소 원자의 고리(12 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트, 및 임의로 개공이 8개 산소 원자의 고리(8 MR)로 규정되는 채널을 갖는 1 이상의 제올라이트 1~90%, 바람직하게는 3~60%, 더욱 바람직하게는 3~40%;
- [0031] · VIB, VIIB 및 VIII 족의 금속으로부터 선택되는 1 이상의 수소화탈수소화 금속 0~5.0%, 바람직하게는 0.01~5.0%, 더욱 바람직하게는 0.01~2.0%, 더욱더 바람직하게는 0.05~1.0%;
- [0032] · 임의로 IIIA 및 IVA 족의 금속으로부터 선택되는 1 이상의 추가 금속, 이의 중량 함유율은 0.01~5.0% 범위, 바람직하게는 0.05~1.0% 범위임;
- [0033] · 임의로, 황;
- [0034] · 결합제로 일컬어지고 촉매 중 100% 보충을 제공하는 1 이상의 다공성 무기 매트릭스. 상기 다공성 무기 매트릭스는 점토(예를 들어, 천연 점토, 예컨대 카올린, 세피올라이트, 아타풀자이트 또는 벤토나이트), 마그네시아, 알루미늄, 실리카, 산화티탄, 산화붕소, 지르코니아, 인산암모늄, 인산티탄, 인산지르코늄, 무정형 실리카-알루미늄 및 석탄으로 이루어진 군의 원소로부터, 바람직하게는 알루미늄, 점토, 알루미늄과 실리카의 혼합물 및 알루미늄과 실리카 알루미늄의 혼합물로 이루어진 군의 원소로부터, 더욱 바람직하게는 알루미늄, 특히 감마 알루미늄으로부터 선택되는 것이 일반적이다.
- [0035] 일반적으로, 본 발명의 촉매를 제조하는 방법의 제1 실시에서, 촉매는 EUO형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 1 이상의 10 MR 제올라이트, 1 이상의 12 MR 제올라이트, 및 임의로 1 이상의 8 MR 제올라이트를 혼합하여 제조

하며, 상기 제올라이트들은 분말 상태로 존재한다. 상기 제올라이트들의 혼합물은 당업자에게 공지되어 있는 임의의 분말 혼합 기법을 이용하여 제조한다. 제올라이트 분말의 혼합물이 생성되면, 당업자에게 공지된 임의의 기법을 적용하여 상기 혼합물을 제조한다. 특히, 이는 다공성 무기 매트릭스, 일반적으로 무정형의, 예를 들어 습윤 알루미나 겔 분말과 혼합할 수 있다. 이어서, 예를 들어 다이를 통해 압출시켜 혼합물을 성형하였다. 상기 성형은 알루미나 이외의 매트릭스, 예컨대 마그네시아, 무정형 실리카-알루미나, 천연 점토(카올린, 벤토나이트, 세피올라이트, 아타풀자이트), 실리카, 산화티탄, 산화붕소, 지르코니아, 인산암모늄, 인산티탄, 인산지르코늄, 석탄 및 이들의 혼합물로 실시할 수 있다. 바람직하게는 알루미나, 더욱 바람직하게는 감마 알루미나를 함유하는 매트릭스를 당업자에게 공지된 임의의 형태로 사용한다. 알루미나와 실리카의 혼합물, 또는 알루미나와 실리카-알루미나의 혼합물을 사용하는 것이 이로울 수 있다. 압출 이외의 기법, 예컨대 펠릿화 또는 보울 과립화(bowl granulation)를 적용할 수 있다. 상기 성형 단계 후, 수득한 촉매는 80~150℃ 범위의 온도에서 실시하는 건조 단계를 거친 후, 300~600℃ 범위, 바람직하게는 400~550℃ 범위의 온도에서 실시하는 하소 단계를 거친다.

- [0036] 본 발명의 촉매가 원소 주기율표의 VIB, VIIB 및 VIII 족의 금속으로부터 선택된 1 이상의 금속을 포함하는 경우, 금속이 없는 제올라이트를 성형한 후 상기 금속(들)은 당업자에게 공지되어 있고 금속을 촉매 지지체 상에 증착시킬 수 있는 임의의 방법을 적용하여 촉매 지지체 상에 증착시킨다. 용어 '촉매 지지체'는 전술한 바와 같은 성형, 건조 및 하소 후에 1 이상의 다공성 무기 매트릭스와 제올라이트(무금속)의 혼합물을 의미한다. 일반적으로 본 발명의 촉매의 상기 촉매 지지체는 하기 양의 매트릭스 또는 제올라이트를 가진다:
- [0037] · 1 이상의 제올라이트가 EUO형 구조이고, 1 이상의 제올라이트가 10 MR 제올라이트로부터 선택된 제올라이트이며, 1 이상의 제올라이트가 12 MR 제올라이트로부터 선택되고, 임의로 1 이상의 제올라이트가 8 MR 제올라이트로부터 선택되는 제올라이트 1~90 중량%, 바람직하게는 3~60 중량%, 더욱 바람직하게는 3~40 중량%;
- [0038] · 1 이상의 무정형 또는 저결정질의 산화물형 다공성 무기 매트릭스 10~99 중량%, 바람직하게는 40~97 중량%, 더욱 바람직하게는 60~97 중량%.
- [0039] 바람직한 경우에 촉매가 원소 주기율표의 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택되는 1 이상의 금속을 포함하는, 본 발명의 촉매를 제조하는 방법의 제2 실시는 전술되고 상기 촉매에 포함되는 제올라이트 중 1 이상을 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택된 1 이상의 금속으로 증착 처리한 후, 제올라이트 전체를 성형하는 것으로 구성된다.
- [0040] 바람직하게는, 1 이상의 EU-1 제올라이트를 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택되는 1 이상의 금속으로 증착 처리하였다. 10 MR 제올라이트 상에 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택된 1 이상의 금속을 증착시키고, 12 MR 제올라이트 상에 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택된 다른 1 이상의 금속을 증착시키는 것이 또한 유리하다. 본 발명의 촉매를 제조하는 방법의 제2 실시에서, 본 발명의 촉매에 존재하는 각각의 제올라이트 상에 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택된 동일한 금속, 바람직하게는 VIII 족의 1 이상의 금속, 더욱 바람직하게는 백금을 증착시키는 것이 또한 유리하다. 분말 상태로 존재하며 제올라이트 중 1 이상이 금속(들)로 충전된 상기 제올라이트들의 혼합물은 당업자에게 공지된 임의의 분말 혼합 기법을 적용하여 제조한다. 상기 분말 중 1 이상이 금속(들)로 충전된 상기 제올라이트 분말의 혼합물이 생성되면, 당업자에게 공지된 임의의 기법을 적용하여 상기 혼합물을 성형한다. 특히, 이는 다공성 무기 매트릭스, 일반적으로 무정형의, 예를 들어 습윤 알루미나 겔 분말과 혼합할 수 있다. 이어서, 예를 들어 다이를 통해 압출시켜 혼합물을 성형한다. 상기 성형은, 예를 들어 알루미나 이외의 매트릭스, 예컨대 마그네시아, 무정형 실리카-알루미나, 천연 점토(카올린, 벤토나이트, 세피올라이트, 아타풀자이트), 실리카, 산화티탄, 산화붕소, 지르코니아, 인산암모늄, 인산티탄, 인산지르코늄, 석탄 및 이들의 혼합물로 실시할 수 있다. 바람직하게는 알루미나, 더욱 바람직하게는 감마 알루미나를 함유하는 매트릭스를 당업자에게 공지된 임의의 형태로 사용한다. 알루미나와 실리카의 혼합물, 또는 알루미나와 실리카-알루미나의 혼합물을 사용하는 것이 이로울 수 있다. 압출 이외의 기법, 예컨대 펠릿화 또는 보울 과립화를 적용할 수 있다. 상기 성형 단계 후, 수득한 생성물은 80~150℃ 범위의 온도에서 실시하는 건조 단계를 거친 후, 300~600℃ 범위, 바람직하게는 400~550℃ 범위의 온도에서 실시하는 하소 단계를 거친다.
- [0041] 전술한 1 이상의 제올라이트, 및/또는 본 발명의 촉매를 제조하는 방법의 제1 및 제2 실시에 따른 촉매 지지체 상에 상기 금속을 증착시키는 위해서, 경쟁적인 양이온 교환 기법을 적용할 수 있으며, 여기서 경쟁체는 질산암모늄인 것이 바람직하고, 경쟁체와 금속성 전구체와의 경쟁 비율은 약 5 이상, 유리하게는 5~200 범위에 있다. 전식 함침 또는 공침 기법을 또한 적용할 수 있다.
- [0042] 사용할 수 있는 VIII 족 금속의 공급원은 당업자에게 공지되어 있다. 사용할 수 있는 예로는 질산염, 황산염, 인

산염, 할로겐화물, 예를 들어, 염화물, 불화물 또는 불화물, 카르복실산염, 예컨대 아세트산염 및 탄산염이 있다. 백금의 경우, 헥사클로로백금산 또는 백금 테트라아민을 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 VIII 족 금속의 공급원은 또한 당업자에게 공지되어 있다. 레늄의 경우, 암모늄 퍼레네이트 착물 $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$ 또는 퍼레늄산을 보통 사용한다. 사용할 수 있는 VIB 족 금속의 공급원은 당업자에게 공지되어 있다. 몰리브덴의 경우, 몰리브덴산 및 이의 염, 특히 이의 암모늄 염, 예컨대 몰리브덴산암모늄, 칠몰리브덴산암모늄뿐만 아니라 인몰리브덴산을 사용할 수 있다. 칠몰리브덴산암모늄 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 금속(들)의 증착 후, 보통 300~600℃에서 0.5~10 시간 동안, 바람직하게는 350~550℃에서 1~4 시간 동안 공기 또는 산소 중에서 하소시키는 것이 일반적이다. 이후, 300~600℃에서 1~10 시간 동안, 바람직하게는 350~550℃에서 2~5 시간 동안 수소에서 환원시킬 수 있다.

[0043] 본 발명의 촉매를 제조하는 제1 또는 제2 실시에서, 및 상기 촉매가 원소 주기율표의 VIB, VIIB 및 VIII 족 금속으로부터 선택된 1 이상의 금속 및 IIIA 및 IVA 족 금속으로부터 선택된 1 이상의 임의의 추가 금속을 포함하는 바람직한 경우에서, 상기 금속은 또한 상기 제올라이트 상에 직접 증착하지 않고, 음이온 교환을 이용하여 성형 단계 이전 또는 이후에 3개의 제올라이트, 임의로 4개의 제올라이트, 및 1 이상의 매트릭스에 의해 형성된 촉매 지지체의 다공성 무기 매트릭스 상에 증착시킬 수 있다. 백금 증착의 경우에 언급할 수 있는 예는 헥사클로로백금산 착물 H_2PtCl_6 을 사용하는 것이고, 레늄 증착의 경우에는 퍼레늄산 HReO_4 를 사용하는 것이 있다. 일반적으로, 증착 이전과 마찬가지로 금속(들)의 증착 이후에, 상기 촉매는 상기 명시한 바와 같이 하소 후 수소 중 환원을 거친다.

[0044] 본 발명의 촉매가 여러 금속을 함유하는 경우, 적용하는 촉매 제조 방식에 따라 성형 이전 또는 이후에 동일한 방법으로 또는 상이한 기법으로 및 임의의 순서로 상기 촉매를 투입할 수 있다. 적용하는 기법이 이온 교환인 경우, 필요량의 금속을 투입하는 데 연속으로 여러 교환이 필요할 수 있다.

[0045] 본 발명의 촉매 제조 방식과 상관없이, 상기 촉매의 하소 후에 일반적으로 300~600℃ 범위, 바람직하게는 350~550℃ 범위의 온도에서 1~10 시간, 바람직하게는 2~5 시간 범위 동안 수소에서 환원시킬 수 있다. 상기 환원은 소정의 반응에서 상기 촉매를 사용하는 장소와 관련하여 계 외 또는 계 내에서 실시할 수 있다.

[0046] 상기 정의된 각각의 군 중 3개의 제올라이트, 임의로 4개의 제올라이트의 분배는 본 발명의 촉매에 존재하는 각 제올라이트의 양이, 상기 촉매에 투입되는 제올라이트 전체에 대한 제올라이트의 중량%로서, 1~98 중량%, 바람직하게는 2~60 중량%, 더욱 바람직하게는 4~50 중량%일 수 있도록 하는 분배이다.

[0047] 본 발명의 촉매는 상이한 형태 및 치수를 갖는 과립으로 성형된다. 이것은 일반적으로 원통형 압출물 또는 다엽형 압출물(예컨대, 곧은 형상 또는 굽은 형상을 갖는 이엽형, 삼엽형 또는 다엽형)의 형태로 사용되지만, 임의로 분말형, 펠렛형, 정제형, 고리형, 비드형 또는 바퀴형으로 제조 및 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 촉매는 임의로 황을 함유할 수 있다. 이 경우, 황은 접촉 반응 전에 계 내에서 또는 계 외에서 상기 언급된 원소(들)를 함유하는 형성 및 하소된 촉매 내로 투입된다. 황화는 디메틸디설파이드 또는 황화수소와 같은 당업자에게 공지된 임의의 황화제를 사용하여 실시한다. 임의의 황화를 환원 후에 실시한다. 계 내 황화의 경우, 촉매가 이미 환원되지 않았다면 황화 전에 환원을 실시한다. 계 외 황화의 경우, 환원 후에 황화를 실시한다.

[0049] 본 발명은 또한 탄화수소 전환 방법에서의 본 발명 촉매의 용도에 관한 것이다. 더 정확하게는, 본 발명은 본 발명에 따른 촉매의 존재 하에 실시되는 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물이 포함된 공급물의 이성화 방법에 관한 것이다. 상기 공급물은 크실렌 및 에틸벤젠의 혼합물을 포함한다. 상기 방법은 임의의 액상 없이 기상으로 실시하는 것이 바람직하다. 상기 방법은 일반적으로 이하의 조작 조건 하에 실시한다:

[0050] • 300~500℃, 바람직하게는 320~450℃, 더 바람직하게는 340~430℃의 온도;

[0051] • 0.3~1.5 MPa 범위, 바람직하게는 0.4~1.2 MPa 범위, 더욱 바람직하게는 0.7~1.2 MPa 범위의 수소 분압;

[0052] • 0.45~1.9 MPa 범위, 바람직하게는 0.6~1.5 MPa 범위의 총압;

[0053] • 시간당 촉매(kg)당 도입되는 공급물(kg)로 표현할 때, 0.25~30 h^{-1} 범위, 바람직하게는 1~10 h^{-1} 범위, 더욱 바람직하게는 2~6 h^{-1} 범위의 시간당 공간 속도.

[0054] 이하의 실시예는 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한함 없이 본 발명을 예시한다.

실시예

- [0055] 실시예 1: EU0형 구조를 갖는 제올라이트를 기반으로 하는 촉매의 제조(비교예)
- [0056] 출발 물질은, 전체 Si/Al 원자비가 13.6이고 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 중량 함유율이 약 1.5%로서 이해 해당하는 Na/Al 원자비가 0.6인, 유기 주형 화합물, 규소 및 알루미늄을 포함하는 합성 EU-1 제올라이트였다. 먼저, 상기 EU-1 제올라이트를 공기 스트림 중 550℃에서 6 시간 동안 건조 하소 처리하였다. 이후, 수득한 고체를 각 교환에 대해서 약 100℃에서 4 시간 동안 10 N NH_4NO_3 용액에서 3회 이온 교환 처리하였다. 상기 처리 중점에서, NH_4NO_3 형태의 EU-1 제올라이트는 전체 Si/Al 원자비가 18.3이고, 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 중량 함유율이 50 ppm이었으며, 이는 Na/Al 원자비 0.003에 해당하였다. 이어서, EU-1 제올라이트를 알루미나 겔과 함께 압출시켜 성형하여 건조 및 건조 공기 중 하소 후 직경이 1.4 mm인 압출물로 이루어진 지지체를 수득하였으며, 이는 H 형태의 EU-1 제올라이트 15 중량% 및 알루미나 85 중량%를 함유하였다.
- [0057] 수득한 지지체는 경쟁제(염산)의 존재 하에 헥사클로로백금산과 음이온 교환 처리하여 촉매 중량에 대해서 백금 0.3 중량%를 투입하였다. 이어서, 습윤 고체를 120℃에서 12 시간 동안 건조시키고, 500℃ 온도의 건조 공기 흐름에서 1 시간 동안 하소시켰다. 이와 같이 수득한 촉매 C0은 H 형태의 EU-1 제올라이트 15.0 중량%, 알루미나 84.7 중량% 및 백금 0.3 중량%를 함유하였다.
- [0058] 실시예 2: EU0형 구조를 갖는 제올라이트, 10 MR 제올라이트 및 12 MR 제올라이트를 기반으로 하는 촉매의 제조(본 발명의 실시예)
- [0059] 본 발명을 예시하는 촉매를 제조하는 데 사용되는 제올라이트는 표 1에서 이의 조성(Si/Al 원자비) 및 이의 잔류 나트륨 함유율과 함께 나타내었다. 관련 제올라이트는 산 형태로 존재한다.
- [0060] EU-1 제올라이트는 실시예 1에서 기술한 방법으로 합성하였다. 550℃의 공기에서 하소시킨 후, 이어서 10 N NH_4NO_3 용액에서 4 시간 동안 3회 이온 교환한 후, 상기 제올라이트는 Si/Al 원자비가 18.3이고, Na/Al 원자비가 0.003이었으며, 이는 Na 함유율 50 ppm에 해당하였다.
- [0061] 베타, 모데나이트, Y 및 ZSM-5 제올라이트는 시판용 제올라이트(Zeolyst)였다.
- [0062] NU-87 제올라이트를 유럽 특허 출원 EP-A-0 377 291 또는 EP-B-0 378 916에 따라 합성하였다. 이는 전체 Si/Al 원자비가 17.2이고, 나트륨 함유율이 1256 중량ppm이었다. 먼저, 상기 NU-87 제올라이트를 공기 및 질소 스트림 중 550℃에서 6 시간 동안 건조 하소 처리하였다. 이후, 수득한 고체를 약 100℃에서 4 시간 동안 10 N NH_4NO_3 용액에서 이온 교환 처리하였다. 이어서, NU-87 제올라이트를 약 100℃에서 5 시간 동안 7 N 질산 용액으로 처리하였다. 사용한 질산의 부피 V(ml)는 건조 NU87 제올라이트 중량 W의 10 배였다($V/W = 10$). 7 N 질산으로의 상기 처리는 동일한 조작 조건 하에서 2회 실시하였다.
- [0063] 상기 처리 중점에서, 수득한 제올라이트는 H 형태로 존재하고, 전체 Si/Al 원자비가 33.3이며, Na 함유율이 10 ppm이었다.
- [0064] IM-5 제올라이트는 특허 출원 EP-A-0 946 416 또는 US-A-6 136 290의 실시예 1에 따라 합성하였으며, 상기 문헌 각각의 내용을 본 원에서 참조 인용하였다.

표 1

10 MR 및 12 MR 제올라이트			
제올라이트	Si/Al(XRF)	Na(ppm)	유형
베타	12.5	87	12 MR
ZSM-5	17.5	132	10 MR
모데나이트	10.0	109	12 MR
IM-5	12.0	84	10 MR
NU87	33.3	10	10 MR
Y	15.3	63	12 MR
EU-1	18.3	50	

[0066] 분말 상태로 존재하는 제올라이트는 기계적으로 혼합한 후, 알루미나 겔과 함께 압출 성형시켜, 100℃에서 밤새 건조시키고 500℃에서 건조 공기로 하소시킨 후, 제올라이트 15 중량%(각 지지체는 EU-1 제올라이트, 10 MR 제올라이트 및 12 MR 제올라이트를 함유함) 및 알루미나 85 중량%를 함유하는 지지체를 수득하였다. 상기 지지체 중 제올라이트 부분은 3개의 상이한 제올라이트의 기계적 혼합물로 이루어지며 성형 전에 생성하였다. 상기 제올라이트계 지지체 중 제올라이트의 중량 분배 및 각 지지체에 존재하는 제올라이트의 유형은 표 2에 제시하였다.

[0067] 촉매 C2~C8을 제조하기 위해, 3개의 상이한 제올라이트, 즉 EU0형 구조를 갖는 1 이상의 제올라이트, 1 이상의 10 MR 제올라이트 및 1 이상의 12 MR 제올라이트의 혼합물을 포함하는 제올라이트계 지지체를 금속성 전구체의 용액, 금속이 백금인 경우에는 헥사클로로백금산 H_2PtCl_6 의 용액(C2~C5 및 C8) 또는 금속이 레늄인 경우에는 퍼레늄산의 용액(C6 및 C7)을 사용하여 건식 함침 처리하였다. 촉매 C7에 대해서, 인듐은 레늄의 건식 함침 및 120℃에서의 밤샘 건조 후 상기 지지체 상에 증착되는 염화인듐의 건식 함침에 의하여 증착된다. 촉매 C8에 대해서, 주석은 Pt의 건식 함침 및 120℃에서의 밤샘 건조 후 상기 지지체 상에 증착되는 염화주석의 건식 함침에 의하여 증착된다.

[0068] 다양한 치치제 상에 모든 금속을 증착시킨 후, 이어서 각각의 습윤 고체를 120℃에서 12 시간 동안 건조시키고, 500℃의 건조 공기 스트림에서 1 시간 동안 하소시켰다. 수득한 촉매의 조성을 표 2에 나타내었다.

표 2

EU-1 제올라이트, 10 MR 제올라이트 및 12 MR 제올라이트를 함유하는 촉매			
촉매	제올라이트(들)	제올라이트의 분배	% 금속
C1	EU-1 + ZSM-5 + 베타	50/25/25	무
C2	EU-1 + ZSM-5 + 베타	50/25/25	0.3% Pt
C3	EU-1 + ZSM-5 + 모데나이트	50/25/25	0.3% Pt
C4	EU-1 + IM-5 + 베타	50/25/25	0.3% Pt
C5	EU-1 + Y + NU-87	50/10/40	0.3% Pt
C6	EU-1 + ZSM-5 + 모데나이트	50/10/40	0.3% Re
C7	EU-1 + ZSM-5 + 모데나이트	50/10/40	0.3% Re - 0.3% In
C8	EU-1 + ZSM-5 + 모데나이트	50/25/25	0.3% Pt - 0.3% Sn

[0070] 실시예 3: 방향족 C8 유분의 이성화에 의한 촉매 C0~C8의 촉매 특성 평가

[0071] 촉매 C0~C8의 성능을 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물, 주로 메타-크실렌, 오르토-크실렌 및 에틸벤젠을 포함하는 방향족 유분을 이성화하여 평가하였다. 적용한 조작 조건은 하기와 같았다:

[0072] · 온도 = 390℃;

[0073] · 압력 = 15 bar;

[0074] · H_2 의 부분압 = 12 bar.

[0075] 금속에 대한 황의 원자비가 1.5이 되도록 하는 농도로 수소 존재 하에서 디메틸디설파이드(DMDS)를 함유하는 공급물로 촉매를 전처리하였다. 이어서, 상기 촉매를 수소 흐름 중 400℃에서 3 시간 동안 방치한 후, 상기 공급물을 투입하였다.

[0076] 상기 촉매를 에틸벤젠 변환에 의한 활성의 관점, 및 파라-크실렌의 준평형에서의 순수 손실에 의한 선택성의 관점에서 비교하였다.

[0077] 이성화 반응은 3 유형의 손실을 발생시키는 부반응을 유발시킨다: 나프텐 개환 반응 후 분해로 실질적으로 유발되는 파라핀으로의 손실, 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족(AC8)의 불균등화 및 트랜스알킬화로 형성된 방향족으로의 손실, 및 최종적으로 방향족 수소화로 인한 8개의 탄소 원자를 함유하는 나프텐(N8)을 포함하는 나프텐으로의 손실. N8은 재순환되기 때문에, N8 이외의 나프텐을 포함하는 분해 및 불균등화/트랜스알킬화의 손실

들(이들의 합이 순수 손실을 구성함)을 비교하게 된다.

분해에 의한 손실(P1)은 1~8개의 탄소 원자를 함유하는 파라핀(PAR)의 형태의 AC8 손실이다:

$$P1(\text{중량}\%) = 100 \times [(\%PAR_{\text{유출물}} \times \text{유출물 중량}) - (\%PAR_{\text{공급물}} \times \text{공급물 중량})] / (\%AC8_{\text{공급물}} \times \text{공급물 중량}).$$

불균등화/트랜스알킬화의 손실(P2)은 N8 이외의 나프텐, 톨루엔, 벤젠 및 C9 + 방향족 (OAN)의 형태의 AC8 손실이다:

$$P2(\text{중량}\%) = 100 \times [(\%OAN_{\text{유출물}} \times \text{유출물 중량}) - (\%OAN_{\text{공급물}} \times \text{공급물 중량})] / (\%AC8_{\text{공급물}} \times \text{공급물 중량}).$$

손실 P1 및 P2의 합이 순수 손실을 의미한다.

표 3에 나타난 데이터는 동일한 실험 조건 및 준등평형(98%)에서 획득하였다.

표 3

촉매 C0~C8의 촉매 평가									
촉매	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
EB 전환율(%)	61.3	61.9	62.8	63.2	62.2	63.1	64.2	64.3	63.4
순수 손실(중량 %)	6.2	5.9	5.7	5.1	4.8	4.9	5.8	5.4	4.9

각각 EUO형 구조를 갖는 제올라이트, 10 MR 제올라이트 및 12 MR 제올라이트로 구성된 본 발명의 촉매 C1~C8은 우수한 에틸벤젠 전환율과 순수 손실의 감소를 제공하며, 이는 EUO형 구조를 갖는 하나의 제올라이트만을 기반으로 하는 촉매 C0을 사용하여 획득한 성능에 비해 2차 반응이 제한되었음을 의미한다. 금속, 백금 또는 레늄(C2~C6)의 지지체로의 도입은 또한 금속이 없는 촉매 C1에 비해 순수 손실을 감소시키고 에틸벤젠 전환율을 향상시킨다. 추가 금속, 주석 또는 인듐(각각 C8, C7)의 도입은 단일 금속(각각 C3, C6)만을 함유하는 촉매에 의해 획득되는 성능에 비해 더욱 현저하게 순수 손실을 감소시키고 에틸벤젠 전환율을 더욱 향상시킨다.