



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0150834
(43) 공개일자 2022년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/30 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
C07C 15/04 (2006.01) C07C 15/06 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01) C07C 2/76 (2006.01)
C07C 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/30 (2013.01)
B01J 29/70 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0054733

(22) 출원일자 2022년05월03일

심사청구일자 2022년05월03일

(30) 우선권주장

1020210057021 2021년05월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호

이병진

서울특별시 관악구 광신길 86, 205동 405호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

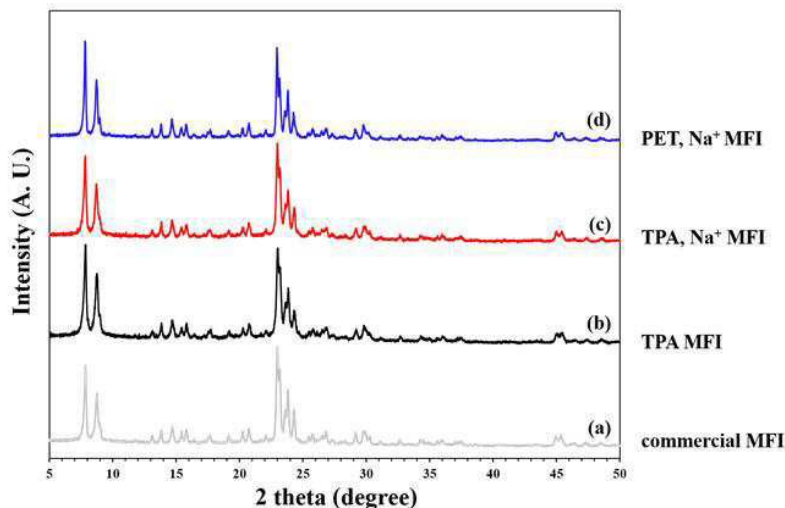
(54) 발명의 명칭 알루미늄의 분포가 조절된 제올라이트의 제조방법 및 이를 이용한 방향족 화합물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 알루미늄이 제올라이트의 교차점 대비 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 위치하도록 알루미늄의 분포가 조절된 제올라이트의 제조방법, 상기 제조방법에 따라 제조된 제올라이트, 상기 제올라이트에 활성 성분이 담지되어 상기 알루미늄과 상호작용하는 활성 성분 또한 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 분포됨으로써 활성이 향상된 촉매 및 이를 탈수소방향족화 반응의 촉매로 이용하여 방향족 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 알루미늄을 채널에 선택적으로 위치시킴으로써 알루미늄과 상호작용하는 활성성분 또한 채널에 선택적으로 분포되어 촉매 활성이 향상된 제올라이트 촉매의 제조방법 및 이를 탈수소방향족화 반응의 촉매로 이용하여 방향족 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/009 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/105 (2013.01)
C07C 11/04 (2013.01)
C07C 15/04 (2013.01)
C07C 15/06 (2013.01)
C07C 15/08 (2013.01)
C07C 2/76 (2013.01)
C07C 9/06 (2013.01)

김도희

서울특별시 서초구 서초중앙로2길 21, 102동 505호

(72) 발명자

이현민

경기도 성남시 분당구 동판교로 123, 101동 801호

허영걸

경기도 의왕시 덕영대로 333

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711132662
과제번호	2021M3D3A1A01022109
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	세일가스로부터 BTX 제조를 위한 촉매기술 및 연속공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) Si 전구체, Al 전구체, 제올라이트 시드(seed) 및 구조유도물질을 포함하는 합성 모액을 준비하는 단계;
- (b) 상기 합성 모액을 수열 반응시켜 반응물을 수득하는 단계;
- (c) 상기 반응물에 염화 암모늄 수용액 또는 질산 암모늄 수용액을 혼합하여 이온교환함으로써 NH_4^+ -form 제올라이트를 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 NH_4^+ -form 제올라이트를 소성하여 H^+ -form 제올라이트를 수득하는 단계;를 포함하고,
- 상기 구조유도물질은 펜타에리스리톨(pentaerythritol, PET)과 수산화나트륨의 혼합 용액인 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 MFI 제올라이트의 교차점(intersection)에 존재하는 알루미늄 대비 상기 MFI 제올라이트의 채널(channel)에 존재하는 알루미늄이 상대적으로 고함량으로 분포된 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Si 전구체는 테트라에틸오르소실리케이트, 콜로이달 실리카, 폼드 실리카 및 소듐실리케이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Al 전구체는 소듐 알루미늄에이트, 알루미늄 아이소프록사이드, 알루미늄 나이트레이트 수화물, 알루미늄 셀페이트 수화물 및 알루미늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 시드는 실리카라이트-1(silicalite-1)인 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 수열 반응은 100 내지 250℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 소성은 400 내지 800℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법.

청구항 8

제1항의 방법에 따라 제조된 MFI 제올라이트.

청구항 9

제8항에 따른 MFI 제올라이트; 및 상기 MFI 제올라이트에 담지된 활성 성분을 포함하는 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 활성 성분은 갈륨, 아연, 몰리브덴, 백금, 니켈, 팔라듐, 코발트, 크롬 및 이리듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11

제9항에 따른 촉매하에서, 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 알칸 화합물을 반응물로 탈수소방향족화 반응을 수행하는 단계;를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 코크로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방향족 화합물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄의 분포가 조절된 제올라이트의 제조방법 및 이를 이용한 방향족 화합물의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알루미늄이 제올라이트의 교차점 대비 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 위치하도록 알루미늄의 분포가 조절된 제올라이트의 제조방법, 상기 제조방법에 따라 제조된 제올라이트, 상기 제올라이트에 활성 성분이 담지되어 상기 알루미늄과 상호작용하는 활성 성분 또한 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 분포됨으로써 활성이 향상된 촉매 및 이를 탈수소방향족화 반응의 촉매로 이용하여 방향족 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 대표되는 방향족 화합물은 산업적으로 매우 중요한 화합물로 화학제품의 중간 생성물, 용매, 고분자의 원료 등으로 활용되고 있다. 2012년 벤젠은 약 4,000만 톤, 톨루엔은 1,400만 톤 생산되었고, 이들에 대한 수요는 전 세계 GDP 증가율에 따라 35%에서 40%의 증가율을 나타낼 것으로 예측되고 있다.

[0003] 이처럼 고부가 가치를 가지는 방향족 화합물은 현재 대부분 원유에 의존한 나프타(Naptha)의 촉매 개질 공정에 의해 생산되고 있고 있다. 하지만, 이러한 원유 의존적인 생산 공정은 급격한 유가의 변동 및 한정된 원유의 매장량에 의해 상당한 영향을 받을 수 있다는 점에서 한계가 존재한다. 따라서, 이러한 원유 의존적 생산 방식에 벗어난 새로운 원료 기반의 방향족 화합물 생산 기술이 필요하다.

[0004] 한편, 최근에는 수평시추법, 수압파쇄법과 같은 셰일가스 채굴기술의 발전으로 인해 셰일가스 채굴단가가 낮아지고 있어 세계 에너지 시장에 중대한 변화를 일으키고 있다. 이러한 셰일가스를 비롯한 천연가스는 약 85%의 메탄과 10%의 에탄, 그리고 프로판 등의 경질 탄화수소로 구성되어 있다. 셰일가스를 비롯한 천연가스의 막대한 매장량을 고려할 때, 이들로부터 고부가 가치의 화합물을 합성하는 것은 산업적으로도 매우 중요하다고 할 것인바, 최근에는 상기 천연가스에 포함된 성분들로부터 올레핀, 방향족 화합물과 같은 고부가 가치의 화합물을 합성하는 기술에 대한 연구가 집중적으로 연구되고 있다.

[0005] 그 중 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등 알칸 화합물의 탈수소방향족화 반응을 이용하여 방향족 화합물을 합성하는 방법은 기존 원유 기반의 방향족 화합물 합성법에 비해 원료 자체의 단가가 낮다는 경제적 이점으로 인해 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 메탄의 탈수소방향족화 반응은 메탄을 비산화적 조건에서 전환시키기 때문에 700

℃ 이상의 고온 반응 조건과 적절한 촉매가 필요하며, 상기 촉매는 반응물인 메탄을 활성화(activation)시킬 수 있는 금속 활성 자리(metal active site), 활성화된 메탄의 활성종을 올리고머화(oligomerization), 방향족화 반응(aromatization)을 일으킬 수 있는 브뢴스테드 산점(bronsted acid site), 및 합성된 방향족 화합물을 선택적으로 분리하기 위해 적절한 크기(~0.5 nm)의 분자체(molecular sieve) 등의 구성요소가 필요하다. 메탄의 탈수소방향족화 반응은 크게 메탄의 탈수소화 반응을 통한 반응물의 활성화(activation)와 활성화된 성분의 올리고머화(oligomerization) 및 방향족화 반응(aromatization)으로 구성되어 있다.

[0006] 이러한 반응에 사용되는 촉매로서, 현재까지 몰리브덴(molybdenum, Mo)이 활성금속으로 담지된 HZSM-5 담지체 기반의 촉매가 메탄의 탈수소방향족화 반응에 많이 이용되어 왔으나, 만족할만한 수준의 방향족 화합물 수율을 보여주지 못한다는 점에서 한계가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 알루미늄이 제올라이트의 교차점 대비 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 위치하도록 알루미늄의 분포가 조절된 제올라이트의 제조방법, 상기 제조방법에 따라 제조된 제올라이트, 상기 제올라이트에 활성 성분이 담지되어 상기 알루미늄과 상호작용하는 활성 성분 또한 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 분포되도록 함으로써 촉매 활성이 향상되어 방향족 화합물의 생산 수율을 향상시킬 수 있는 촉매 및 이를 이용하여 방향족 화합물을 제조하는 방법을 제공하고 자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0009] (a) Si 전구체, Al 전구체, 제올라이트 시드(seed) 및 구조유도물질을 포함하는 합성 모액을 준비하는 단계; (b) 상기 합성 모액을 수열 반응시켜 반응물을 수득하는 단계; (c) 상기 반응물에 염화 암모늄 수용액 또는 질산 암모늄 수용액을 혼합하여 이온교환함으로써 NH_4^+ -form 제올라이트를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 NH_4^+ -form 제올라이트를 소성하여 H^+ -form 제올라이트를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 구조유도물질은 펜타에리스리톨(pentaerythritol, PET)과 수산화나트륨의 혼합 용액인 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명에 따르면, 상기 MFI 제올라이트의 교차점(intersection)에 존재하는 알루미늄 대비 상기 MFI 제올라이트의 채널(channel)에 존재하는 알루미늄이 상대적으로 고함량으로 분포된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 Si 전구체는 테트라에틸오르소실리케이트, 콜로이달 실리카, 폼드 실리카 및 소듐실리케이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0012] 본 발명에 따르면, 상기 Al 전구체는 소듐 알루미늄에이트, 알루미늄 아이소프록사이드, 알루미늄 나이트레이트 수화물, 알루미늄 설페이트 수화물 및 알루미늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 제올라이트 시드는 실리카라이트-1(silicalite-1)일 수 있다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 수열 반응은 100 내지 250℃에서 수행될 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 소성은 400 내지 800℃에서 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명은 또한 상기 MFI 제올라이트의 제조방법에 따라 제조된 MFI 제올라이트를 제공한다.

[0019] 본 발명은 또한, 상기 MFI 제올라이트; 및 상기 MFI 제올라이트에 담지된 활성 성분을 포함하는 촉매를 제공한다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 활성 성분은 갈륨, 아연, 몰리브덴, 백금, 니켈, 팔라듐, 코발트, 크롬 및 이리듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0022] 본 발명은 또한, 상기 촉매하에서, 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 알칸 화합물을 반응물로 탈수소방향족화 반응을 수행하는 단계;를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 코크로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면 알루미늄이 제올라이트의 교차점 대비 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 위치하도록 알루미늄의 분포가 조절된 제올라이트의 제조방법을 제공할 수 있고, 상기 제올라이트를 촉매로 이용할 경우 담지된 활성 성분이 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 분포됨으로써 촉매 활성이 향상되고, 이를 알칸 화합물의 탈수소방향족화 반응에 이용할 경우 방향족 화합물의 생산 수율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에 따라 MFI 제올라이트 및 상용 MFI의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에 따라 제조된 MFI 제올라이트 및 상용 MFI의 물리 화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 3은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에 따라 제조된 MFI 제올라이트의 ^{27}Al -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 및 상용 MFI 제올라이트에 활성성분으로 몰리브덴이 담지된 촉매의 메탄 탈수소방향족화 반응에 대한 초기활성 결과(전환율 및 수율)를 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 및 상용 MFI 제올라이트에 활성성분으로 몰리브덴이 담지된 촉매의 메탄 탈수소방향족화 반응에 대한 초기활성 결과(선택도)를 나타낸 것이다.

도 6은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 및 상용 MFI 제올라이트에 활성성분으로 몰리브덴이 담지된 촉매의 메탄 탈수소방향족화 반응에 대한 장기활성 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0028] 제올라이트는 결정성 알루미늄규산염의 일종으로서 내부에는 삼차원적으로 나노미터 크기의 세공과 채널(channel)이 규칙적으로 발달되어 있다. 또한, MFI 제올라이트의 결정에는 a축 방향으로 타원형 세공을 가진 지그재그형 채널과, b축 방향으로 거의 원형 모양의 직선 채널이 발달되어 있으며, 이 두 가지 채널이 서로 교차하면서 교차점(intersection)을 형성하면서 삼차원 구조의 다공성 결정을 형성하고 있다.

[0029] 본 발명의 명세서에서 제올라이트의 채널이라 함은, 진술한 a축 방향의 채널과, b축 방향의 채널을 총칭하는 것이다.

[0030] 한편, 현재까지 몰리브덴(molybdenum, Mo)이 활성금속으로 담지된 HZSM-5 담지체 기반의 촉매가 메탄의 탈수소방향족화 반응에 많이 이용되어 왔으나, 만족할만한 수준의 방향족 화합물 수율을 보여주지 못한다는 점에서 한계가 존재한다.

[0031] 진술한 기술적 배경하에서 본 발명자들은 활성 성분이 담지된 제올라이트 촉매의 활성 향상을 통해 방향족 화합물의 생산성을 향상시킬 수 있는 방법에 대해 예의 연구하던 중, 제올라이트 합성 시 제올라이트의 교차점(intersection)에 존재하는 알루미늄 대비 제올라이트의 채널(channel)에 존재하는 알루미늄이 상대적으로 고함량으로 분포되도록 알루미늄의 분포를 조절할 경우, 촉매의 활성이 현저하게 향상될 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

- [0033] 따라서, 본 발명은 (a) Si 전구체, Al 전구체, 제올라이트 시드(seed) 및 구조유도물질을 포함하는 합성 모액을 준비하는 단계; (b) 상기 합성 모액을 수열 반응시켜 반응물을 수득하는 단계; (c) 상기 반응물에 염화 암모늄 수용액 또는 질산 암모늄 수용액을 혼합하여 이온교환함으로써 NH_4^+ -form 제올라이트를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 NH_4^+ -form 제올라이트를 소성하여 H^+ -form 제올라이트를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 구조유도물질은 펜타에리스리톨(pentaerythritol, PET)과 수산화나트륨의 혼합 용액인 것을 특징으로 하는 MFI 제올라이트의 제조방법을 제공한다.
- [0034] 상기 MFI 제올라이트의 제조방법을 구체적으로 살펴보면, 먼저 상기 (a) 단계에서는 Si 전구체, Al 전구체, 제올라이트 시드(seed) 및 구조유도물질을 포함하는 합성 모액을 준비한다.
- [0035] 이때, 상기 Si 전구체는 테트라에틸오르소실리케이트, 콜로이달 실리카, 폼드 실리카 및 소듐실리케이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 상기 Al 전구체는 소듐 알루미늄에이트, 알루미늄 아이소프록사이드, 알루미늄 나이트레이트 수화물, 알루미늄 설페이트 수화물 및 알루미늄 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 제올라이트 시드는 실리카라이트-1(silicalite-1)인 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 상기 구조유도물질은 펜타에리스리톨(pentaerythritol, PET)과 수산화나트륨의 혼합 용액인 것이 바람직하고, 구조유도물질로 상기 혼합 용액을 사용할 경우, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 MFI 제올라이트의 교차점(intersection)에 존재하는 알루미늄 대비 상기 MFI 제올라이트의 채널(channel)에 존재하는 알루미늄이 상대적으로 고함량으로 분포될 수 있다.
- [0040] 다음으로, 상기 (b) 단계에서는 상기 합성 모액을 수열 반응시켜 반응물을 수득한다.
- [0041] 이때, 상기 수열 반응은 약 100 내지 약 250℃에서 수행하는 것이 바람직하고, 약 150 내지 200℃의 온도에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위의 온도에서 수열반응을 수행하여, 결정 형성을 원활히 진행하면서 안정적으로 결정을 형성할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 수열반응은 약 12시간 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하고, 약 18 내지 30시간 동안 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위의 시간 동안 수열반응을 수행하여, 결정 형성을 원활히 진행하면서 안정적으로 결정을 형성할 수 있다.
- [0044] 다음으로, 상기 (c) 단계에서는 상기 반응물에 염화 암모늄 수용액 또는 질산 암모늄 수용액을 혼합하여 이온교환함으로써 NH_4^+ -form 제올라이트를 제조한다. 이때, 상기 이온교환은 20 내지 50℃의 온도에서 2 내지 36시간 동안 수행될 수 있다.
- [0045] 마지막으로, 상기 (d) 단계에서는 상기 NH_4^+ -form 제올라이트를 소성하여 H^+ -form 제올라이트를 수득한다. 이때, 상기 소성은 400 내지 800℃의 온도에서 2 내지 6시간 동안 수행될 수 있다.
- [0047] 본 발명은 또한 상기 MFI 제올라이트의 제조방법에 따라 제조된 MFI 제올라이트를 제공한다.
- [0049] 본 발명은 또한, 상기 MFI 제올라이트; 및 상기 MFI 제올라이트에 담지된 활성 성분을 포함하는 촉매를 제공한다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 상기 활성 성분은 알칸 화합물의 탈수소방향족화 반응에 이용될 수 있는 물질이라면 모두 가능하며, 예를 들어 갈륨, 아연, 몰리브덴, 백금, 니켈, 팔라듐, 코발트, 크롬 및 이리듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 몰리브덴일 수 있다.
- [0051] 상기 촉매는 전술한 제조방법에 의해 제조된 제올라이트 즉, 채널에 존재하는 알루미늄이 상대적으로 고함량으로 분포된 제올라이트를 포함하는바, 이로 인해 상기 알루미늄과 상호작용하는 촉매의 활성 성분 또한 제올라이트의 채널에 상대적으로 우세하게 분포되며, 따라서 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 촉매의 활

성이 현저하게 향상되어 방향족 화합물 생산 수율을 현저하게 증가시킬 수 있다.

- [0053] 본 발명은 또한, 상기 촉매하에서, 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 알칸 화합물을 반응물로 탈수소방향족화 반응을 수행하는 단계;를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 상기 탈수소방향족화 반응시 반응물에서는 메탄 외에 아르곤 가스가 더 포함될 수 있다.
- [0055] 상기 탈수소방향족화 반응은 600 내지 800℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 탈수소방향족화 반응에 따른 생성물인 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 코크로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따르면, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 코크로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0059] [실시예]

[0060] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0062] **비교예 1. 알루미늄 분포를 intersection에 우세하게 존재하게 한 MFI 제올라이트의 합성 ([TPA]MFI)**

[0063] 알루미늄을 MFI 제올라이트의 intersection에 선택적으로 위치시키기 위하여 구조유도물질로 Tetrapropylammonium hydroxide (TPA, 40 wt.% in water)를 사용하였다. 실리콘, 알루미늄의 전구체로는 각각 Tetraethyl orthosilicate (TEOS), Aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)를 사용하고, 합성모액의 조성은 $1\text{SiO}_2: 0.02\text{Al}_2\text{O}_3: 0.6\text{TPAOH}: 44\text{H}_2\text{O}$ 로 적용하였다. 본 합성 모액을 80℃에서 24시간 동안 전처리한 후, 170℃에서 168시간 동안 수열합성 과정을 거쳐 TPA-MFI 제올라이트를 합성하였다.

[0064] 구체적으로는 MFI 구조를 유도하는 구조유도물질인 Tetrapropylammonium hydroxide (40 wt.% in water) 17.39g을 증류수 36.78g과 혼합하고 10분간 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합 용액에 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 0.86g 넣고 10분간 교반하고, 그 후, Tetraethyl orthosilicate (TEOS) 12.0g을 넣고 10분간 교반하였다. 이러한 $1\text{SiO}_2: 0.02\text{Al}_2\text{O}_3: 0.6\text{TPAOH}: 44\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 갖는 합성모액을 80℃에서 24시간 동안 교반하고, 제조된 혼합액을 170℃에서 168시간 동안 수열합성을 진행하였다. 수열 합성 후 원심분리기를 통해 물과 아세톤을 이용하여 세척하고 85℃에서 24시간 이상 건조시키고, 건조된 샘플을 600℃에서 10시간 동안 소성하여 제올라이트 구조 합성에 사용되었던 구조유도물질을 제거하였다. 소성한 샘플을 1M의 $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ 수용액을 이용하여 상온에서 24시간 동안 이온 교환하여 NH_4^+ 이온이 교환된 [TPA]MFI를 제조하였다. 그 후 500℃에서 4시간 동안 소성하여 최종적으로 H⁺-form의 [TPA]MFI를 제조하였다.

[0066] **비교예 2. 알루미늄 분포를 channel과 intersection에 존재하게 한 MFI 제올라이트의 합성 ([TPA, Na]MFI)**

[0067] 알루미늄을 MFI 제올라이트의 channel 및 intersection에 위치시키기 위하여 구조유도물질로 Tetrapropylammonium hydroxide (40 wt.% in water)과 sodium hydroxide (NaOH)를 사용하였다. 실리콘, 알루미늄의 전구체로는 각각 colloidal silica (HS-40), Aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)를 사용하고, 합성모액의 조성은 $1\text{SiO}_2: 0.02\text{Al}_2\text{O}_3: 0.5\text{TPAOH}: 16\text{H}_2\text{O}: 0.1\text{NaOH}$ 로 적용하였다. 본 합성 모액을 170℃에서 72시간 동안 수열합성 과정을 거쳐 TPA, Na-MFI 제올라이트를 합성하였다.

[0068] 구체적으로는 MFI 구조를 유도하는 구조유도물질인 Tetrapropylammonium hydroxide (40 wt.% in water) 30.46g을 증류수 9.94g과 혼합하고 10분간 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합 용액에 NaOH 0.48g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를

1.8164g 넣고 10분간 교반하고, 그 후, Colloidal silica (HS-40) 18.0 g을 넣고 10분간 교반하였다. 이러한 $1\text{SiO}_2: 0.02\text{Al}_2\text{O}_3: 0.5\text{TPAOH}: 16\text{H}_2\text{O}: 0.1\text{NaOH}$ 의 조성을 갖는 합성모액을 상온에서 24시간 동안 교반하고, 제조된 혼합액을 170°C 에서 72시간 동안 수열합성을 진행하였다. 수열 합성 후 원심분리기를 통해 물과 아세톤을 이용하여 세척하고 85°C 에서 24시간 이상 건조시키고, 건조된 샘플을 600°C 에서 10시간 동안 소성하여 제올라이트 구조 합성에 사용되었던 구조유도물질을 제거하였다. 소성한 샘플을 1M의 $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ 수용액을 이용하여 상온에서 24시간 동안 이온 교환하여 NH_4^+ 이온이 교환된 $[\text{TPA}, \text{Na}]\text{MFI}$ 를 제조하였다. 그 후 500°C 에서 4시간 동안 소성하여 최종적으로 H^+ -form의 $[\text{TPA}, \text{Na}]\text{MFI}$ 를 제조하였다.

[0070] **실시예 1. 알루미늄 분포를 channel에 우세하게 존재하게 한 MFI 제올라이트의 합성 ([PET, Na]MFI)**

[0071] 알루미늄을 MFI 제올라이트의 channel에 위치시키기 위하여 구조유도물질로 pentaerythritol (PET)과 sodium hydroxide (NaOH)를 사용하였다. 실리콘, 알루미늄의 전구체로는 각각 colloidal silica (HS-40), Aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)를 사용하고, 합성모액의 조성은 $1\text{SiO}_2: 0.02\text{Al}_2\text{O}_3: 0.5\text{PET}: 25\text{H}_2\text{O}: 0.25\text{NaOH}$ 로 적용하였다. 본 합성 모액을 80°C 에서 24시간 동안 전처리한 후, MFI zeolite seed 실리콘 대비 5 wt.%를 첨가하여 180°C 에서 24시간 동안 수열합성 과정을 거쳐 PET-MFI 제올라이트를 합성할 수 있었다.

[0072] 구체적으로는 MFI 구조를 유도하는 구조유도물질인 pentaerythritol 5.49g, 증류수 31.66g, NaOH 0.81g을 혼합하고 4시간 동안 교반하였다. 다음으로, 상기 혼합 용액에 Colloidal silica (HS-40) 12.0g을 넣고 80°C 에서 24시간 교반하고, 그 후, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.60g을 넣고 30분간 교반하고, silicalite-1을 seed 로서 0.24 g 첨가 후 30분 동안 교반하였다. 이러한 $1\text{SiO}_2: 0.02\text{Al}_2\text{O}_3: 0.5\text{PET}: 25\text{H}_2\text{O}: 0.25\text{NaOH}$ 의 조성을 갖는 합성모액을 상온에서 2시간 동안 교반하고, 제조된 혼합액을 180°C 에서 24시간 동안 수열합성을 진행하였다. 수열 합성 후 원심분리기를 통해 물과 아세톤을 이용하여 세척하고 85°C 에서 24시간 이상 건조시키고, 건조된 샘플을 600°C 에서 10시간 동안 소성하여 제올라이트 구조 합성에 사용되었던 구조 유도체를 제거하였다. 소성한 샘플을 1M의 $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ 수용액을 이용하여 상온에서 24시간 동안 이온 교환하여 NH_4^+ 이온이 교환된 $[\text{PET}, \text{Na}]\text{MFI}$ 를 제조하였다. 그 후 500°C 에서 4시간 동안 소성하여 최종적으로 H^+ -form의 $[\text{PET}, \text{Na}]\text{MFI}$ 를 제조하였다.

[0074] **Mo/[TPA]MFI, Mo/[TPA, Na]MFI, Mo/[PET, Na]MFI 촉매의 제조**

[0075] 상기 제조된 비교예 1에 따른 [TPA]MFI, 비교예 2에 따른 [TPA, Na]MFI, 실시예 1에 따른 [PET, Na]MFI 제올라이트를 촉매의 지지체로 활용하고, 몰리브데늄의 전구체로 ammonium heptamolybdate tetrahydrate를 이용하여 초기젖음법(incipient wetness impregnation)으로 지지체 대비 3 wt.% 몰리브데늄이 담지된 촉매를 제조하였다.

[0076] 구체적으로는 각각의 [TPA]MFI, [TPA, Na]MFI, [PET, Na]MFI 제올라이트 1g을 100°C 에서 건조시킨 후 0.0552 g의 ammonium heptamolybdate tetrahydrate를 적당량의 물에 녹여 초기젖음법(incipient wetness impregnation)을 통해 몰리브데늄이 담지된 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 건조과정 (110°C), 잔여 전구체의 제거 및 알루미늄과 몰리브데늄의 상호작용을 촉진하는 500°C 의 열처리를 과정을 거쳤으며, 최종적으로 제조된 촉매를 각각 Mo/[TPA]MFI, Mo/[TPA, Na]MFI 및 Mo/[PET, Na]MFI 로 명명하였다. 활성 비교를 위하여 Zeolyst사에서 구매한 HZSM-5를 이용하여 Mo/HZSM-5 (commercial)를 준비하였다.

[0078] **실험예 1. XRD 패턴 분석**

[0079] 비교예 1, 2 및 실시예 1에 따라 합성된 알루미늄 제올라이트의 결정성을 XRD pattern (X-ray diffraction pattern)을 통해 확인하였으며, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다.

[0080] 전형적인 MFI 제올라이트는 7.9° , 23.0° , 23.1° 그리고 23.9° 의 2θ 값에서 피크를 보이는데, 도 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1, 2 및 실시예 1에 따라 합성된 제올라이트는 모두 전형적인 MFI 제올라이트와 같은 위치에서 피크를 보였으며, 이는 합성된 제올라이트가 모두 MFI 구조를 갖는다는 것을 의미한다.

[0081] 결론적으로 도 1의 결과를 통해, 구조유도물질의 종류에 관계없이 비교예 1, 2 및 실시예 1에 따라 합성된 제올라이트는 모두 MFI 구조를 나타내는 것을 확인하였다.

[0083] 실험예 2. 물리화학적 특성 분석

[0084] 다음으로, 비교예 1, 2 및 실시예 1에 따라 합성된 제올라이트의 물리화학적 특성을 분석하여 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

[0085] 구체적으로, 합성된 제올라이트의 Si/Al 비율을 결정하기 위해 ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)를 통해 원소 정량 분석을 진행하였다. Si/Al 비율은 Al 양을 이용하여 역산하였다. 합성된 제올라이트에서 계산된 Si/Al 비율은 평균 36으로 거의 일정하였으며, 합성모액의 Si/Al 비율보다는 다소 낮게 나타났다.

[0086] 또한, 합성된 제올라이트의 표면 특성을 분석하기 위해 질소 흡탈착 분석을 진행하였다. 미세기공의 부피는 질소 흡착 곡선을 이용하여 계산하였다. 합성된 제올라이트의 미세기공 부피는 $0.12 \sim 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 전형적인 MFI 구조와 일치하였다. 이는 구조유도물질의 종류에 관계없이 합성된 제올라이트가 모두 미세기공을 갖는 MFI 구조를 나타낸다는 것을 의미한다.

[0087] 또한, 합성된 제올라이트의 산 특성을 분석하기 위해 NH_3 -TPD (Temperature programmed desorption) 분석을 진행하였다. 합성된 제올라이트의 산량은 $0.29 \sim 0.30 \text{ mmol/g}$ 으로 MFI 제올라이트가 가지는 산량과 유사하게 나타났다. 이는 제올라이트의 산 특성은 Al 원자 도입의 결과이며 Si/Al 비율에 의해 결정되기 때문인 것으로 판단된다.

[0088] 결론적으로, 도 2의 결과를 통해, 구조유도물질의 종류에 관계없이 비교예 1, 2 및 실시예 1에 따라 합성된 제올라이트는 Si/Al 비율이 유사하고 미세기공의 부피와 제올라이트가 가지는 산의 양이 매우 유사하다는 것을 확인하였다.

[0090] 실험예 3. ²⁷Al-NMR 분석

[0091] 다음으로, Al 원자의 배위를 정성적으로 분석하기 위해 비교예 1, 2 및 실시예 1에 따라 합성된 제올라이트에 대한 ²⁷Al-NMR (Nuclear magnetic resonance) 분석을 진행하고 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다.

[0092] 도 3에서는 제올라이트 골격에 위치하는 사면체 배위 Al 원자에 의해 나타나는 50-60 ppm 범위의 피크를 확대하여 나타내었다. 피크의 형태는 합성된 제올라이트마다 다른데, 이는 평균 T-O-T 각이 증가할수록 chemical shift가 높은 자기장 쪽으로 이동하기 때문이다. 즉, 12개의 결정학적으로 구별되는 T-부위의 알루미늄 분포가 제올라이트마다 다르다는 것을 의미한다. 각 52, 53, 54, 56 그리고 58 ppm을 중심으로 하는 다섯 개의 피크로 deconvolution하였다. 54 ppm을 중심으로 하는 피크(분홍색)는 intersection에 위치하는 알루미늄에 의해 나타나며, 56 ppm을 중심으로 하는 피크(초록색)는 직선 혹은 지그재그 형태의 channel에 위치하는 알루미늄에 의해 나타난다. 비교예 1에 따라 합성된 [TPA]MFI 제올라이트에서는 54 ppm의 피크가 56 ppm보다 크게 나타나는 반면, 비교예 2에 따라 합성된 [TPA, Na]MFI 제올라이트에서는 두 피크의 면적이 비슷하였으며, 실시예 1에 따라 합성된 [PET, Na]MFI 제올라이트에서는 56 ppm의 피크가 54 ppm보다 크게 나타났다. $\text{Al}_{54\text{ppm}}/\text{Al}_{56\text{ppm}}$ 비율은 $[\text{PET}, \text{Na}] \text{MFI} < [\text{TPA}, \text{Na}] \text{MFI} < [\text{TPA}] \text{MFI}$ 의 순서대로 증가하였으며, 이를 통해 직선/지그재그 channel 또는 intersection에 위치하는 알루미늄의 비율이 구조유도물질의 종류에 의존한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 결론적으로, 도 3의 결과를 통해, 비교예 1에 따라 합성된 [TPA]MFI 제올라이트에서는 알루미늄이 intersection에 우세하게 위치하고, 비교예 2에 따라 합성된 [TPA, Na]MFI 제올라이트에서는 알루미늄이 intersection과 channel에 유사하게 위치하며, 실시예 1에 따라 합성된 [PET, Na]MFI 제올라이트에서는 알루미늄이 channel에 우세하게 위치하는 것을 확인하였다.

[0095] 실험예 4. 메탄의 탈수소방향족화 반응

[0096] 상기 제조된 Mo/[TPA]MFI, Mo/[TPA, Na]MFI, Mo/[PET, Na]MFI 촉매를 이용하여 각각 메탄의 탈수소방향족화 반

응을 수행하여 방향족 화합물을 생산하였다. 구체적으로 150-250 μm 의 균일한 크기를 갖는 각각의 촉매 0.1g을 8 mm의 외경을 갖는 켈츠 관에 충전한 후, 반응기에 결합시켰다. 반응 온도인 750℃까지 5.0 ml/min의 아르곤 가스의 흐름 하에서 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켰다. 반응 온도 도달 시 반응 가스인 90 vol.%의 메탄과 10 vol.%의 아르곤 혼합가스를 5.0 ml/min로 흘리고 3,000 ml/h $\cdot$ g_{cat}의 WHSV의 조건에서 메탄의 탈수소방향족화 반응을 수행하였다. 반응 시작 후 1시간 후의 반응물 및 생성물을 가스 크로마토 그래피 (Gas Chromatography)에 on-line으로 연결하여 분석하고 이를 반응 초기 활성 데이터로 선정하였다. 반응 시작 후 매 1시간 마다 반응 후 가스를 샘플링하여 반응 시간에 따른 활성을 평가하였다. 또한, 비교군으로 Zeolyst사에서 구매한 상용 MFI 제올라이트를 촉매의 지지체로 활용하여 Mo/[commercial]MFI 촉매를 사용하였다.

[0098] 메탄의 탈수소방향족화 반응에 대한 초기활성 결과는 하기 도 4 및 도 5에 나타내었다. 도 4 및 도 5는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 및 상용 MFI 제올라이트에 활성성분으로 몰리브덴이 담지된 촉매의 메탄 탈수소방향족화 반응에 대한 초기활성 결과 (도 4는 전환율 및 수율, 도 5는 선택도)를 나타낸 것이다.

[0099] 먼저, 도 4에 나타난 바와 같이, 모든 Mo/MFI 촉매는 약 11%의 메탄 전환율과 0.6%의 에틸렌 수율을 유사하게 나타내었다. 그러나 BTX 수율은 Mo/[PET, Na]MFI (9.2%) > Mo/[TPA, Na]MFI (4.8%) > Mo/[commercial]MFI (3.6%) $\approx$ Mo/[TPA]MFI (3.2%)의 순서대로 감소하여 확연한 차이를 보였다.

[0100] 다음으로, 도 5에 나타난 바와 같이, 모든 Mo/MFI 촉매에서 에탄, 에틸렌 및 프로필렌 선택도는 유사한 반면, BTX와 코크 선택도는 촉매별로 확연한 차이를 보이며 Mo/[PET, Na]MFI 촉매가 가장 높은 BTX 선택도를 보였다.

[0101] 결론적으로, 도 4 및 도 5의 결과를 통해, 메탄의 전환율은 모든 촉매에서 약 11% 내외로 유사한 결과를 나타내지만, 방향족화합물의 선택도 및 수율에서 큰 차이를 보이는 것을 확인하였다. 구체적으로, Mo/[TPA]MFI, Mo/[TPA, Na]MFI 촉매는 Mo/[commercial]MFI의 결과와 유사하게 약 4-5%의 방향족 화합물 수율을 나타낸 반면, 알루미늄의 위치가 MFI 구조의 channel로 우세하게 조절된 Mo/[PET, Na]MFI 촉매는 8.7%의 방향족 화합물의 수율을 나타내었는바, 본 발명에 따라 알루미늄이 채널에 우세하게 위치하도록 알루미늄 분포를 조절할 경우 방향족 화합물의 수율이 약 2배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0103] 다음으로, 메탄의 탈수소방향족화 반응 수행 시 반응 시간에 따른 활성 결과는 하기 도 6에 나타내었다. 도 6은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 및 상용 MFI 제올라이트에 활성성분으로 몰리브덴이 담지된 촉매의 메탄 탈수소방향족화 반응에 대한 장기활성 평가 결과를 나타낸 것이다.

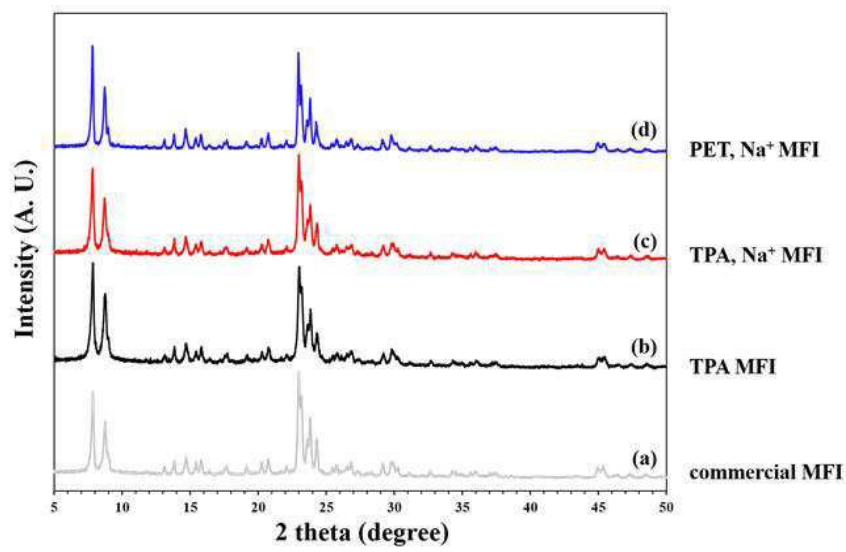
[0104] 도 6에 나타난 바와 같이, 모든 Mo/MFI 촉매는 오차 범위 내에서 유사한 메탄 전환율을 보였으며 반응 시간이 증가함에 따라 비활성화되어 메탄 전환율이 감소하였다. 또한, 모든 Mo/MFI 촉매는 반응 초기에는 유사한 올레핀 수율을 보였으나 최댓값과 비활성화 경향은 촉매에 따라 달라지는 것으로 나타났다. 또한, 최대 올레핀 수율과 비활성화 속도는 Mo/[PET, Na]MFI > Mo/[TPA, Na]MFI > Mo/[commercial]MFI > Mo/[TPA]MFI의 순서대로 감소하였다. 반응 시간이 지남에 따라 모든 Mo/MFI 촉매에서 BTX 수율은 감소하였으며, Mo/[PET, Na]MFI 제올라이트의 경우 가장 높은 BTX 수율을 보였으며, 이러한 초기 경향이 10시간 동안 유지되었다. 10시간 이후에는 모든 Mo/MFI 촉매에서 BTX가 생성되지 않았다.

[0105] 결론적으로, 도 6의 결과를 통해, 메탄의 전환율은 모든 촉매에서 유사한 결과를 나타내지만, 생성된 올레핀 및 방향족 화합물의 수율에서 큰 차이를 보이는 것을 확인하였다. 구체적으로, Mo/[PET, Na]MFI 촉매는 Mo/[TPA]MFI, Mo/[TPA, Na]MFI, Mo/[commercial]MFI 촉매 대비 현저하게 향상된 올레핀 수율 및 방향족화합물 수율을 나타내었는바, 본 발명에 따라 알루미늄이 채널에 우세하게 위치하도록 알루미늄 분포를 조절할 경우 메탄 탈수소방향족화 반응에 대한 촉매의 장기활성 또한 현저하게 향상될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0107] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

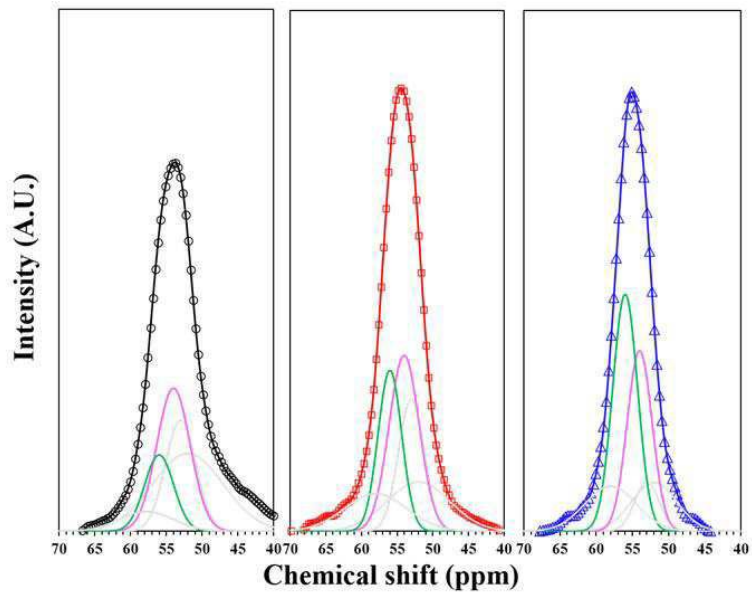


도면2

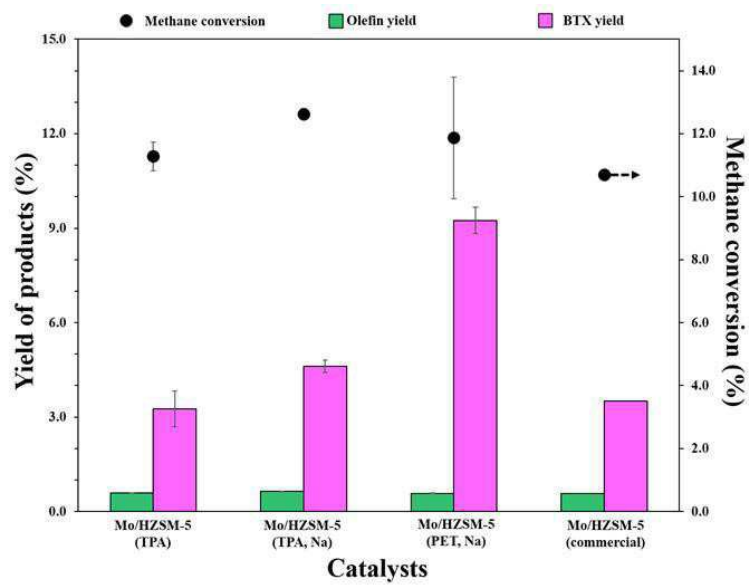
Sample	Si/Al _{gel}	Si/Al _{solid} ^a	Si/Al _{solid} ^b	Micropore volume (cm ³ g ⁻¹) ^c	Acid amount (mmol g ⁻¹) ^d
[TPA]MFI	50	33.9	37.6	0.15	0.29
[TPA, Na]MFI	50	37.4	39.0	0.12	0.30
[PET, Na]MFI	50	38.4	39.1	0.13	0.30

^a determined on H⁺-form zeolites using ICP-AES
^b calculated by ²⁹Si-NMR spectra
^c determined from N₂ adsorption at 77 K.
^d estimated by NH₃-TPD.

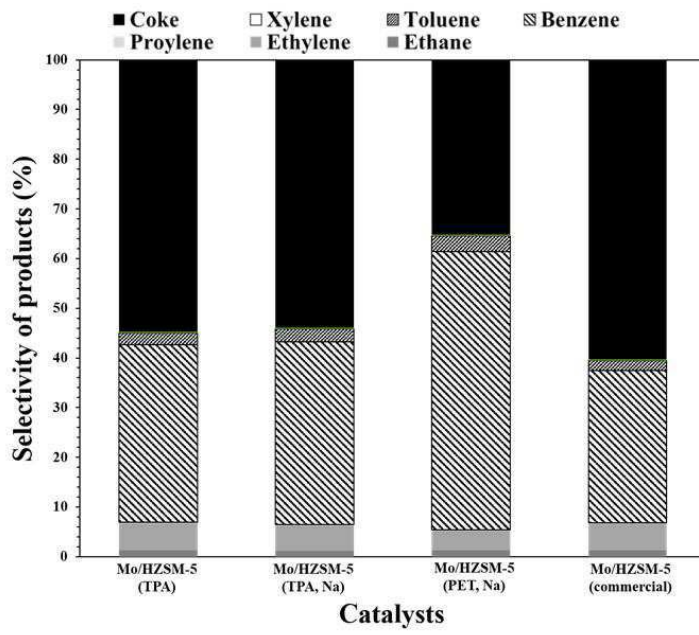
도면3



도면4



도면5



도면6

