



(51) 국제특허분류:

B01J 37/00 (2006.01) C07C 2/76 (2006.01)
 B01J 37/06 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
 B01J 29/40 (2006.01) C07C 15/06 (2006.01)
 B01J 37/02 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)
 B01J 35/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008476

(22) 국제출원일: 2018년 7월 26일 (26.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0105280 2017년 8월 21일 (21.08.2017) KR

(71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 송인규 (SONG, In Kyu); 06276 서울시 강남구 선릉로 221, 405-1104, Seoul (KR). 송창열 (SONG, Changyeol); 57947 전라남도 순천시 조례1길 9, 108-904, Jeollanam-do (KR). 김민영 (GIM, Min Yeong); 08799 서

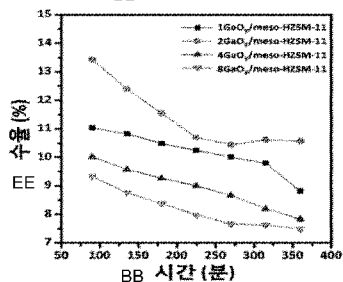
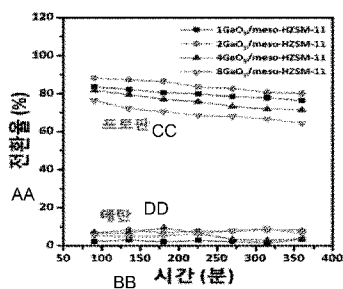
울시 관악구 낙성대역6길 17-8, 302, Seoul (KR). 송지환 (SONG, Ji Hwan); 06276 서울시 강남구 선릉로 221, 405-1104, Seoul (KR). 김태협 (KIM, Tae Hyeop); 15483 경기도 안산시 단원구 광덕동로 26, 306-1004, Gyeonggi-do (KR). 김도희 (KIM, Do Heui); 06696 서울시 서초구 효령로 84, 106-604, Seoul (KR). 이관영 (LEE, Kwan-Young); 04389 서울시 용산구 한강대로 26, 101-1807, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 공간 (GHONG-GAN INTERNATIONAL PATENT LAW FIRM); 06224 서울시 강남구 논현로 412(역삼동, 평화빌딩) 402호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METAL OXIDE CATALYST SUPPORTED ON MESOPOROUS HZSM-11 FOR DIRECT DEHYDROGENATION AND AROMATIZATION REACTION OF METHANE AND PROPANE CO-REACTANT, AND METHOD FOR PRODUCING BTX USING CATALYST

(54) 발명의 명칭: 메탄 및 프로판 공동 반응물의 직접 탈수소방향족화 반응을 위한 중형기공성 HZSM-11에 담지된 금속 산화물 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 BTX 제조 방법



AA ... Conversion rate (%)
 BB ... Time (min.)
 CC ... Propane
 DD ... Methane
 EE ... Yield (%)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a metal oxide catalyst supported on a mesoporous zeolite for producing benzene, toluene and xylene (BTX) from a direct dehydrogenation and aromatization reaction of a methane and propane co-reactant, and more specifically, to a method for producing a metal oxide catalyst supported on mesoporous HZSM-11, and a method for producing BTX from the direct dehydrogenation and aromatization of methane and propane using the catalyst.

(57) 요약서: 본 발명은 메탄과 프로판 공동 반응물의 직접 탈수소방향족화 반응에서 BTX(벤젠, 톨루엔 및 자일렌) 제조를 위한 중형기공성 제올라이트에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중형기공성 HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용하여 메탄과 프로판의 직접 탈수소방향족화에서 BTX 제조 방법에 관한 것이다.

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 메탄 및 프로판 공동 반응물의 직접 탈수소방향족화 반응을 위한 중형기공성 HZSM-11에 담지된 금속 산화물 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 BTX 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 메탄과 프로판 공동반응물의 직접 탈수소방향족화 반응에서 BTX 수율을 향상시킬 수 있는 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용하여 메탄과 프로판 공동반응물의 직접 탈수소방향족화 반응을 통한 BTX의 제조방법에 대한 것으로, 보다 상세하게는 HZSM-11을 구성하는 실리콘 및 알루미늄 대비 탄소 주형물질 BP-2000의 중량비가 1 중량%, 중형기공성 HZSM-11 대비 갈륨 옥사이드의 중량비가 1 중량% 내지 8 중량% 범위로 포함되는 담지 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 BTX(벤젠, 톨루엔 및 자일렌) 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 환경오염에 관한 문제가 전세계적으로 큰 관심을 받으면서 원유의존성에서 탈피하려는 시도들이 활발히 진행되고 있다. 메탄은 온실가스를 구성하는 성분으로 메탄을 효율적으로 활용하기 위한 관련 연구가 진행되고 있다. 메탄 및 프로판은 셰일가스 및 천연가스의 성분으로 알려져 있는 경질 탄화수소로서, 산업적으로 유용하게 이용될 수 있음에도 불구하고, 낮은 반응성 및 경제성을 확보할 만한 공정의 부재로 현재 대부분 연료로 사용되고 있다. 하지만 최근 중국 및 북미 지역을 중심으로 하는 셰일가스와 천연가스 채굴 기술의 발달로 메탄 및 프로판의 공급안정성이 향상될 것으로 예측되면서 상대적으로 가격경쟁력이 있는 메탄 및 프로판의 직접전환을 통해 고부가가치 제품을 생산하려는 시도들이 진행되고 있다. 그 중 대표적인 예로 탈수소방향족화 반응을 통한 BTX(벤젠, 톨루엔 및 자일렌) 제조를 들 수 있다.
- [3] BTX는 합성수지, 세제 및 고무 등의 제조에 핵심적인 물질이며, 산업적으로 가치가 매우 높아 최근 그 수요가 증가하는 추세이다. 현재 BTX를 제조하는 공정은 납사 개질 및 분리, 정제 공정을 통해 제조되고 있으며, 기본적으로 원유 증류공정에 부수적인 공정이기 때문에 경제적인 측면에서 효율적이지 않다. 이로 인해 새로운 공정 개발이 요구되고 있으며, 최근 10 여년 동안 경질 파라핀을 이용한 고부가가치 생성물을 제조하는 새로운 접근 방법들의 개발로 메탄을 주 반응물로 하는 경질 파라핀 혼합가스의 고부가가치화 공정 개발이 큰 가능성을 보이고 있다.
- [4] 일본의 Meidensha Coporation에서는 주 반응물을 메탄으로 하는 경질 탄화수소의 방향족화에 관한 연구를 수행하였는데, 몰리브덴 및 구리가 담지된 ZSM-5 촉매를 이용하였다(특허 문헌 1).

- [5] 미국의 Shell Oil Company에서는 메탄 방향족화 촉매 개발 연구를 수행하였는데, 금속 oxalate 촉매를 이용하여 촉매를 제조하였으며 oxalate를 포함하지 않은 금속 전구체를 이용하여 제조된 촉매 보다 우수한 촉매 활성을 보였다(특허 문헌 2).
- [6] 일본의 Mitsui Chemicals Inc.에서는 몰리브덴이 담지된 ZSM-5촉매를 이용하여 두 개의 고정형 베드 반응기를 연속적으로 이어서 사용하여 BTX 제조 수율을 높이는 연구를 수행하였다(특허 문헌 3).
- [7] 현재 상용화된 공정으로는, 프로판 및 부탄 반응물로부터 방향족 화합물을 제조하는 BP-UOP CYCLAR 공정이 있다. 상기 공정은 갈륨이 담지된 제올라이트 촉매가 이용이 되며 C3/C4의 비율을 조절하여 방향족의 선택도를 조절할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 촉매 재생을 위해서 연속 촉매 재생 공정을 포함하고 있다. 아직 상용화된 공정 중에서 메탄을 이용하여 BTX를 직접 제조하는 공정은 존재 하지 않기 때문에 본 발명에서 메탄과 프로판의 직접 탈수소방향족화 기술 연구 개발은 가치가 있다.
- [8] 본 연구의 어려운 점은 메탄의 탈수소방향족화는 흡열 반응으로서 자발적이지 않고 높은 열에너지를 요구하는 반면, 높은 온도 반응에서는 코크 침적이 증가하기 때문에 상용화가 되는데 어려움이 있다 (비특허 문헌 1).
- [9] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 다양한 시도들이 있었는데, 반응물로 메탄뿐만 아니라 공동 반응물로 소량의 프로판 등의 높은 탄소수를 가지고 있는 탄화수소를 첨가하게 되면 열역학적으로 반응이 보다 자발적이고 필요 에너지 또한 감소하기 때문에 더 낮은 온도에서도 BTX를 생성할 수 있는 효과를 가져온다(비특허 문헌 2).
- [10] 또한, 갈륨이 담지된 HZSM-5촉매를 이용하여 C3이상의 탄화수소로부터 400~600 °C의 저온반응에서 벤젠, 톨루엔 및 자일렌을 생성하는 연구 수행되었고(비특허 문헌3), 아연이 담지된 HZSM-5 촉매를 사용하여 C1~C3의 탄화수소로부터 550°C의 저온반응에서 BTX를 생성하는 연구도 수행되었다(비특허 문헌 4).
- [11] 본 공정에서 대표적으로 사용되고 있는 제올라이트 HZSM-5는 미세기공으로만 이루어져 있어 물질 전달 및 형상 선택성이 중형기공이 존재하는 제올라이트 촉매보다 불리하다는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서 기존의 제올라이트를 변형시켜 중형기공을 형성하는 연구 개발이 이루어졌다. 그 중에서도 가장 많이 사용되는 방법으로는 주형물질을 이용하여 기공을 형성하는 것인데, 이는 주형물질의 구조 및 크기에 따라서 기공을 선택적으로 형성 할 수 있기 때문이다. 이 때 중형기공은 주로 탄소 주형물질이나 폴리머 주형 물질을 제올라이트와 함께 합성시켜 연소과정을 통해 주형물질을 제거하여 형성된다(비특허 문헌 5).
- [12] ZSM-5와 유사한 기공 크기 및 프레임 구조를 가지고 있는 ZSM-11을 이용한 메탄 및 경질 파라핀의 탈수소방향족화에 관한 연구 또한 활발히 이루어지고

있다. ZSM-11 제올라이트는 ZSM-5와 다른 틀 구조를 가지고 있는데, ZSM-11은 시누소이드 채널을 형성하지 않고 직선 교차 채널만 가지고 있기 때문에 BTX 제조 반응에 보다 높은 형상 선택성을 가지고 있다(비특허 문헌 6).

- [13] 유사한 반응으로 메탄 및 노르말-펜탄 공동 반응물의 탈수소방향족화를 통한 BTX 제조 연구가 수행되었는데, 아연이 담지된 Zn/HZSM-11 촉매가 사용되었으며 500°C의 저온에서 반응이 수행되었다(비특허 문헌 7).

- [14] 본 발명자는 기존의 HZSM-5 촉매에 중형기공이 도입되었을 때, 메탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응에서 BTX 수율이 향상된 것으로부터 (특허 문헌 4) 미세기공성 HZSM-11 촉매에 중형기공을 도입할 경우, 반응물 및 생성물의 물질 전달성 향상을 통해 반응 안정성을 향상시키고 효율적으로 BTX를 제조할 수 있을 것이라 예상하였으나, 메탄 및 프로판의 직접 탈수소 방향족화 반응에서 유독 미세기공 HZSM-5 촉매에 중형기공을 주입하였을 때보다 HZSM-11에 중형기공을 주입하였을 때 더 우수한 촉매 성능을 보임을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다. 또한 메탈옥사이드를 담지한 촉매를 제조하였고 이를 메탄과 프로판의 혼합가스의 탈수소방향족화 반응에 적용하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제는 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응을 통한 BTX (벤젠, 톨루엔 및 자일렌) 생산을 위해 수열합성법을 통한 중형기공성 HZSM-11의 제조 방법 및 제조된 HZSM-11에 담지된 금속 산화물로 구성되는 담지 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [16] 또한, 본 발명의 다른 목적으로는 다양한 함량으로 금속 산화물이 담지된 중형기공성 HZSM-11를 제조하고 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응에서 최적량의 금속 산화물이 담지된 중형기공성 HZSM-11 촉매 탐색하여 BTX를 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [17] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은 다음 단계들을 포함하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응 촉매용 금속 산화물이 담지된 중형기공성 HZSM-11(meso-HZSM-11) 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [18] (a) 소듐 전구체, 실리콘 전구체, 알루미늄 전구체, 미세기공과 중형기공을 위한 주형물질을 제 1 용매에 용해시켜 알루미늄 및 실리콘의 혼합 전구체 용액을 제조하는 단계
- [19] (b) 상기 (a)단계에서 얻어진 혼합 용액을 수열 합성 후 세척 및 건조하는 단계
- [20] (c) 상기 (b)단계에서 얻어진 고형 물질에서 주형물질을 제거하기 위해 산소 분위기에서 소성하는 단계
- [21] (d) 상기 (c)단계에서 얻어진 고형 물질을 암모늄염 수용액과 혼합하여 이온 교환, 세척 및 소성 공정을 통해 중형기공성 HZSM-11 촉매를 제조하는 단계

- [22] (e) 상기 (d)단계에서 얻어진 고품 물질을 갈륨, 아연, 몰리브덴, 인듐 및 마그네슘 전구체 중 선택된 1 종 이상이 용해된 제2용매에 분산시켜 금속을 담지하는 단계
- [23] (f) 상기 (e)단계 후 제 2 용매를 제거하고 얻어진 결과물을 소성하여 금속 산화물이 담지된 HZSM-11를 얻는 단계
- [24] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a)단계에서 사용되는 알루미늄 전구체는 통상적으로 사용되는 전구체 중에서 알루미늄 염, 알루미늄 하이드록사이드, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 카보네이트, 소듐 알루미늄네이트, 알루미늄 아세테이트, 알루미늄 클로라이드 및 알루미늄 설페이트와 같은 화합물로부터 선택되는 1종 이상이며, 실리콘 전구체로는 테트라에틸 오르소실리케이트, 테트라프로필 오르소 실리케이트 및 테트라부틸 오르소실리케이트 중 선택되는 1종 이상이고, 미세기공을 위한 주형물질은 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 아이오다이드, 테트라부틸암모늄 플로라이드 등에서 선택된 1종 이상의 물질이고 중형기공을 위한 탄소주형물질은 BP-2000이며, 상기 탄소주형물질의 함량은 Si와 Al의 총 중량 대비 0.25 ~ 2 중량%로 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a)단계에서 사용되는 소듐 하이드록사이드는 염기성 분위기를 조성하기 위함이다.
- [26] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a)단계에서 사용되는 제 1 용매는 물, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-헵탄올, 디에틸렌 글리콜 및 1-헥산올 중 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하며, 물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [27] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a)단계에서 사용되는 실리콘 전구체와 알루미늄 전구체의 혼합비와 관련하여, 실리콘 전구체와 알루미늄 전구체의 몰비는 바람직하게는 25~35 : 1, 더욱 바람직하게는 30 : 1로 사용되는 것이다.
- [28] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b)단계의 수열합성은 140~180 °C의 온도에서, 3~5 bar의 압력에서 60~80 시간 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [29] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (c)단계에서 소성은 500~600 °C의 온도에서 8~12 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [30] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (d)단계에서 이온 교환은 상기 (c)단계에서 생성된 고품 물질에 존재하는 나트륨 이온을 암모늄 이온으로 치환하기 위한 것을 목표로 한다. 이온 교환 과정은 80~120°C에서 3~6 시간 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [31] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (d)단계에서 소성 과정은 치환된 암모늄 이온을 수소 이온 형태로 치환하기 위함이며 500~600 °C에서 2~6 시간 동안 실시하여 HZSM-11 촉매가 제조되는 것을 특징으로 한다.

[32] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (e)단계에서 갈륨, 아연, 몰리브덴, 인듐 및 마그네슘 전구체는 일반적으로 나이트레이트계, 클로라이드계, 카보네이트계 및 아세테이트계 중 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 나이트레이트계를 사용하는 것이 특히 바람직하며, 사용되는 제 2 용매로는 제 1 용매와 같이 물, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-헵탄올 및 1-헥산올 등이 있으며, 이 중 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[33] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (f)단계에서 습윤함침은 50~ 85 75°C의 온도로 수행한다.

[34] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 메탄 및 프로판 혼합가스의 직접 탈수소방향족화 반응을 통한 BTX를 제조하기 위해서 상기 방법에 의해 제조된 촉매를 사용하여 반응 온도 450~600 °C, 전체 공간 속도 (GHSV : Gas Hourly Space Velocity) 100 ~ 20000 ml/(촉매무게h)로 고정시키고 이 때 상기 혼합가스 조성 비율은 메탄 20~50 vol%, 프로판 2~5 vol% 및 질소 45~78 vol%로 하였다.

발명의 효과

[35] 본 발명에 의하면 전 세계적으로 수요가 급증하고 있는 BTX (벤젠, 톨루엔 및 자일렌)를 메탄 및 프로판으로부터 쉽게 제조할 수 있다. 또한, 현재 BTX는 납사 개질 공정 및 분리정제 공정에 의해 생산되고 있으며 원료가 되는 나프타는 높은 원유 의존성으로 인해 가격 안정성이 낮다. 따라서, 이러한 원유 의존성에서 탈피하여 가격 안정성이 우수한 메탄 및 프로판을 이용하여 고부가가치 화합물인 BTX를 생산하여 경제적인 이익을 얻을 수 있으며, 향후 시장 변화에도 능동적으로 대처할 수 있는 장점이 있다.

[36] 본 발명에 의해 개발된 금속 산화물이 담지된 중형기공성 HZSM-11 제올라이트 촉매는 기존의 상용 미세기공만 존재하는 HZSM-11촉매보다 높은 물질 전달 능력을 가지며 향상된 BTX 생산성을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[37] 도 1은 본 발명에 따른 meso-HZSM-11 및 micro-HZSM-11의 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 것이다.

[38] 도 2는 본 발명에 따른 meso-HZSM-11 및 micro-HZSM-11의 X-선 회절 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[39] 도 3은 본 발명에 따른 아연, 몰리브덴, 인듐, 갈륨 및 마그네슘이 담지된 meso-HZSM-11의 X-선 회절 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[40] 도 4는 본 발명에 따른 다양한 함량의 갈륨 옥사이드가 담지된 meso-HZSM-11 촉매 상에서 메탄과 프로판 공동 반응물의 직접 탈수소방향족화 반응 전환율 및 BTX 수율의 결과 그래프를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[41] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적

용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[42] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[43] 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[44] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[45] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소 방향족화 반응용 중형기공이 도입된 meso-HZSM-11에 담지된 메탈옥사이드 촉매 및 이를 이용한 BTX 제조방법을 실시예 및 비교예 등을 통하여 상세히 설명한다.

[46]

[47] 제조예 1 : 중형기공성 HZSM-11 (meso-HZSM-11) 제올라이트의 제조

[48] 소듐 하이드록사이드 1.295 g, 소듐 알루미늄에이트 0.467 g, 테트라부틸암모늄 브로마이드 1.36 g 및 테트라에틸 오르소실리케이트 38.2 ml를 증류수 108 ml에 녹여 용액 A를 만들고 상온에서 3 시간 교반 후, 탄소 주형물질 BP-2000을 Si 및 Al 함량 대비 1 중량%인 0.05 g을 용액 A에 첨가하여 추가로 3 시간 동안 교반하였다. 이후 상기 전구체 수용액은 오토클레이브를 통해서 160 °C에서 72 시간 동안 수열 합성된 후 증류수 1000 ml를 이용해 필터링 하였고, 110 °C 오븐에서 12 시간 동안 건조되었다. 이후, 건조된 촉매를 산소 분위기의 소성로에서 550 °C의 온도를 유지하면서 10 시간 동안 소성 과정을 진행하였다. 그 이후 증류수 100 ml에 암모늄 나이트레이트 8.01 g를 녹여 용액 B를 만들고, 상기 소성 과정에서 얻은 고형 물질을 용액 B에 녹였다. 상기 과정에서 얻은 용액 B를 증류수를 이용해 필터링 후 110 °C 오븐에서 12 시간 동안 건조되었다. 상기 이온 교환 과정을 총 2 회 수행하여 NH₄⁺HZSM-11 촉매를 제조하였다. 상기에서 제조된 고형 물질을 550 °C의 온도에서 5 시간 동안 유지하여 소성 과정을 거쳐 중형기공성 HZSM-11 촉매를 제조하였으며, 이를 meso-HZSM-11라고 명명하였다.

[49] 비교 제조예 1 : 미세기공만 존재하는 HZSM-11 (micro-HZSM-11) 제올라이트의 제조

[50] 소듐 하이드록사이드 1.295 g, 소듐 알루미늄에이트 0.467 g, 테트라부틸암모늄 브로마이드 1.36 g 및 테트라에틸 오르소실리케이트 38.2 ml를 증류수 108 ml에

녹여 용액 A를 만들고 상온에서 3 시간 교반 후, 이후 상기 전구체 수용액은 오토클레이브를 통해서 160 °C에서 72 시간 동안 수열 합성된 후 증류수 1000 ml를 이용해 필터링 하였고, 110 °C 오븐에서 12 시간 동안 건조되었다. 이후, 건조된 촉매를 산소 분위기의 소성로에서 550 °C의 온도를 유지하면서 10 시간 동안 소성 과정을 진행하였다. 그 후 증류수 100 ml에 암모늄 나이트레이트 8.01 g를 녹여 용액 B를 만들고, 상기 소성 과정에서 얻은 고형 물질을 용액 B에 녹였다. 상기 과정에서 얻은 용액 B를 증류수를 이용해 필터링 후 110 °C 오븐에서 12 시간 동안 건조되었다. 상기 이온 교환 과정을 총 2 회 수행하여 NH₄+HZSM-11 촉매를 제조하였다. 상기에서 제조된 고형 물질을 550 °C의 온도에서 5 시간 동안 유지하여 소성 과정을 거쳐 미세기공만 존재하는 HZSM-11촉매를 제조하였으며, 이를 micro-HZSM-11라고 명명하였다. 이렇게 제조된 촉매는 탄소주형물질인 BP-2000을 도입하지 않았다는 점에서 제조예 1과 차이가 있다.

- [51] 제조예 2: 갈륨, 아연, 몰리브덴, 인듐 및 마그네슘 옥사이드가 담지된 meso-HZSM-11 촉매 및 micro-HZSM-11의 제조
- [52] 위 제조예 1 및 비교 제조예 1로부터 얻은 meso-HZSM-11와 micro-HZSM-11 촉매에 담지된 갈륨, 아연, 몰리브덴, 인듐 및 마그네슘은 각각 2 중량%만큼 습윤함침법을 이용하여 제조되었다. 각각 갈륨 나이트레이트 전구체 0.079 g, 징크 나이트레이트 전구체 0.091 g, 암모늄 몰리브데이트 전구체 0.041 g, 인듐 나이트레이트 전구체 0.052 g 및 마그네슘 나이트레이트 전구체 0.211 g을 증류수 10 ml에 녹여 금속 산화물 전구체 용액을 제조한 후 제조예 1 및 비교 제조예 1로부터 얻은 meso-HZSM-11와 micro-HZSM-11을 상기 제조된 산화물 전구체 용액에 첨가한 후, 85 °C에서 분당 300 회전수로 수분이 완전히 증발할 때까지 교반하여 제조하였다. 이후, 110 °C 오븐에서 10 시간 동안 건조 과정을 거친 후, 500 °C 온도에서 4 시간 동안 소성 과정을 진행하였다. 제조된 각각 촉매를 2MOy/meso-HZSM-11 (M = Ga, Zn, Mo, In 및 Mg) 혹은 2MOy/micro-HZSM-11 (M = Ga, Zn, Mo, In 및 Mg)라고 명명하였다.
- [53] 제조예 3: 다양한 갈륨 옥사이드 담지량이 도입된 meso-HZSM-11의 제조
- [54] 위 제조예 1로부터 얻은 meso-HZSM-11에 담지된 갈륨의 담지량을 변화시켜 습윤함침법을 이용하여 제조하였다. 갈륨의 담지량을 meso-HSZM-11 촉매의 총 중량에 대비하여 각각 1, 2, 4 및 8 중량%가 되도록 전구체 용액에 첨가하여 제조하였다. 각각 갈륨 나이트레이트 전구체 0.038 g, 0.079 g, 0.158 및 0.316 g을 증류수 10 ml에 녹여 금속 산화물 전구체 용액을 제조한 후 제조예 1로부터 얻은 meso-HZSM-11 1 g을 상기 제조된 산화물 전구체 용액에 첨가한 후, 85 °C에서 분당 300 회전수로 수분이 완전히 증발할 때까지 교반하여 제조하였다. 이후, 110 °C 오븐에서 10 시간 동안 건조 과정을 거친 후, 500 °C 온도에서 4 시간 동안 소성 과정을 진행하였다. 제조된 촉매를 각각 XGaOy/meso-HZSM-11 (X는 meso-HZSM-11 함량 대비 갈륨의 함량 1, 2, 4 및 8 중량%)로 명명하였다.

- [55] 제조예 4: 갈륨 옥사이드가 담지된 중형기공성 HZSM-5 (GaOy/meso-HZSM-5) 제올라이트의 제조
- [56] 위 특허 문헌 4의 제조예 1에서 중형기공을 형성하기 위해 주입했던 탄소 주형물질 BP-2000을 1 중량%만 주입하였고 다른 과정은 위 특허 문헌 4의 제조예 1과 동일한 방법으로 중형기공성 HZSM-5를 제조하였다.
- [57] 제조된 중형기공성 HZSM-5를 이용하여 위 제조예 2에서 갈륨 나이트레이트 전구체만을 이용하였고 다른 과정은 제조예 2와 동일한 방법으로 2 중량% 갈륨 옥사이드가 담지된 중형기공성 HZSM-5를 제조하였으며 이를 2GaOy/meso-HZSM-5라고 명명하였다.
- [58] 비교 제조예 4: 갈륨 옥사이드가 담지된 미세기공만 존재하는 HZSM-5 (GaOy/micro-HZSM-5) 제올라이트의 제조
- [59] 위 특허 문헌 4의 비교 제조예 1과 동일한 방법으로 미세기공만 존재하는 HZSM-5를 제조하였다. 제조된 미세기공만 존재하는 HZSM-5를 이용하여 위 제조예 2에서 갈륨 나이트레이트 전구체만을 이용하였고 다른 과정은 제조예 2와 동일한 방법으로 2 중량% 갈륨 옥사이드가 담지된 미세기공성 HZSM-5를 제조하였으며 이를 2GaOy/micro-HZSM-5라고 명명하였다.
- [60] 분석예 1: meso-HZSM-11 및 micro-HZSM-11의 특성분석 및 비교
- [61] 도 1에 나타낸 바와 같이 본 발명의 제조예 1에 의한 meso-HZSM-11은 질소 흡탈착 분석에서 히스테리시스(hysteresis)를 보이고 있기 때문에 중형기공이 촉매 내에 존재하고 있음을 알 수 있다. 반면 비교 제조예 1에 의한 micro-HZSM-11의 경우 Langmuir형 흡탈착 등온선을 보이고 있어 중형기공이 존재하지 않는 것으로 판단된다.
- [62] 표 1은 상기 제조예 1 및 비교 제조예 1에 의한 meso-HZSM-11 및 micro-HZSM-11의 질소 흡탈착실험을 수치로 나타낸 것이다. 표 1의 결과에서 탄소 주형물이 주입된 경우에 중형기공이 생성되면서 미세기공만 존재하는 micro-HZSM-11촉매와 달리 중형기공 부피가 형성된 것을 알 수 있었다.
- [63] [표1]

촉매	비표면적(m ² /g)	미세기공 부피(cm ³ /g)	중형기공 부피(cm ³ /g)
meso-HZSM-11	348.3	0.158	0.103
micro-HZSM-11	353.0	0.166	-

- [64]
- [65] 도 2은 본 발명 제조예 1 및 비교 제조예 1에 의한 meso-HZSM-11 및 micro-HZSM-11 촉매의 X-선 회절 분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 상기 촉매들은 모두 HZSM-11 결정상의 특징 피크를 보였으며, X-선 회절 분석 결과를

통해 meso-HZSM-11과 micro-HZSM-11가 HZSM-11 결정을 잘 형성하고 있는 것을 확인하였다.

- [66] 분석예 2: 갈륨, 아연, 몰리브덴, 인듐 및 마그네슘 옥사이드가 담지된 meso-HZSM-11의 X-절 회전 분석
- [67] 도 3은 본 발명 제조예 2에 의한 갈륨, 아연, 몰리브덴, 인듐 및 마그네슘 옥사이드를 담지한 중형기공성 2MOy/meso-HZSM-11 (M = Ga, Zn, Mo, In 및 Mg)의 X-선 회절 분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 상기 촉매들은 모두 HZSM-11 결정상의 특징 피크를 보였으나, 2GaOy/meso-HZSM-11 및 2MgOy/meso-HZSM-11의 경우 뚜렷한 금속 피크가 보이지 않으며 분포가 잘 일어난 것으로 판단된다.
- [68] 반면, 2ZnOy/meso-HZSM-11, 2MoOy/meso-HZSM-11 및 2InOy/meso-HZSM-11 촉매의 경우 뚜렷한 금속 피크를 보이며 상 분리가 일어난 것으로 판단되는데, 이는 금속의 응집으로 인해 일어난 것으로 판단된다.
- [69] 실시예 1 : meso-HZSM-11 및 micro-HZSM-11에 담지된 갈륨 옥사이드 촉매상에서 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응에 의한 BTX 생산
- [70] 제조예 2에 의해 제조된 meso-HZSM-11과 micro-HZSM-11에 담지된 갈륨 옥사이드 촉매를 이용하여 550°C의 반응온도에서 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응을 수행하였다. 이 때 갈륨의 담지량은 HZSM-11촉매 대비 2 무게%로 동일하게 하였다.
- [71] 본 실시예에서 사용한 가스의 비율은 메탄 : 프로판 : 질소 = 5 : 0.5 : 7.5의 부피비가 되도록 구성되었다. 반응물의 주입량은 메탄, 프로판 및 질소의 총합 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)가 3900 ml/g-촉매 · h이 되도록 주입되었다. 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응에 앞서 상기 촉매의 활성화를 위하여 촉매 (0.2 g)를 석영 반응기에 충전 시킨 뒤, 반응 온도인 550 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온한 후 반응물인 메탄 및 프로판이 촉매 층을 통과하게 하여 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응을 수행하였다. 본 실시예에서 메탄과 프로판의 전환율, 생성물의 선택도, BTX의 수율은 하기 수학적 1, 2 및 3에 의해 각각 계산되었다.

- [72] [수식1]

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{반응한 반응물의 몰수} \times \text{탄소수}}{\text{공급된 반응물의 몰수} \times \text{탄소수}} \times 100$$

- [73] [수식2]

$$\text{BTX선택도(\%)} = \frac{\text{생성된 BTX의 몰수} \times \text{탄소수}}{\text{반응한 반응물의 몰수} \times \text{탄소수}} \times 100$$

- [74] [수식3]

$$\text{BTX수율(\%)} = \frac{\text{전환율} \times \text{BTX선택도}}{100}$$

[75] 표 2은 본 발명의 제조예 2에 의한 meso-HZSM-11과 micro-HZSM-11에 담지된 갈륨 옥사이드 촉매의 1시간 30분 반응 후 활성 변화를 나타낸 결과이다. 두 촉매 모두에서 메탄의 전환율은 비슷하였으나, 갈륨 옥사이드 촉매가 담지된 meso-HZSM-11에서 보다 높은 프로판 전환율 및 선택도를 보이며 향상된 BTX 수율을 보였다.

[76] [표2]

종류	메탄전환율(%)	프로판 전환율(%)	BTX 선택도(%)	BTX 수율(%)
2GaOy/meso-HZSM-11	6.7	88.3	52.7	13.4
2GaOy/micro-HZSM-11	5.9	70.7	37.5	7.8

[77] 실시예 2 : 두 가지 다른 제올라이트 촉매인 HZSM-5 및 HZSM-11에 담지된 갈륨 옥사이드 상에서 메탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응에 의한 BTX 생산

[78] 제조예 2에 의해 제조된 meso-HZSM-11 및 micro-HZSM-11과 제조예 4 및 비교 제조예 4에 의해 제조된 meso-HZSM-5 및 micro-HZSM-5에 담지된 갈륨 옥사이드 촉매를 이용하여 550°C의 반응온도에서 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응을 수행하였다. 이 때 갈륨의 담지량은 HZSM-11촉매 및 HZSM-5촉매 대비 2 무게%로 동일하게 하였다.

[79] 본 실시예는 두 가지의 다른 제올라이트 촉매인 HZSM-5 및 HZSM-11 촉매의 중형기공 형성이 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응에 끼치는 영향을 알아보기 위함으로 반응 조건은 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 반응 온도는 550 °C로 설정하였고, 사용한 가스의 비율은 메탄 : 프로판 : 질소 = 5 : 7.5 : 0.5의 부피비로 구성되었다. 반응물의 주입량은 메탄, 프로판 및 질소의 총합 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)가 3900 ml/g-촉매·h로 하였다.

[80] 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응에 앞서 상기 2GaOy/meso-HZSM-11, 2GaOy/micro-HZSM-11, 2GaOy/meso-HZSM-5 및 2GaOy/micro-HZSM-5 촉매 (0.2 g)를 석영 반응기에 충전 시킨 뒤, 질소 분위기 하에서 반응온도까지 5 °C/min의 속도로 승온하였으며, 반응 온도에 도달한 후, 메탄과 프로판의 혼합가스가 촉매 층을 통과하게 하여 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응을 수행하였다.

[81] 표 3은 제조된 갈륨 옥사이드가 담지된 HZSM-11 및 HZSM-5 촉매를 사용하여 메탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응을 1시간 30분 진행하였을 때의 활성을 나타낸 것이다. 실시예 1의 결과와 동일하게 HZSM-5 촉매의 경우에도 중형기공이 형성 되었을 때, 미세기공만 존재하는 micro-HZSM-5 보다 2%가 높은 BTX 수율을 보였다. 뿐만 아니라, GaOy/micro-HZSM-11 촉매 대비

GaOy/meso-HZSM-11의 BTX 수율 증가율은 71.8%로 GaOy/micro-HZSM-5 촉매 대비 GaOy/meso-HZSM-5의 BTX 수율 증가율인 22.5% 보다 3배 가량 높은 증가율을 보였다. 이는 본 연구의 반응인 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화반응에서 유독 HZSM-11 촉매에 중형기공을 도입하였을 때, 기존에 사용되었던 HZSM-5에 중형기공을 도입하였을 때보다 우수한 효과를 보인다.

[82] [표3]

촉매	전환율(%)	BTX 선택도(%)	BTX 수율(%)	증가율(%) ^a
2GaOy/meso-HZS M-11	25.5	52.6	13.4	71.8
GaOy/micro-HZSM -11	20.9	37.4	7.8	
2GaOy/meso-HZS M-5	25.6	42.6	10.9	22.5
GaOy/micro-HZSM -5	17.5	51.1	8.9	

[83] a : GaOy/micro 촉매 대비 GaOy/meso 촉매의 BTX 수율 증가율

[84]

[85] 실시예 3 : meso-HZSM-11에 담지된 금속 산화물 촉매상에서 금속 활성점에 따른 메탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응에 의한 BTX 생산

[86] 제조예 2에 의해 제조된 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매를 이용하여 금속 활성점을 변화시키며 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응으로부터 BTX 제조를 수행하였다.

[87] 본 실시예는 다양한 금속 활성점이 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응에 끼치는 영향을 알아보기 위함으로 반응 조건은 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 반응 온도는 550 °C로 설정하였고, 사용한 가스의 비율은 메탄 : 프로판 : 질소 = 5 : 7.5 : 0.5의 부피비로 구성되었다. 반응물의 주입량은 메탄, 프로판 및 질소의 총합 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)가 3900 ml/g-촉매·h로 하였다.

[88] 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응에 앞서 상기 2MOy/meso-HZSM-11 (M = Ga, Zn, Mo, In 및 Mg) 촉매 (0.2 g)를 석영 반응기에 충전 시킨 뒤, 질소 분위기 하에서 반응온도까지 5 °C/min의 속도로 승온하였으며, 반응 온도에 도달한 후, 메탄과 프로판의 혼합가스가 촉매 층을 통과하게 하여 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응을 수행하였다.

[89] 표 4은 금속 활성점에 따른 메탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응을 1시간

30분 진행하였을 때의 활성을 나타낸 것이다. 2MoOy/meso-HZSM-11, 2InOy/meso-HZSM-11 및 2MgOy/meso-HZSM-11 촉매에서는 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응에서 낮은 활성을 보인 반면, 2GaOy/meso-HZSM-11 및 2ZnOy/meso-HZSM-11 촉매에서는 높은 프로판 전환율 및 선택도를 보이며 비교적 높은 촉매 활성을 보였다. 이와 같은 결과를 바탕으로, 갈륨 및 아연 금속이 메탄 및 프로판 공동 반응물을 활성화 시키는데 우수한 역할을 하는 것으로 판단된다. 특히 갈륨 옥사이드를 담지한 meso-HZSM-11의 경우 BTX 수율 13.4%로 가장 우수한 활성을 보였다.

[90] [표4]

촉매	메탄 전환율(%)	프로판 전환율(%)	BTX 선택도(%)	BTX 수율(%)
2GaOy/meso-HZSM-11	6.7	88.3	52.7	13.4
2ZnOy/meso-HZSM-11	2.7	98.7	64.4	13.3
2MoOy/meso-HZSM-11	8.8	34.6	7.9	1.2
2InOy/meso-HZSM-11	8.5	36.1	3.9	0.6
2MgOy/meso-HZSM-11	7.9	20.5	1.5	0.2

[91] 실시예 4 : 다양한 함량의 갈륨 옥사이드가 담지된 meso-HZSM-11 촉매상에서 메탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응에 의한 BTX 생산

[92] 제조예 3에 의해 제조된 XGaOy/meso-HZSM-11 (X는 meso-HZSM-11 함량 대비 갈륨의 함량 1, 2, 4 및 8 중량%)를 메탄 및 프로판의 탈수소방향족화 반응에 의한 BTX 제조 반응을 수행하였다.

[93] 본 실시예는 갈륨의 담지량에 따른 촉매의 성능 평가를 위한 것으로 반응 조건은 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 반응 온도는 550 °C로 설정하였고, 사용한 가스의 비율은 메탄 : 프로판 : 질소 = 5 : 7.5 : 0.5의 부피비로 구성되었다. 반응물의 주입량은 메탄, 프로판 및 질소의 총합 공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)가 3900 ml/g-촉매·h로 하였다.

[94] 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응에 앞서 상기 XGaOy/meso-HZSM-11 촉매 (0.2 g)를 석영 반응기에 충전시킨 뒤, 질소 분위기 하에서 반응온도까지 5 °C/min의 속도로 승온하였으며, 반응 온도에 도달한 후, 메탄과 프로판의 혼합가스가 촉매 층을 통과하게 하여 메탄 및 프로판의 직접 탈수소방향족화 반응을 수행하였다.

[95] 표 5는 갈륨의 담지량에 따른 본 발명 제조예 3에 의해 제조된 XGaOy/meso-HZSM-11의 1 시간 30 분 후 활성을 나타낸 결과이다.

[96] [표5]

촉매	메탄 전환율(%)	프로판 전환율(%)	BTX 선택도(%)	BTX 수율(%)
1GaOy/meso-HZS M-11	2.3	83.6	52.4	11.0
2GaOy/meso-HZS M-11	6.7	88.3	52.6	13.4
4GaOy/meso-HZS M-11	7.6	79.4	41.4	10.0
8GaOy/meso-HZS M-11	5.4	76.4	42.8	9.3

[97] 뿐만 아니라, 도 4에 나타낸 바와 같이 meso-HZSM-11에 담지된 갈륨의 함량에 따라서 촉매의 반응 활성뿐만 아니라 초기의 활성과 후기의 활성 차이를 보이면서 안전성에도 영향을 끼치는 것을 볼 수 있다.

[98] 촉매 반응 메커니즘 상에서 갈륨 옥사이드의 함량이 증가될수록 루이스 산량이 증가하는 것으로 알려져 있으며, HZSM-11 제올라이트 촉매는 루이스 산점과 브뢴스테드 두 산점 모두가 존재한다고 알려져 있다. 루이스 산점에 의해 메탄 및 프로판이 반응 중간체로 활성화되고, 제올라이트의 브뢴스테드 산점에 의해 반응 중간체인 에틸렌, 탄소양이온, 라디칼의 올리고머화 반응이 진행되어 BTX (벤젠, 톨루엔 및 자일렌)를 형성한다고 알려져 있다. 갈륨의 담지량이 증가할수록 루이스 산량이 증가하게 되고 브뢴스테드 산량이 감소하게 된다. 따라서, 갈륨의 함량이 많아지면 반응 중간체로의 전환이 더욱 활발히 일어나게 되면서 코크 침적도 또한 증가하게 된다. 또한, 반응 중간체의 양이 증가하면서 크래킹도 상대적으로 많이 일어나는 것으로 보아 최적의 갈륨 함량이 존재 할 것임을 알 수 있다.

[99] 반응 활성 측면에서 갈륨이 2중량%가 담지된 meso-HZSM-11이 가장 우수한 성능을 보였으며, 그 다음으로 1중량% > 4중량% > 8중량%의 순서로 활성이 우수한 것으로 나타난다.

[100] 이상으로 본 발명은 첨부된 도면 및 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

산업상 이용가능성

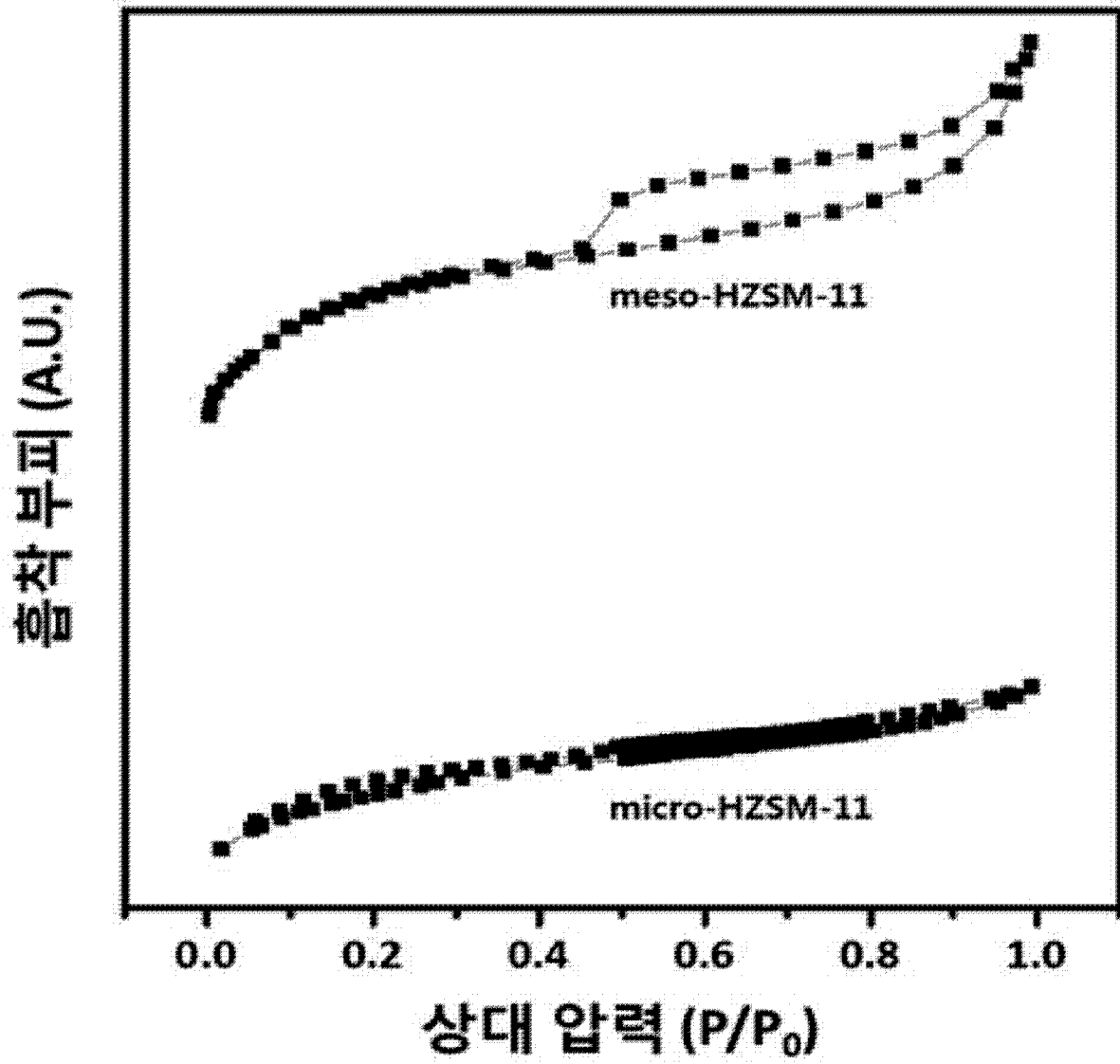
- [101] 본 발명은 메탄과 프로판 공동 반응물의 직접 탈수소방향족화 반응에서 BTX(벤젠, 톨루엔 및 자일렌) 제조를 위한 중형기공성 제올라이트에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중형기공성 HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용하여 메탄과 프로판의 직접 탈수소방향족화에서 BTX 제조 방법에 관한 것으로, 산업상 이용가능성이 있다.

청구범위

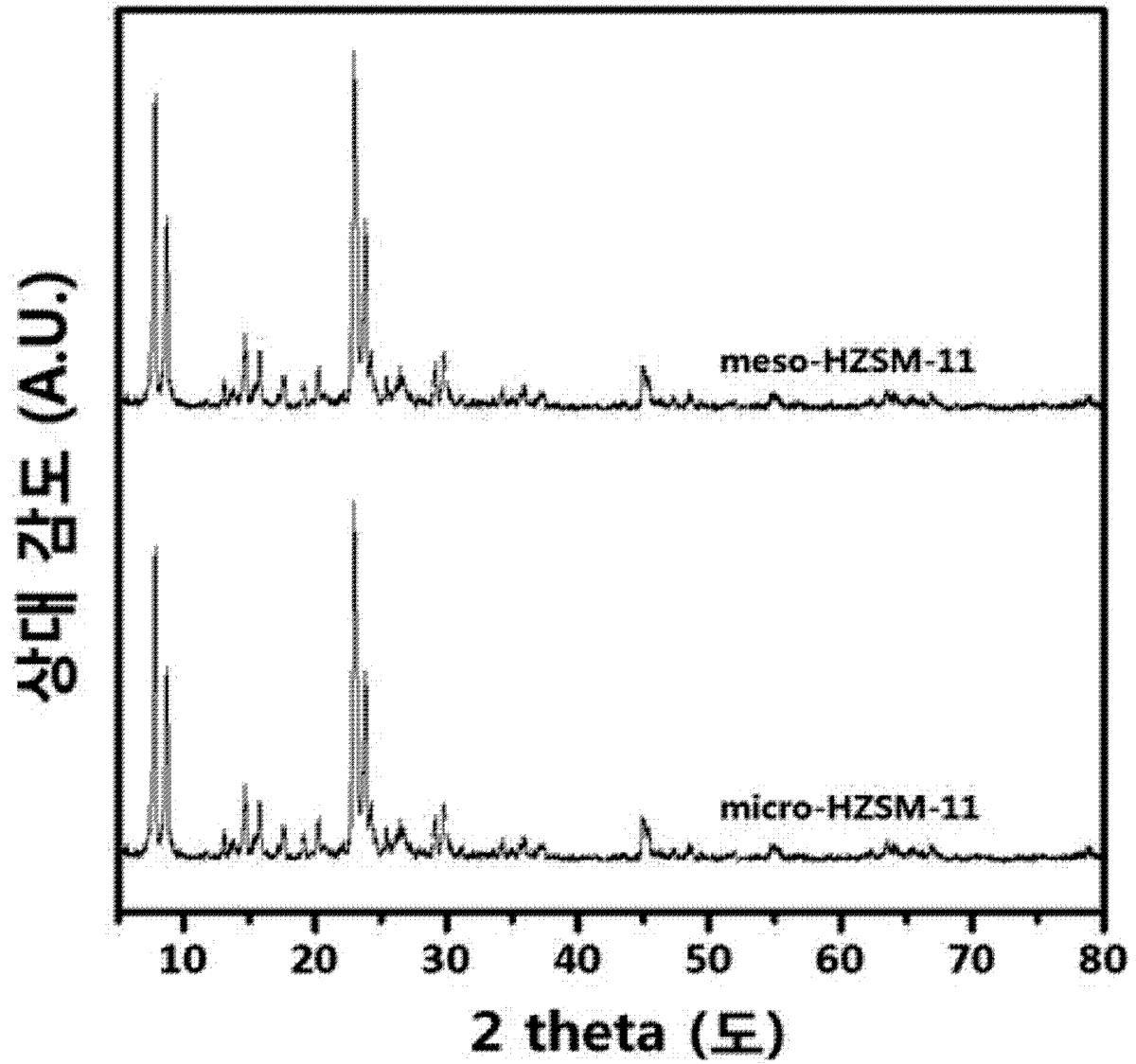
- [청구항 1] (a) 소듐 전구체, 실리콘 전구체, 알루미늄 전구체, 미세기공 및 중형기공 각각을 위한 주형물질을 제 1 용매에 용해시켜 알루미늄 및 실리콘의 혼합 전구체 용액을 제조하는 단계;
 (b) 상기 (a)단계에서 얻어진 혼합 용액을 수열 합성 후 세척 및 건조하는 단계;
 (c) 상기 (b)단계에서 얻어진 고형 물질에서 주형물질을 제거하기 위해 산소 분위기에서 소성하는 단계;
 (d) 상기 (c)단계에서 얻어진 고형 물질을 암모늄 염 수용액과 혼합하여 이온 교환, 세척 및 소성 공정을 통해 중형기공성 HZSM-11 촉매를 제조하는 단계;
 (e) 상기 (d)단계에서 얻어진 고형 물질을 갈륨 또는 아연 전구체가 용해된 제2용매에 분산시켜 갈륨 또는 아연을 상기 고형물질에 담지하는 단계;
 (f) 상기 (e)단계 후 제 2 용매를 제거하고 얻어진 결과물을 소성하여 갈륨 또는 아연 산화물이 담지된 HZSM-11를 얻는 단계;
 를 포함하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응을 위한 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 (a)단계에서 사용되는 미세기공을 위한 주형물질은 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 아이오다이드, 테트라부틸암모늄 플로라이드 중에서 선택된 1종 이상이고 중형기공을 위한 탄소 주형물질은 BP-2000이며, 이때 탄소주형물질의 함량은 Si와 Al의 총 중량 대비 0.25 ~ 2 중량%로 혼합하는 것을 특징으로 하며,
 상기 (a)단계에서 사용되는 제 1 용매는 물, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-헵탄올, 디에틸렌 글리콜 및 1-헥산올 중 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하며,
 상기 (a)단계에서 사용되는 실리콘 전구체와 알루미늄 전구체의 혼합비와 관련하여, 실리콘 전구체와 알루미늄 전구체의 몰비는 25~35 : 1 로 사용되는 것을 특징으로 하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응을 위한 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 (b)단계의 수열합성은 140~180 °C, 3~5 bar에서 60~80 시간 합성하는 것을 특징으로 하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응을 위한 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 (c)단계에서 소성은 500~600 °C에서 8~12 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화

- 반응을 위한 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 (d)단계에서 이온 교환은 상기 (c)단계에서 생성된 고품 물질에 존재하는 나트륨 이온을 암모늄 이온으로 치환하기 위한 것을 목표로 하는 것이고 이온 교환 과정은 80~120 °C에서 3~6 시간 수행하는 것을 특징으로 하며,
상기 (d)단계에서 소성 과정은 치환된 암모늄 이온을 수소 이온 형태로 치환하기 위한 것으로, 500~600 °C에서 2~6 4시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응을 위한 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 (e)단계에서 갈륨 전구체는 나이트레이트계, 클로라이드계, 카보네이트계 및 아세테이트계 중 선택되는 1종 이상을 사용하며,
상기 (e)단계에서 사용되는 제 2 용매로는 물, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-헵탄올 및 1-헥산올 중에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응을 위한 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 (f)단계에서 습윤 함침은 50~ 85°C로 수행하는 것을 특징으로 하는 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응을 위한 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 것인, 메탄과 프로판 혼합가스의 탈수소방향족화 반응용 meso-HZSM-11에 담지된 메탈 옥사이드 촉매.
- [청구항 9] 메탄 및 프로판 혼합가스를 제8항의 촉매 존재하에서 반응하는 것을 특징으로 하는 메탄과 프로판 혼합가스로부터 BTX를 제조하는 방법.

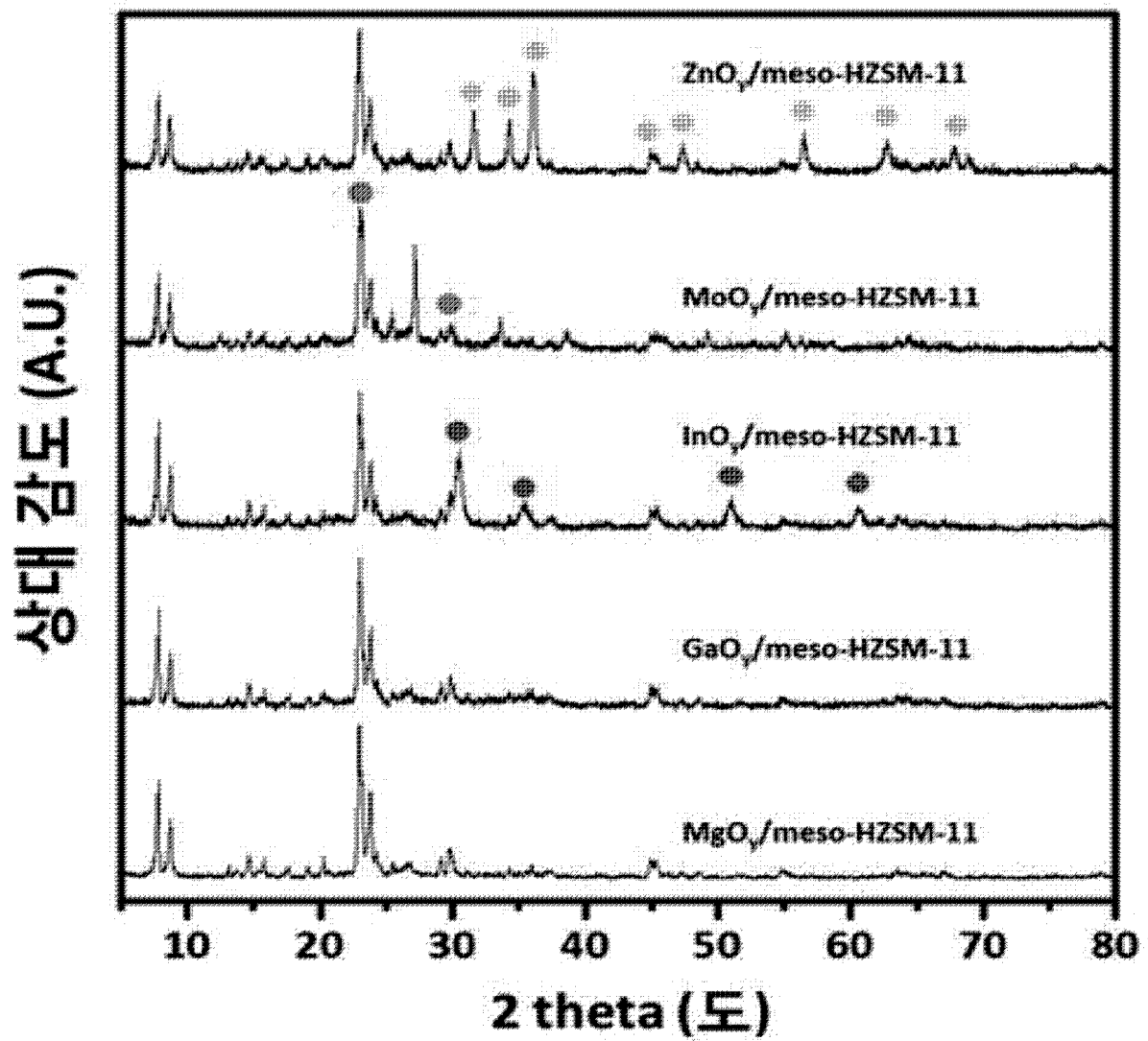
[도1]



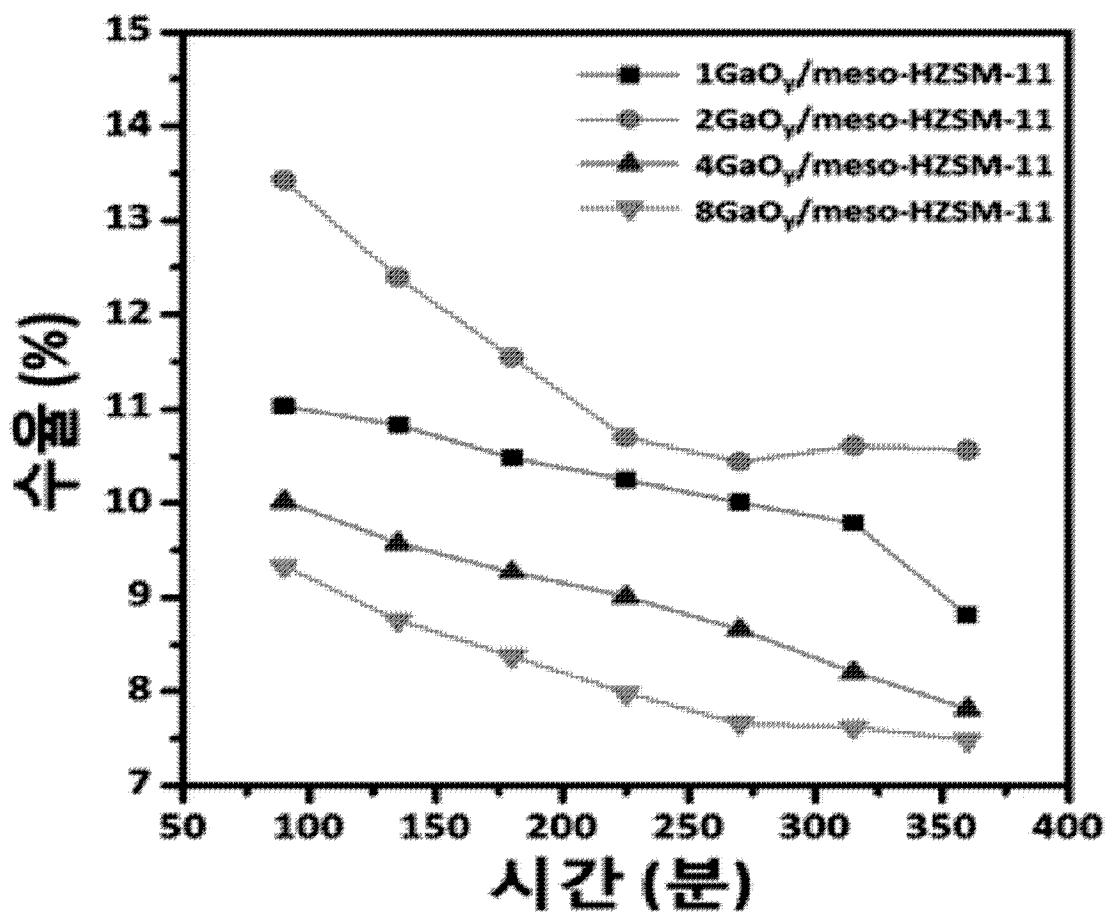
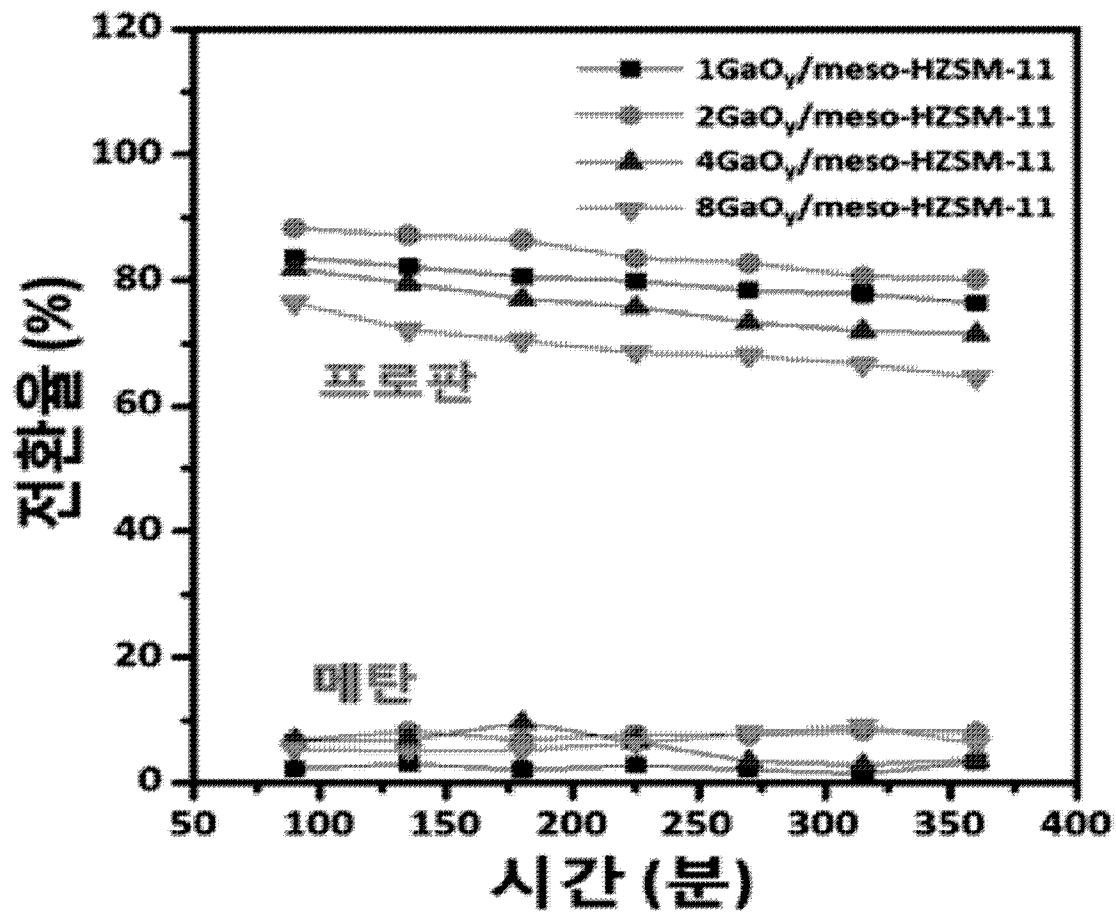
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/06(2006.01)i, B01J 29/40(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, C07C 2/76(2006.01)i, C07C 15/04(2006.01)i, C07C 15/06(2006.01)i, C07C 15/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/00; B01J 21/12; B01J 23/42; B01J 37/06; B01J 29/40; B01J 37/02; B01J 35/00; C07C 2/76; C07C 15/04; C07C 15/06; C07C 15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: zeolite, dehydrogenation aromatization, catalyst, methane, propane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MARTNEZ, A. et al., "Improvement of Catalyst Stability during Methane Dehydroaromatization (MDA) on Mo/HZSM-5 Comprising Intracrystalline Mesopores", Catalysis Today, 2011, vol. 169, pp. 75-84 See abstract; and page 76.	1-9
Y	ANUNZIATA, Oscar A. et al., "Nature of the Active Sites in H-ZSM-11 Zeolite Modified with Zn(2+) and Ga(3+)", Catalysis Letters, 1993, vol. 19, pp. 143-151 See pages 143-144.	1-9
Y	BIJANI, Parisa Moghimpour et al., "Nonoxidative Aromatization of CH ₄ Using C ₃ H ₈ As a Coreactant: Thermodynamic and Experimental Analysis.", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, vol. 53, pp. 572-581 See abstract; and page 573.	1-9
A	YU, Qingjun et al., "Hierarchical ZSM-11 with Intergrowth Structures: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties", Journal of Energy Chemistry, 2013, vol. 22, pp. 761-768 See the entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 NOVEMBER 2018 (14.11.2018)

Date of mailing of the international search report

14 NOVEMBER 2018 (14.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0009165 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 22 January 2009 See the entire document.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0009165 A	22/01/2009	CN 101347742 A	21/01/2009
		CN 101347742 B	20/07/2011
		CN 101348405 A	21/01/2009
		CN 101348405 B	19/01/2011
		CN 101348733 A	21/01/2009
		CN 101348733 B	14/03/2012
		KR 10-1539613 B1	27/07/2015
		TW 201004705 A	01/02/2010
		TW 1478768 B	01/04/2015
		US 2009-0023968 A1	22/01/2009
		US 2012-0053382 A1	01/03/2012
		US 8309778 B2	13/11/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/06(2006.01)i, B01J 29/40(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, C07C 2/76(2006.01)i, C07C 15/04(2006.01)i, C07C 15/06(2006.01)i, C07C 15/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/00; B01J 21/12; B01J 23/42; B01J 37/06; B01J 29/40; B01J 37/02; B01J 35/00; C07C 2/76; C07C 15/04; C07C 15/06; C07C 15/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 제올라이트, 탈수소방향족화, 촉매, 메탄, 프로판

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	MARTNEZ, A. et al., "Improvement of catalyst stability during methane dehydroaromatization (MDA) on Mo/HZSM-5 comprising intracrystalline mesopores", Catalysis Today, 2011, vol. 169, pp. 75-84 초록; 및 페이지 76 참조.	1-9
Y	ANUNZIATA, OSCAR A. et al., "Nature of the active sites in H-ZSM-11 zeolite modified with Zn (2+) and Ga (3+)", Catalysis Letters, 1993, vol. 19, pp. 143-151 페이지 143-144 참조.	1-9
Y	BIJANI, PARISA MOGHIMPOUR et al., "Nonoxidative Aromatization of CH ₄ Using C ₃ H ₈ As a Coreactant: Thermodynamic and Experimental Analysis.", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, vol. 53, pp. 572-581 초록; 및 페이지 573 참조.	1-9
A	YU, QINGJUN et al., "Hierarchical ZSM-11 with intergrowth structures: Synthesis, characterization and catalytic properties", Journal of Energy Chemistry, 2013, vol. 22, pp. 761-768 전체 문헌 참조.	1-9

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 11월 14일 (14.11.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 11월 14일 (14.11.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0009165 A (차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션 등) 2009.01.22 전체 문헌 참조.	1-9

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2009-0009165 A	2009/01/22	CN 101347742 A	2009/01/21
		CN 101347742 B	2011/07/20
		CN 101348405 A	2009/01/21
		CN 101348405 B	2011/01/19
		CN 101348733 A	2009/01/21
		CN 101348733 B	2012/03/14
		KR 10-1539613 B1	2015/07/27
		TW 201004705 A	2010/02/01
		TW I478768 B	2015/04/01
		US 2009-0023968 A1	2009/01/22
		US 2012-0053382 A1	2012/03/01
		US 8309778 B2	2012/11/13