



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0024956  
 (43) 공개일자 2010년03월08일

(51) Int. Cl.

B01J 29/068 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
 C01B 39/06 (2006.01) C07C 2/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7026908

(22) 출원일자 2008년05월23일  
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년12월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/006630

(87) 국제공개번호 WO 2008/153758  
 국제공개일자 2008년12월18일

(30) 우선권주장  
 12/125,868 2008년05월22일 미국(US)  
 60/931,610 2007년05월24일 미국(US)

(71) 출원인

사우디 베이식 인더스트리즈 코포레이션  
 사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101

(72) 발명자

스티븐슨, 스콧, 에이.  
 미국 텍사스 77094 휴스턴 웨버데일 코트 19106  
 콘마메도바, 알라, 케이.  
 미국 텍사스 77478 수가 랜드 섬머필드 플레이스  
 2006  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
 차윤근

전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 탄화수소의 전환을 위한 촉매, 이의 제조 방법 및 이의 사용 방법 - Ge 제올라이트

### (57) 요 약

본 발명은 탄화수소의 전환을 위한 촉매에 관한 것이다. 촉매는 중간 기공 게르마늄 제올라이트, 게르마늄 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 게르마늄 실리코알루미노포스페이트(SAPO)이다. 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속은 중간 기공 제올라이트 및, 임의로 게르마늄 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 게르마늄 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착된다. 촉매는 게르마늄이 골격에 혼입된 중간 기공 제올라이트, 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 생성하고, 중간 기공 게르마늄 제올라이트, 게르마늄 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 게르마늄 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 하소시켜 생성된다. 1 이상의 금속은 게르마늄 제올라이트, 게르마늄 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 게르마늄 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착될 수 있다. 촉매는 문자당 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알칸을 포함하는 탄화수소 스트림과 촉매를 접촉시키고, 생성물을 회수하여 탄화수소, 예컨대 프로판을 방향족으로 전환시키는 방법에 사용될 수 있다.

(72) 발명자

파머, 더스틴, 비.

미국 텍사스 77077 휴스턴 브라이어웨스트 불러바  
드 2219

미첼, 스콧, 에프.

미국 텍사스 77382 디 우드랜즈 밸코트 플레이스 7

바르톨리, 짐

미국 펜실베니아 19380 웨스트 채스터 프린스턴 레  
인 1212

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 게르마늄이 제올라이트 골격에 혼입된 중간 기공 제올라이트, 및
- b) 중간 기공 제올라이트에 침착된 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 포함하는 탄화수소의 전환을 위한 촉매.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 중간 기공 제올라이트에 침착된 금속이 백금인 촉매.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 제올라이트가 비-산성인 촉매.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 제올라이트가 1차원 기공 구조를 갖는 촉매.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 제올라이트가 2차원 기공 구조를 갖는 촉매.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 제올라이트가 3차원 기공 구조를 갖는 촉매.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 제올라이트가 MFI, MEL, LTL, BEA, MOR, MWW, MTT, MTW, TON, MSE, MOZ, ZSM-48, MAZ, MEI, MFS, NES, OFF, STI, BOG, ERI, FAU, EUO, FER 또는 GME인 촉매.

### 청구항 8

- a) 게르마늄을 제올라이트의 골격내에 포함하는 중간 기공 제올라이트를 생성하는 단계;
- b) 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 중간 기공 제올라이트에 침착시키는 단계; 및
- c) 제올라이트의 생성중에 또는 10족 금속을 침착시키기 이전에 또는 이후에 중간 기공 제올라이트를 하소시키는 단계를 포함하는, 중간 기공 제올라이트 촉매의 합성 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 중간 기공에 침착된 금속이 백금인 방법.

### 청구항 10

제8항에 있어서, 제올라이트가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 염기-교환되어 제올라이트가 비-산성이 되는 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 제올라이트가 세슘, 칼륨, 나트륨, 류비듐, 바륨, 칼슘, 마그네슘 또는 이의 혼합물과 염기-교환된 것인 방법.

### 청구항 12

제8항에 있어서, 제올라이트가 1차원 기공 구조를 갖는 방법.

### 청구항 13

제8항에 있어서, 제올라이트가 2차원 기공 구조를 갖는 방법.

#### 청구항 14

제8항에 있어서, 제올라이트가 3차원 기공 구조를 갖는 방법.

#### 청구항 15

제8항에 있어서, 제올라이트가 MFI, MEL, LTL, BEA, MOR, MWW, MTW, MTT, TON, MSE, MOZ, ZSM-48, MAZ, MEI, MFS, NES, OFF, STI, BOG, ERI, FAU, EUO, FER 또는 GME인 방법.

#### 청구항 16

- a) 문자당 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알칸, 올레핀 또는 이의 혼합물을 포함하는 탄화수소 스트림을 1 이상의 중간 기공 제올라이트계 촉매와 접촉시키는 단계(여기서 제올라이트는 제올라이트 골격에 혼입된 게르마늄을 포함하며, 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속이 중간 기공 제올라이트에 침착됨); 및
- b) 생성물을 회수하는 단계를 포함하는, 탄화수소의 전환 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 중간 기공에 침착된 금속이 백금인 방법.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 제올라이트가 비-산성인 방법.

#### 청구항 19

제16항에 있어서, 알칸 또는 올레핀이 직쇄, 분지쇄, 고리형 또는 이의 혼합인 방법.

#### 청구항 20

제16항에 있어서, 제올라이트가 1차원 기공 구조를 갖는 방법.

#### 청구항 21

제16항에 있어서, 제올라이트가 2차원 기공 구조를 갖는 방법.

#### 청구항 22

제16항에 있어서, 제올라이트가 3차원 기공 구조를 갖는 방법.

#### 청구항 23

제16항에 있어서, 제올라이트가 MFI, MEL, LTL, BEA, MOR, MWW, MTW, MTT, TON, MSE, MOZ, ZSM-48, MAZ, MEI, MFS, NES, OFF, STI, BOG, ERI, FAU, EUO, FER 또는 GME인 방법.

#### 청구항 24

게르마늄이 제올라이트 골격에 혼입된 중간 기공 제올라이트를 포함하는 제올라이트.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 제올라이트가 1차원 기공 구조를 갖는 제올라이트.

#### 청구항 26

제24항에 있어서, 제올라이트가 2차원 기공 구조를 갖는 제올라이트.

#### 청구항 27

제24항에 있어서, 제올라이트가 3차원 기공 구조를 갖는 제올라이트.

**청구항 28**

제24항에 있어서, 중간 기공 제올라이트가 MFI, MEL, LTL, BEA, MOR, MWW, MTT, MTW, TON, MSE, MOZ, ZSM-48, MAZ, MEI, MFS, NES, OFF, STI, BOG, ERI, FAU, EUO, FER 또는 GME인 제올라이트.

**청구항 29**

- a) 제올라이트의 골격내에 게르마늄을 포함하는 중간 기공 제올라이트를 생성하는 단계;
- b) 제올라이트를 하소시키는 단계를 포함하는 제올라이트의 합성 방법.

**청구항 30**

제29항에 있어서, 제올라이트가 1차원 기공 구조인 방법.

**청구항 31**

제29항에 있어서, 제올라이트가 2차원 기공 구조인 방법.

**청구항 32**

제29항에 있어서, 제올라이트는 3차원 기공 구조인 방법.

**청구항 33**

제29항에 있어서, 중간 기공 제올라이트가 MFI, MEL, LTL, BEA, MOR, MWW, MTT, MTW, TON, MSE, MOZ, ZSM-48, MAZ, MEI, MFS, NES, OFF, STI, BOG, ERI, FAU, EUO, FER 또는 GME인 방법.

**청구항 34**

알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 골격에 혼입된 게르마늄을 갖는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 포함하는 탄화수소의 전환을 위한 촉매.

**청구항 35**

제34항에 있어서, 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속이 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착된 촉매.

**청구항 36**

- a) 게르마늄이 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 골격에 혼입된 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 생성하는 단계; 및
- b) 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 하소시키는 단계를 포함하는, 촉매의 합성 방법.

**청구항 37**

제36항에 있어서, 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착시키는 단계를 더 포함하며; 하소는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)의 생성 이후에, 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착시키기 이전에 또는 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착시킨 이후에 실시하는 방법.

**청구항 38**

- a) 문자당 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알칸, 올레핀 또는 이의 혼합물을 포함하는 탄화수소 스트림을 1 이상의 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 촉매와 접촉시키는 단계(여기서 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)가 이 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 골격에 혼입된 게르마늄을 포함함); 및

b) 생성물을 회수하는 단계를 포함하는, 탄화수소의 전환 방법.

### 청구항 39

제38항에 있어서, 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)상에 10족에서 선택된 1 이상의 금속을 보유하는 방법.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 탄화수소 전환을 위한 촉매, 예를 들면 문자당 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알칸, 올레핀 및 이의 혼합물의 방향족화를 위한 촉매에 관한 것이다. 촉매는 금속이 침착된 미공성 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트이다.

#### 배경기술

[0002]

결정질 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 및 실리코알루미노포스페이트는 탄화수소 전환을 위한 공지된 촉매이며, 기타의 금속을 포함할 수 있다. 알루미노실리케이트, 예컨대 제올라이트는 알루미늄 및 규소뿐 아니라, 알루미늄을 대체하는 기타의 3가 원소 및 규소를 대체하는 기타의 4가 원소를 포함할 수 있다. 또한, 다른 원소는 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트에 침착될 수 있다.

[0003]

미국 특허 제4,310,440호에는  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:1.0 \pm 0.2 \text{ P}_2\text{O}_5$ 의 몰비의 화학 조성을 갖고, 공칭 직경이 약 3 내지 약 10 Å인 균일한 기공을 갖는 미공성인 골격 구조를 갖는 결정질 알루미노포스페이트가 개시되어 있다.

[0004]

미국 특허 제4,440,871호에는 균일하며 그리고 공칭 직경이 약 3 Å보다 크며, 하기와 같이 정의된 오각형 조성 내에 규소, 알루미늄 및 인의 몰 분율의 화학 조성을 갖는 결정질 미공성 실리코알루미노포스페이트가 개시되어 있다:

몰 분율		
x	y	z
A 0.01	0.47	0.52
B 0.94	0.01	0.05
C 0.98	0.01	0.01
D 0.39	0.60	0.01
E 0.01	0.60	0.39

[0005]

여기서, x, y 및 z는 규소, 알루미늄 및 인의 몰 분율이며, ACBDE는 미국 특허 제4,440,871호의 도 1에 제시된 바와 같은 3성분 상태도의 오각형 부위를 정의하는 점이다.

[0007]

#### 발명의 개요

[0008]

본 발명은 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 형성하는데 필요한 바와 같은 규소, 알루미늄, 인과 함께, 3차원적 상호연결성 결정질 사면체 골격에 4족, 5족, 13족, 14족, 15족 및 제1계열 전이 금속으로부터 선택된 1 이상의 기타 원소를 포함하는 촉매를 제공한다. 결정질 사면체 골격은 필요한 실리카 공급원, 알루미늄 공급원, 인 공급원, 4족, 5족, 13족, 14족, 15족 및 제1계열의 전이 금속 원소(들)을 위한 공급원 및, 임의로 유기 구조 유도체를 포함하는 수성 젤로부터 합성된다. 반응 혼합물을 가열하여 결정을 형성한 후, 냉각시킨다. 결정을 합성액으로부터 분리하고, 세정, 건조 및 하소시킨다. 6족, 7족, 8족, 9족 또는 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트에 침착시킨다(이하, "침착된 금속"으로 지칭함). 촉매는  $\text{C}_{2-}\text{C}_{12}$  탄화수소를 방향족 화합물로 전환시키는 방법에 사용될 수 있다.

[0009]

본 발명의 일례는 1 이상의 10족 금속, 예컨대 백금이 제올라이트 골격내에서 규소를 제외한 14족으로부터 선택된 1 이상의 원소, 예컨대 게르마늄을 갖는 중간 기공 제올라이트에 침착된 촉매이다. 이러한 예는 a) 규소를 제외한 14족으로부터 선택된 1 이상의 원소, 예컨대 게르마늄을 포함하는 중간 기공 제올라이트를 생성하고; b)

10족으로부터 선택된 1 이상의 금속, 예컨대 백금을 중간 기공 제올라이트에 침착시키고; 및 c) 10족 금속이 침착된 중간 기공 제올라이트를 하소시켜 중간 기공 제올라이트 촉매를 합성하는 방법을 포함한다. 또한, 본 발명의 이러한 일례는 a) 문자당 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알칸, 올레핀 및 이의 혼합물을 포함하는 탄화수소 스트림을 1 이상의 중간 기공 제올라이트계 촉매와 접촉시키는 단계(여기서 제올라이트는 제올라이트 골격에 혼입된 게르마늄을 포함하며, 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속, 예컨대 백금은 중간 기공 제올라이트에 침착됨); 및 b) 생성물을 회수하는 단계를 포함하는, 탄화수소의 전환 방법을 포함한다. 중간 기공 제올라이트의 예로는 ZSM-11, ZSM-12 및 ZSM-48이 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 일례는 알루미노포스페이트(ALPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 골격에 혼입된 게르마늄 및, 임의로 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착된 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 갖는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)의 촉매이다. 이러한 일례는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 골격에 혼입된 게르마늄을 갖는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 생성하고, 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 하소시켜 제올라이트를 합성하는 방법을 포함한다. 임의로, 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속은 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착되며, 상기 하소는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)의 생성 이후에, 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착시키기 이전에 또는 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속을 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착시킨 이후에 실시한다. 또한, 본 발명의 일례는 문자당 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알칸, 올레핀 및 이의 혼합물을 포함하는 탄화수소 스트림을 1 이상의 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)계 촉매와 접촉시키는 단계(여기서 촉매는 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 골격에 혼입된 게르마늄을 포함하며, 임의로 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속은 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)에 침착시킴) 및 생성물을 회수하는 것을 포함하는 탄화수소의 전환 방법을 포함한다.

[0011] 본 발명의 또 다른 일례는 제올라이트 골격에 혼입된 게르마늄을 갖는 중간 기공 제올라이트이다. 제올라이트는 1차원, 2차원 또는 3차원인 기공 구조를 가질 수 있다. 중간 기공 제올라이트의 일례로는 ZSM-11, ZSM-12 또는 ZSM-48이 있다. 이러한 예는 제올라이트의 골격내에 게르마늄을 포함하는 중간 기공 제올라이트를 생성하고, 제올라이트를 하소시켜 제올라이트를 합성하는 방법을 포함한다.

### 발명의 상세한 설명

[0022] 결정질 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 및 실리코알루미노포스페이트는 문자가 확산될 수 있는 균일한 기공을 갖는다. 알루미노실리케이트는 제올라이트를 포함한다. 제올라이트의 예로는 MFI(ZSM-5), BEA(베타), MWW(MCM-22), MOR(모데나이트), LTL(제올라이트 L), MTT(ZSM-23), MTW(ZSM-12), TON(ZSM-22), MEL(ZSM-11), LTA(Linde Type A), CHA(차바자이트), VFI(VPI-5), MSE(MCS-68), MOZ(ZSM-10), ZSM-48, MAZ(마자이트), MEI(ZSM-18), MFS(ZSM-57), NES(NU-87), OFF(오프레타이트), STI(스틸바이트), BOG(보그사이트), ERI(에리오나이트), FAU(포자사이트), EUO(EU-1), FER(페리에라이트) 및 GME(게멜리나이트)를 들 수 있다. 중간 기공 제올라이트의 예로는 기공 직경이 5 Å 내지 8 Å 범위내인 MFI, MEL, LTL, BEA, MOR, MWW, MTT, MTW, TON, MSE, MOZ, ZSM-48, MAZ, MEI, MFS, NES, OFF, STI, BOG, ERI, FAU, EUO, FER 및 GME를 들 수 있다. 중간 기공 제올라이트를 비롯한 제올라이트는 1차원(1D), 2차원(2D) 또는 3차원(3D)인 기공 구조를 갖는다. MTW 및 ZSM-48은 1D 기공 구조를 갖는 제올라이트의 예이다. MEL은 2D 기공 구조를 갖는 제올라이트의 예이다. MFI 및 BEA는 3D 기공 구조를 갖는 제올라이트의 예이다.

[0023] 결정질 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 및 실리코알루미노포스페이트는  $\text{TO}_4$  사면체의 구조를 가지며, 이는 산소 원자를 공유하여 3차원 망상조직을 형성하며, 여기서 T는 4가 원소, 예컨대 규소, 3가 원소, 예컨대 알루미늄 및 5가 원소, 예컨대 인을 나타낸다. 본 출원에서의 "제올라이트"는 모서리를 공유한  $\text{TO}_4$  사면체로 이루어진 개방 3차원 골격 구조(상기 논의한 차원의 기공 구조와는 상관 없음)를 갖는 알루미노실리케이트를 포함하며, 여기서 T는 Al 또는 Si이지만 또한 골격내에서 Si 및 Al을 등전자 교체할 수 있는 4가, 3가 및 2가 T 원자, 예를 들면 게르마늄(4+), 티탄(4+), 봉소(3+), 갈륨(3+), 철(3+), 아연(2+) 및 베릴륨(2+)을 포함한다. "제올라이트"는 주로 조성이 아니라 구조에 대한 설명이다.

[0024] 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 및 실리코알루미노포스페이트는 일반적으로 수용액으로부터 결정화된다. 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트를 합성하

기 위한 통상의 기법은 필요한 실리카 공급원, 알루미늄 공급원 및 인 공급원의 수성 젤을 결정으로 용해/재결정화 메카니즘을 사용하는 열수 과정에 의하여 전환시키는 것을 포함한다. 또한, 반응 매체는 결정화중에 결정질 망상 조직의 미공성 공간에 혼입되는 유기 구조 유도체를 포함할 수 있으며, 그리하여 망상조직의 구조를 조절하며, 규소, 알루미늄 또는 인 성분과의 상호작용을 통하여 구조를 안정화시키는 것을 돋는다. 젤의 고형분 함량은 약 5% 내지 약 25%이다. 본 발명의 한 실시태양에서, 고형분 함량은 약 10% 내지 약 20%이다.

[0025] 수성 젤은 실리카 공급원 이외에, 필요한 알루미늄 공급원, 인 공급원, 및 선택적인 유기 구조 유도체, 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트의 골격에 혼입시키고자 하는 제1계열의 전이 금속, 4족, 5족, 13족, 14족, 15족으로부터의 1 이상의 다른 원소의 공급원을 포함한다.

[0026] 실리카 공급원의 예는 다양한 형태로 입수 가능한 산화규소 또는 실리카(SiO<sub>2</sub>), 예컨대 Ludox AS-40™으로 시판되는 실리카 콜, Ultrasil VN3SP™으로 시판되는 습식 실리카, Aerosil 200™으로 시판되는 건식 실리카를 들 수 있다.

[0027] 알루미늄 공급원의 예로는 알루민산나트륨, 질산알루미늄, 황산알루미늄, 수산화알루미늄 및 슈도보헤마이트를 들 수 있다.

[0028] 인 공급원의 예로는 오르토인산, 트리에틸포스페이트 및 메타인산나트륨을 들 수 있다.

[0029] 4족, 5족, 13족, 14족, 15족 및 제1계열의 전이 금속의 공급원의 예로는 산화물, 염화물, 황산염, 알콕시드, 불화물, 질산염 및 옥살산염을 들 수 있다.

[0030] 구조 유도제의 예로는 유기 아민 및 4차 암모늄 화합물 및 이의 염 및 양이온, 예컨대 수산화테트라-n-프로필암모늄, 브롬화테트라-n-프로필 암모늄 및 염화테트라-n-프로필 암모늄, 수산화테트라에틸 암모늄, 헥사메틸렌이민, 수산화1,4-디(1'4'-디아자비시클로[2.2.2]옥탄)부탄, 모르폴린, 시클로헥실아민 및 디에틸에탄올아민, N,N'-디이소프로필 이미다졸륨 양이온, 테트라부틸암모늄 화합물, 디-n-프로필아민(DPA), 트리프로필아민, 트리에틸아민(TEA), 트리에탄올아민, 피페리딘, 2-메틸피페리딘, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디에틸에탄올아민, 디시클로헥실아민, N,N-디메틸에탄올아민, 콜린 양이온, N,N'-디메틸피페라진, 1,4-디아자비시클로(2,2,2)옥탄, N',N',N,N-테트라메틸-(1,6)헥산디아민, N-메틸디에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-메틸피페리딘, 3-메틸피페리딘, N-메틸시클로헥실아민, 3-메틸피페리딘, 4-메틸피페리딘, 퀴누클리딘, N,N'-디메틸-1,4-디아자비시클로(2,2,2)옥탄 이온; 디-n-부틸아민, 네오펜틸아민, 디-n-펜틸아민, 이소프로필아민, t-부틸아민, 에틸렌디아민, 피롤리딘, 2-이미다졸리돈, N-벤질-1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 양이온, 1-[1-(4-클로로페닐)-시클로프로필메틸]-1-에틸-피롤리디늄 또는 1-에틸-1-(1-페닐-시클로프로필메틸)-피롤리듐 양이온 및 이의 혼합물을 들 수 있다. 구조 유도제의 특정예로는 브롬화테트라에틸 암모늄; 1,8-디아미노옥탄; 1,6-헥산디아민; 염화테트라메틸암모늄; 브롬화테트라에틸암모늄; 브롬화테트라부틸암모늄을 들 수 있다. 구조 유도제의 기타의 특정예로는 Ge-ZSM-5의 경우 수산화(또는 브롬화)테트라프로필암모늄; ZSM-11 및 Ge-ZSM-11의 경우 브롬화테트라부티로암모늄; ZSM-12, Ge-ZSM-12, Al-베타 및 Ge-Al-베타의 경우 수산화테트라에틸암모늄 및 ZSM-48 및 Ge-ZSM-48의 경우 1,6-헥산디아민을 들 수 있다.

[0031] 또한, 반응은 제제로서 산을 사용할 수 있다. 산은 브뢴스테드 산 또는 루이스 산이 될 수 있다. 본 발명에서 유용한 산의 비제한적인 예로는 황산, 아세트산, 질산, 인산, 염산, 불화수소산, 옥살산 또는 포름산을 들 수 있다. 제올라이트를 위한 반응 혼합물의 pH의 일례는 약 9 내지 약 13이 있다. 제올라이트를 위한 반응 혼합물의 pH의 일례는 약 9.5 내지 약 12.5가 있다. 반응 혼합물의 pH의 다른 예로는 Ge-ZSM-5의 경우 약 9.2; Ge-ZSM-11의 경우 11.2 내지 12.6; Ge-ZSM-12의 경우 12.4 및 Ge-Al-베타의 경우 13.8이다. 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 위한 반응 혼합물의 pH의 일례는 약 3 내지 약 9이다. 알루미노포스페이트(AIPO) 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)를 위한 반응 혼합물의 pH의 일례는 약 4 내지 약 8이다.

[0032] 반응 혼합물은 정전 상태로 있을 수 있거나 또는, 약 600 rpm에서 1 내지 7 일간 교반하고, 약 100°C 내지 약 200°C의 온도로 가열하여 결정을 형성할 수 있다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 온도 범위는 약 135°C 내지 약 180°C이다. 반응 혼합물을 실온으로 15 내지 60 분 동안 분당 약 3°C 내지 10°C의 속도로 냉각시킨다. 결정을 합성액으로부터 분리한다. 합성액의 액체 부분은 여과, 증발, 분무 건조 또는 결정으로부터 물을 제거하기 위한 임의의 기타 수단에 의하여 제거할 수 있다. 결정을 물로 세정한 후, 건조 및 하소시켰다.

[0033] 실리케이트는 거의 알루미늄을 포함하지 않으나, 알루미늄 및 기타의 불순물을 500 ppm 이하로 포함할 수 있다.

[0034] 알루미노실리케이트는 규소 대 알루미늄 원자비(Si:Al)가 2:1보다 클 수 있다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 규소 대 알루미늄 원자비는 15:1 내지 200:1 범위내이다. 본 발명의 또다른 실시태양에서, 규소 대 알루미늄 원자비는 18:1 내지 100:1 범위내이다.

[0035] 알루미노포스페이트는 알루미늄 대 인 원자비(Al:P)가 본 명세서에서 참고로 인용한 미국 특허 제4,310,440호에서 개시한 바와 같이 약 0.8:1 내지 약 1.2:1일 수 있다.

[0036] 실리코알루미노포스페이트는  $(\text{Si}_{x}\text{Al}_{y}\text{P}_z)\text{O}_2$ 로 나타낸 규소 대 알루미늄 대 인의 원자비를 가질 수 있으며, 여기서 "x", "y" 및 "z"는 사면체 산화물로서 존재하는 규소, 알루미늄 및 인의 몰 분율을 각각 나타내며, 상기 몰 분율은 본 발명에 참고 인용되는 미국 특허 4,440,871에 개시된 바와 같은 하기 표에 제시된 값을 갖는 3성분 상태도의 점 ABCD 및 E에 의하여 정의되는 오각형 조성 구역내에 존재하도록 한다:

몰 분율			
x	y	z	
A	0.01	0.47	0.52
B	0.94	0.01	0.05
C	0.98	0.01	0.01
D	0.39	0.60	0.01
E	0.01	0.60	0.39

[0037]

[0038] 결정질 골격내에 존재하는 4족, 5족, 13족, 14족, 15족 및 제1계열의 전이 금속의 양은 0.1 중량% 내지 25 중량% 범위내이다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 상기 범위는 0.1 중량% 내지 10 중량%이다. 본 발명의 또다른 실시태양에서, 상기 범위는 0.1 중량% 내지 5 중량%이다.

[0039] 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트는 평균 기공 크기가 2 Å 내지 20 Å 범위내이며, 즉 미공성이다.

[0040] 6족, 7족, 8족, 9족 또는 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속은 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트에 침착된다("침착된 금속"). 금속은 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트의 표면뿐만 아니라, 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트내에 발생한 기공 및 채널내에도 침착된다. 금속은 금속을 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트상에서 침착시키는 임의의 공지의 방법에 의하여 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트에 침착된다. 금속을 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트에 침착시키는 통상의 방법은 이온 교환 및 함침이다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 금속은 0.05 내지 3 중량% 범위내로 존재한다. 본 발명의 또다른 실시태양에서, 금속은 0.1 내지 2 중량%의 범위로 존재한다. 본 발명의 또다른 실시태양에서, 금속은 0.2 내지 1.5 중량%의 범위로 존재한다.

[0041] 그러나, 금속이 침착된 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트제 촉매의 경우, 공정 온도 및 촉매 재생 온도는 금속이 "소결"되도록 하며, 즉 금속 입자의 응집으로 인하여 제올라이트의 표면에서의 금속 입자 크기의 증가 및, 금속 표면적의 감소를 야기하며 그리하여 촉매의 성능, 특히 촉매 성능, 예를 들면 활성 및/또는 선택율의 손실을 야기한다.

[0042] 본 발명 및 이의 청구의 범위를 특정 이론으로 제한하지 않으며, 골격내의 특정의 원소 및, 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트에 침착된 특정의 금속은 결합되어 침착된 금속의 소결을 방지하는 것으로 밝혀졌다. 미국 특허 제6,784,333호에는 탄화수소의 방향족화를 위한 방법에 사용하기 위하여 백금이 침착된 알루미늄-규소-게르마늄 제올라이트가 개시되어 있으며, 이를 청구하고 있다. 제올라이트 골격내의 게르마늄의 존재 및 제올라이트에 침착된 백금의 존재는 명백하게는 스트립상에서 상당 시간에 걸쳐 거의 일정하게 유지되는, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌(BTX)에 대한 더 높은 선택율을 초래한다. 미국 특허 제6,784,333호의 발명 및 이의 청구의 범위를 특정 이론으로 한정하려는 것은 아니지만, 골격내의 게르마늄 및 제올라이트에 침착된 백금은 결합되어 백금이 분산된 상태를 유지하며, 소결을 감소시키는 것일 수 있다. 골격내의 특정 원소 및 특정의 침착된 금속의 결합은 미국 특허 제6,784,333호에 개시된 바와 같이 ZSM-5를 제외한 제올라이트에 대하여 존재할 수 있다. 기타의 제올라이트는 Pt/Ge-제올라이트 촉매를 형성하기 위하여 골격내의

게르마늄 및 제올라이트에 침착된 백금을 사용하여 합성될 수 있다.

[0043] 게르마늄 이외에, 백금 또는 기타의 침착된 금속과 결합하는 결정질 골격내의 다른 원소가 존재할 수 있다. 결정질 골격내의 원소는 원소주기율표의 4족, 5족, 13족, 14족, 15족 및 제1계열의 전이 금속으로부터 선택될 수 있다. 이들 원소의 특정예는 게르마늄, 봉소, 갈륨, 인듐, 주석, 티탄, 지르코늄, 바나듐, 크롬, 철, 니오븀 및 인이 있다. 1 이상의 원소가 결정질 골격내에 존재할 수 있다.

[0044] 백금 이외에, 결정질 골격내의 게르마늄 또는 다른 원소와 결합하는 다른 침착된 금속이 존재할 수 있다. 침착된 금속은 원소주기율표의 6족, 7족, 8족, 9족 및 10족으로부터 선택될 수 있다. 침착된 금속의 특정예로는 백금, 몰리브덴, 레늄, 니켈, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐이 있다. 1 이상의 금속, 예컨대 2종금속, 예컨대 Pt/Sn, Pt/Ge, Pt/Pb 또는 금속/금속 산화물 조합, 예를 들면 Pt/GeO<sub>2</sub>를 침착시킬 수 있다.

[0045] 4족, 5족, 13족, 14족, 15족 및 제1계열의 전이 금속으로부터의 원소가 일부분이며, 6족, 7족, 8족, 9족 및 10족으로부터 선택된 금속이 침착된 결정질 골격은 제올라이트로 한정될 필요는 없으나, 임의의 미공성 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트가 될 수 있다.

[0046] 금속의 침착 이전에 또는 이후에, 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트는 마그네슘, 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 토륨, 규소, 봉소 또는 이의 혼합물의 산화물 또는 인산염에 의하여 결합될 수 있다. 금속을 결합 및 침착시키는 공정 단계는 임의의 순서로 실시될 수 있다. 결합은 금속 침착 이전에 또는 이후에 실시될 수 있다.

[0047] 촉매는 합성에서의 각종 단계에서 하소 처리될 수 있다. 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트를 하소 처리하여 유기 구조 유도제를 제거할 수 있다. 이러한 하소는 약 300°C 내지 약 1,000°C 또는 약 300°C 내지 약 750°C의 온도에서 임의의 구조 유도제의 거의 전부를 제거하기에 충분한 시간, 예를 들면 1 내지 6 시간 또는 약 4 시간 동안 실시한다. 하소의 일례는 550°C에서 10 시간 동안 실시한다. 하소는 결합 이후에 실시될 수 있다. 이러한 하소는 약 300°C 내지 약 1,000°C 범위내의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위내의 시간 동안 실시한다. 또한, 하소는 금속을 고정시키기 위하여 금속 침착 이후에 실시할 수 있다. 이와 같은 하소는 500°C의 온도를 초과하지 않아야 하며, 약 200°C 내지 약 500°C의 온도에서 약 0.5 시간 내지 약 24 시간 범위내의 시간 동안 실시할 수 있다. 이러한 하소는 별도로 실시될 필요는 없으나, 1 이상의 목적을 달성하기 위하여 합쳐질 수 있다. 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트는 하소될 때, 결합되거나 또는 결합되지 않을 수 있으며, 금속이 침착되거나 또는 침착되지 않을 수 있다.

[0048] 결합되거나 또는 결합되지 않은 촉매는 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트의 균일한 다공도에 더하여 다공도를 가질 것이다. 결합되지 않은 촉매의 경우, 촉매의 평균 기공 크기는 결합된 촉매 및 결합되지 않은 촉매마다 다를 수 있으며, 2 Å 내지 100 Å의 범위내가 된다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 평균 기공 크기는 5 Å 내지 50 Å 범위내가 된다. 본 발명의 또다른 실시태양에서, 평균 기공 크기는 5 Å 내지 20 Å의 미공성 범위내가 된다. 결합된 촉매의 경우, 촉매의 평균 기공 크기는 5 Å 내지 100 미크론이 될 수 있다.

[0049] 탄화수소 전환에 사용되는 일부 촉매는 유황 피독에 민감할 수 있다. 그러나, 탄화수소 전환에 사용되는 일부 촉매의 경우, 공급물중의 적당량, 예컨대 약 0 내지 200 ppm의 황은 허용 가능하며, 때때로 바람직하다. 또한, 촉매는 황으로 전처리될 수 있다. 당업계에서 널리 공지되어 있는 표준 황화 방법은 황화합물, 예컨대 황화수소 또는 황화합물과 불활성 기체, 예컨대 수소 또는 질소의 혼합물의 존재하에서 150°C 내지 800°C의 온도로 가열하는 것으로 이루어진다. 황화합물의 비제한적인 예로는 H<sub>2</sub>S, 유기황화물 화합물, 예컨대 디메틸 디설파드 또는 DMSO(디메틸 설록시드) 또는 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>S 또는 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>S<sub>2</sub>(여기서 n=1 내지 20임)가 있다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 온도는 250°C 내지 및 600°C이다.

[0050] 촉매는 촉매를 황 또는 황화합물과 접촉시켜 형성된 반응 생성물, 예컨대 침착된 금속의 황화물을 포함할 수 있다. 본 발명의 하나의 실시태양에서, 촉매상에서의 황의 양은 10 ppm 내지 0.1 중량% 범위내이다.

[0051] 또한, 촉매는 황 외에 다른 원소, 예컨대 주석, 게르마늄 또는 납을 포함할 수 있다. 이들 원소는 침착된 금속 대 주석, 게르마늄 또는 납의 비로서 1:1 내지 1:100 범위내로 존재한다. 이들 원소는 습식 함침, 화학적 증착 또는 당업계에서 공지된 기타의 방법에 의하여 촉매에 첨가될 수 있다.

[0052] 제올라이트 골격에 동형 혼입된 4족, 5족, 13족, 14족, 15족 및 제1계열의 전이 금속으로부터 선택된 1 이상의

원소를 포함하는 실리케이트, 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트계 촉매 및, 제올라이트에 침착된 6족, 7족, 8족, 9족 및 10족으로부터 선택된 1 이상의 금속은 직쇄형, 분지쇄형, 고리형 또는 이의 혼합이 될 수 있는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알칸, 올레핀 또는 이의 혼합물을 포함하는 탄화수소 스트림을 방향족 화합물로 전환시키는 방법에 사용될 수 있다.

[0053] 제올라이트는 산도를 감소시키고, 비-산성 제올라이트를 형성하기 위하여 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 예컨대 세슘, 칼륨, 나트륨, 루비듐, 바륨, 칼슘, 마그네슘 및 이의 혼합물로 염기-교환될 수 있다. 비-산성 제올라이트는 교환의 양이온 부위의 거의 전부, 예를 들면 비-수소 양이온 종, 예를 들면 알칼리 또는 알칼리 토금속이 차지하는 알루미늄과 통상적으로 결합된 것을 갖는다. 이들 양이온 부위는 종종 탄화수소를 원치않는 생성물로 분해하는 역할을 한다. 제올라이트는 염기와의 교환에 의하여 또는, 본 발명의 의미 및 목적을 위하여, 낮은 알루미늄 함유량, 즉 0.4 중량% 이하의 알루미늄 함유량을 보유함으로써 비-산성이 될 수 있다. 염기-교환은 귀금속이 침착되기 이전에 또는 이후에 실시될 수 있다. 이와 같이 염기-교환된 촉매는 예컨대 천연 가스 응축물, 경질 나프타, 방향족 추출 및 기타의 정유 또는 화학적 공정으로부터의 라피네이트로부터 얻을 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 알칸을 방향족 화합물, 예컨대 벤젠, 에틸 벤젠, 틀루엔 및 크실렌으로 전환시키는데 사용될 수 있다. 염기-교환은 반응 혼합물의 성분으로서 첨가되는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 사용한 제올라이트의 합성중에 실시될 수 있거나 또는, 귀금속의 침착 이전에 또는 이후에 결정질 제올라이트를 사용하여 실시될 수 있다. 제올라이트는 알루미늄과 결합된 양이온 대부분 또는 전부가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속인 정도로 염기-교환된다. 염기 교환후 제올라이트중의 1가 염기:알루미늄 몰비의 예는 약 0.9 이상이다. 2가 또는 3가 염기의 경우, 몰비는 각각 1가 염기 몰의 절반(0.45) 또는 1/3(0.3)이며, 1가, 2가 및 3가 염기의 혼합물의 경우, 상기 몰비는 혼합물중의 각각의 함유량에 의하여 분배된다.

[0054] 이러한 촉매를 사용할 수 있는 탄화수소 전환 방법의 예는 하기와 같다:

[0055] (A) 경질 올레핀을 생성하기 위한 나프타 공급물의 접촉 분해. 통상의 반응 조건은 약 500°C 내지 약 750°C, 대기압이하 또는 대기압의 압력, 일반적으로 약 10 atm(케이지) 이하 및 약 10 밀리초 내지 약 10 초의 촉매 체류시간(촉매 부피/공급물 속도)을 포함한다.

[0056] (B) 고분자량 탄화수소로부터 저분자량 탄화수소로의 접촉 분해. 접촉 분해를 위한 통상의 반응 조건은 약 400°C 내지 약 700°C의 온도, 약 0.1 atm(bar) 내지 약 30 atm의 압력 및 약 0.1 내지 약 100 hr<sup>-1</sup>의 중량 시간당 공간 속도를 포함한다.

[0057] (C) 폴리알킬방향족 탄화수소의 존재하에서 방향족 탄화수소의 알킬교환. 통상의 반응 조건은 약 200°C 내지 약 500°C의 온도, 약 대기압 내지 약 200 atm의 압력, 약 1 내지 약 100 hr<sup>-1</sup>의 중량 시간당 공간 속도 및 약 1/1 내지 약 16/1의 방향족 탄화수소/폴리알킬방향족 탄화수소 몰비를 포함한다.

[0058] (D) 방향족(예, 크실렌) 공급원료 성분의 이성화. 통상의 반응 조건은 약 230°C 내지 약 510°C의 온도, 약 0.5 atm 내지 약 50 atm의 압력, 약 0.1 내지 약 200 hr<sup>-1</sup>의 중량 시간당 공간 속도 및 약 0 내지 약 100의 수소/탄화수소 몰비를 포함한다.

[0059] (E) 직쇄 파라핀의 선택적 제거에 의한 탄화수소 탈왁스화. 반응 조건은 대부분 사용한 공급물 및 소정의 유동점에 따라 결정된다. 통상의 반응 조건은 약 200°C 내지 450°C의 온도, 3,000 psig 이하의 압력 및 0.1 내지 20 hr<sup>-1</sup>의 액체 시간당 공간 속도를 포함한다.

[0060] (F) 알킬화제, 예를 들면 올레핀, 포름알데히드, 할로겐화알킬 및 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 존재하에 방향족 탄화수소, 예를 들면 벤젠 및 알킬벤젠의 알킬화. 통상의 반응 조건은 약 100°C 내지 약 500°C의 온도, 약 1 atm 내지 약 200 atm의 압력, 약 1 hr<sup>-1</sup> 내지 약 100 hr<sup>-1</sup>의 중량 시간당 공간 속도 및 약 1/11 내지 약 20/1의 방향족 탄화수소/알킬화제 몰비를 포함한다.

[0061] (G) 장쇄 올레핀, 예를 들면 C<sub>14</sub> 올레핀을 사용한 방향족 탄화수소, 예를 들면 벤젠의 알킬화. 통상의 반응 조건은 약 50°C 내지 약 200°C의 온도, 약 1 atm 내지 약 200 atm의 압력, 약 2 hr<sup>-1</sup> 내지 약 2,000 hr<sup>-1</sup>의 중량 시간당 공간 속도 및 약 1/1 내지 약 20/1의 방향족 탄화수소/올레핀 몰비를 포함한다. 반응으로부터의 생성물은, 차후에 살펴야될 때 합성 세제로서의 특정의 적용예를 갖는 장쇄 알킬 방향족이다.

- [0062] (H) 단쇄 알킬 방향족 화합물을 제공하기 위한 경질 올레핀을 사용한 방향족 탄화수소의 알킬화, 예를 들면 쿠멘을 제공하기 위하여 프로필렌을 사용한 벤젠의 알킬화. 통상의 반응 조건은 약 10°C 내지 약 200°C의 온도, 약 1 내지 약 30 atm의 압력 및  $1 \text{ hr}^{-1}$  내지 약  $50 \text{ hr}^{-1}$ 의 방향족 탄화수소 중량 시간당 공간 속도(WHSV)를 포함한다.
- [0063] (I) 중질 석유 공급원료, 고리형 공급원료 및 기타의 수소화분해 공급물 공급원료의 수소화분해. 제올라이트-결합된 고 실리카 제올라이트는 수소화분해 촉매에 사용된 유형의 유효량의 1 이상의 수소화 성분을 포함한다.
- [0064] (J) 모노알킬레이트 및 디알킬레이트를 생성하기 위한 단쇄 올레핀(예, 에틸렌 및 프로필렌)을 포함하는 연료 기체를 사용한 상당량의 벤젠 및 톨루엔을 포함하는 개질물의 알킬화. 바람직한 반응 조건은 약 100°C 내지 약 250°C의 온도, 약 100 내지 약 800 psig의 압력, 약  $0.4 \text{ hr}^{-1}$  내지 약  $0.8 \text{ hr}^{-1}$ 의 WHSV-올레핀, 약  $1 \text{ hr}^{-1}$  내지 약  $2 \text{ hr}^{-1}$ 의 WHSV-개질물 및 임의로 약 1.5 내지 2.5 vol/vol 연료 기체 공급물의 기체 재순환율을 포함한다.
- [0065] (K) 알킬화 방향족 윤활유 베이스 공급원료를 생성하기 위한 장쇄 올레핀, 예를 들면 C<sub>14</sub> 올레핀을 사용한 방향족 탄화수소, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 및 나프탈렌의 알킬화. 통상의 반응 조건은 약 100°C 내지 약 400°C의 온도 및 약 50 내지 450 psig의 압력을 포함한다.
- [0066] (L) 장쇄 알킬 페놀을 제공하기 위한 올레핀 또는 등기의 알콜을 사용한 페놀의 알킬화. 통상의 반응 조건은 약 100°C 내지 약 250°C의 온도, 약 1 내지 300 psig의 압력 및 약  $2 \text{ hr}^{-1}$  내지 약  $10 \text{ hr}^{-1}$ 의 총 WHSV를 포함한다.
- [0067] (M) 경질 파라핀으로부터 올레핀 및/또는 방향족 화합물로의 전환. 통상의 반응 조건은 약 425°C 내지 약 760°C의 온도 및 약 10 내지 약 2,000 psig의 압력을 포함한다.
- [0068] (N) 경질 올레핀으로부터 가솔린, 중류물 및 윤활유 레인지(range) 탄화수소로의 전환. 통상의 반응 조건은 약 175°C 내지 약 500°C의 온도 및 약 10 내지 약 2,000 psig의 압력을 포함한다.
- [0069] (O) 초기 비점이 약 200°C 이상인 탄화수소 스트림을 프리미엄 중류물 및 가솔린 비점 범위의 생성물로 또는, 추가의 연료 또는 화학물질 가공 단계로의 공급물로서 업그레이드하기 위한 2단계 수소화분해. 제1의 단계는 1 이상의 촉매 활성 물질, 예를 들면 8족 금속을 포함하는 제올라이트-결합된 고 실리카 제올라이트가 될 수 있으며, 제1의 단계로부터의 유출물은 촉매로서 제2의 제올라이트, 예를 들면 1 이상의 촉매 활성 물질, 예를 들면 8족 금속을 포함하는 제올라이트 베타를 사용하는 제2의 단계에서 반응된다. 통상의 반응 조건은 약 315°C 내지 약 455°C의 온도, 약 400 내지 약 2,500 psig의 압력, 약 1,000 내지 약 10,000 SCF/bbl의 수소 재순환율 및 0.1 내지  $10 \text{ hr}^{-1}$ 의 액체 시간당 공간 속도(LHSV)를 포함한다.
- [0070] (P) 수소화 성분 및 제올라이트, 예컨대 제올라이트 베타를 포함하는 제올라이트-결합된 고 실리카 제올라이트의 존재하에 조합 수소화분해/탈왁스 공정. 통상의 반응 조건은 약 350°C 내지 약 400°C의 온도, 약 1,400 내지 약 1,500 psig의 압력, 0.4 내지 약  $0.6 \text{ hr}^{-1}$ 의 LHSV 및 약 3,000 내지 약 5,000 SCF/bbl의 수소 재순환율을 포함한다.
- [0071] (Q) 혼합 에테르를 제공하기 위한 알콜과 올레핀의 반응, 예를 들면 메틸-t-부틸 에테르(MTBE) 및/또는 t-아밀 메틸 에테르(TAME)를 제공하기 위한 메탄올과 이소부텐 및/또는 이소펜텐의 반응. 통상의 전환 조건은 약 20°C 내지 약 200°C의 온도, 2 내지 약 200 atm의 압력, 약  $0.1 \text{ hr}^{-1}$  내지 약  $200 \text{ hr}^{-1}$ 의 WHSV(시간당 그램-올레핀 · 그램-제올라이트) 및 약 0.1/1 내지 약 5/1의 알콜 및 올레핀 몰 공급물 비를 포함한다.
- [0072] (R) 방향족 화합물의 불균등화 반응, 예를 들면 벤젠 및 크실렌을 생성하기 위한 톨루엔의 불균등화 반응. 통상의 반응 조건은 약 200°C 내지 약 760°C의 온도, 약 1 atm 내지 약 60 atm(bar)의 압력 및 약  $0.1 \text{ hr}^{-1}$  내지 약  $30 \text{ hr}^{-1}$ 의 WHSV를 포함한다.
- [0073] (S) 나프타(예, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) 및 유사 혼합물로부터 고 방향족 혼합물로의 전환. 그래서, 직쇄 및 약간 분지된 탄화수소, 바람직하게는 비점 범위가 약 40°C보다 높고 그리고 약 200°C보다 낮은 것은 약 400°C 내지 600°C, 바람직하게는 480°C 내지 550°C 범위내의 온도에서 1 atm 내지 40 bar의 압력 및 0.1 내지  $15 \text{ hr}^{-1}$  범위내의 액체 시간당 공간 속도에서 탄화수소 공급물을 제올라이트와 접촉시켜 옥탄 방향족 화합물 함유량이 실질적으로 더 높은 생성물로 전환될 수 있다.

- [0074] (T) 화합물의 다양한 이성체를 분리하기 위한 알킬 방향족 화합물의 혼착.
- [0075] (U) 약 275°C 내지 약 600°C의 온도, 약 0.5 atm 내지 약 50 atm의 압력 및 약 0.1 내지 약 100의 액체 시간당 공간 속도를 비롯한 반응 조건을 사용한 산소화물, 예를 들면 알콜, 예컨대 메탄올 또는 에테르, 예컨대 디메틸 에테르 또는 이의 혼합물로부터 올레핀 및 방향족 화합물을 포함한 탄화수소로의 전환.
- [0076] (V) 약 2 내지 약 5 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지쇄 올레핀의 올리고머화. 공정의 생성물인 올리고머는 연료, 즉 가솔린 또는 가솔린 블렌딩 공급원료 및 화학물질 모두에 유용한 중간 내지는 중질 올레핀이다. 올리고머화 방법은 일반적으로 약 250°C 내지 약 800°C 범위내의 온도, 약 0.2 내지 약 50의 LHSV 및 약 0.1 내지 약 50 atm의 탄화수소 분압에서 기체 상태의 올레핀 공급원료를 제올라이트-결합된 고 실리카 제올라이트와 접촉시켜 실시된다. 약 250°C 이하의 온도는 제올라이트-결합된 고 실리카 제올라이트 촉매를 접촉시킬 때 공급원료가 액상인 경우 공급원료를 올리고머화시키는데 사용할 수 있다. 그래서, 올레핀 공급원료가 액상으로 촉매와 접촉될 때, 약 10°C 내지 약 250°C의 온도를 사용할 수 있다.
- [0077] (W) C<sub>2</sub> 불포화 탄화수소(에틸렌 및/또는 아세틸렌)로부터 지방족 C<sub>6-12</sub> 알데히드로의 전환율 및 상기 알데히드로부터 해당 C<sub>6-12</sub> 알콜, 산 또는 에스테르로의 전환.
- [0078] (X) FCC(유체 접촉 분해) 공급물 스트림의 탈황화. 탈황화 방법은 일반적으로 100°C 내지 약 600°C, 바람직하게는 약 200°C 내지 약 500°C, 보다 바람직하게는 약 260°C 내지 약 400°C의 온도에서 0 내지 약 2,000 psig, 바람직하게는 약 60 내지 약 1,000 psig, 보다 바람직하게는 약 60 내지 약 500 psig의 압력에서 1 내지 10 h<sup>-1</sup>의 LHSV에서 실시한다. 본 발명의 방법에 의하여 탈황 처리할 수 있는 탄화수소 혼합물은 150 ppm 이상의 황, 예를 들면 황 함유량이 1,000 ppm보다 높은, 10,000 ppm보다 훨씬 더 높은 탄화수소 혼합물을 포함한다.
- [0079] 본 발명을 일반적으로 설명하였으며, 하기의 실시예는 본 발명의 특정의 실시태양으로서 그리고 본 발명의 실시 및 잇점을 예시하기 위하여 제시한다. 실시예는 예시를 위하여 제시하며, 어떠한 방법으로도 상세한 설명 및 청구의 범위를 제한하여서는 아니된다.

## 실시예

- [0080] 실시예 1
- [0081] Ge-ZSM-5의 합성
- [0082] 사용한 화합물:
- [0083] Ludox AS-40 콜로이드성 실리카 SiO<sub>2</sub>; 물중의 40 중량% 혼탁액; 알드리치;
- [0084] 수산화나트륨 NaOH, 물중의 50 중량% 용액; 시그마-알드리치;
- [0085] 이산화게르마늄 GeO<sub>2</sub>; 게르마늄 코포레이션 오브 어메리카 GTAH 68002;
- [0086] 알루민산나트륨 NaAlO<sub>2</sub> (23.6 중량% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19.4 중량% Na<sub>2</sub>O; 57.0 중량% H<sub>2</sub>O); 서던 이오닉스;
- [0087] 수산화테트라프로필암모늄 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>, 물중의 40 중량% 용액; SACHEM;
- [0088] 아세트산 CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, 99.7%; 알드리치.
- [0089] 용액 1
- [0090] 15.84 g의 수산화나트륨 용액을 131.25 g의 탈이온수와 혼합하였다. 7.11 g의 GeO<sub>2</sub>를 교반하면서 용액에 용해시켰다.
- [0091] 용액 2
- [0092] 3.84 g의 알루민산나트륨을 153.9 g의 탈이온수와 혼합하였다.
- [0093] 용액 1을 150 g의 Ludox AS-404에 10 분 동안 격렬히 교반하면서 부었다. 그후, 용액 2를 넣고, 젤을 15 분 동안 교반하였다. 수산화테트라프로필암모늄(105.42 g)을 혼합물에 첨가하고, 젤을 약 1 시간 동안 교반하였다. 23.32 g의 아세트산을 지속적으로 교반하면서 젤에 첨가하였다. 10 분 교반후 젤의 pH는 9.25이다. 1 l 스테인

레스 스틸 오토클레이브내에서 160°C에서 36 시간 동안 교반(300 rpm)하면서 결정화를 실시하였다. 제올라이트를 여과하고, 탈이온수로 세정하였다. 제올라이트를 90°C에서 밤새 건조시키고, 550°C에서 10 시간 동안 강제 공기 오븐내에서 하소시켰다.

[0094] XRF 분석 결과는 0.244 중량% Na; 41.04 중량% Si; 0.73 중량% Al; 5.67% Ge이다. XRD 분석에 의하여 ZSM-5 구조의 형성을 확인하였다.

[0095] Pt/CsGeZSM-5

[0096] 실험실에서 제조한 15 g의 GeZSM-5를 350 mL의 수성 CsNO<sub>3</sub>(0.5 M)로 세정한 후, 여과하였다. 여과액을 0.5M CsNO<sub>3</sub>로 3회 이상 다시 세정하고, 중류수로 최종 여과시 향구었다. 그후, 제올라이트 분말을 3 시간 동안 280°C에서 공기중에서 하소시켰다.

[0097] 0.8150 g의 탈이온수에 용해된 0.0408 g의 Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 용액을 1.99 g의 Cs-교환된 GeZSM-5에 적가하여 초기 습식 합침법을 실시하였다. 물질을 1 시간 동안 110°C 건조 오븐내에서 건조시킨 후, 공기중에서 280°C에서 3 시간 동안 하소시켰다.

[0098] 원소 분석에 의하여 41.0 중량% Si, 0.71 중량% Al, 5.27 중량% Cs, 4.13 중량% Ge 및 0.96 중량% Pt를 얻었다. XRD 분석으로 ZSM-5 구조의 형성을 확인하였다(도 1, A 및 B)

[0099] 촉매 분말을 압착시키고, 20 내지 40 메쉬로 체질하였다. 0.25 cm<sup>3</sup>(0.123 g)의 체질한 촉매를 1.75 mL의 불활성 석영 칩과 혼합하고, 460°C에서 1 시간 동안 유동중인 H<sub>2</sub>하에 전처리하였다. 그후, 촉매 테스트를 개시하였다.

[0100] 불활성 석영 칩과 혼합한 촉매 입자를 1/4" OD 플러그 흐름 반응기에 넣었다. n-헥산을 유동중인 수소 스트림으로 약 150°C의 온도에서 기화시켰다. 이러한 기체 혼합물을 반응기에 8.6 hr<sup>-1</sup>의 LHSV로 통과시키고, 반응기를 외부 가열 자켓에 의하여 515°C의 온도에서 유지하였다. 반응 생성물을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 크기가 메탄 내지 디메틸나프탈렌 범위내인 생성물이 관찰되었다. 이소헥산(예, 2-메틸펜тан) 및 올레핀(예, 1-헥센)을 비롯한 각종 C<sub>6</sub> 이성화 생성물이 관찰되었다. 전환율 및 선택율을 계산하기 위하여, 이들 C<sub>6</sub> 생성물을 반응하지 않은 것으로 간주하였다. 보고한 선택율은 생성된 벤젠, 톨루엔, 크릴렌, 및 에틸벤젠의 합을 회수한 벤젠, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 및 C<sub>7+</sub> 물질 모두의 총량으로 나누어서 계산하였다. 이들 선택율은 몰 C<sub>6</sub>를 기준으로 제시한다.

촉 매	X <sub>10</sub>	S <sub>10</sub>
Pt/CsGeZSM-5	24	88

### N-헥산 방향족화에 대한 ZSM-5 촉매의 성능

T=515°C, LHSV=8.6 hr<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/n-헥산 공급률 비=0.75.

전환율 및 방향족 화합물 선택율은 스트림상에서 10 시간 후 측정함

[0101]

실시예 2

[0102]

Ge-ZSM-11(모폴로지 1)의 합성

[0103]

사용한 화학물질:

[0104]

알루민산나트륨 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-23.6%; Na<sub>2</sub>O-19.4%; H<sub>2</sub>O-57%); 서던 이오닉스;

[0105]

수산화나트륨, >98%, 알드리치;

[0106]

브롬화테트라부틸암모늄, 98%; 시그마-알드리치;

[0107]

Ludox HS-30; 클로이드성 실리카, 물중의 30% 혼탁액; 시그마-알드리치;

[0108]

산화게르마늄(IV) GeO<sub>2</sub>, 게르마늄 코포레이션 오브 어메리카 GTAH 68002.

- [0110] 1.7 g의 알루민산나트륨 및 2.817 g의 수산화나트륨을 136.0 g의 탈이온수에 용해시켰다. 28.16 g의 브롬화테트라부틸암모늄을 첨가하고, 용액에 용해시켰다. 2.8452 g의 산화게르마늄을 용액에 용해시켰다. 콜로이드성 실리카 Ludox HS-30(80 g)을 약 15 분 동안 교반하면서 용액에 혼입하였다. 젤의 pH는 12.61이다. 300 mL 스테인레스 스틸 오토클레이브내에서 150°C에서 144 시간 동안 교반(200 rpm)하면서 결정화를 실시하였다. 물질을 여과하고, 탈이온수로 세정하였다. 물질을 90°C에서 밤새 건조시키고, 40 메쉬 사이즈로 체질하고, 550°C에서 10 시간 동안 강제 공기 흐름하에 퍼니스에서 하소시켰다.
- [0111] 샘플에 대한 XRF 분석 데이터: 42.50 중량% Si; 0.99 중량% Al; 1.177 중량% Na; 2.81 중량% Ge.
- [0112] Ge-ZSM-11(모풀로지 1)의 SEM은 도 2에 도시한다.
- [0113] XRD 분석에 의하여 예를 들면 문헌["Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 5<sup>th</sup> edition, M.M.J. Treacy & J.B. Higgins, Amsterdam: Elsevier (2007)]에서의 ZSM-11에 대하여 공개된 패턴과 비교하여 ZSM-11 구조의 형성을 확인하였다. 도 3 참조.
- [0114] 1% Pt/CsGeZSM-11의 합성
- [0115] 실험실에서 제조한 4 g의 GeZSM-11(모풀로지 1)을 200 mL의 수성 CsNO<sub>3</sub>(0.5 M)로 세정한 후, 여과하였다. 여과액을 0.5M CsNO<sub>3</sub>로 3회 이상 다시 세정하고, 종류수로 최종 여과시 행구었다. 그후, 제올라이트 분말을 3 시간 동안 280°C에서 공기중에서 하소시켰다.
- [0116] 1.962 g의 탈이온수에 용해된 0.0396 g의 Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 용액을 1.962 g의 Cs-교환된 ZSM-11에 적가하여 초기 습식 합침법을 실시하였다. 물질을 1 시간 동안 110°C 건조 오븐내에서 건조시킨 후, 공기중에서 280°C에서 3 시간 동안 하소시켰다. 원소 분석은 하기에 제시한다.
- [0117] 촉매 분말을 압착시키고, 20 내지 40 메쉬로 체질하였다. 0.25 cm<sup>3</sup>(0.124 g)의 체질한 촉매를 1.75 mL의 불활성 석영 칩과 혼합하고, 460°C에서 1 시간 동안 유동중인 H<sub>2</sub>하에 전처리하였다. 그후, 촉매 테스트를 개시하였다.
- [0118] 실시예 3
- [0119] Ge-ZSM-11(모풀로지 2)의 합성
- [0120] 사용한 화학물질:
- [0121] 황산알루미늄 수화물 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, 99.998%; 알드리치;
- [0122] 수산화칼륨, >90%; 시그마-알드리치;
- [0123] 1,8-디아미노옥탄, 98%; 알드리치;
- [0124] Ludox HS-30; 콜로이드성 실리카, 물중의 30% 혼탁액; 시그마-알드리치;
- [0125] 산화게르마늄(IV), 게르마늄 코포레이션 오브 어메리카 GTAH 68002;
- [0126] 황산, 95-98%; 시그마-알드리치.
- [0127] 7.2 g의 황산알루미늄 수화물을 544 g의 탈이온수에 용해시켰다. 수산화칼륨(16 g)을 상기 용액에 용해시켰다. 6.83 g의 산화게르마늄을 동일한 용액에 용해시켰다. 64 g의 1,8-디아미노옥탄을 상기 용액에 첨가하고, 교반하면서 용해시켰다. 콜로이드성 실리카 Ludox HS-30(192 g)을 교반하면서 점진적으로 상기 용액에 가하였다. 백색 젤이 형성되었다. 젤을 약 1 시간 동안 교반하였다. 그후, 10 mL의 황산을 용액에 격렬하게 교반하면서 점진적으로 첨가하였다. 젤의 pH는 약 11이다.
- [0128] 1 L 스테인레스 스틸 오토클레이브내에서 160°C에서 120 시간 동안 교반(200 rpm)하면서 결정화를 실시하였다. 물질을 여과하고, 탈이온수로 세정하였다. 물질을 90°C에서 밤새 건조시키고, 40 메쉬 사이즈로 체질하고, 550°C에서 10 시간 동안 강제 공기 흐름하에 퍼니스에서 하소시켰다.
- [0129] 샘플에 대한 XRF 분석 데이터: 40.80 중량% Si; 1.12 중량% Al; 1.06 중량% K; 5.52 중량% Ge.
- [0130] Ge-ZSM-11(모풀로지 2)에 대한 SEM은 도 4에 도시한다.
- [0131] XRD 분석에 의하여 예를 들면 문헌["Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 5<sup>th</sup>

edition, M.M.J. Treacy & J.B. Higgins, Amsterdam: Elsevier (2007)]에서의 ZSM-11에 대하여 공개된 패턴과 비교하여 ZSM-11 구조의 형성을 확인하였다. 도 5 참조.

[0132] 1% Pt/CsGeZSM-11의 합성

[0133] 실험실에서 제조한 3 g의 GeZSM-11(모풀로지 2)을 150 mL의 수성 CsNO<sub>3</sub>(0.5 M)로 세정한 후, 여과하였다. 여과액을 0.5M CsNO<sub>3</sub>로 3회 이상 다시 세정하고, 종류수로 최종 여과시 행구었다. 그후, 제올라이트 분말을 3 시간 동안 280°C에서 공기중에서 하소시켰다.

[0134] 1.00 g의 탈이온수에 용해된 0.0398 g의 Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 용액을 2.002 g의 Cs-교환된 ZSM-11에 적가하여 초기 습식 합침법을 실시하였다. 물질을 1 시간 동안 110°C 건조 오븐내에서 건조시킨 후, 공기중에서 280°C에서 3 시간 동안 하소시켰다. 원소 분석은 하기에 제시한다.

[0135] 촉매 분말을 압착시키고, 20 내지 40 메쉬로 체질하였다. 0.25 cm<sup>3</sup>(0.129 g)의 체질한 촉매를 1.75 mL의 불활성 석영 칩과 혼합하고, 460°C에서 1 시간 동안 유동중인 H<sub>2</sub>하에 전처리하였다. 그후, 촉매 테스트를 개시하였다.

### 테스트한 Pt/CsGeZSM-11 촉매에 대한 원소 분석

촉 매	Si	Al	Ge	Cs	Na	Pt
Pt/CsGeZSM-11 모풀로지 1	41.63%	0.96%	0.90%	8.68%	0.07%	0.98%
Pt/CsGeZSM-11 모풀로지 2	42.14%	1.06%	0.82%	8.74%	0.0%	0.97%

[0136]

[0137] 불활성 석영 칩과 혼합한 촉매 입자를 1/4" OD 플러그 흐름 반응기에 넣었다. n-헥산을 유동중인 수소 스트림으로 약 150°C의 온도에서 기화시켰다. 이러한 기체 혼합물을 반응기에 8.6 hr<sup>-1</sup>의 LHSV로 통과시키고, 반응기를 외부 가열 자켓에 의하여 515°C의 온도에서 유지하였다. 반응 생성물을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 크기가 메탄 내지 디메틸나프탈렌 범위내인 생성물이 관찰되었다. 이소헥산(예, 2-메틸펜탄) 및 올레핀(예, 1-헥센)을 비롯한 각종 C<sub>6</sub> 이성화 생성물이 관찰되었다. 전환율 및 선택율을 계산하기 위하여, 이들 C<sub>6</sub> 생성물은 반응하지 않은 것으로 간주하였다. 보고한 선택율은 생성된 벤젠, 톨루엔, 크릴렌, 및 에틸벤젠의 합을 회수한 벤젠, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 및 C<sub>7+</sub> 물질 모두의 총량으로 나누어서 계산하였다. 이들 선택율은 몰 C<sub>6</sub>를 기준으로 제시한다.

촉 매	비 고 첨 가	X <sub>10</sub>	S <sub>10</sub>
Pt/CsGeZSM-11 모풀로지 1	0.90% Ge	11	89
Pt/CsGeZSM-11 모풀로지 2	0.82% Ge	16	89

### N-헥산 방향족화에 대한 ZSM-11 촉매의 성능

T=515°C, LHSV=8.6 hr<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/n-헥산 공급물 비=0.75.

전환율 및 방향족 화합물을 선택률은 스트림상에서 10 시간 후 측정함

[0138]

[0139] 실시예 4

[0140] Ge-ZSM-12의 합성

[0141] 사용한 화학물질:

[0142] 수산화나트륨 NaOH, 물중의 50% 용액, 알드리치;

[0143] 알루민산나트륨 NaAlO<sub>2</sub>(23.6 중량% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19.4 중량% Na<sub>2</sub>O; 57.0 중량% H<sub>2</sub>O); 서던 이오닉스;

- [0144] 이산화게르마늄  $\text{GeO}_2$ ; 게르마늄 코포레이션 오브 어메리카 GATAH 68002;
- [0145] 수산화테트라에틸암모늄  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NOH}$ ; 35% w/w 수용액; 알파-에이서;
- [0146] Ludox HS-30  $\text{SiO}_2$  콜로이드성 실리카 (30 중량%); 시그마-알드리치.
- [0147] 2.0042 g의 수산화나트륨, 1.6808 g의 알루민산나트륨 및 26.29 g의 수산화테트라에틸암모늄을 25.00 g의 탈이온수중에서 혼합하였다. 3.0648 g의 이산화게르마늄을 이 용액에 용해시켰다.
- [0148] 100 g의 실리카 공급원 Ludox HS-30을 교반하면서 점진적으로 용액에 첨가하였다. 교반을 1 시간 동안 지속시켰다. 점성 겔이 형성되었다.
- [0149] 결정화는 정적 영역내에서 테플론으로 라이닝 처리한 300 ml 반응기내에서 약 6 일간 160°C에서 실시하였다. 결정화후, pH는 12.01이다. 물질을 여과하고, 탈이온수로 세정하였다. 물질을 90°C에서 건조시키고, 40 메쉬 크기로 채질하고, 600°C에서 10 시간 동안 하소시켰다.
- [0150] Ge-ZSM-12의 SEM을 도 6에 도시하였다.
- [0151] XRF 분석 결과는 하기와 같다: 0.793 중량% Na; 43.97 중량% Si; 0.69 중량% Al; 3.28 중량% Ge.
- [0152] XRD 분석으로 ZSM-12 구조의 형성을 확인하였다(도 7).
- [0153] Pt/CsGeZSM-12
- [0154] 실험실에서 제조한 3.22 g의 GeZSM-12(361-032)를 150 ml의 수성  $\text{CsNO}_3$ (0.5 M)로 세정한 후, 여과하였다. 여과액을 0.5M  $\text{CsNO}_3$ 로 3회 이상 다시 세정하고, 중류수로 최종 여과시 행구었다. 그후, 제올라이트 분말을 3 시간 동안 280°C에서 공기중에서 하소시켰다.
- [0155] 1.04 g의 탈이온수에 용해된 0.0410 g의  $\text{Pt}(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_3)_2$ 의 용액을 2.012 g의 Cs-교환된 GeZSM-12에 적가하여 초기 습식 합침법을 실시하였다. 물질을 1 시간 동안 110°C 건조 오븐내에서 건조시킨 후, 공기중에서 280°C에서 3 시간 동안 하소시켰다. 원소 분석에 의하여 42.95 중량% Si, 5.83 중량% Cs, 0.70 중량% Al, 1.60 중량% Ge 및 0.80 중량% Pt를 얻었다.
- [0156] 촉매 분말을 압착시키고, 20 내지 40 메쉬로 채질하였다. 0.25 cm<sup>3</sup>(0.127 g)의 채질한 촉매를 1.75 ml의 불활성 석영 칩과 혼합하고, 460°C에서 1 시간 동안 유동중인  $\text{H}_2$ 하에 전처리하였다. 그후, 촉매 테스트를 개시하였다.
- [0157] 불활성 석영 칩과 혼합한 촉매 입자를 1/4" OD 플러그 흐름 반응기에 넣었다. n-헥산을 유동중인 수소 스트림으로 약 150°C의 온도에서 기화시켰다. 이러한 기체 혼합물을 반응기에 8.6 hr<sup>-1</sup>의 LHSV로 통과시키고, 반응기를 외부 가열 자켓에 의하여 515°C의 온도에서 유지하였다. 반응 생성물을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 크기가 메탄 내지 디메틸나프탈렌 범위내인 생성물이 관찰되었다. 이소헥산(예, 2-메틸펜тан) 및 올레핀(예, 1-헥센)을 비롯한 각종 C<sub>6</sub> 이성화 생성물이 관찰되었다. 전환율 및 선택율을 계산하기 위하여, 이들 C<sub>6</sub> 생성물은 반응하지 않은 것으로 간주하였다. 보고한 선택율은 생성된 벤젠, 톨루엔, 크릴렌 및 에틸벤젠의 합을 회수한 벤젠, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 및 C<sub>7+</sub> 물질 모두의 총량으로 나누어서 계산하였다. 이들 선택율은 몰 C<sub>6</sub>를 기준으로 제시한다.

촉매	X <sub>10</sub>	S <sub>10</sub>
Pt/CsGeZSM-12	16	87

### N-헥산 방향족화에 대한 ZSM-5 촉매의 성능

T=515°C, LHSV=8.6 hr<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2$ /n-헥산 공급물 비=0.75.

전환율 및 방향족 화합물 선택율은 스트림상에서 10 시간 후 측정함

[0158]

실시예 5

[0159]

Pt/Ge-ZSM-11

- [0161] 사용한 화학물질:
- [0162] 황산알루미늄 수화물  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.998%; 알드리치;
- [0163] 수산화칼륨 KOH; >90%; 시그마-알드리치;
- [0164] 1,8-디아미노옥탄  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ , 98%; 알드리치;
- [0165] Ludox HS-30 콜로이드성 실리카, 물중의 30% 혼탁액; 시그마-알드리치;
- [0166] 산화게르마늄(IV)  $\text{GeO}_2$ , 게르마늄 코포레이션 오브 어메리카 GTAH 68002;
- [0167] 황산  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 95-98%; 시그마-알드리치.
- [0168] 7.2 g의 황산알루미늄 수화물을 544 g의 탈이온수에 용해시켰다. 수산화칼륨(16 g)을 이 용액에 용해시켰다. 6.83 g의 산화게르마늄을 동일한 용액에 용해시켰다. 64 g의 1,8-디아미노옥탄을 용액에 첨가하고, 교반하면서 용해시켰다. 콜로이드성 실리카 Ludox HS-30(192 g)을 용액에 교반하면서 점진적으로 혼입하였다. 젤이 형성되었으며, 약 1 시간 동안 교반하였다. 그후, 10 mL의 황산을 격렬한 용액 교반과 함께 점진적으로 첨가하였다. 젤의 pH는 약 11이다.
- [0169] 1 ℥ 스테인레스 스틸 오토클레이브내에서 160°C에서 120 시간 동안 교반(200 rpm)하면서 결정화를 실시하였다. 물질을 여과하고, 탈이온수로 세정하였다. 물질을 90°C에서 밤새 건조시키고, 40 메쉬 사이즈로 체질하고, 550 °C에서 10 시간 동안 강제 공기 흐름하에 퍼니스에서 하소시켰다.
- [0170] 샘플에 대한 XRF 분석 데이터: 0.518 중량% Na; 40.80 중량% Si; 1.12 중량% Al; 1.06 중량% K; 5.52 중량% Ge.
- [0171] Ge-ZSM-11 제올라이트는 50/50 중량으로 실리카와 결합시켰다. 결합된 제올라이트를 90°C에서 건조시키고, 550 °C에서 6 시간 동안 하소시켰다. 물질을 분쇄시키고, 20/40 메쉬 크기로 체질하였다. 그후, 암모늄과의 이온-교환은 0.5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 사용하여 60°C에서 3 단계로 샘플을 처리하여 실시하였다. 샘플을 탈이온수로 행구고, 90°C에서 건조시키고, 550°C에서 6 시간 동안 하소시켰다.
- [0172] 0.005M  $(\text{NH}_2)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용한 이온 교환에 의하여 60°C에서 백금을 촉매에 투입하였다. 탈이온수로 행군 후, 촉매를 60°C에서 밤새 건조시키고, 공기중에서 300°C에서 5.5 시간 동안 하소시켰다.
- [0173] XRF 분석 결과는 하기와 같다: 0.045 중량% Na; 45.77 중량% Si; 0.53 중량% Al; 0.89 중량% Ge; 0.36 중량% Pt; K는 검출되지 않았다.
- [0174] 실시예 6
- [0175] Pt/Ge-ZSM-48
- [0176] 사용한 화학물질:
- [0177] 수산화나트륨 NaOH, 물중의 50% 용액; 시그마-알드리치;
- [0178] Hi-Sil<sup>®</sup> 233  $\text{SiO}_2$ , 수화된 무정형 실리카; PPG 인더스트리즈, 인코포레이티드;
- [0179] 1,6-디아미노헥산  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ; 98+%, 알파-에이서;
- [0180] 에탄올  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; 94-96%; 알파-에이서;
- [0181] 산화게르마늄(IV)  $\text{GeO}_2$ , 게르마늄 코포레이션 오브 어메리카 GTAH 68002.
- [0182] 4.5597 g의 수산화나트륨 용액을 40 g의 탈이온수에 첨가하였다. 산화게르마늄(2.2846 g)을 첨가하고, 용해시켰다. 363.86 g의 탈이온수를 용액에 첨가하였다. 38.5 g 실리카 공급원 Hi-Sil<sup>®</sup> 233을 교반하면서 혼입하였다. 혼합물을 약 10 분 동안 교반하였다. 그후, 1,6-디아미노헥산(28 g)을 혼합물에 첨가하고, 교반을 밤새 지속하였다. 9.1 g의 에탄올을 교반하면서 첨가하였다. 혼합물의 pH는 11.74이다.
- [0183] 결정화는 160°C에서 4 일 동안 1 ℥ 스테인레스 스틸 오토클레이브내에서 교반(300 rpm)하면서 실시하였다.

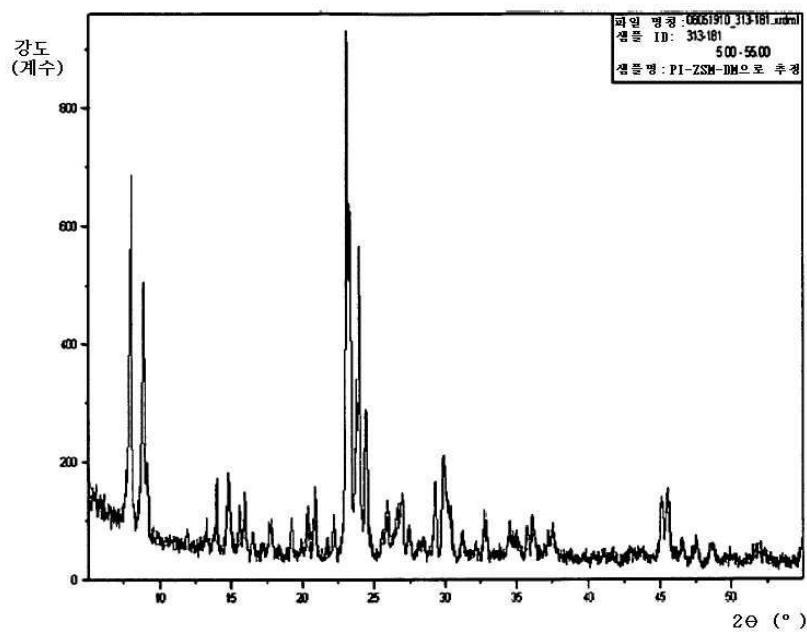
- [0184] 물질을 여과하고, 탈이온수로 세정하였다. 물질을 90°C에서 밤새 건조시키고, 40 메쉬 크기로 체질하고, 600°C에서 10 시간 동안 강제 공기 흐름하에 퍼니스내에서 하소시켰다.
- [0185] 샘플에 대한 XRF 분석 데이터: 0.428 중량% Na; 45.38 중량% Si; 0.30 중량% Al; 1.01 중량% Ge.
- [0186] Ge-ZSM-48 제올라이트를 실리카와 50/50 중량으로 결합시켰다. 결합된 제올라이트를 90°C에서 건조시키고, 550°C에서 6 시간 동안 하소시켰다. 물질을 분쇄하고, 20/40 메쉬 크기로 체질하였다. 그후, 60°C에서 3 단계로 0.5M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 사용한 샘플 처리로 암모늄파의 이온 교환을 실시하였다. 샘플을 탈이온수로 헹구고, 90°C에서 건조시키고, 550°C에서 6 시간 동안 하소시켰다.
- [0187] 60°C에서 0.005M (NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pt (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용한 이온 교환에 의하여 백금을 촉매에 혼입하였다. 탈이온수로 헹군 후, 촉매를 60°C에서 밤새 건조시키고, 공기중에서 300°C에서 5.5 시간 동안 하소시켰다.
- [0188] XRF 분석 결과는 하기와 같다: 0.055 중량% Na; 46.43 중량% Si; 0.17 중량% Al; 0.19 중량% Ge; 0.12 중량% Pt.
- [0189] 모든 촉매를 스테인레스 스틸 시험관내에서 500°C에서 34 cc/분 프로판을 사용하여 22 psig 총 압력에서 테스트하였다. 탄소수가 1 내지 10 개인 모든 탄화수소 성분을 정량 측정하는 기체 크로마토그래피로 온라인 샘플링에 의하여 생성물을 분석하였다. 수율[생성물중의 BTX(벤젠, 톨루엔, 크실렌)의 분율] 및 전환율(전환된 프로판의 비율)에 대한 결과는 하기 그래프에 도시한다.
- [0190] 본 발명의 다양한 변형에 및 수정에는 상기의 교시에 따라 가능하다. 첨부한 청구의 범위내에서, 본 발명은 구체적으로 기재한 것 이외에도 실시 가능한 것으로 이해하여야 한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0012] 본 발명의 보다 완전한 이해 및 이에 따른 다수의 잇점은 첨부한 도면과 관련하여 고려할 경우 하기의 발명의 상세한 설명을 참조하면 용이하게 이해될 것이다.
- [0013] 도 1(A 및 B)는 Pt/Ge-ZSM-5의 XRD를 도시한다.
- [0014] 도 2는 Ge-ZSM-11(모풀로지 1)의 SEM을 도시한다.
- [0015] 도 3은 Ge-ZSM-11(모풀로지 1)의 XRD를 도시한다.
- [0016] 도 4는 Ge-ZSM-11(모풀로지 2)의 SEM을 도시한다.
- [0017] 도 5는 Ge-ZSM-11(모풀로지 2)의 XRD를 도시한다.
- [0018] 도 6은 Ge-ZSM-12의 SEM를 도시한다.
- [0019] 도 7은 Ge-ZSM-12의 XRD를 도시한다.
- [0020] 도 8은 Pt/[Ge;Al]ZSM-11에 대한 프로판 전환율, BTX 선택율 및 연료 기체 선택율의 그래프를 도시한다.
- [0021] 도 9는 Pt/[Ge;Al]ZSM-48에 대한 프로판 전환율, BTX 선택율 및 연료 기체 선택율의 그래프를 도시한다.

## 도면

## 도면1A



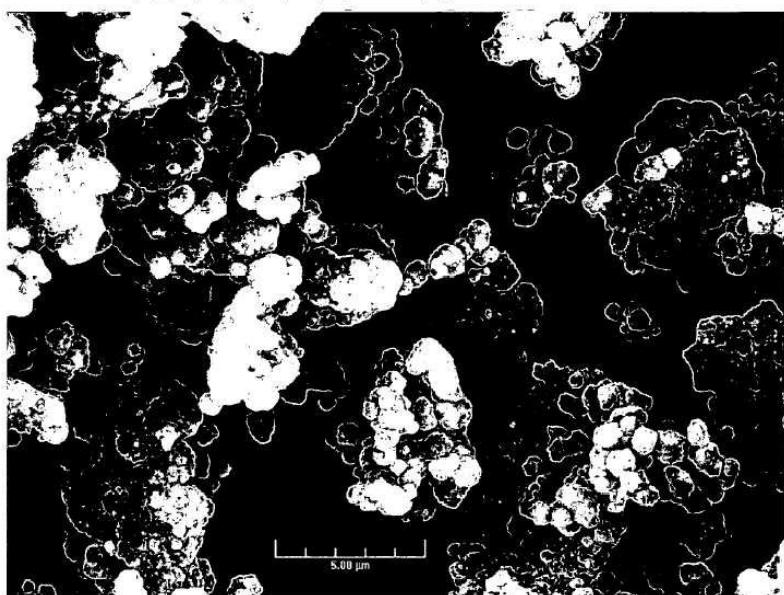
## 도면1B

피크 리스트 :

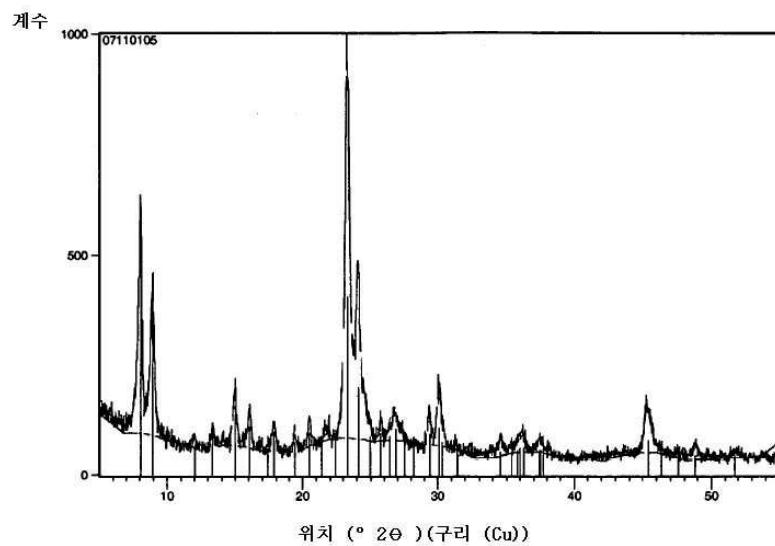
위치 [°2Th.]	높이 [cts]	FWHM [°2Th.]	d-간격 [Å]	상대 강도 [%]
7.9775	549.08	0.0984	11.08301	62.81
8.8712	373.41	0.1378	9.96834	42.72
13.2175	27.85	0.2362	6.69862	3.19
13.9719	94.66	0.0984	6.33858	10.83
14.8139	120.95	0.1181	5.98017	13.84
15.5662	73.16	0.1378	5.69278	8.37
15.9489	94.10	0.1181	5.55703	10.76
17.7849	47.04	0.2362	4.98730	5.38
19.2720	52.05	0.1574	4.60569	5.95
20.4011	68.21	0.1378	4.35326	7.80
20.8950	99.30	0.1378	4.25146	11.36
22.2309	56.21	0.1574	3.99892	6.43
23.1278	874.14	0.1181	3.84582	100.00
23.3169	576.60	0.1378	3.81507	65.96
23.7565	286.98	0.0984	3.74545	32.83
23.9720	461.74	0.1181	3.71227	52.82
24.4520	230.85	0.2165	3.64047	26.41
25.9340	88.09	0.1378	3.43571	10.08
26.9809	99.35	0.1968	3.30472	11.37
27.4662	44.28	0.1968	3.24743	5.07
29.3189	122.62	0.1968	3.04630	14.03
29.9183	172.47	0.1378	2.98661	19.73
31.2582	35.72	0.3149	2.86159	4.09
32.8145	60.14	0.1574	2.72934	6.88
34.4682	43.59	0.2362	2.60208	4.99
35.7383	43.07	0.1574	2.51247	4.93
36.1243	57.67	0.1574	2.48651	6.60
37.4183	33.60	0.4723	2.40344	3.84
45.0947	101.59	0.1574	2.01055	11.62
45.5597	110.40	0.1968	1.99110	12.63
46.5385	32.32	0.2362	1.95148	3.70
47.4889	36.09	0.3149	1.91462	4.13
48.6416	27.82	0.3936	1.87191	3.18
51.9312	18.93	0.9600	1.75935	2.17

도면2

Ge-ZSM-11 샘플 (모폴로지 1)의 SEM 화상



## 도면3



피크 리스트:

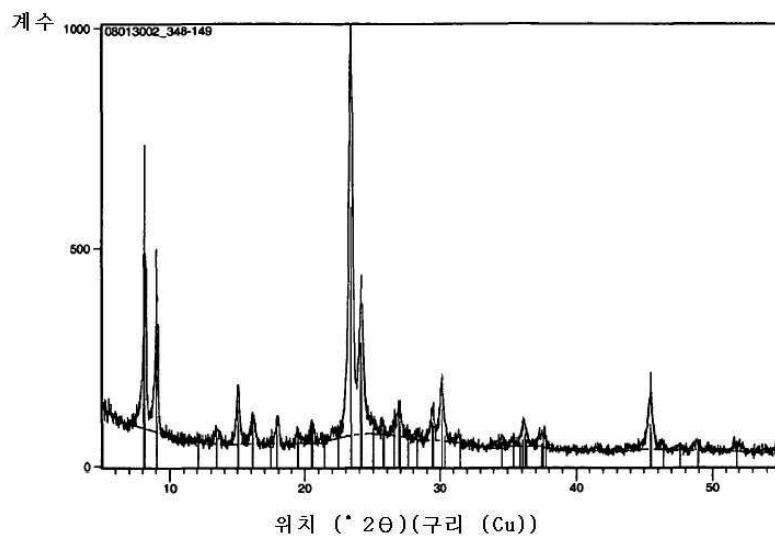
위치 [ $^{\circ} 2\text{Th.}$ ]	높이 [cts]	FWHM [ $^{\circ} 2\text{Th.}$ ]	d-간격 [Å]	상대 강도 [%]
8.0678	509.81	0.2362	10.95911	61.18
8.9662	304.57	0.1574	9.86293	36.55
13.3838	36.32	0.4723	6.61578	4.36
14.9633	133.97	0.2362	5.92079	16.08
16.0537	93.93	0.3149	5.52100	11.27
17.8345	63.26	0.2362	4.97354	7.59
19.4085	44.43	0.3149	4.57360	5.33
20.4932	58.24	0.2362	4.33391	6.99
23.2527	833.36	0.1378	3.82545	100.00
24.0868	380.16	0.2362	3.69484	45.62
26.7051	54.68	0.6298	3.33823	6.56
29.3606	66.74	0.2362	3.04207	8.01
30.1383	126.41	0.3542	2.96532	15.17
36.1258	44.96	0.4723	2.48641	5.40
37.4489	29.52	0.4723	2.40154	3.54
45.2853	105.56	0.5510	2.00252	12.67
48.8266	32.52	0.5760	1.86371	3.90

도면4

Ge-ZSM-11 샘플 (모폴로지 2)의 SEM 화상



## 도면5

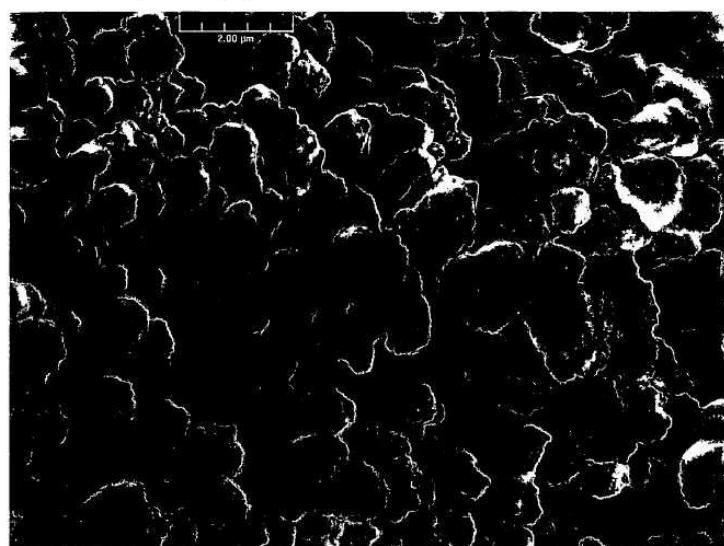


피크 리스트:

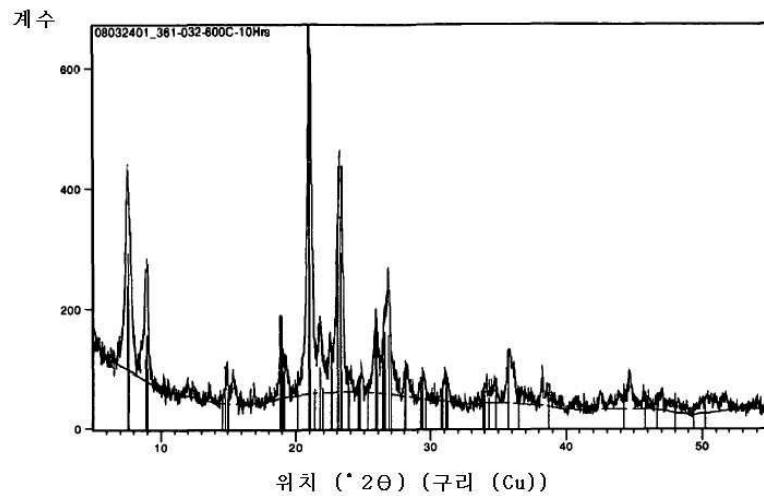
위치 [ $^{\circ} 2\text{Th.}$ ]	높이 [cts]	FWHM [ $^{\circ} 2\text{Th.}$ ]	d-간격 [\text{\AA}]	상대 강도 [%]
8.2150	388.05	0.1771	10.76311	44.16
9.1118	300.43	0.1378	9.70565	34.19
13.4599	31.03	0.4723	6.57851	3.53
15.0741	127.80	0.1574	5.87751	14.54
16.1437	67.54	0.3149	5.49043	7.69
17.9414	57.80	0.2362	4.94414	6.58
23.3674	878.78	0.1181	3.80693	100.00
24.1799	332.21	0.2362	3.68081	37.80
26.8185	53.47	0.4723	3.32436	6.08
29.4154	70.85	0.2362	3.03653	8.06
30.1534	150.97	0.1968	2.96386	17.18
36.1592	49.91	0.3936	2.48418	5.68
37.5028	26.76	0.6298	2.39821	3.05
45.4619	129.19	0.2362	1.99515	14.70
48.8185	17.30	0.5760	1.86399	1.97

## 도면6

Ge-ZSM-12의 SEM 화상



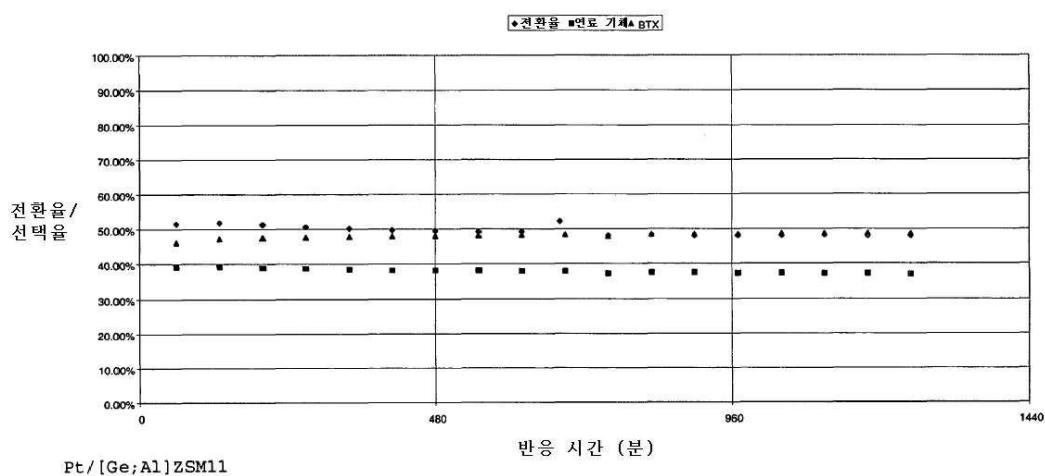
## 도면7



피크 리스트:

위치 [°2Th.]	높이 [cts]	FWHM [°2Th.]	d-간격 [Å]	상대 강도 [%]
7.5807	339.92	0.1968	11.66220	58.68
8.9636	210.43	0.1968	9.86582	36.33
14.9029	43.99	0.1574	5.94464	7.59
15.3911	39.97	0.2362	5.75716	6.90
19.0091	60.84	0.3149	4.66878	10.50
21.0502	579.28	0.3149	4.22048	100.00
21.7887	112.16	0.2362	4.07906	19.36
23.2589	389.67	0.4330	3.82445	67.27
24.7707	31.44	0.2362	3.59435	5.43
25.9166	111.81	0.2755	3.43797	19.30
26.8017	175.29	0.2362	3.32641	30.26
28.1543	44.96	0.3149	3.16960	7.76
29.4258	35.98	0.3936	3.03547	6.21
31.1186	38.92	0.3936	2.87410	6.72
35.8854	79.18	0.5510	2.50251	13.67
38.3764	23.06	0.4723	2.34561	3.98
42.5334	24.50	0.3149	2.12550	4.23
44.6971	51.65	0.2880	2.02582	8.92

## 도면8



**도면9**