

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B01J 29/70 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년07월11일 10-0565134 2006년03월22일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1998-0056730 1998년12월21일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-1999-0063270 1999년07월26일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장	97/16.456 97/16.458	1997년12월22일 1997년12월22일	프랑스(FR) 프랑스(FR)
------------	------------------------	----------------------------	--------------------

(73) 특허권자 앵스띠뛰 프랑세 뒤 빠뜨롤
프랑스 루이-말메종 세테 92852 아브뉴 드 브와 브레오 1 & 4

(72) 발명자 메르랭 엘리자베스
프랑스 루이 말메종 92500 튀 베게 3

알라리오 파비오
프랑스 뇌이뤼 쉬르 센 튀 드 레글리즈 16

라콩브 실비
프랑스 루이 말메종 92500 아브뉴 가브리엘 페리 39 비스

베나지 에릭
프랑스 샤또 78400 튀 르 발 사블롱 44

줄뤼 장 프랑스와
프랑스 리용 69006 튀 쉘리 52

(74) 대리인 신정건
김두규
나영환

심사관 : 이재석

(54) 제올라이트EUO를 함유하는 촉매, 및 분자당 8개의 탄소 원자를 함유한 방향족 화합물의 이성화 반응에 이 촉매를 사용하는 방법

요약

본 발명은, EUO 구조형을 가진 적어도 부분 산 형태의 1종 이상의 제올라이트(예, EU-1), 1종 이상의 매트릭스, 및 주기율표의 VIII족의 1종 이상의 금속을 함유하고, 상기 제올라이트는 실리콘, 및 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 구성된 군(바람직하게는, 알루미늄 및 붕소로 구성된 군) 중에서 선택된 1종 이상의 원소(T)를, Si/T의 전체비가 5 이상이 되도록 함유하는 촉매에 관한 것으로서, 이 촉매는, VIII족 금속의 분산도가 50% 내지 100%이고, VIII족 금속의 거시적 분포 계수는 0.7

내지 1.3이며, 베드 압착 강도가 0.7 MPa 이상이 될 정도의 기계적 강도를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 촉매의 제조 방법, 분자 당 8개의 탄소원자를 함유한 방향족 화합물의 이성화 반응에 상기 촉매를 사용하는 방법에 관한 것이기도 하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 EUO 구조형을 가진 적어도 부분 산 형태의 1종 이상의 제올라이트(예, EU-I 제올라이트), 1종 이상의 매트릭스(결합제), 원소 주기율표(문헌 [Handbook of Physics and Chemistry, 76판] 참조)의 VIII족 원소 1종 이상, 원소 주기율표의 IIIA 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 임의의 1종 이상의 금속, 및 임의의 황을 함유하는 촉매에 관한 것으로서, 이때 상기 제올라이트는 실리콘, 및 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 구성된 군(바람직하게는 알루미늄 및 붕소로 구성된 군) 중에서 선택된 1종 이상의 원소(T)를, Si/T의 전체비가 5 이상, 바람직하게는 5 내지 100이 되도록 함유하며, VIII족 금속은 매트릭스 상에 침착되는데, 이때 이들 촉매 표면 상의 금속 분산도는 양호하고 촉매 입자에 걸친 분포도 역시 양호하다. 이렇게 제조된 촉매(예, 볼 또는 압출물 형태)는 기계적 강도가 양호하다.

본 발명은 또한 분자당 8개의 탄소원자를 함유한 방향족 화합물의 이성화반응에 상기 촉매를 사용하는 방법에 관한 것이기도 하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

에틸벤젠을 크실렌으로 이성화시키는 데에는 VIII족 금속이 존재해야 한다. 모데나이트 및 VIII족 금속을 주성분으로 하는 적정 배합에 의하면, 부수 반응을 상당한 정도로 유발시키는 촉매가 제조된다. 이러한 부수 반응의 예는, 나프텐 개환 반응 또는 이후의 크래킹 반응, 또는 원치않는 방향족 물질을 형성시키는 C₈ 방향족 물질의 변이(dismutation) 및 트랜스알킬화 반응이 있다. 따라서 보다 선택적인 신규 촉매의 개발이 특히 중요시되고 있다.

ZSM-5는 C₈의 방향족 분획의 이성화 반응에 단독으로 또는 다른 제올라이트(예, 모데나이트)와 혼합되어 사용되는 하나의 제올라이트이다. 그러한 촉매는 미국 특허 제A-467 129호, 미국 특허 제A-4 482 773호 및 유럽 특허 제B-0 138 617호에 기재되어 있다. 다른 촉매들은 모데나이트를 주성분으로 함유하며, 미국 특허 제A 4 723 051호, 미국 특허 제A 4 665 258호 및 프랑스 특허 제A 2 447 903호에 기재되어 있다.

모데나이트의 선택성 부족은, 예를 들어 프랑스 특허 제A-2 691 914호에 기재된 바와 같이 특정의 처리 및/또는 배합을 적정화시키면 개선될 수 있다. 그러한 기술에 의하면 부수적인 변이 반응이 감소할 수 있다.

종래 기술에서 이미 공지된 EUO 구조형을 가진 EU-1 제올라이트는, 기공 직경이 4.1 x 5.7 Å(1 Å = 앙스트롬 = 10⁻¹⁰ m)인 1차원적 다공성 틀을 가진다(더블유.엠.마이어 및 디.에이치.울슨의 문헌 [Atlas of Zeolite Structure Types, 4판, 1996] 참조). 또한, 엔.에이. 브리스코 외 다수는 그의 논문[the review Zeolite, 1988, 8, 74]에서, 그러한 1차원적 채널은 깊이가 8.1 Å이고 직경이 6.8 x 5.8 Å인 측면 포켓을 가지고 있다고 진술하고 있다. EU-1 제올라이트의 합성 방법 및 이 제올라이트의 물리 화학적 특성은 유럽 특허 제B1-0 042 226호에 기재되어 있다. 미국 특허 제A-4 640 829호는, 더블유.엠.마이어 및 디.에이치.울슨의 문헌 [Atlas of Zeolite Structure Types, 4판, 1996]에 EU-1 제올라이트와 동일한 EUO 구조형을 갖는 것으로 기재된 ZSM-5에 관한 것이다. 이 특허에는, 유럽 특허 제B1-0 042 226호에 기재된 EU-1 제올라이트와 다른 ZSM-5의 합성법이 기재되어 있다. 유럽 특허 제A1 0 051 318호는, 더블유.엠.마이어 및 디.에이치.울슨의 문헌 [Atlas of Zeolite Structure Types, 4판, 1996]에 EU-1 제올라이트와 동일한 EUO 구조형을 갖는 것으로 기재되어 있는 TPZ-3 제올라이트, 및 이 제올라이트를 제조된 상태로 함유하는 촉매로서 사용하는 방법에 관한 것이다. 이 특허에는, TPZ-3 제올라이트의 제조 방법의 예로서, 제올라이트 분말과 결합제의 기계적 혼합물을 펠릿화하여 펠릿을 제조하는 방법을 제시하고 있다. 이 펠릿은 TPZ-3 제올라이트, 결합제, 및 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐 및 플라티늄으로 구성된 군 중에서 선택된 임의의 1종 이상의 원소(금속 또는 금속 산화물 형태)를 함유한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은,

실리콘, 및 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소, 바람직하게는 알루미늄 및 붕소로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소(T)를, Si/T의 전체 원자비가 5 이상, 바람직하게는 약 5 내지 100이 되도록 함유하며, 적어도 부분 산 형태, 바람직하게는 실질적으로 완전 산 형태인, EUO 구조형을 가진 1종 이상의 제올라이트(예, EU-1 제올라이트),

1종 이상의 매트릭스(결합제), 예를 들면 알루미나,

주기율표의 VIII족에서 선택된 1종 이상의 원소,

주기율표의 VIII족 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 임의의 1종 이상의 금속, 및

임의의 황을 함유하는 촉매로서,

VIII족 금속(들)의 분산도는, 화학 흡착법(예, 역가법 또는 일산화탄소의 화학 흡착법)을 통해 측정된 결과 50% 내지 100%, 바람직하게는 60% 내지 100%, 더욱 바람직하게는 70% 내지 100%이고,

캐스테잉(Castaing) 미소 탐침법을 사용하여 측정된 윤곽으로부터 산출되고, 촉매 입자의 테두리 대 중심부의 상기 금속 농도비로서 정의되는 상기 금속(들)의 거시적 분포 계수는 0.7 내지 1.3, 바람직하게는 0.8 내지 1.2이며,

베드 압착 강도는 셀 방법(SMS 1471-74)을 사용하여 측정된 결과 0.7 MPa 이상인 것이 특징인 촉매를 제조하기에 이르렀다.

이 촉매는, 방향족 C₈분획, 즉 크실렌과 임의의 에틸벤젠으로 구성된 혼합물의 이성화 반응 등의 탄화수소 변이 반응에 대해 우수한 촉매적 성능을 나타내 보인다.

보다 구체적으로, 매트릭스(결합제)는, 천연 점토(예, 카올린 또는 벤토나이트), 합성 점토, 마그네시아, 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 이산화티탄, 산화붕소, 지르코니아, 인산알루미늄, 인산티탄 및 인산지르코늄으로 구성된 군, 바람직하게는 알루미나 및 점토로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소로 구성된다.

본 발명의 촉매 중에 함유된 EUO 구조형을 가진 제올라이트, 바람직하게는 EU-I 제올라이트는 적어도 부분 산 형태, 바람직하게는 실질적으로 완전 산 형태 (즉, 이것의 수소(H⁺) 형태)로 존재하는데, 이때 나트륨 함량은 Na/T의 원자비가 0.5이하, 바람직하게는 0.1 이하, 더욱 바람직하게는 0.02 이하가 되도록 정해진다.

보다 구체적으로 본 발명의 촉매는,

실리콘, 및 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 구성된 군, 바람직하게는 알루미늄 및 붕소로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소(T)를 함유하며, Si/T의 총 원자비가 5 이상 바람직하게는 5 내지 100, 더욱 바람직하게는 5 내지 80인 적어도 부분 산 형태의 EUO 구조형을 가진 1종 이상의 제올라이트(예, EU-I 제올라이트) 1 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 4 중량% 내지 40 중량%,

주기율표의 VIII족, 바람직하게는 플래티늄 및 팔라듐으로 구성된 군 중에서 선택된 1종이상의 원소, 더욱 바람직하게는 플래티늄[이들 원소(들)의 중량 함량은 통상 0.01% 내지 2.0%, 바람직하게는 0.05% 내지 1.0%이다. VIII족 원소(들)의 분산도는, 화학 흡착법을 통해 측정된 결과 50% 내지 100%, 바람직하게는 60% 내지 100%, 더욱 바람직하게는 70% 내지 100%이고, 거시적 분포 계수는, 카스테잉 미소 탐침을 사용하여 측정된 윤곽을 통해 계산하고 촉매 입자의 테두리에 대한 중심부의 VIII족 원소들의 농도비로서 정의되며, 그 값은 0.7 내지 1.3, 바람직하게는 0.8 내지 1.2이다],

주기율표의 VIII족 및 IVA족으로 구성된 군, 바람직하게는 인듐 및 주석으로 구성된 군 중에서 선택된 임의의 1종 이상의 추가 원소[이들 원소(들)의 중량 함량은 통상 0.01% 내지 2.0%, 바람직하게는 0.05% 내지 1.0%임],

침착된 VIII족 금속의 원자수에 대한 황 원자 수의 비가 0.5 내지 2가 되도록 함량이 정해지는 임의의 황, 및

촉매의 총 함량이 100%가 되도록 나머지 함량을 구성하는 1종 이상의 매트릭스를 함유한다.

이 촉매는, 기계적 특성을 나타내주는 베드 압착 강도가 쉘 방법(SMS 1471-74)을 사용하여 측정했을 때 0.7 MPa 이상이다.

1종 이상의 VIII족 원소의 침착 반응은, 화학 흡착법을 통해 측정된 원소(들)의 분산도가 50% 내지 100%, 바람직하게는 60% 내지 100%, 더욱 바람직하게는 70% 내지 100%가 되도록 수행한다. EUO구조형을 가진 제올라이트(예, EU-I 제올라이트)를, 예를 들어 볼 형태 또는 압출물 형태로 성형한 후에, 주기율표의 VIII족 원소 1종 이상 및 임의로 IIIA족 및 IVA족의 1종 이상의 원소를 혼입시키면, 이들 원소가 성형 촉매 중에 양호하게 분포한다. 이러한 분포는, 캐스테인 미소 탐침을 사용하여 산출된 윤곽을 특징으로 한다. 촉매 입자 테두리에 대한 입자 중심부의 각 VIII족 원소의 농도비는 분포 계수로서 정의되며, 그 값은 0.7 내지 1.3, 바람직하게는 0.8 내지 1.2이어야 한다.

본 발명은 또한 촉매의 제조 방법에 관한 것이기도 하다. 본 발명의 촉매는, 먼저 EUO 구조형을 가진 제올라이트, 예를 들어 합성된 제올라이트를 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예를 들면 건조 기류 중에서 하소시켜 제올라이트 미공내에 폐색된 유기 템플레이트(template)를 제거하는 방법으로 처리하는 단계, 및 예를 들어 1종 이상의 NH_4NO_3 용액을 사용하여 1회 이상의 이온 교환 과정을 수행하여, 제올라이트의 양이온 위치에 존재하는 알칼리 양이온(특히, 나트륨)을 적어도 일부, 바람직하게는 실질적으로 모두 제거하는 단계를 통해 제조한다.

이후의 촉매 제조 과정은, 상기 제조된 제올라이트와 매트릭스를 혼합한 후 성형하는 단계이다. 본 발명의 촉매는 그 용도에 따라 압출물 형태 또는 볼 형태로 성형하는 것이 바람직하다. 제올라이트 성형 조건, 매트릭스의 선택 종류, 제올라이트의 사전 연마 처리 여부, 펄타이징(peptising) 여부, 기공 형성제의 첨가 여부, 혼합 시간, 압출 시간(촉매를 압출물 형태로 성형한 경우), 건조 속도 및 건조 시간, 압출물 또는 볼 형태인 것이 바람직한 촉매가 형성되도록 각 매트릭스에 맞게 당업자에게 잘 알려진 관례에 따라 결정한다.

이후의 촉매 제조 과정은, 바람직하게는 건조, 예를 들어 통상 상온 내지 250°C, 바람직하게는 40~200°C의 온도에서 오븐 건조시킨 후 통상 250~600°C에서 하소시키는 단계이다. 상기 건조 단계는 하소 과정을 수행하는 데 필요한 온도 상승 과정 도중에 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 EUO 형 구조를 가진 제올라이트(예, EU-1 제올라이트)는 유기 템플레이트 및 알칼리성 양이온(통상, 나트륨)을 함유하는 합성 제올라이트 형태로 제조할 수 있다. 이러한 경우, 건조 공기 중에서 하소시켜 유기 템플레이트를 제거하는 단계 및 1종 이상의 NH_4NO_3 용액을 사용하는 이온 교환 단계는 제올라이트 및 매트릭스를 포함하는 촉매에 대해 수행한다.

하소 후 산출된 볼 또는 압출물 형태의 촉매는, 쉘 방법(SMS 1471-74)을 사용하여 측정한 베드 압착 강도가 0.7 MPa 이상인 기계적 특성을 갖는다.

주기율표 VIII족에서 선택된 임의의 1종 이상의 원소, 및 원소 주기율표의 IIIA족 및 IVA족 중에서 선택된 1종 이상의 원소의 침착 과정은, 제조 과정 중 임의의 시점, 즉 성형 이전, 또는 원소(들)의 전구체(들)와 매트릭스로 구성된 혼합물과 제올라이트를 혼합할 때, 또는 바람직하게는 성형 과정 후에 수행할 수 있다.

성형 단계 후, VIII족의 1종 이상의 원소, 및 임의로 IIIA족 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 첨가하는 경우에는, 매트릭스-제올라이트 혼합물의 하소 전 또는 바람직하게는 하소 후에 원소(들)를 첨가할 수 있다. 첨가된 원소(들)는 통상 제올라이트 상에 실질적으로 완전히 또는 부분적으로, 매트릭스 상에는 부분적으로 또는 바람직하게는 실질적으로 완전히 침착시키는데, 이 과정은 침착 과정 동안 사용된 매개 변수(예, 원소(들) 전구체의 성질)를 적절히 선택하여 공지된 방식으로 수행한다. 1종 이상의 VIII족 원소의 침착 과정은 통상 건식 함침법, 과잉 함침법, 또는 바람직하게는 이온 교환법(들)을 사용하여 수행한다. 플라티늄 및/또는 팔라듐을 주성분으로 하는 전구체로부터 이온 교환하는 경우에는, 통상 경쟁제(예, 염산)의 존재 또는 부재 하에 헥사클로로플라티딘 및/또는 헥사클로로팔라딘산과 같은 플라티늄 염 및/또는 팔라듐 염을 사용한다. 원소 주기율표의 IIIA족 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 다른 금속도 또한 혼입시키는 경우에는, 당업자에게 공지된 임의의 침착 기술 및 임의의 전구체가 추가 금속을 혼입시키는 데 적합하다.

촉매가 주기율표의 VIII족 원소를 다수 종 함유하는 경우에는, 동일한 방식으로, 또는 다른 기술을 사용하여 임의의 순서대로 금속을 혼입시킬 수 있다. 주기율표의 족 IIIA족 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 금속도 또한 혼입시키는 경우에는, VIII족 및 IIIA족 및 IVA족 중에서 선택된 원소를 1단계 이상에 걸쳐 각각 도는 동시에 혼입시킬 수 있다. 원소 1종 이상을 각각 첨가하는 경우에는, VIII족 원소(들)의 첨가 전에 첨가하는 것이 바람직하다. IIIA족 또는 IVA족 원소 1종 이상을 각각 첨가하는 경우에는, VIII족 원소(들)의 첨가 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 사용된 침착 기술이 이온 교환법인 경우에는, 필요량의 금속을 혼입시키는 데 연속적인 여러 이온 교환 단계를 수행할 필요가 있다.

플라티늄은 통상 헥사클로로플라티난 형태로 매트릭스 내에 혼입되나, 임의의 귀금속을 혼입시키는 데에는 암모니아 화합물 등(예, 암모늄 클로로플라티네이트, 디카르보닐 플라티늄 디클로라이드, 헥사히드록시플라티난, 염화팔라듐, 또는 질산팔라듐)을 사용할 수도 있다.

본 발명에서는, 예를 들어 암모니아 화합물을 사용함으로써 플라티늄 족에서 선택된 1종 이상의 귀금속을 사용할 수 있다. 이러한 경우 귀금속은 제올라이트 상에 침착된다.

플라티늄의 예로는, 식 $Pt(NH_3)_4X_2$ 의 플라티늄 II 테트라민염, 식 $Pt(NH_3)_6X_4$ 의 플라티늄 IV 헥사민염, 식 $(PtX(NH_3)_5)X_3$ 의 플라티늄 IV 할로게노펜타민염, 식 $PtX_4(NH_3)_2$ 의 플라티늄 N 테트라할로게디아민염, 할로젠-폴리케톤 및 식 $H(Pt(acac)_2X)$ 의 할로젠화 화합물 [식 중, X는 염소, 불소, 브롬 및 요오드로 구성된 군 중에서 선택된 할로겐이고, X는 염소인 것이 바람직하며, acac는 아세틸아세톤으로부터 유도된 기 $C_5H_7O_2$ 임]과의 플라티늄 착물이 있다.

플라티늄족 중의 귀금속은, 상기 언급된 유기 금속 화합물 중 하나의 수용액 또는 유기 용액에 함침시켜 혼입시키는 것이 바람직하다. 적당한 유기 용매로는, 예를 들어 분자당 1개 내지 12개의 탄소원자를 함유하는 파라핀, 나프텐 또는 방향족 탄화수소, 및 할로젠화된 유기 화합물이 있다. 그 예로는 n-헵탄, 메틸시클로헥산, 톨루엔 및 클로로포름이 있다. 용매 혼합물도 역시 사용할 수 있다.

IIIA 족 및 IVA족 원소로 구성된 군 중에서 선택된 임의로 혼입되는 추가 금속은, 염화물, 브롬화물 및 질산염 등의 화합물, IIIA족 및 IVA족 원소(즉, 주석 및 인듐)의 알킬(예, 주석 알킬, 염화인듐 및 질산인듐) 형태로 혼입될 수 있다.

이 금속이 귀금속 혼입전에 혼입되는 경우에는, 사용되는 금속 화합물이 통상 금속 할라이드, 금속 질산염, 금속 아세트산염, 금속 주석산염, 금속 탄산염 및 금속 옥살산염으로 구성된 군 중에서 선택된다. 따라서, 이러한 혼입 과정은 수용액 중에서 수행하는 것이 유리하다. 그러나, 유기 금속 화합물(예, 테트라부틸틴) 용액을 사용하여 혼입시킬 수도 있다. 이러한 경우에는, 1종 이상의 귀금속을 혼입시키기 전에 대기 중에서 하소시킨다.

이 금속은 또한 금속 착물, 특히 금속의 폴리케톤 착물 및 히드로카빌 금속 (예, 금속 알킬, 금속 시클로알킬, 금속 아릴, 금속 알킬아릴 및 금속 아릴알킬)으로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 유기 화합물 형태로 혼입될 수도 있다. 후자의 경우에는, 유기 용매 중의 유기 금속 화합물 용액을 사용하여 금속을 혼입시키는 것이 유리하다. 금속의 유기 할로젠화 화합물도 또한 사용할 수 있다. 금속 화합물의 구체에는, 주석의 경우에는 테트라부틸틴이고, 인듐의 경우에는 트리페닐인듐이다.

함침 용매는, 분자당 6개 내지 12개의 탄소원자를 함유하는 파라핀, 나프텐 또는 방향족 탄화수소, 및 분자당 1개 내지 12개의 탄소원자를 함유하는 할로젠화된 유기 화합물로 구성된 군 중에서 선택된다. 그 예로는 n-헵탄, 메틸시클로헥산 및 클로로포름이 있다. 전술된 용매들의 혼합물도 또한 사용할 수 있다.

1종 이상의 VIII족 원소 및 임의의 1종 이상의 IIIA족 또는 IVA족 원소의 침착 과정 후에는, 250~600℃, 바람직하게는 350~550℃의 공기 또는 산소 중에서 0.5~10 시간, 바람직하게는 1~4 시간 동안 하소시키는 것이 바람직하다. 이 과정 후에는, 임의로 수소 중에서, 통상 300~600℃, 바람직하게는 350~550℃의 온도에서 1 시간 내지 10 시간, 바람직하게는 2시간 내지 5시간 동안 환원시켜 주로 촉매 활성화에 필요한 환원 형태로 원소를 얻는 것이 바람직하다.

예를 들어, 본 발명의 촉매를 제조하는 하나의 바람직한 방법은, EUO 구조형을 갖는 1종 이상의 제올라이트(예, EU-I 제올라이트)를 습윤 매트릭스 겔(통상, 1종 이상의 산과 매트릭스 분말을 혼합하여 산출), 예를 들어 알루미늄에서 페이스 트가 양호하게 균질화되는 데 필요한 시간(즉, 약 10 분) 동안 혼합하는 단계, 이 페이스 트를 다이에 통과시켜, 예를 들어 직경이 0.4~4 mm, 바람직하게는 0.4~2.5 mm, 더욱 바람직하게는 0.8~2.0 mm인 압출물 형태로 성형하는 단계로 구

성된다. 이어서, 약 120℃의 오븐에서 수시간 동안 건조시키고, 예를 들어 약 2 시간 동안 약 400℃에서 하소시킨 후, 예를 들어 경쟁제(예, 염산)의 존재 하에 헥사클로로플라티난을 사용하여 이온 교환을 통해 VIII족 원소(들) 및 임의의 IIIA족 및 IVA족 원소(예, 플라티늄)를 침착시킨다. 침착 단계 이후에는, 예를 들어 약 2 시간 동안 약 400℃에서 하소시킨다.

본 발명의 촉매가 황을 함유하는 경우에는, 촉매 반응 이전에 현장에서 또는 장외에서 전술된 원소(들)를 함유하는 성형 및 하소된 촉매 내에 황을 혼입시킨다. 황의 혼입 과정은, 당업자에게 공지된 임의의 황 혼입제(예, 디메틸 디설파이드 또는 황화수소)를 사용하여 수행한다. 임의의 황 혼입 과정은 환원 반응 이후에 수행한다. 현장에서의 황 혼입시에는, 황 혼입 반응 이전에 환원이 이루어진다(촉매가 이미 환원되지 않은 경우). 황의 장외 혼입시에는, 환원 반응 이후에 황의 혼입이 이루어진다.

본 발명의 촉매는 우수한 기계적 압착 강도 이외에도, 탄화수소 변이(예, C₈의 방향족 화합물, 즉 크실렌 및 임의의 에틸벤젠으로 구성된 혼합물의 이성화) 반응에 대한 우수한 촉매 성능을 갖는다. 실제로, 본 발명은 분자당 8개의 탄소 원자를 함유하는 방향족 화합물의 이성화법에 관한 것이기도 하다.

본 발명 방법의 작업 조건은 통상 다음과 같다.

- 온도는 300~500℃, 바람직하게는 320~450℃, 더욱 바람직하게는 340~430℃이고,
- 수소 부분압은 0.3~1.5 MPa, 바람직하게는 0.4~1.2 MPa, 더욱 바람직하게는 0.7~1.2 MPa이고,
- 전체 압력은 0.45~1.9 MPa, 바람직하게는 0.6~1.5 MPa이며,
- 공급 공간 속도(시간 당 촉매 1 kg 당 공급되는 공급 원료의 kg으로 표시)는 0.25~30/시간, 바람직하게는 1~10/시간, 더욱 바람직하게는 2~6/시간이다.

하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제시한 것이며, 이것에 의해 본 발명이 국한되는 것은 아니다.

실시예 1: Si/Al 비가 18.3인 EU-1 제올라이트 10.0 중량%, 알루미늄 89.7 중량% 및 플라티늄 0.29 중량%를 함유하는 촉매 C1의 제조

유기 템플레이트, 실리콘 및 알루미늄을 함유하는 합성된 EU-1 제올라이트 형태로 출발 물질을 제조하였는데, 이때 Si/Al의 전체 원자비는 13.6이고, 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 함량은 약 1.5%로서 이는 Na/Al 원자비 0.6에 상응하는 것이다.

이 EU-1 제올라이트를 먼저 기류 하에 6 시간 동안 550℃에서 건식 하소시켰다. 산출된 고형물은 10 N의 NH₄NO₃ 용액 중에서 1회의 이온 교환 단계 당 4 시간씩 약 100℃에서 3회 이온 교환 단계를 수행하였다.

이러한 처리 후 NH₄ 형태의 EU-1 제올라이트는, Si/Al 전체 원자비가 18.3이고, 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 함량은 50 중량ppm으로서 이는 Na/Al 원자비 0.003에 상응하며, BET법으로 측정한 비표면적은 407 m²/g이고, -196℃ 및 P/P₀ = 0.15에서 측정한 질소 중의 기공 부피는 0.16cm³(액체 질소)/g이었다.

이어서, 알루미늄 겔로 압출시켜 EU-1 제올라이트를 성형한 후, 건조시켜 건조 대기 중에서 하소시키므로써, H 형태의 EU-1 제올라이트 10 중량% 및 알루미늄 90 중량%를 함유한 직경 1.4 mm의 압출물로 구성된 지지체를 얻었다. 제조된 촉매의 기공 직경을 수은 다공계를 사용하여 측정한 결과 40~90Å이고, 이들 중간 기공의 직경 분포는 70Å에 집중되어 있었다. 쉘 방법을 사용하여 산출한 베드 압착 강도는 1.1 MPa이었다.

산출된 지지체는, 경쟁제(염산)의 존재 하에 헥사클로로플라티난으로 음이온 교환 처리하여 촉매에 대해 0.3 중량%의 플라티늄을 혼입시켰다. 이어서, 젖은 고형물을 120℃에서 12 시간 동안 건조시킨 후 건조 기류에서 500℃ 하에 1 시간 동안 하소시켰다.

산출된 촉매 C1은, H 형태의 EU-1 제올라이트 10.0 중량%, 알루미나 89.7 중량% 및 플라티늄 0.29 중량%를 함유하였다. 화학 흡착법을 통해 측정된 금속 상의 분산도는 95%이고, 캐스태잉 미소 탐침을 사용하여 측정된 플라티늄 분포 계수는 0.90이었다.

실시예 2: Si/Al 비가 31인 EU-1 제올라이트 10.0 중량%, 알루미나 89.7 중량%와 플라티늄 0.28 중량%를 함유한 촉매 C2의 제조

출발 물질을, 유기 템플레이트, 실리콘 및 알루미늄을 함유하는 EUO 구조형을 가진 합성 제올라이트(즉, EU-1 제올라이트)로서 제조하였는데, 이때 Si/Al의 전체 원자비는 0.28이고, 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 함량은 약 0.4%로서 이는 Na/Al의 원자비 0.30에 상응하는 값이었다.

이 EU-1 제올라이트를 먼저 기류 하에 550℃에서 6시간 동안 건조 하소시켰다. 산출된 고형물은 약 100℃ 하에 10 N의 NH_4NO_3 용액 중에서 1회의 이온 교환 단계 당 4 시간 씩 3회의 이온 교환 단계를 수행하였다.

이들 처리 후 NH_4 형태의 EU-1 제올라이트는, Si/Al 전체 원자비가 31이고, 건조 EU-1 제올라이트 중량에 대한 나트륨 함량은 100 중량 ppm으로서 이는 Na/Al 원자비 0.008에 상응하는 값이고, BET 방법으로 측정된 비표면적은 435 m^2/g 이며, 질소 중에서 -196℃ 및 $P/P_0=0.15$ 에서 측정된 기공 부피는 0.18 cm^3 (액체 질소)/g이었다.

이어서, 알루미나 겔로 압출시켜 EU-1 제올라이트를 성형한 후 건조시켜 건조 대기 중에서 하소시킴으로써, H 형태의 EU-1 제올라이트 10 중량% 및 알루미나 90 중량%를 함유한 직경 1.4 mm의 압출물로 구성된 지지체를 얻었다. 제조된 촉매의 기공 직경을 수은 다공계를 사용하여 측정된 결과 100~1000Å이고, 이들 중간 기공의 직경 분포는 단일 형태로서 330Å에 집중되어 있었다. 촉매 C1과 C2간의 이러한 다공도 차이는 사용된 알루미나 겔의 차이에 따른 것이었다. 쉘 방법을 사용하여 산출한 베드 압착 강도는 1.0 MPa이었다.

산출된 지지체는, 경쟁제(염산)의 존재 하에 헥사클로로플라티난으로 음이온 교환 처리하여 촉매에 대해 0.3 중량%의 플라티늄을 혼입시켰다. 이어서, 젖은 고형물을 120℃에서 12시간 동안 건조시킨 후 건조 기류에서 500℃ 하에 1 시간 동안 하소시켰다.

산출된 촉매 C2는, H 형태의 EU-1 제올라이트 10.0 중량%, 알루미나 89.7 중량% 및 플라티늄 0.28 중량%를 함유하였다. 화학 흡착법을 통해 측정된 금속 상의 분산도는 94%이고, 캐스태잉 미소 탐침을 사용하여 측정된 플라티늄 분포 계수는 0.92이었다.

실시예 3: Si/Al 비가 약 44인 EU-1 제올라이트 29.9 중량%, 알루미나 69.8 중량%와 플라티늄 0.29 중량%를 함유한 촉매 C3의 제조

출발 물질을, 유기 템플레이트, 실리콘 및 알루미늄을 함유하는 합성된 EU-1 제올라이트로서 제조하였는데, 이때 Si/Al의 전체 원자비는 약 44이고, 건조 EU-1 제올라이트의 중량에 대한 나트륨 함량은 약 0.5%로서 이는 Na/Al의 원자비 0.6에 상응하는 값이었다.

이 EU-1 제올라이트를 먼저 기류 하에 550℃에서 6 시간 동안 건조 하소시켰다. 산출된 고형물은 약 100℃ 하에 10 N의 NH_4NO_3 용액 중에서 1회의 이온 교환 단계 당 4시간 씩 3회의 이온 교환 단계를 수행하였다.

이들 처리 후, NH_4 형태의 EU-1 제올라이트는 Si/Al 전체 원자비가 약 44이고, 건조 EU-1 제올라이트 중량에 대한 나트륨 함량은 100 중량ppm으로서 이는 Na/Al 원자비 0.012%에 상응하는 값이고, BET 방법으로 측정된 비표면적은 420 m^2/g 이며, 질소 중에서 -196℃ 및 $P/P_0=0.15$ 하에 측정된 기공 부피는 0.17 cm^3 (액체 질소)/g 이었다.

이어서, 알루미나 겔로 압출시켜 EU-1 제올라이트를 성형한 후 건조시켜 건조 대기 중에서 하소시키므로써, H 형태의 EU-1 제올라이트 30% 중량 및 알루미나 70 중량%를 함유한 직경 1.44 mm의 압출물로 구성된 지지체를 얻었다. 제조된 촉매의 기공 직경을 수은 다공계를 사용하여 측정된 결과 40~90Å이고, 이들 중간 기공의 직경 분포는 단일 형태로서 70Å에 집중되어 있었다. 쉘 방법을 사용하여 산출한 베드 압착 강도는 0.89 MPa이었다.

산출된 지지체는, 경쟁제(염산)의 존재 하에 헥사클로로플라티난으로 음이온 교환 처리하여 촉매에 대해 0.3 중량%의 플라티늄을 혼입시켰다. 이어서, 젖은 고형물을 120℃에서 12 시간 동안 건조시킨 후 건조 기류에서 500℃ 하에 1 시간 동안 하소시켰다.

산출된 촉매 C3는, H 형태의 EU-1 제올라이트 29.9 중량%, 알루미늄 69.8 중량% 및 플라티늄 0.29 중량%를 함유하였다. 화학 흡착법을 통해 측정한 금속 상의 분산도는 92%이고, 캐스태잉 미소 탐침을 사용하여 측정한 플라티늄 분포 계수는 0.94이었다.

실시예 4: Si/Al 비가 18.3인 EU-1 제올라이트 10.0 중량%, 알루미늄 89.6 중량%, 플라티늄 0.28 중량% 및 주석 0.14 중량%를 함유한 촉매 C4의 제조

촉매 C4를 제조하기 위해, 실시예 1에서 산출된 지지체 상에 주석 및 플라티늄을 순차적으로 침착시켰다.

먼저, 주석을 경쟁제(염산)의 존재 하에 염화주석(SnCl_2) 용액으로 이온 교환하여 고형물 상에 침착시켜서, 촉매에 대해 0.15 중량%의 주석을 혼입시켰다. 침착 과정 후에는 하소 과정을 수행하였다. 이어서, 경쟁제(염산)의 존재 하에 헥사클로로플라티난을 사용하여 제2 음이온 교환 단계를 수행함으로써 촉매에 대해 0.3 중량%의 플라티늄을 혼입시켰다. 이어서, 젖은 고형물을 12 시간 동안 120℃에서 건조시키고 500℃의 건조 기류에서 1시간 동안 하소시켰다.

산출된 촉매 C4는 제올라이트 10.0 중량%, 알루미늄 89.6 중량%, 플라티늄 0.28 중량% 및 주석 0.14 중량%를 함유하였다. 금속상은 화학 흡착법을 통해 측정한 분산도가 91%이고, 캐스태잉 미소 탐침을 사용하여 측정한 플라티늄 분포 계수는 0.89이었다. 촉매 C4의 압착 강도는 촉매 C1에서 측정한 바와 동일하게 측정하였다.

실시예 5: 모데나이트 및 플라티늄 0.3 중량%를 함유하는 본 발명에 따른 것이 아닌 촉매 C5의 제조

출발 물질인 제올라이트는, Si/Al 비가 5.2 이고 단위 기포 부피가 2.794 nm^3 인 모데나이트였다. 이 제올라이트를 4 시간 동안 약 100℃ 하에 10 N의 NH_4NO_3 용액 중에서 3회의 이온 교환 단계를 수행하였다. 산출된 고형물은 25 ppm의 나트륨을 함유하였다.

이 제올라이트를, 알루미늄겔로 압출시킨 후(압출 직경 = 4 mm), 건조시키고 건조 공기 중에서 하소시키므로써, 수소 형태의 모데나이트 제올라이트 10 중량% 및 알루미늄 90 중량%를 함유하는 지지체를 산출하였다.

이 지지체를 경쟁제(염산)의 존재 하에 헥사클로로플라티난으로 음이온 교환 처리하여 촉매에 대해 0.3 중량%의 플라티늄을 침착시켰다. 이어서, 젖은 고형물을 120℃에서 12시간 동안 건조시키고 500℃의 건조 기류하에서 1시간 동안 하소시켰다.

산출된 촉매 C5는 수소 형태의 모데나이트 10.0 중량%, 알루미늄 89.7 중량% 및 플라티늄 0.3 중량%를 함유하였다. 화학 흡착법을 통해 측정한 플라티늄의 분산도는 95%이고, 캐스태잉 미소 탐침을 사용하여 측정한 플라티늄 분포 계수는 0.95 이었다. 수은 다공계를 사용하여 측정한 기공 직경은 40~90Å 이고, 이들 중간 기공의 직경 분포는 단일 형태로서 70Å에 집중되어 있었다. 셀 방법을 사용하여 산출한 베드 압착 강도는 1.5 MPa이었다.

실시예 6: EU-1 제올라이트 및 플라티늄 0.3 중량%를 함유하는 본 발명에 따른 것이 아닌 촉매 C6의 제조

500에서의 최종 하소 단계를 생략하고 제조 과정을 120℃에서 간단히 건조시키는 것으로 완료한 점을 제외하고는 촉매 C1에서와 동일한 방법을 사용하여 촉매 C6을 제조하였다.

산소 화학 흡착법을 사용하여 측정한 금속 분산도는 촉매 C1의 경우 95%인 반면, 본 발명의 촉매가 아닌 촉매 C6의 경우에는 단지 43%의 값만이 산출되었다.

실시예 7: EU-1 제올라이트 및 0.3%의 플라티늄을 함유하는 본 발명에 따른 것이 아닌 촉매 C7 제조

실시예 1에 기재된 EU-1 제올라이트와 플라티늄 0.33 중량%가 침착된 알루미늄과의 혼합물을 펠릿화하여 촉매 C7을 제조하였다.

플라티늄은, 경쟁제(염산)의 존재 하에 헥사클로로플라티닌산과의 음이온 교환을 통해 알루미늄 상에 침착시켰다. 젖은 알루미늄은 12 시간 동안 120℃에서 건조시키고 건조 기류 중에서 500℃의 온도 하에 1 시간 동안 하소시켰다. 산소 화학 흡착법을 통해 측정된 금속상의 분산도는 99%이었다. 이어서, 펠릿화를 통해 발포 과정을 수행하였다.

산출된 펠릿화 촉매 C7는 수소 형태의 EU-1 제올라이트 10.0 중량%, 알루미늄 89.7 중량% 및 플라티늄 0.3 중량%를 함유하였다.

따라서, 촉매 C1과 C7간의 주요 차이점은 촉매 C7의 처리 과정에 발포 과정이 없다는 것이다. 촉매 C7의 셀 압착 강도는 0.3 MPa로서, 이는 샘플 C1보다 실질적으로 낮은 값이다.

실시에 8: 촉매 5 g을 사용하여 C₈의 방향족 분획을 이성화시키는데 대한 촉매 C1~C7의 촉매 특성 평가

촉매 5 g을 사용하여, 메타크실렌, 오르토크실렌 및 에틸벤젠을 주성분으로 함유하는 C₈ 방향족 분획을 이성화하는 데 대한 촉매 C1 내지 C7의 성능을 평가하였다. 작업 조건은, 온도: 390℃, 전체 압력: 15 바(1 바 = 0.1 MPa), 수소 부분압: 12 바이었다.

수소의 존재 하에 디메틸 디설파이드(DMDS)를 함유한 공급 원료로 촉매를 처리하되, 촉매 C4를 제외하고는 황/금속 원자비가 1.5가 되도록 하였다. 촉매는 3 시간 동안 수소 기류 하에 400℃에서 유지시킨 후 공급 원료를 주입하였다.

촉매는 활성(파라크실렌 및 에틸벤젠의 근사 평형 상태, 및 에틸 벤젠 전환율 사용) 및 파라크실렌의 유사 근사 평형 상태에서 순수 손실률에 의한 선택성을 평가하였다.

부수 반응은 3가지 손실 형태, 즉 컷제, 주로 나프텐 개환 후 크래킹에 따른 파라핀의 손실, 둘째, C₈의 방향족 물질(AC8)의 변이 및 트랜스알킬화에 의해 형성된 방향족 물질의 손실, 및 셋째, 방향족 물질의 수소화로 인한 나프텐, 즉 C₈의 나프텐(N8)의 손실로 나타났다. N8 화합물은 재생될 수 있기 때문에, N8 화합물 이외의 나프텐을 포함한 크래킹 및 변이/트랜스알킬화 반응으로 인한 손실분(손실분 합계에는 순수 손실분도 포함됨)은, 본 발명에 따른 것이 아닌 촉매 A를 각 손실 형태에 대해 100% 기준으로 간주하고 비교하였다.

근사 평형치(AEQ)를 계산하기 위해, 에틸벤젠 농도(% EB)는 4종의 AC8 이성체에 대해 표현하고, 파라크실렌의 농도(% pX)는 3종의 크실렌 이성체에 대해 표현하였다.

근사 평형치(AEQ)는 다음과 같이 정의한다.

$$pX\ AEQ(\%) = 100 \times (\%pX_{\text{유출물}} - \%pX_{\text{공급물}}) / (\%pX_{\text{평형치}} - \%pX_{\text{공급물}})$$

$$EB\ AEQ(\%) = 100 \times (\%EB_{\text{유출물}} - \%EB_{\text{공급물}}) / (\%EB_{\text{평형치}} - \%EB_{\text{공급물}})$$

크래킹 손실률(P1)은 C₁~C₈의 파라핀(PAR)형태의 AC8의 손실률이다.

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

변이/트랜스알킬화 반응에 따른 손실률(P2)은 N8 이외의 나프텐, 톨루엔, 벤젠 및 C₉+ 방향족 물질(OAN) 형태의 AC8의 손실률이다.

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

손실률 P1 및 P2의 합계가 순수 손실률이다.

표1에 제시된 결과는 동일한 실험 조건에서 산출된 값이다.

[표 1]

촉매	C1	C2	C3	C5 본 발명의 촉매가 아님	C6 본 발명의 촉매가 아님	C7 본 발명의 촉매가 아님
Si/Al	18.3	31	44	MOR	18.3	18.3
제올라이트 함량(%)	10	10	30	10	10	10
pX AEQ(%)	98.0	97.1	97.8	94.5	97.7	97.9
EB AEQ(%)	90.8	81.2	87.7	86.2	66.1	88.8
EB 전환율 (%)	55.9	52.2	55.4	54.1	44.1	59.8
순수 손실률 (중량%)	5.7	5.2	7.1	6.7	6.3	14.9

표 1의 결과는, 동일한 조건에서 수행했을 때 pX AEQ가 각각 98.0%, 97.1% 및 97.8%(촉매 C5는 94.5%임)인 점으로 미루어 본 발명에 따른 촉매 C1 내지 C3이 본 발명의 촉매가 아닌 촉매 C5에 비해 훨씬 활성이 높음을 말해준다.

또한, 본 발명의 촉매 C1 내지 C3은 EB 전환율이 각각 55.9%, 52.2% 및 55.4%이었으며, 이 값은 본 발명의 촉매가 아닌 촉매 C6의 EB 전환율(44.1%)보다 훨씬 높은 값이다. 촉매 C1 내지 C3은, 순수 손실률 면에서 본 발명의 촉매 C7이 14.9%인데 반해 각각 5.7%, 5.2% 및 7.1%인 점으로 볼 때, 촉매 C7보다 선택성이 높았다.

또한, 공급 물질의 유속을 조절하면서 동일한 pX AEQ(약 95.5%)에서 촉매를 비교하였다. 이들 결과는 표 2에 제시한다.

[표 2]

촉매	C1	C2	C3	C4	C5 본 발명의 촉매가 아님
Si/Al	18.3	31	44	18.3	MOR
제올라이트 함량(%)	10	10	30	10	10
pX AEQ(%)	95.5	94.5	95.3	94.8	94.5
순수 손실률 (중량%)	4.7	4.5	5.9	4.4	6.7
크래킹	98	107	103	86	100
변이/트랜스 알킬화 반응도	53.6	43.3	80.4	56.9	100

표 2는, 동일한 pX AEQ에서 본 발명에 따른 촉매 C1 내지 C4가 본 발명의 촉매가 아닌 촉매 C5에 비해 선택성이 보다 높음을 말해준다. pX AEQ가 약 95.5%인 경우, 순수 손실률은 촉매 C1 내지 C4의 경우 각각 4.7 중량%, 4.5 중량%, 5.9 중량% 및 4.4 중량%인데 반해, 촉매 C5는 6.7 중량%이었다. 이러한 본 발명의 촉매를 사용한 경우 얻어지는 잇점은 변이 반응/트랜스알킬화 반응에 따른 손실로 인한 것으로 판단된다.

C₈의 방향족 분획을 이성화하기 위한, 본 발명에 따른 EUO 구조의 제올라이트계 촉매를 사용하는 동안의 활성 및 선택성은 종래 기술에 비해 실질적으로 우수하다.

안정성 시험도 또한 수행하였다. 촉매 C1 및 C6은 800 시간에 걸쳐 전술한 조건 하에서 시험하였다. 이후, 이들을 배출시켜 동일한 조건 하에서 재생시켰다. 이후 이들을 C1R 및 C6R로 칭하였다. 재생 과정은, 800 시간의 반응 과정 동안 500℃의 온도에서 공기 처리하여 촉매 상에 침착된 코크스를 연소시키는 단계로 구성된다. 재생 후, 촉매 C1R 및 C6R에 대해 800 시간의 제1 시험에서와 동일한 작업 조건하에서 800 시간의 제2 시험을 수행하였다. 결과는 표 3에 제시한다.

[표 3]

촉매	C1 (본 발명의 촉매)	C6 (본 발명의 촉매가 아님)
36 시간 동안의 EB 전환률(%)	55.9	44.1
800 시간 동안의 EB 전환률(%)	53.2	39.4
EB 전환률 저하도(%)	4.9	10.6
촉매	C1R (본 발명의 촉매)	C6R (본 발명의 촉매가 아님)
36 시간 동안의 EB 전환률(%)	55.0	41.9
800 시간 동안의 EB 전환률(%)	51.7	36.8
EB 전환률 저하도(%)	6.0	12.2

본 발명에 따른 촉매 C1은 800 시간의 시험에 대해 4.9%의 탈황성화도를 나타내 보였다(에틸벤젠 전환율의 저하도로 측정됨). 촉매 C1의 재생시 에틸벤젠의 전환율은 55.0%인데 반해 원래 촉매는 55.9%이었다. 본 발명의 촉매가 아닌 촉매 C6은 동일한 시간 동안 10.6%의 탈황성화율을 보여 훨씬 덜 안정한 것으로 나타났다. 재생도 역시 덜 효과적이었다.

이 실시예는, 촉매 표면 상의 VIII족 금속의 분산도가 양호한 본 발명의 촉매 C1이 본 발명의 촉매가 아닌 촉매 C6에 비해 활성이 크고 보다 안정하다는 것을 말해준다.

실시예 9: 촉매 60g을 사용한 C₈ 방향족 분획의 이성화 반응에 대한 촉매 C1 및 C5의 촉매 특성 평가

촉매 60 g을 사용하여, 메타크실렌, 오르토크실렌 및 에틸벤젠을 주성분으로 함유하는 C₈ 방향족 분획을 이성화하는 데 대한 촉매 C1 내지 C5의 성능을 평가하였다. 작업 조건은, 온도: 375℃, 전체 압력: 9바(1바 = 0.1 MPa), H₂/HC: 4 이었다.

동일한 pX AEQ 조건 하에서 산출된 결과는 표 4에 제시한다.

[표 4]

촉매	C1	C5
Si/Al	18.3	MOR
제올라이트 함량(%)	10	10
p _{ph} (h ⁻¹)	4	2.51
pX AEQ(%)	93.1	92.91
EB 전환률(%)	41.0	46.1
순수 손실물(중량%)	1.6	4.8
크래킹 손실물	69	100
변이/트랜스알킬화 반응도	20	100

발명의 효과

본 발명에 따른 촉매 C1은, 본 발명의 촉매가 아닌 촉매 C5보다 선택성이 높음을 알 수 있다. 약 93%의 pX AEQ 하에서, 촉매 C5의 순수 손실물은 4.8 중량%인데 반해 촉매 C1은 1.6 중량%이었다. 또한 촉매 C1은 활성이 보다 컸다. 동일한 pX AEQ에서 공급 공간 속도는 C1의 경우 4/시간인 데 반해, C5는 2.51/시간이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

EUO 구조형을 가진 산 형태의 1종 이상의 제올라이트[이 제올라이트는 실리콘과, 알루미늄, 철, 갈륨 및 붕소로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소(T)를, Si/T의 총 원자비가 5 이상이 되도록 함유함], 1종 이상의 매트릭스, 및 주기율표의 VIII족 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 함유하는 촉매로서,

VIII족 금속의 분산도가 50% 내지 100%이고, VIII족 금속의 거시적 분포 계수(macroscopic distribution coefficient)는 0.7 내지 1.3이며, 베드 압착 강도(bed crush strength)가 0.7 MPa 이상이 되도록 하는 기계적 강도를 가지고, 압출물 형태로 성형되는 것이 특징인 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, VIII족 금속의 분산도가 60% 내지 100%인 것이 특징인 촉매.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 거시적 분포 계수가 0.8 내지 1.2인 것이 특징인 촉매.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, EUO 구조형을 가진 제올라이트가 EU-1 제올라이트인 것이 특징인 촉매.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 원소(T)가 알루미늄 및 붕소로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 특징인 촉매.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 매트릭스가 알루미늄인 것이 특징인 촉매.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, VIII족 금속이 플라티늄 및 팔라듐으로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 특징인 촉매.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 제올라이트가 0.5 이하의 Na/T 원자비를 가진 산 형태인 것이 특징인 촉매.

청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, EUO 구조형을 가진 1종 이상의 제올라이트를 1 중량% 내지 90 중량% 함유하는 것이 특징인 촉매.

청구항 10.

제1항 또는 제2항에 있어서, VIII족 금속(들)의 농도가 전체 촉매 중량에 대해 0.01 중량% 내지 2.0 중량%인 것이 특징인 촉매.

청구항 11.

제1항 또는 제2항에 있어서, 주기율표의 IIIA족 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 더 함유하는 것이 특징인 촉매.

청구항 12.

제1항 또는 제2항에 있어서, 주기율표의 IIIA족 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 원소가 주석, 인듐, 또는 주석과 인듐인 것이 특징인 촉매.

청구항 13.

제1항 또는 제2항에 있어서, 주기율표의 IIIA족 및 IVA족으로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소의 농도가 촉매에 대해 0.01% 내지 2.0%인 것이 특징인 촉매.

청구항 14.

제1항 또는 제2항에 있어서, 침착된 VIII족 금속의 원자수에 대한 황 원자 수의 비가 0.5 내지 2가 되도록 양으로 황을 함유하는 것이 특징인 촉매.

청구항 15.

EUO 구조형을 가진 합성 제올라이트를 처리하는 단계,

매트릭스와 상기 제올라이트를 혼합한 후 이 혼합물을 성형하는 단계, 및

제조 과정 중 임의의 시점에서 통상 250 내지 600℃의 온도하에 상기 1종 이상의 VIII족 금속을 침착시키는 하소 단계를 포함하는 것이 특징인, 제1항 또는 제2항에 따른 촉매의 제조 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, VIII족 금속의 침착 과정 후 250 내지 600℃에서 하소시키는 것이 특징인 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 매트릭스-제올라이트 혼합물을 성형시켜 하소시킨 후 VIII족 금속을 침착시키는 것이 특징인 방법.

청구항 18.

제15항에 있어서, VIII족 금속의 90% 이상을 매트릭스 상에 완전히 침착시키는 것이 특징인 방법.

청구항 19.

제15항에 있어서, IIIA족 및 IVA족 원소로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 제조 과정 중 임의의 시점에서 침착시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 20.

제15항에 있어서, IIIA족 및 IVA족 원소로 구성된 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 VIII족 금속의 침착 이전에 침착시키는 것이 특징인 방법.

청구항 21.

제15항에 있어서, 침착된 원소(들)를 함유하는 성형, 하소 및 환원된 촉매에, 촉매 반응 이전에 현장에서 또는 장외에서 황을 혼입시키는 것이 특징인 방법.

청구항 22.

제1항 또는 제2항에 따른 촉매 또는 제15항의 방법에 따라 제조된 촉매를 사용하여, 분자당 8개의 탄소원자를 함유한 방향족 화합물의 이성화 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 공급 원료가 크실렌 혼합물, 에틸벤젠, 및 크실렌과 에틸벤젠의 혼합물 중에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 24.

제22항에 있어서, 300 내지 500℃의 온도, 0.3 내지 1.5 MPa의 수소 부분압, 0.45 내지 1.9 MPa의 전체 압력, 및 0.25 내지 30/시간의 공급 공간 속도 하에 수행되는 것이 특징인 방법.