(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0118272
(43) 공개일자 2012년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 4/18 (2006.01) *C07C 15/085* (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01) *B01J 29/44* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0035746
(22) 출원일자 2011년04월18일
심사청구일자 2011년04월18일

(71) 출원인
에쓰대시오일 주식회사
서울특별시 마포구 공덕동 471
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
안영수
울산광역시 남구 동산로29번길 19, 에쓰오일사택 H-204 (신정동)
송찬주
울산광역시 남구 동산로29번길 19, 에쓰오일사택 C2-306 (신정동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

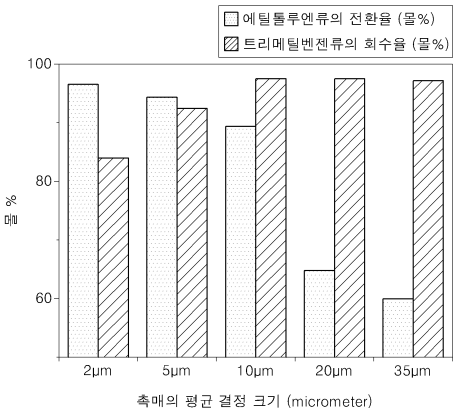
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **알킬치환된 C9+ 방향족 화합물의 선택적인 탈알킬화 방법**

(57) 요 약

알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법이 개시된다. 개시된 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법은 수소 존재하의 기상에서 피드 스트림을 담지 금속 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 피드 스트림은 적어도 2개의 탄소원자를 갖는(C_2+) 알킬기로 치환된 적어도 9개의 탄소원자를 갖는(C_9+) 방향족 화합물을 포함하며, 상기 담지 금속 촉매는 10㎛ 이하의 평균 결정크기를 갖는 결정성 알루미노실리케이트 및 금속을 포함한다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

백상철

울산광역시 남구 동산로29번길 19, 에쓰오일사택 C2-504 (신정동)

김건중

서울특별시 서초구 효령로34길 79, 2동 903호 (방배동, 삼익아파트)

백성현

서울특별시 양천구 목동서로2길 22, 한신청구아파트 108동 1509호 (목동)

노동균

경기도 성남시 분당구 미금로 184, 108동 201호 (구미동, 까치마을)

장태영

전라북도 남원시 용성로 207, 부영1차아파트 101동 1204호 (도통동)

특허청구의 범위

청구항 1

수소 존재하의 기상에서 피드 스트림을 담지 금속 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 피드 스트림은 적어도 2개의 탄소원자를 갖는(C_2+) 알킬기로 치환된 적어도 9개의 탄소원자를 갖는(C_9+) 방향족 화합물을 포함하며,

상기 담지 금속 촉매는 10㎛ 이하의 평균 결정크기를 갖는 결정성 알루미노실리케이트 및 금속을 포함하는 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 C_2+ 알킬기로 치환된 C_9+ 방향족 화합물은 에틸벤젠, 에틸톨루엔류, 트리메틸벤젠류, 테트라메틸벤젠류, 디에틸벤젠류, 에틸자일렌류, n-프로필벤젠, 큐멘, 시멘류 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 피드 스트림은 자일렌을 추가로 포함하는 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 결정성 알루미노실리케이트는 실리카/알루미나의 몰비가 10~100인 ZSM-5를 포함하는 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 결정성 알루미노실리케이트는 HZSM-5를 포함하는 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속은 백금, 팔라듐, 은, 이리듐, 구리, 로듐, 니켈, 루테늄, 코발트, 금, 몰리브덴 또는 이들의 조합을 포함하는 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 담지 금속 촉매는 HZSM-5에 백금이 담지된 촉매(Pt/HZSM-5)를 포함하고, 상기 Pt/HZSM-5의 총함량에 대한 백금의 함량비는 0.3~1중량%인 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 접촉단계는 300~500℃의 온도에서 진행되는 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 접촉단계는 0~100psig의 압력에서 진행되는 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림에 대한 상기 수소의 몰비는 0.5~8인 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림의 공간속도(weight hourly space velocity)는 0.5~10hr^{-1}인 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 선택적인 탈알킬화 방법이 개시된다. 보다 상세하게는, 평균 결정크기가 10㎛ 이하인 결정성 알루미노실리케이트 및 금속을 포함하는 담지 금속 촉매를 사용하여 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물을 선택적으로 탈알킬화시키는 방법이 개시된다.

배 경 기 술

[0002] C_9+ 방향족 화합물은 석유화학공정의 부산물로서 생산된다. 구체적으로, 이러한 C_9+ 방향족 화합물은 원유를 출발물질로 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_8의 이성질화 반응을 거쳐 생산되는데, 이 과정에서 자일렌과 에틸벤젠의 불균등화 반응(disproportionation), 및 자일렌과 에틸벤젠의 트렌스알킬화 반응(transalkylation)이 부반응으로 일어난다. 이러한 부반응은 에틸톨루엔류, 트리메틸벤젠류, 에틸자일렌류 및 디에틸벤젠류와 같은 '알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물'을 생산하게 되며, 이러한 화합물들은 실용적인 가치가 낮아 대부분 연료로서 사용된다.

[0004] 그러나, C_9+ 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 이의 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(US 3,267,165)과 아세톤을 기상에서 촉매와 접촉시켜 제조하는 방법(US 5,087,781) 등이 있지만, 이러한 방법들은 아세톤의 전환율과 메시틸렌의 선택도가 낮으며, 폐수를 발생시키고 공정을 복잡하게 만든다.

[0006] 또한, 제올라이트 촉매 중 ZSM-5를 사용하여 유사큐멘의 이성질화 반응에 의해 메시틸렌을 제조하는 방법(US 7,157,397)과 석유화학공정으로부터 생성되는 C_9+ 방향족 화합물을 제올라이트 촉매 중 금속 담지 ZSM-5촉매를 사용하여 재처리한 후 증류탑에 의해 메시틸렌과 유사큐멘으로 분리하는 방법(US 5,004,854) 등이 있다. 그러나, 이러한 방법들은 촉매의 반응 활성이 낮아 반응원료의 전환율과 메시틸렌의 회수율이 낮은 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 구현예는 평균 결정크기가 10㎛ 이하인 결정성 알루미노실리케이트 및 금속을 포함하는 담지 금속 촉매를 사용하여 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물을 선택적으로 탈알킬화시키는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면은,

[0009] 수소 존재하의 기상에서 피드 스트림을 담지 금속 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고,

[0010] 상기 피드 스트림은 적어도 2개의 탄소원자를 갖는(C_2+) 알킬기로 치환된 적어도 9개의 탄소원자를 갖는(C_9+) 방향족 화합물을 포함하며,

[0011] 상기 담지 금속 촉매는 10㎛ 이하의 평균 결정크기를 갖는 결정성 알루미노실리케이트 및 금속을 포함하는 알킬 치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법을 제공한다.

[0012] 상기 C_2+ 알킬기로 치환된 C_9+ 방향족 화합물은 에틸벤젠, 에틸톨루엔류, 트리메틸벤젠류, 테트라메틸벤젠류, 디에틸벤젠류, 에틸자일렌류, n-프로필벤젠, 큐멘, 시멘류 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 피드 스트림은 자일렌을 추가로 포함할 수 있다.

[0013] 상기 결정성 알루미노실리케이트는 실리카/알루미나의 몰비가 10~100인 ZSM-5를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 결정성 알루미노실리케이트는 HZSM-5를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 금속은 백금, 팔라듐, 은, 이리듐, 구리, 로듐, 니켈, 루테늄, 코발트, 금, 몰리브덴 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 담지 금속 촉매는 HZSM-5에 백금이 담지된 촉매(Pt/HZSM-5)를 포함하고, 상기 Pt/HZSM-5의 총함량에 대한 백금의 함량비는 0.3~1중량%일 수 있다.

[0017] 상기 접촉단계는 300~500℃의 온도에서 진행될 수 있다.

[0018] 상기 접촉단계는 0~100psig의 압력에서 진행될 수 있다.

[0019] 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림에 대한 상기 수소의 몰비는 0.5~8일 수 있다.

[0020] 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림의 공간속도(weight hourly space velocity)는 0.5~10hr^{-1}일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 일 구현예에 따른 알킬기로 치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법에 의하면, 자일렌 생산과정에서 발생되는 부산물인 C_9+ 방향족 화합물 중 C_2+ 알킬기로 치환된 화합물을 선택적으로 단시간내에 대량으로 탈알킬화시켜 BTX 등으로 전환시킬 수 있다.

[0022] 또한, 종래의 메시틸렌의 제조방법에 비해 폐기물 처리비용이 현격히 줄어든 환경 친화적인 촉매공정의 개발이 가능하다.

[0023] 또한, 다양한 산업 분야에서 수요가 예상되는 고부가가치의 메시틸렌을 저부가가치의 C_9+ 방향족 화합물로부터 비교적 낮은 비용으로 분리해낼 수 있다.

[0024] 또한, 탈알킬화 반응후 담지 금속 촉매의 회수가 용이하고, 촉매 재생이 가능하여 촉매 관련 비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 실시예 5의 수소화탈알킬 반응에서, 피드 스트림의 공간속도에 따른 에틸톨루엔류의 전환율과 트리메틸벤젠류의 회수율의 변화를 도시한 그래프이다.

도 2는 담지 금속 촉매의 평균 결정 크기에 따른 에틸톨루엔류의 전환율과 트리메틸벤젠류의 회수율의 변화를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이어서, 도면을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 알킬치환된 C_9+ 방향족 화합물의 탈알킬화 방법(이하, 간단히 '탈알킬화 방법'이라고 함)을 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 따른 탈알킬화방법은 수소 존재하의 기상에서 피드 스트림을 담지 금속 촉매(supported metal catalyst)와 접촉시키는 단계를 포함한다. 즉, 상기 탈알킬화방법은 수소화탈알킬방법일 수 있다.

[0028] 상기 피드 스트림은 적어도 2개의 탄소원자를 갖는 알킬기(이하, 'C_2+ 알킬기'라고 함)로 치환된, 적어도 9개의 탄소원자를 갖는 방향족 화합물(이하, 'C_9+ 방향족 화합물'이라고 함)을 포함한다.

[0029] 상기 C_2+ 알킬기로 치환된 C_9+ 방향족 화합물은 에틸벤젠; p-에틸톨루렌, 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 포함할 수 있다.

[0030] 상기 피드 스트림은 자일렌을 추가로 포함할 수 있다.

[0031] 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림의 공간속도(WHSV: weight hourly space velocity)는 0.5~10hr^{-1}(예를 들어, 1~3hr^{-1})일 수 있다. 상기 피드 스트림의 공간속도가 상기 범위이내이면, 상기 담지 금속 촉매와 상기 피드 스트림 간의 접촉시간이 적당하여 상기 피드 스트림(특히, 에틸톨류엔류)의 전환율이 높게 유지되면서도 부반응이 방지될 수 있다.

[0032] 본 명세서에서, '피드 스트림의 공간속도'는 하기 수학식 1로 표시될 수 있다.

[0033] [수학식 1]

[0034] 피드스트림의 공간속도(WHSV) = (단위 시간당 공급되는 피드 스트림의 무게)/(담지 금속 촉매의 무게)

[0035] 상기 접촉단계에 공급되는 상기 피드 스트림에 대한 상기 수소의 몰비는 0.5~8(예를 들어, 1~3)일 수 있다. 상기 피드 스트림에 대한 상기 수소의 몰비가 상기 범위(즉, 0.5~8)이내이면, 상기 담지 금속 촉매의 활성이 높게 유지되면서도 부반응이 방지될 수 있다.

[0036] 상기 접촉단계에는 반응물(예를 들어, 수소 및 에틸톨루엔류)과 생성물(예를 들어, 트리메틸벤젠류)의 원활한 흐름을 위해 질소와 같은 불활성 가스가 추가로 공급될 수 있다.

[0037] 상기 담지 금속 촉매는 10㎛ 이하의 평균 결정크기를 갖는 결정성 알루미노실리케이트 및 금속을 포함한다.

[0038] 상기 결정성 알루미노실리케이트의 평균 결정크기가 상기 범위이내이면, 상기 담지 금속 촉매의 반응 활성이 증가하여 하기 수학식 2로 표시되는 '에틸톨루엔류의 전환율'(이하 간단히 '전환율'이라고 함) 및 하기 수학식 3으로 표시되는 '트리메틸벤젠류의 회수율'(이하 간단히 '회수율'이라고 함)이 동시에 개선될 수 있다.

[0039] [수학식 2]

[0040] 전환율(몰%) = (탈알킬화된 '에틸톨루엔류'의 몰수)/(공급된 '에틸톨루엔류'의 몰수) X 100

[0041] [수학식 3]

[0042] 회수율(몰%) = (회수된 '트리메틸벤젠류'의 몰수)/(공급된 '트리메틸벤젠류'의 몰수) X 100

[0043] 상기 수학식 3에서, '회수된 트리메틸벤젠류의 몰수'란 상기 피드 스트림이 상기 접촉단계를 거친 후 얻어지는 스트림에 존재하는 트리메틸벤젠류의 몰수를 의미한다.

[0044] 상기 결정성 알루미노실리케이트는 Mobil Oil Corporation에 의해 개발된 다양한 ZSM 시리즈 제올라이트, 및 Imperial Chemical Industries, Ltd.에 의해 개발된 zeta 시리즈 제올라이트를 포함할 수 있다. 상기 ZSM 시리즈 제올라이트의 예는 ZSM-5(US 3,702,886), ZSM-11(US 3,709,979), ZSM-12(US 3,832,449), ZSM-35(US 4,016,245) 및 ZSM-38(US 4,046,859 및 4,105,541)을 포함할 수 있다. 상기 zeta 시리즈 제올라이트의 예는

zeta 1(DE 2,548,697) 및 zeta 3(DE 2,548,695)를 포함할 수 있다.

[0045] 구체적으로, 상기 결정성 알루미노실리케이트는 실리카/알루미나의 몰비가 10~100인 ZSM-5를 포함할 수 있다. 상기 실리카/알루미나의 몰비가 상기 범위이내이면, 상기 담지 금속 촉매의 산점 밀도가 적당하여 트리메틸벤젠류의 회수율과 에틸톨루엔류의 전환율이 모두 높게 유지될 수 있다. 또한, 상기 ZSM-5는 5~6옹스트롬(Å)의 기공크기를 가질 수 있다. 상기 ZSM-5의 기공크기가 상기 범위이내이면, 상기 담지 금속 촉매의 세공내로 에틸톨류엔류의 확산이 이루어져 에틸톨루엔류의 전환율이 높게 유지되고 상기 세공내로 트리메틸벤젠류의 역확산이 이루어지지 않아 트리메틸벤젠류의 회수율이 높게 유지될 수 있다. 본 명세서에서, 'ZSM-5'란 펜타실계 제올라이트에 속하는 알루미노실리케이트 제올라이트 광물로서, 일반식 $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192}?16H_2O$(상기 식에서, M은 Na 또는 H이고, 0<n<27임)로 표시되는 물질을 의미한다. 상기 일반식으로 표시되는 ZSM-5 중 M이 H인 물질은 특히, HZSM-5로 지칭된다.

[0046] 상기 금속은 백금, 팔라듐, 은, 이리듐, 구리, 로듐, 니켈, 루테늄, 코발트, 금, 몰리브덴 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 담지 금속 촉매는 HZSM-5에 백금이 담지된 촉매(Pt/HZSM-5)를 포함하고, 상기 Pt/HZSM-5의 총함량에 대한 백금의 함량비는 0.3~1중량%일 수 있다. 상기 Pt/HZSM-5의 총함량에 대한 백금의 함량이 상기 범위이내이면, 낮은 제조비용으로 활성이 높은 담지 금속 촉매를 얻을 수 있다.

[0048] 상기 접촉단계는 300~500℃(예를 들어, 350~430℃)의 온도에서 진행될 수 있다. 상기 온도가 상기 범위(즉, 300~500℃)이내이면, 탈알킬화 반응에 필요한 에너지의 공급량이 적당해져서 에틸톨루엔류의 전환율이 높게 유지되면서도 부반응(예를 들어, 탈고리화 반응 또는 포화탄화수소의 생성)이 방지될 수 있다.

[0049] 상기 접촉단계는 0~100psig의 압력에서 진행될 수 있다. 상기 압력이 상기 범위이내이면, 반응속도와 트리메틸벤젠류의 회수율이 높게 유지되며 부반응이 방지될 수 있다.

[0050] 상기 접촉단계는 20분~50일(예를 들어, 1시간~30일) 동안 진행될 수 있다. 상기 시간이 상기 범위(즉, 20분~50일)이내이면, 공정의 연속성이 유지되어 경제성이 높고 담지 금속 촉매의 활성이 높게 유지될 수 있다.

[0051] 상기 접촉단계는 고정층 반응기(fixed bed reactor) 또는 유동층 반응기(fluidized bed reactor)에서 진행될 수 있다.

[0052] 상기 접촉단계에서 반응물과 생성물은 모두 기상으로 존재하고 상기 담지 금속 촉매는 고상이므로, 상기 탈알킬화 반응 후 상기 담지 촉매는 쉽게 회수되어 재생될 수 있다. 이에 따라, 상기 탈알킬화 방법에 의할 경우, 촉매 관련 비용이 절감될 수 있다.

[0053] 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 일 구현예에 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. 상기 탈알킬화 방법에 의해 상기 '에틸톨루엔류와 같은 C_2+ 알킬기로 치환된 C_9+ 방향족 화합물'은 BTX 등으로 전환될 수 있다.

[0054] 이하, 실시예들을 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 실시예

[0056] <제조예 1-1: 평균 결정크기가 20㎛인 HZSM-5의 제조>

[0057] 비이커에 소듐히드록사이드(NaOH) 1g, 소듐알루미네이트($NaAlO_2$) 0.8g, 증류수 120mL, 테트라프로필암모늄 브로마이드(TPAB) 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 고형물질을 얻었다. 이후, 상기 고형물질을 감압장치(Hanshin Science Co., HS-2001N)를 사용하여 세척하고 그로부터 물기를 제거하였다. 이어서, 상기 물기가 제거된 고형물질을 80℃에서 8시간 동안 건조시켰다. 이후, 상기 건조된 고형물질을 공기 중에서 2℃/min의 속도로 550℃까지 가열한 후 상기 온도에서 5시간 동안 소성시켰다. 이후, 상기 소성된 고형

물질 20g을 염화암모늄 수용액(즉, NH_4Cl 4g을 증류수 100mL에 녹여 제조한 용액)에 넣고 80℃에서 12시간 동안 가열하였다. 이어서, 얻어진 결과물을 증류수로 세척하고 물기를 제거한 다음 다시 80℃에서 24시간 동안 건조하였다. 이어서, 상기 건조된 결과물을 2℃/min의 속도로 550℃까지 가열한 후 상기 온도에서 3시간 동안 소성시켰다. 결과로서, 평균 결정크기가 20㎛이고 실리카/알루미나의 몰비가 56인 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/알루미나 몰비를 분석하였다.

[0058] <제조예 1-2: 평균 결정크기가 5㎛인 HZSM-5의 제조>

[0059] 비이커에 소듐히드록사이드(NaOH) 1g, 소듐알루미네이트($NaAlO_2$) 0.8g, 증류수 120mL, 테트라프로필암모늄 브로마이드(TPAB) 6g 및 실리카(KoFran Co., Zeosil-77) 25.2g을 투입하고 상온에서 30분 대신 24시간 동안 교반한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1과 동일한 방법으로 평균 결정크기가 5㎛이고 실리카/알루미나의 몰비가 56인 HZSM-5를 제조하였다.

[0060] <제조예 1-3: 평균 결정크기가 2㎛인 HZSM-5의 제조>

[0061] 비이커에 소듐히드록사이드(NaOH) 0.3g, 소듐알루미네이트($NaAlO_2$) 0.11g, 증류수 27.5mL, 테트라프로필암모늄 히드록사이드(TPAOH) 9.25g 및 흄드 실리카(Degussa, Aerosil) 3.3g을 투입하고 상온에서 30분간 교반하였다. 이후, 상기 비이커의 내용물이 흰색의 불투명한 졸 상태로 변화되었을 때, Teflon 용기에 옮겨 넣은 후, 상기 Teflon 용기를 마이크로웨이브 반응기(Anton Paar, Multiwave 3000)에 투입하고 165℃에서 90분간 600W로 가열하여 고형물질을 얻었다. 이후, 상기 고형물질을 상기 제조예 1-1과 동일한 방법으로 후처리하여 평균 결정크기가 2㎛이고 실리카/알루미나의 몰비가 56인 HZSM-5를 얻었다.

[0062] <제조예 1-4: 평균 결정크기가 10㎛인 HZSM-5의 제조>

[0063] 비이커에 소듐히드록사이드(NaOH) 1g, 소듐알루미네이트($NaAlO_2$) 0.8g, 증류수 120mL, 테트라프로필암모늄브로마이드(TPABr) 6g 및 실리카(KoFran Co., Zeosil-77) 25.2g을 투입하고 50℃에서 30분간 교반하였다. 이후, 상기 비이커의 내용물이 흰색의 불투명한 졸 상태로 변화되었을 때, 고온 및 고압을 견딜 수 있는 오토클레이브 반응기(주문제작)에 넣고, 170℃에서 24시간 동안 가열하여 고형물질을 얻었다. 이후, 상기 고형물질을 상기 제조예 1-1과 동일한 방법으로 후처리하여 평균 결정크기가 10㎛이고 실리카/알루미나의 몰비가 56인 HZSM-5를 얻었다.

[0064] <제조예 1-5: 평균 결정크기가 35㎛인 HZSM-5의 제조>

[0065] 실리카(KoFran Co., Zeosil-77) 25.2g 대신에 침강 실리카(Rhodia, Tixosil 68) 26g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1-1과 동일한 방법으로 평균 결정크기가 35㎛이고 실리카/알루미나의 몰비가 56인 HZSM-5를 제조하였다.

[0066] <제조예 2-1: 평균 결정크기가 20㎛인 Pt/HZSM-5의 제조>

[0067] 상기 제조예 1-1에서 제조된 HZSM-5 10g을 $Pt(NH_3)Cl_2$ 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. 결과로서, 평균 결정크기가 20㎛이고 Pt의 함량비가 0.3중량%인 Pt/HZSM-5 촉매를 얻었다.

[0068] <제조예 2-2: 평균 결정크기가 5㎛인 Pt/HZSM-5의 제조>

[0069] 상기 제조예 1-1에서 제조된 HZSM-5 대신에 상기 제조예 1-2에서 제조된 HZSM-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2-1과 동일한 방법으로 평균 결정크기가 5㎛이고 Pt의 함량비가 0.3중량%인 Pt/HZSM-5 촉매를 제조하였다.

[0070] <제조예 2-3: 평균 결정크기가 2㎛인 Pt/HZSM-5의 제조>

[0071] 상기 제조예 1-1에서 제조된 HZSM-5 대신에 상기 제조예 1-3에서 제조된 HZSM-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2-1과 동일한 방법으로 평균 결정크기가 2㎛이고 Pt의 함량비가 0.3중량%인 Pt/HZSM-5 촉매를 제조하

였다.

[0072] <제조예 2-4: 평균 결정크기가 10㎛인 Pt/HZSM-5의 제조>

[0073] 상기 제조예 1-1에서 제조된 HZSM-5 대신에 상기 제조예 1-4에서 제조된 HZSM-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2-1과 동일한 방법으로 평균 결정크기가 10㎛이고 Pt의 함량비가 0.3중량%인 Pt/HZSM-5 촉매를 제조하였다.

[0074] <제조예 2-5: 평균 결정크기가 35㎛인 Pt/HZSM-5의 제조>

[0075] 상기 제조예 1-1에서 제조된 HZSM-5 대신에 상기 제조예 1-4에서 제조된 HZSM-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 2-1과 동일한 방법으로 평균 결정크기가 35㎛이고 Pt의 함량비가 0.3중량%인 Pt/HZSM-5 촉매를 제조하였다.

[0076] <비교예 1: 평균 결정크기가 20㎛인 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 - 반응온도의 영향>

[0077] 상기 제조예 2-1에서 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 분위기하에서 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 충진한 후, 상기 촉매 위에 다시 석영솜을 배치하여 상기 충진된 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: 99.999몰%)를 4mL/min의 일정한 속도로 연속적으로 도입하면서, 주사기 펌프(KDScientific, 781100)를 사용하여 상기 피드 스트림을 상기 반응기에 주입하였다. 이때, 상기 피드 스트림의 공간속도(WHSV)가 $3hr^{-1}$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 콜드 트랩으로 냉각시켜 고상의 생성물을 얻었다. 결과로서 얻어진 고상의 생성물을 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 후 가스크로마토그래피를 사용하여 성분 분석을 수행하였다. 상기 성분 분석 결과로부터, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 상기 수학식 2 및 상기 수학식 3에 의해 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

[0078]

	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

[0079]

반응온도(℃)	에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
370	61.28	97.19
390	65.57	94.31
410	64.86	97.52
430	63.08	97.96
450	63.71	100

[0080] 상기 표 2를 참조하면, 반응기의 온도가 증가함에 따라 에틸톨루엔류의 전환율과 트리메틸벤젠류의 회수율은 대체로 증가하는 것으로 나타났다.

[0081] <비교예 2: 평균 결정크기가 20㎛인 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 - 피드 스트림에 대한 수소 가스의 몰비의 영향>

[0082] 반응기에 질소 가스를 선택적으로 공급하고, 수소 가스 및 질소 가스의 총 유속을 16mL/min로 고정하고, 수소 가스 및 질소 가스의 유속을 하기 표 3에서와 같이 변화시키고, 반응온도를 410℃로 고정시킨 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0083]

수소 가스의 유속 (mL/min)	질소 가스의 유속 (mL/min)	피드 스트림: 수소 가스 (몰비)	에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
16	0	1:8	72.8	95.5
12	4	1:6	75.7	95.8
8	8	1:4	75.8	95.6
6	10	1:3	77.6	95.9
4	12	1:2	76.0	95.8

[0084] 상기 표 3을 참조하면, 피드 스트림에 대한 수소 가스의 몰비가 증가함에 따라 에틸톨루엔류의 전환율은 대체로 증가하지만, 트리메틸벤젠류의 회수율은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

[0085] <실시예 1: 평균 결정크기가 5㎛인 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 - 반응온도의 영향>

[0086] 상기 제조예 2-1에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매 대신에 상기 제조예 2-2에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0087]

반응기의 온도 (℃)	에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
370	90.4	95.8
390	90.6	96.4
410	94.3	92.3
430	96.0	92.7
450	96.9	93.1

[0088] 상기 표 4를 참조하면, 반응기의 온도가 증가함에 따라 에틸톨루엔류의 전환율은 대체로 증가하지만 트리메틸벤젠류의 회수율은 대체로 감소하는 것으로 나타났다.

[0089] <실시예 2: 평균 결정크기가 2㎛인 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 >

[0090] 상기 제조예 2-1에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매 대신에 상기 제조예 2-3에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용하고, 반응온도를 410℃로 고정시킨 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0091]

에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
96.5	83.8

[0092] 상기 표 5를 참조하면, 실시예 2에서 에틸톨루엔류과 트리메틸벤젠류의 회수율은 각각 80몰% 이상으로서 비교적 높은 것으로 나타났다.

[0093] <실시예 3: 평균 결정크기가 10㎛인 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 >

[0094] 상기 제조예 2-1에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매 대신에 상기 제조예 2-4에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용하고, 반응온도를 410℃로 고정시킨 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0095]

에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
89.3	97.4

[0096] 상기 표 6을 참조하면, 실시예 3에서 에틸톨루엔류과 트리메틸벤젠류의 회수율은 각각 80몰% 이상으로서 비교적 높은 것으로 나타났다.

[0097] <비교예 3: 평균 결정크기가 35㎛인 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 >

[0098] 상기 제조예 2-1에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매 대신에 상기 제조예 2-5에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용하고, 반응온도를 410℃로 고정시킨 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0099]

에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
59.9	97.1

[0100] 상기 표 7, 2, 4, 5 및 6을 참조하면, Pt/HZSM-5 촉매의 평균 결정크기가 20㎛ 이상인 경우는 10㎛ 이하인 경우에 비해, 트리메틸벤젠류의 회수율은 비슷하거나 높지만 에틸톨루엔류의 전환율은 매우 낮은 것으로 나타났다.

[0101] <실시예 4: 평균 결정크기가 5㎛인 Pt/HZSM-5 촉매를 이용한 수소화탈알킬 반응 - 피드 스트림의 공간속도의 영향>

[0102] 상기 제조예 2-1에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매 대신에 상기 제조예 2-2에서 제조된 Pt/HZSM-5 촉매를 사용하고, 반응온도를 410℃로 고정시키고, 반응이 일어나는 총 시간 동안 피드 스트림의 총 주입량을 1.8mL로 고정시키고, 촉매의 충진량을 하기 표 8에서와 같이 변화시킨 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 수소화탈알킬 반응을 실시하였다. 또한, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 고상의 생성물을 수득하여 분석하고, 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율을 상기 수학식 2 및 상기 수학식 3에 의해 각각 계산하여 그 결과를 하기 표 8 및 도 1에 각각 나타내었다.

표 8

[0103]

촉매의 충진량 (g)	피드 스트림의 공간속도(hr^{-1})	에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
0.52	1	96.7	77.6
0.26	2	95.5	82.5
0.17	3	94.3	92.3

[0104] 상기 표 8 및 도 1을 참조하면, 피드 스트림의 공간속도가 증가함에 따라 에틸톨루엔류의 전환율은 감소하지만 트리메틸벤젠류의 회수율은 증가하는 것으로 나타났다.

[0105] <평가예: Pt/HZSM-5 촉매의 평균 결정크기의 영향 평가>

[0106] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1,3에서 얻어진 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율 중에서 반응기

온도가 410℃인 경우의 데이터를 발췌하여 하기 표 9 및 도 2에 나타내었다.

표 9

[0107]

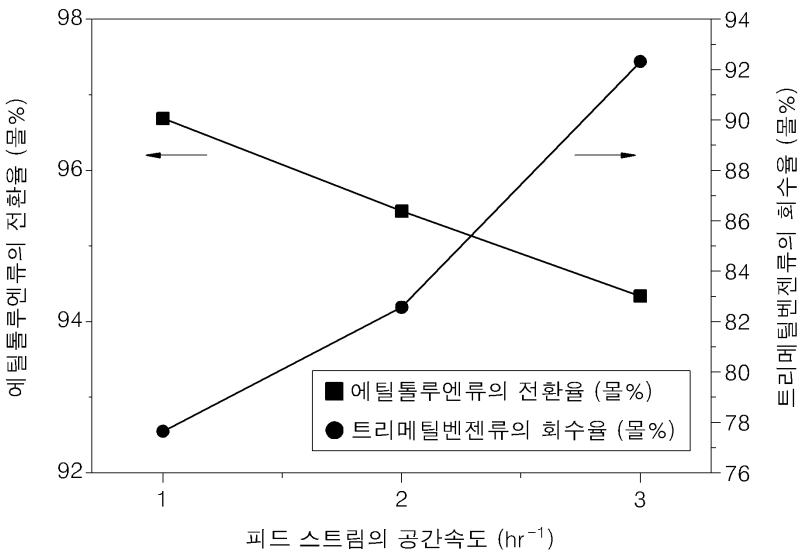
	에틸톨루엔류의 전환율(몰%)	트리메틸벤젠류의 회수율(몰%)
비교예 1	64.86	97.52
실시예 1	94.3	92.3
실시예 2	96.5	83.8
실시예 3	89.3	97.4
비교예 3	59.9	97.1

[0108] 상기 표 9 및 도 2를 참조하면, 평균 결정크기가 10㎛ 이하인 Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 실시예 1~3은 에틸톨루엔류의 전환율 및 트리메틸벤젠류의 회수율이 모두 80%이상으로서 높은 것으로 나타났다. 반면에, 평균 결정크기가 20㎛ 이상인 Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 비교예 1 및 3은 트리메틸벤젠류의 회수율은 높지만 에틸톨루엔류의 전환율은 낮은 것으로 나타났다.

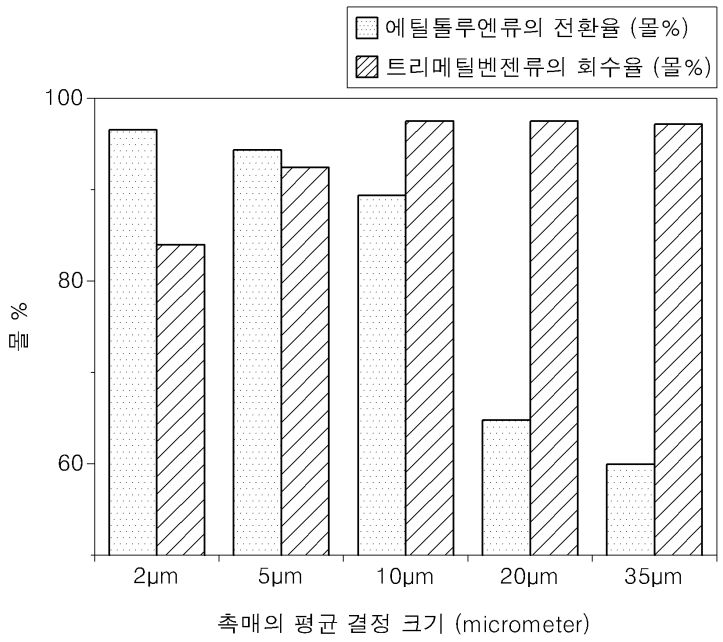
[0109] 이상에서 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2


에틸톨루엔류의 전환율 (몰%)
트리메틸벤젠류의 회수율 (몰%)
100
80
60
몰 %
2μm
5μm
10μm
20μm
35μm
촉매의 평균 결정 크기 (micrometer)