



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월19일
(11) 등록번호 10-1900063
(24) 등록일자 2018년09월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 1/20 (2006.01) B01J 8/02 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01) C07C 11/06 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01) C07C 2/86 (2006.01)
C07F 7/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 1/20 (2013.01)
B01J 8/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7000072
- (22) 출원일자(국제) 2014년06월04일
심사청구일자 2017년01월02일
- (85) 번역문제출일자 2017년01월02일
- (65) 공개번호 10-2017-0013978
- (43) 공개일자 2017년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2014/079141
- (87) 국제공개번호 WO 2015/184598
국제공개일자 2015년12월10일
- (56) 선행기술조사문헌
CN102190546 A*
CN101602643 A*
KR1020070020353 A
KR1020140046457 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
달리안 인스티튜트 오브 케미컬 피직스, 차이니스
아카데미 오브 사이언시즈
중국 리아오닝 116023 달리안 종산로드 457
- (72) 발명자
리우, 종민
중국 리아오닝 116023, 달리안 종산 로드 넘버 457
쉬, 레이
중국 리아오닝 116023, 달리안 종산 로드 넘버 457
- (74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 10 항

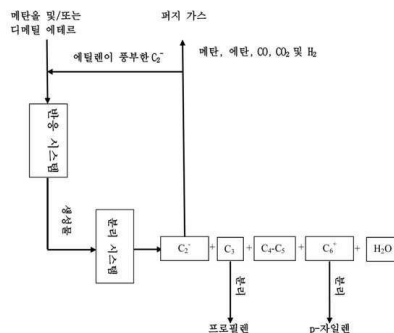
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로부터 파라자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 연결된(coupling) 두 반응 공정인, 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 방향족화 반응(aromatization reaction) 및 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 에틸렌의 알킬화 반응(alkylation reaction)을 포함한다. 본 발명의 방법은 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로부터 p-자일렌의 제조 시의 반응 부산물인 에틸렌이 풍부한 구성요소를 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 알킬화 반응(alkylation reaction)이 일어나기 위한 촉매가 존재하는 반응 시스템으로 되돌려보냄으로써 높은 선택도(high selectivity)를 가지는 p-자일렌 및 프로필렌을 생성한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 11/04 (2013.01)

C07C 11/06 (2013.01)

C07C 15/08 (2013.01)

C07C 2/864 (2013.01)

C07C 2/865 (2013.01)

C07F 7/025 (2013.01)

C07C 2529/40 (2013.01)

Y02P 20/52 (2015.11)

Y02P 20/582 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법으로서,

a) 반응을 위해 반응 시스템 내에서 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나를 포함하는 원료를 촉매 I와 접촉시키고; 상기 반응 시스템에서 배출된 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소를 상기 반응 시스템으로 되돌려 보내며, 프로필렌을 생성하기 위해 촉매 II에서 상기 원료를 계속 반응시키는 단계;

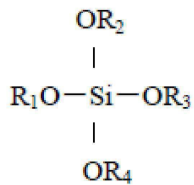
b) 생성물 p-자일렌을 얻기 위해 상기 반응 시스템에서 배출된 C₆⁺ 구성요소를 분리하는 단계; 및

c) 생성물 프로필렌을 얻기 위해 상기 반응 시스템에서 배출된 C₃ 구성요소를 분리하는 단계;를 포함하며,

상기 촉매 I 및 상기 촉매 II는 동일하거나 서로 다른 개질된 제올라이트 분자체 촉매(modified zeolite molecular sieve catalyst)이며,

상기 개질된 제올라이트 분자체 촉매는 귀금속(precious metal) 및 희토류 금속(rare earth metal)으로 개질되고 실록사닐 화합물(siloxanyl compound)로 개질된 ZSM-5 또는 ZSM-11 제올라이트 분자체로부터 얻어지고,

상기 실록사닐 화합물의 개질에 사용된 실록사닐 화합물은 하기에서 도시한 구조식을 가지며:



상기 R₁, R₂, R₃, 및 R₄는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬기인, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응 시스템은 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역을 포함하고,

상기 방법은 다음의 단계를 포함하는, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법:

a) 방향족화 반응(aromatization reaction)용 촉매 I과 접촉하기 위해 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나를 포함하는 원료가 상기 제1 반응 영역으로 이동하고 나서, 알킬화 반응(alkylation reaction)용 촉매 II와 접촉하기 위해 상기 제2 반응 영역으로 이동하며; 상기 제2 반응 영역에서 배출된 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 상기 제2 반응 영역으로 되돌아가고, 프로필렌을 생성하기 위해 상기 제2 반응 영역 내에서 상기 촉매 II에서 상기 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나와 알킬화 반응(alkylation reaction)을 하는 단계;

b) 생성물 p-자일렌을 얻기 위해 상기 제2 반응 영역에서 배출된 C₆⁺ 구성요소를 더 분리하는 단계; 및

c) 프로필렌을 얻기 위해 상기 제2 반응 영역에서 배출된 C₃ 구성요소를 더 분리하는 단계.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응 시스템은 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역을 포함하고,

상기 방법은 다음의 단계를 포함하는 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법:

a) 반응생성물 A를 얻기 위해 방향족화 반응(aromatization reaction)용 촉매 I와 접촉하도록 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나를 포함하는 원료가 상기 제1 반응 영역으로 이동하고, 분리 시스템(separation system)을 통해 상기 반응생성물 A를 분리하며, 상기 제2 반응 영역으로 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 되돌아가고, 반응생성물 B를 얻기 위해 상기 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 상기 제2 반응 영역으로 이동한 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나와 촉매 II에서 알킬화 반응을 하며; 이어서 상기 반응생성물 A 및 상기 반응생성물 B 내의 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 상기 제2 반응 영역으로 되돌아가고, 프로필렌을 생성하기 위해 상기 제2 반응 영역 내에서 상기 촉매 II에서 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나와 알킬화 반응(alkylation reaction)을 하는 단계;

b) 생성물 p-자일렌을 얻기 위해 상기 반응생성물 A 및 상기 반응생성물 B 내에서 C₆⁺ 구성요소를 더 분리하는 단계; 및

c) 생성물 프로필렌을 얻기 위해 상기 반응생성물 A 및 상기 반응생성물 B 내에서 C₃ 구성요소를 더 분리하는 단계.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반응 시스템은 하나의 반응기, 또는 직렬 및 병렬 중 적어도 하나로 연결된 복수의 반응기를 포함하는, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 제1 반응 영역 및 상기 제2 반응 영역은 동일한 반응기 내에 있는, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 제1 반응 영역은 하나의 반응기, 또는 직렬 및 병렬 중 적어도 하나로 연결된 복수의 반응기를 포함하고; 상기 제2 반응 영역은 하나의 반응기, 또는 직렬 및 병렬 중 적어도 하나로 연결된 복수의 반응기를 포함하며; 상기 제1 반응 영역 및 상기 제2 반응 영역은 직렬로 또는 병렬로 연결된, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응기는 고정상 반응기(fixed bed reactor), 유동상 반응기(fluidized bed reactor) 및 이동상 반응기(moving bed reactor)로부터 하나 이상 선택되는, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 개질된 제올라이트 분자체 촉매에서, 귀금속의 함량은 상기 촉매의 전체 중량에 대하여 0.1~10wt%이며, 상기 희토류 금속의 함량은 상기 촉매의 전체 중량에 대하여 0.1~5wt%이고,

상기 실록사닐 화합물의 개질에 의해 담지된 Si의 양은 상기 개질된 제올라이트 분자체 촉매의 전체 중량에 대하여 1~10wt%인, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 귀금속은 은(silver)이며, 상기 희토류 금속은 란타넘(lanthanum)인, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 실록사닐 화합물은 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate)인, 메탄올 및 디메틸 에테르 중 적어도 하나로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이며, 화학 및 화학공업(chemical industry) 분야에 속한다.

배경 기술

[0002] p-자일렌(P-xylene; PX) 및 프로필렌은 화학공업에서 필수적인, 중요하고 값비싼 원자재이다. 현재, p-자일렌은 주로 방향족 탄화수소 결합장치(aromatic hydrocarbon combination apparatus)에 의해 얻는다. 나프타(naphtha)의 연속 리포밍(continuous reforming)에 의해 방향족 탄화수소를 함유하는 개질 가솔린(reformate)을 제조하고 나서, 방향족 추출(aromatic extraction), 방향족 분별증류(aromatic fractional distillation), 불균화(disproportionation) 및 알킬 교환반응(transalkylation), 자일렌 이성화(xylene isomerization) 및 흡착분리(adsorptive separation) 등의 유닛을 통해 최대 PX 생성물을 얻는다. 3개의 이성질체 중에서 p-자일렌의 함량을 열역학적으로(thermodynamically) 제어하며, p-자일렌은 C₈ 혼합 방향족 탄화수소에서 단지 약 23%만 포함하고, 전체 PX 생성 공정 동안, 재활용 공정(recycling process)의 양이 많으며, 장치의 부피가 크고, 작동 비용이 높다. 특히, 3개의 자일렌 이성질체의 끓는점 차이가 매우 작아서, 일반적인 증류 기술로 고순도의 p-자일렌을 얻을 수 없고, 값비싼 흡착분리(adsorptive separation) 공정을 이용해야 한다. 프로필렌(Propylene)은 주로 석유정제장치(petroleum refineries)의 부산물 및 나프타의 증기 분해(steam cracking)에 의한 에틸렌의 생성에서 유래하거나, 천연가스의 가공에 의해 제조되는 원료로서 프로판을 이용하여 생성된다. p-자일렌은 주로 폴리에스테르 생성에 이용되고, 프로필렌은 주로 폴리에스테르의 생성에 필요한 1,3-프로필렌 글리콜(1,3-propylene glycol)뿐만 아니라, 폴리프로필렌 및 아크릴니트릴(acrylonitrile)의 제조에 이용된다. 세계 경제가 빠르게 발전함에 따라 필수적인 화학 원료로서 p-자일렌 및 프로필렌에 대한 요구도 증가하고 있다.

[0003] 메탄올로부터 방향족 탄화수소를 제조하는 것은 방향족 탄화수소를 제조하는 비-석유 구조(non-petroleum scheme)에서 새로운 루트이다. 중국특허 CN101244969는 C₁-C₂ 탄화수소 또는 메탄올의 방향족화(aromatization)를 위한 유동상 장치(fluidized bed apparatus) 및 거기에서의 촉매 재생(catalyst regeneration)을 개시한다. 이 장치와 촉매를 이용하면, 아무 때나 방향족화 반응기(aromatization reactor)에서 촉매의 코킹 상태(coking state)를 조절할 수 있어서 C₁-C₂ 탄화수소 또는 메탄올의 연속적인 그리고 효과적인 전환 및 방향족 탄화수소의 고-선택적 생성이라는 목적을 달성할 수 있다. 중국특허 CN1880288은 메탄올 전환을 통한 방향족 탄화수소의 제조방법을 기술한다. 변형된 ZSM-5 분자체 촉매(molecular sieve catalyst)에서, 방향족 탄화수소가 우수한 생성물로 메탄올이 촉매적으로 전환되고, 이런 생성물의 장점은 공정 작용에서 전체 방향족 탄화수소에 대한 선택도가 높고 유연하다는 것이다. 미국특허 US4615995는 메탄올 전환을 통한 올레핀 및 방향족 탄화수소를 제조하기 위한 Zn- 및 Mn-담지 ZSM-5 분자체 촉매(Zn- and Mn-loaded ZSM-5 molecular sieve catalyst)를 개시한다. 촉매에서의 Zn 및 Mn의 함량을 조정하여 생성물에서 경질 올레핀(light olefins)/방향족 탄화수소의 비율을 변경할 수 있다.

[0004] 메탄올로부터의 올레핀의 제조 및 메탄올로부터의 프로필렌의 제조는 비-석유 구조의 에틸렌 및 프로필렌 제조

에서 새로운 루트이다. 1976년, 모빌 오일사(Mobil Oil Corporation)는 ZSM-5 분자체 촉매(molecular sieve catalyst)에서 메탄올을 탄화수소로 변화하는 반응을 수행하였다. USP4,035,430는 ZSM-5 분자체 촉매에서 메탄올을 가솔린으로 전환하는 방법을 개시하며; USP4,542,252는 ZSM-5 분자체 촉매에서 메탄올에서 경질 올레핀을 제조하는 기술을 개시하고; USP3,911,041, USP4,049,573, USP4,100,219, JP 60-126233, JP 61-97231, 및 JP 62-70324는 인, 마그네슘, 실리콘 또는 알칼리금속 원소로 개질된 ZSM-5 분자체 촉매를 이용하여 메탄올에서 경질 올레핀을 제조하는 반응을 개시하며; USP5,367,100는 중국 대련 화학물리연구소(Dalian Institute of Chemical Physics)에 의해 인 및 란탄(lanthanum)으로 개질된 ZSM-5 분자체 촉매를 이용하여 메탄올 및/또는 디메틸 에테르(dimethyl ether)에서 경질 올레핀을 제조하는 반응을 개시하며, 여기서 에틸렌 및 프로필렌의 전체 선택도(overall selectivity)는 단지 약 65 wt%이며, 에틸렌, 프로필렌, 및 부텐(butene)의 전체 선택도는 85 wt% 이상이다.

[0005] CN101767038 B 및 CN101780417 B는 각각 메탄올에서 p-자일렌 및 공동 생산되는 경질 올레핀을 제조하는 촉매 및 방법을 개시한다. 금속 및 실란으로 개질된 촉매를 이용하여 한 반응 공정을 통해 메탄올에서 3개의 주요 필수 화학물질인 에틸렌, 프로필렌, 및 p-자일렌을 직접 제조할 수 있는 것을 목적으로 한다. 이 반응에서 얻은 탄화수소 생성물에서, 방향족 탄화수소에서 p-자일렌의 선택도는 80 wt% 이상이고, C₁-C₅ 경질 탄화수소에서 에틸렌 및 프로필렌의 선택도는 80wt% 이상이다. 그러나 이 방법의 단점은 고순도 에틸렌 생성물을 얻기 위해서는 심냉분리(cryogenic separation) 기술을 이용해야 하는 것으로, 비용 및 에너지 소모가 높아서, 이 방법의 경제성에 직접 영향을 준다.

[0006] 또한, CN101780417 B는 메탄올 전환을 통한 p-자일렌 및 경질 올레핀(즉 에틸렌 및 프로필렌)의 제조방법에 관한 것으로, 이는 프로필렌 생산을 더 증가시키고 에틸렌 분리의 어려움을 피하기 위해서 에틸렌이 많은 C₂-구성요소를 재활용하는 공정 및 프로필렌 생성을 증가시키기 위해 메탄올로 더 알킬화하는 공정을 수반하지 않는다. CN102464550 A는 경질 올레핀 및 p-자일렌의 공동 생성방법을 개시하며, 이는 제1 반응 영역으로 C₄ 및 C₅ 탄화수소를 이동시켜서 올레핀을 제조하는 단계를 포함하고, 이는 C₄ 또는 액화가스(liquefied gas)를 분해하여 올레핀을 제조하는 방법이며, 여기서 에틸렌 및 메탄올/디메틸 에테르의 알킬화에 의한 프로필렌 제조방법은 포함되지 않는다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 목적은 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 방법을 제공하며:

[0009] a) 반응을 위해 반응 시스템에서 메탄올 및/또는 디메틸 에테르를 포함하는 원료를 촉매와 접촉시키며; 반응 시스템에서 배출된 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소를 반응 시스템으로 돌려보내고 및 프로필렌을 생성하기 위해 촉매와 원료를 계속 반응시키는 단계;

[0010] b) 생성물 p-자일렌을 얻기 위해 반응 시스템에서 배출된 C₆⁺ 구성요소를 분리하는 단계; 및

[0011] c) 생성물 프로필렌을 얻기 위해 반응 시스템에서 배출된 C₃ 구성요소를 분리하는 단계.

[0012] 일 실시예에서, 반응 시스템은 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역을 포함하고, 방법은 다음의 단계를 포함한다:

[0013] a) 메탄올 및/또는 디메틸 에테르를 포함하는 원료가 제1 반응 영역으로 이동하고 방향족화 반응(aromatization reaction)용 촉매 I과 접촉하고 나서, 제2 반응 영역으로 가서 알킬화 반응(alkylation reaction)용 촉매 II와 접촉하며; 제2 반응 영역에서 배출된 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소를 제2 반응 영역으로 돌려보내고, 프로필렌을 생성하기 위해 제2 반응 영역 내에서 촉매 II에서 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 알킬화 반응을 수행하는 단계;

[0014] b) 생성물 p-자일렌을 얻기 위해 제2 반응 영역에서 배출된 C₆⁺ 구성요소를 더 분리하는 단계; 및

[0015] c) 프로필렌을 얻기 위해 제2 반응 영역에서 배출된 C₃ 구성요소를 더 분리하는 단계.

[0016] 일 실시예에서, 반응 시스템은 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역을 포함하고, 및 방법은 다음의 단계를 포함한다:

[0017] a) 메탄올 및/또는 디메틸 에테르를 포함하는 원료가 제1 반응 영역으로 이동하고 방향족화 반응(aromatization reaction)용 촉매 I과 접촉하여 반응생성물 A를 얻고, 반응생성물 A가 분리 시스템(separation system)을 통과하여 분리되며, 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소를 제2 반응 영역으로 돌려보내고, 제2 반응 영역으로 이동한 메탄올 및/또는 디메틸 에테르가 촉매 II에서 알킬화 반응을 하여 반응생성물 B를 얻으며; 이어서 반응생성물 A 및 반응생성물 B 내의 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소를 제2 반응 영역으로 돌려보내고, 프로필렌을 생성하기 위해 제2 반응 영역 내에서 촉매 II와 접촉하여 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 알킬화 반응이 일어나는 단계;

[0018] b) 생성물 p-자일렌을 얻기 위해 반응생성물 A 및 반응생성물 B 내에서 C₆⁺ 구성요소를 더 분리하는 단계; 및

[0019] c) 생성물 프로필렌을 얻기 위해 반응생성물 A 및 반응생성물 B 내에서 C₃ 구성요소를 더 분리하는 단계.

[0020] 일 실시예에서, 촉매, 촉매 I, 및 촉매 II는 동일 또는 다른 개질된 제올라이트 분자체 촉매(modified zeolite molecular sieve catalyst)를 함유한다.

[0021] 일 실시예에서, 개질된 제올라이트 분자체 촉매는 귀금속(precious metal) 및 희토류 금속(rare earth metal)으로 개질되고 실록사닐 화합물(siloxanyl compound)으로 개질된 ZSM-5 및/또는 ZSM-11 제올라이트 분자체로부터 얻는다.

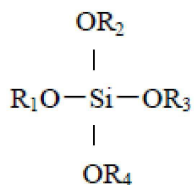
[0022] 일 실시예에서, 개질된 제올라이트 분자체 촉매에서, 귀금속의 함량은 촉매의 전체 질량에 대하여 0.1-10wt%이다.

[0023] 일 실시예에서, 희토류 금속의 함량은 촉매의 전체 질량에 대하여 0.1-5wt%이다.

[0024] 일 실시예에서, 실록사닐 화합물(siloxanyl compound) 개질에 의해 담지된 Si의 함량은 개질된 제올라이트 분자체 촉매의 전체 질량에 대하여 1-10wt%이다.

[0025] 일 실시예에서, 귀금속은 은이고; 희토류 금속은 란탄(lanthanum)이다.

[0026] 일 실시예에서, 실록사닐 화합물(siloxanyl compound) 개질에 사용된 실록사닐 화합물은 하기에서 도시된 구조식을 가지며:



[0027] 여기서, R₁, R₂, R₃, 및 R₄은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬기(alkyl group)이다.

[0029] 일 실시예에서, 실록사닐 화합물은 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate)이다.

[0030] 일 실시예에서, 반응 영역은 하나의 반응기 또는 직렬로 및/또는 병렬로 연결된 복수의 반응기를 포함하고; 바람직하게, 반응기는 고정상 반응기(fixed bed reactor), 유동상 반응기(fluidized bed reactor) 및 이동상 반응기(moving bed reactor)에서 하나 이상 선택된다.

[0031] 일 실시예에서, 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역은 동일한 반응기 내에 있고; 바람직하게, 반응기는 고정상 반응기, 유동상 반응기 및 이동상 반응기에서 하나 이상 선택된다.

[0032] 일 실시예에서, 제1 반응 영역은 하나의 반응기 또는 직렬로 및/또는 병렬로 연결된 복수의 반응기를 포함하고; 제2 반응 영역은 하나의 반응기 또는 직렬로 및/또는 병렬로 연결된 복수의 반응기를 포함하며; 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역은 직렬로 또는 병렬로 연결된다. 바람직하게, 반응기는 선택적으로 고정상 반응기, 유동상 반응기 및 이동상 반응기에서 하나 이상 선택된다.

[0033] 본 발명의 유리한 효과는 다음의 측면을 포함하나, 이에 한정되지 않는다: 본 발명은 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로부터 p-자일렌 및 프로필렌을 제조하는 새로운 방법을 제공하며, 여기서 반응 생성물의 에틸렌이 풍부한

C₂-구성요소가 재활용되고 프로필렌을 더 생성하기 위해 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 알킬화 반응이 일어나며, 최종적으로 높은 선택도(high selectivity)로 p-자일렌 및 프로필렌을 얻는다. 한편으로, 에틸렌 생성물을 분리하는 고비용을 피하고, 다른 한편으로 시장 요구가 큰 프로필렌 생성물을 더 많이 생산할 수 있어서, 기술의 경제성이 더 효과적으로 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 일 실시예인 방법의 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 다른 실시예인 방법의 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 다른 실시예인 방법의 흐름도이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 다른 실시예인 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명의 방법에서, 두 반응 공정인, 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 방향족화 반응(aromatization reaction) 및 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 에틸렌의 알킬화 반응(alkylation reaction)이 결합되어, 결과적으로, p-자일렌 및 프로필렌이 높은 선택도(high selectivity)로 제조된다. 특히, 원료로서 메탄올 및/또는 디메틸 에테르가 방향족화 반응용 반응 시스템에서 촉매(촉매는 반응기에 존재함)와 접촉하고, 그 결과 생성물이 분리를 위해 분리 시스템(separation system)(예를 들면, a 분류탑(fractionating tower) 등)으로 이동하고; 그 후 분리 시스템에 의해 분리되어, C₆⁺ 구성요소(탄소 수가 6 이상인 방향족 탄화수소), C₄-C₅ 구성요소(탄소 수가 4 및 5인 탄화수소), C₃ 구성요소(탄소 수가 3인 프로필렌 및 프로판), 및 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소(탄소 수가 2 이하인 탄화수소, CO, CO₂, 및 H₂) 및 물(H₂O)을 얻고, 여기서 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소는 반응 시스템으로 되돌아가며, p-자일렌을 얻기 위해 C₆⁺ 구성요소가 더 분리되며(예를 들면, 정류 컬럼(rectification column), 결정화(crystallization) 분리 시스템 등), 프로필렌을 얻기 위해 C₃ 구성요소가 더 분리되고, 적은 양의 C₄-C₅ 구성요소 및 H₂O가 포집되어 다른 목적을 위해 이용된다. 여기서, 반응 시스템은 별개의 반응 영역일 수 있고, 또는 둘 이상의 반응 영역의 조합일 수 있다. 복수의 반응 영역은 동일한 반응기 안에 있을 수 있고, 또는 직렬로 및/또는 병렬로 연결된 복수의 반응기 안에 있을 수 있다. 바람직하게, 반응기는 하나 이상의 고정상(fixed bed), 유동상(fluidized bed) 또는 이동상(moving bed)일 수 있다.

[0036] 일 실시예에서, 본 발명에 따른 방법의 반응 공정 흐름도가 도 1에 도시된다. 도 1에서, 반응 시스템은 하나의 반응 영역을 가지는 하나의 반응기로 구성되며, 원료인 메탄올 및/또는 디메틸 에테르가 반응하기 위해 반응 시스템의 반응 영역의 촉매와 접촉하고 나서, 결과 생성물이 분리 시스템에 의해 분리된 후, C₆⁺ 구성요소, C₄-C₅ 구성요소, C₃ 구성요소, (에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소 및 퍼지 가스(purge gas)를 포함하는) C₂-구성요소 및 H₂O를 얻고, 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 반응 시스템으로 돌아가고, p-자일렌을 얻기 위해 C₆⁺ 구성요소가 더 분리되고, 프로필렌을 얻기 위해 C₃ 구성요소가 더 분리된다.

[0037] 일 실시예에서, 본 발명에 따른 방법의 반응 공정 흐름도가 도 2에 도시된다. 도 2에서, 반응 시스템은 두 개의 반응 영역을 가지는 하나의 반응기로 구성되며, 제1 반응 영역의 주 반응은 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 방향족화 반응(aromatization reaction)이고, 제2 반응 영역의 주 반응은 에틸렌(제1 반응 영역의 부산물) 및 메탄올 및/또는 디메틸 에테르 사이의 알킬화 반응(alkylation reaction)이다. 원료인 메탄올 및/또는 디메틸 에테르가 제1 반응 영역의 촉매 I과 접촉하여 반응하도록 제1 반응 영역으로 이동하고 나서, 제2 반응 영역의 촉매 II와 접촉하여 반응하도록 제2 반응 영역으로 이동하고, 결과 생성물이 분리용 분리 시스템(separation system)을 통과하며; 분리 시스템에 의해 분리된 후, C₆⁺ 구성요소, C₄-C₅ 구성요소, C₃ 구성요소, (에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소 및 퍼지 가스를 포함하는) C₂-구성요소 및 H₂O를 얻고, 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 제2 반응 영역으로 돌아가서 촉매 II와 접촉하여 제2 반응 영역으로 이동한 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 알킬화 반응(alkylation reaction)을 하며; p-자일렌을 얻기 위해 C₆⁺ 구성요소가 더 분리되고, 프로필렌을 얻기 위해

C₃ 구성요소가 더 분리된다.

[0038] 일 실시예에서, 본 발명에 따른 방법의 반응 공정 흐름도가 도 3에 도시된다. 도 3에서, 반응 시스템은 각각 병렬인 2개의 반응기에 2개의 반응 영역으로 구성되며, 제1 반응 영역의 주 반응은 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 방향족화 반응(aromatization reaction)이고, 제2 반응 영역의 주 반응은 에틸렌(제1 반응 영역의 부산물) 및 메탄올 및/또는 디메틸 에테르 사이의 알킬화 반응(alkylation reaction)이다. 메탄올 및/또는 디메틸 에테르가 방향족화를 위한 반응 영역에서 촉매 I과 접촉하여 반응생성물 A를 생성하고, 반응생성물 A가 분리용 분리 시스템(separation system)으로 이동하며; 분리 후에 얻은 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소가 제2 반응 영역으로 되돌아가서 촉매 II에서 제2 반응 영역으로 이동한 메탄올 및/또는 디메틸 에테르와 알킬화 반응(alkylation reaction)을 하여 반응생성물 B를 생성하며, 반응생성물 B는 분리용 분리 시스템(separation system)으로 이동하고; 분리 시스템에 의해 분리된 후, 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소는 제2 반응 영역으로 되돌아가며, 반응생성물 A 및 반응생성물 B가 분리 시스템에 의해 분리된 후에 얻은, 제2 반응 영역의 C₆⁺ 구성요소가 더 분리되어 p-자일렌을 얻고, C₃ 구성요소가 더 분리되어 프로필렌을 얻는다.

[0039] 일 실시예에서, 본 발명에 따른 방법의 반응 공정 흐름도가 도 4에 도시된다. 도 4에서, 반응 시스템이 동일한 반응기 내에 2개의 반응 영역으로 구성된 것을 제외하고, 반응 공정은 도 3에서 기술한 상기 공정과 동일하며, 여기서 장황한 설명은 생략한다. 이 반응 시스템은 다단 공급(multi-sectional feeding)에 의해 이루어진다.

[0040] 본 발명에서, 이용된 촉매는 실록사닐 화합물의 표면 개질(surface modification)뿐만 아니라 귀금속 및 희토류 금속으로의 결합된 개질(combined modification)에 의해 ZSM-5 및/또는 ZSM-11 제올라이트 분자체로부터 얻은, 개질 ZSM-5 및/또는 ZSM-11 제올라이트 분자체 촉매(zeolite molecular sieve catalyst)이다. 2개의 반응 영역이 있는 경우, 거기에 존재하는 촉매 I 및 촉매 II는 동일 또는 다른 촉매일 수 있다. 예를 들면, 일 실시예에서, 촉매 I 및 촉매 II는 동일한 종류의 촉매 또는 동일한 촉매이다. 더 바람직하게, 본 발명에서 사용되는 후술하는 촉매에서, 촉매 I 또는 촉매 II는 실록사닐 화합물로 표면 개질되어 담지된, Si의 함량은 이 촉매의 전체 질량에 대하여 1-10wt%이다.

[0041] 일 실시예에서, 본 발명에서 이용된 촉매의 제조방법은 다음과 같다.

[0042] (1) ZSM-5 및/또는 ZSM-11 제올라이트 분자체 원료 분말을 NH₄⁺ 이온 교환하고 하소(calcining)에 의해 산성 제올라이트 분자체로 제조한다.

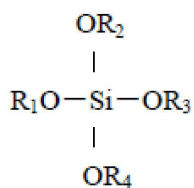
[0043] (2) 상기 산성 제올라이트 분자체를 귀금속의 수용성 염 용액(soluble salt solution) 및 희토류 금속의 수용성 염 용액에 침지하여 금속 개질 제올라이트 분자체를 얻는다.

[0044] (3) 상기 금속 개질 제올라이트 분자체의 외부 표면 산도(outer surface acidity) 및 포어 구조(pore structure)를 더 조정하기 위해 실록사닐제(siloxanyl agent)를 이용하여 상기 금속 개질 제올라이트 분자체를 표면 개질하여 개질된 제올라이트 분자체 촉매를 얻는다.

[0045] 바람직하게, 본 발명에서 사용되는 후술하는 촉매에서, 촉매 I 또는 촉매 II는 귀금속 및 희토류 금속의 결합된 개질(combined modification)이 일어나며, 귀금속의 함량은 이 촉매의 전체 질량에 대하여 0.1-10wt%이고; 희토류 금속의 함량은 이 촉매의 전체 질량에 대하여 0.1-5wt%이다.

[0046] 바람직하게, 본 발명에서 사용된 귀금속은 은이고; 희토류 금속은 란탄(lanthanum)이며, 이들은 수용성 염의 형태로 이용된다.

[0047] 바람직하게, 본 발명에서 이용된 실록사닐 화합물은 하기에 도시된 화학식을 가지며:



[0048]

[0049] 여기서, R₁, R₂, R₃, R₄은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 및 옥틸

기 및 이들의 이성질체 형태와 같은 C₁₋₁₀ 알킬기이다.

- [0050] 바람직하게, 사용된 실록사닐 화합물은 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate)이다.
- [0051] 바람직하게, 본 발명의 제1 반응 영역 또는 제2 반응 영역에서, 고정상 반응 공정(fixed bed reaction process)이 이용될 수 있고, 반면에 재생기(regenerator)와 함께 유동상 반응 공정 또는 이동상 반응 공정이 이용될 수 있다. 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역이 각각 하나의 반응기에 또는 직렬로 및/또는 병렬로 연결된 동일하거나 서로 다른 복수의 반응기에 있을 수 있고, 다단 공급(multi-sectional feeding)에 의해 이루어진다.
- [0052] 본 발명의 방법에서, 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 방향족화 반응의 온도 및 에틸렌 및 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 알킬화 반응의 온도는 300-600℃의 범위 내이다. 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 방향족화 반응의 바람직한 반응 온도는 450-520℃이며, 에틸렌 및 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 알킬화 반응의 바람직한 반응 온도는 350-500℃이다.
- [0053] 본 발명의 방법에서, 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 방향족화 반응에 있어 공급의 질량 공간 속도(mass hourly space velocity)는 메탄올 및/또는 디메틸 에테르의 면에서 0.1-10h⁻¹이며, 바람직하게 1-5h⁻¹이다. 여기서, 메탄올 및/또는 디메틸 에테르에 대한 에틸렌의 몰 비율(molar ratio)은 0.1-10의 범위 내에서 자의적으로 선택되며, 전형적으로 0.5-5가 바람직하다.
- [0054] 본 발명에서, C₂-구성요소는 분자식의 탄소 원자 수가 2 이하인 구성요소를 의미하며, H₂와 함께 에틸렌, 에탄(ethane), 메탄(methane), CO, CO₂ 등을 포함한다. 즉, C₂-구성요소는 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소 및 퍼지 가스를 포함한다. 퍼지 가스는 주로 H₂ 등과 함께 에탄, 메탄, CO, CO₂이다.
- [0055] 본 발명에서, C₃ 구성요소는 분자식의 탄소 원자 수가 3인 화합물을 의미하며, 프로필렌, 프로판 등을 포함한다.
- [0056] 본 발명에서, C₄-C₅ 구성요소는 분자식의 탄소 원자 수가 4 및 5인 구성요소를 의미하며, 이소부탄(isobutane), 이소부텐(isobutene), 부탄(butane), 1-부텐(1-butene), 2-부텐(2-butene), 이소펜탄(isopentane), 네오펜탄(neopentane), n-펜탄(n-pentane), 1-펜텐(1-pentene), 2-펜텐(2-pentene) 등을 포함한다.
- [0057] 본 발명에서, C₆⁺ 구성요소는 분자식의 탄소 원자 수가 6 이상인 구성요소를 의미하며, p-자일렌 및 다른 방향족 탄화수소 및 그들의 유도체(derivative) 등을 포함한다.
- [0058] 본 발명을 하기에서 예로서 상세히 설명하나, 본 발명은 이들 예로 한정되지 않는다.
- [0059] 생성물의 조성물은 가스 크로마토그래피(gas chromatograph)로 온라인으로 분석되며, 분석 조건은 다음과 같다:
- [0060] 모델: Varian CP3800
- [0061] 컬럼: CP Wax 52 CB 모세 크로마토그래픽 컬럼(capillary chromatographic column)
- [0062] 캐리어 가스(carrier gas): 헬륨 가스, 5ml/min
- [0063] 컬럼 박스(column box)의 온도: 60-220℃, 15℃/min로 상승하는 프로그램화된 온도
- [0064] 공급 포트의 온도: 260℃
- [0065] 디텍터: 수소 FID(hydrogen flame ionization detector)
- [0066] 디텍터의 온도: 300℃
- [0067] **실시예 1**
- [0068] 촉매의 제조: 란탄 및 실란으로 개질된 HZSM-5 분자체 촉매 및 HZSM-11 분자체 촉매
- [0069] 1) 500g의 ZSM-5 제올라이트 분자체 원료 분말(Catalyst Plant of Fushun Petrochemical Company) (SiO₂/Al₂O₃=68) 및 500g의 ZSM-11 제올라이트 분자체 원료 분말(Catalyst Plant of Nankai University) (SiO₂/Al₂O₃=50)을 각각 550℃에서 하소(calcining)하여 템플릿제(template agent)를 제거하며, 4차례 80℃의 수조에서 0.5 몰 당량(molar equivalent)의 암모늄 니트레이트 용액(ammonium nitrate solution)으로 교환하고, 교환 후 120℃에서 공기 중에서 건조시키며, 3시간 동안 550℃에서 하소(calcining)하여 각각 HZSM-5

제올라이트 분자체 및 HZSM-11 제올라이트 분자체를 얻는다.

[0070] 2) 각각 100g의, 단계 1)에서 제조된 HZSM-5 제올라이트 분자체 및 HZSM-11 제올라이트 분자체를 테블릿 압축 성형(tablet compression molding)하며, 질량 농도가 6%인 은 니트레이트(AgNO₃) 용액으로 주변 온도에서 4시간 동안 침지하고, 분해(cracking) 및 체거름(sieving)에 의해 40-60 메쉬(mesh) 샘플을 얻고, 상부 액체층을 따른 후에 120℃에서 건조하고 550℃에서 6시간 동안 공기 중에서 하소(calcining)하여 은으로 개질된 Ag-HZSM-5 제올라이트 분자체 및 Ag-HZSM-11 제올라이트 분자체를 얻는다.

[0071] 3) 단계 2)에서 얻은 Ag-HZSM-5 제올라이트 분자체 및 Ag-HZSM-11 제올라이트 분자체를 각각 4시간 동안 주변 온도에서 5wt% 란탄 니트레이트 용액(lanthanum nitrate solution) (La(NO₃)₃·6H₂O)에 침지하고, 상부 액체층을 따라 버린 후 120℃에서 건조시키고 6시간 동안 550℃에서 공기 중에서 하소(calcining)하여, 은과 란탄으로 결합 개질(combined modification)된, Ag-La-HZSM-5 제올라이트 분자체 및 Ag-La-HZSM-11 제올라이트 분자체를 얻는다.

[0072] 4) 단계 3)에서 얻은 Ag-La-HZSM-5 제올라이트 분자체 및 Ag-La-HZSM-11 제올라이트 분자체를 각각 24시간 동안 주변 온도에서 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS)에 침지하고, 상부 액체층을 따른 후 120℃에서 건조시키고 6시간 동안 550℃에서 공기 중에서 하소(calcining)하여, 은, 란탄 및 실란으로 개질된 HZSM-5 분자체 촉매 및 HZSM-11 분자체 촉매를 얻는다. 각각의 촉매를 MTPP-08 및 MTPP-09으로 명명한다. MTPP-08 및 MTPP-09 촉매에서 각 요소의 함량을 X선 형광 회절법(X-ray fluorescence diffraction; XRF)으로 분석 및 측정된 결과, MTPP-08 촉매의 경우, Ag의 함량은 1.02 wt% 이었고, La의 함량은 1.25 wt% 이었으며, 실란화된(silanized) Si의 함량은 2.32 wt% 이었고; MTPP-09 촉매의 경우, Ag의 함량은 1.13 wt% 이었으며, La의 함량은 1.18 wt% 이었고, 실란화된(silanized) Si의 함량은 2.16 wt% 이었다.

[0073] **실시예 2**

[0074] 메탄올에서 p-자일렌 및 프로필렌의 제조

[0075] 도 2에 도시된 반응 공정 흐름도에 따르면, 실시예 1에서 제조된 MTPP-08 촉매가 각각 고정 반응기의 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역에 충전된다(각 반응 영역에 10g). 메탄올의 방향족화 반응은 주로 제1 반응 영역에서 수행되고, 반응 후의 생성물이 제2 반응 영역으로 이동하며, 이때 공급되는 메탄올의 질량 공간 속도(mass hourly space velocity)는 2h⁻¹이고, 반응 온도는 500℃이다. 여기서, 반응 생성물 내의 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소 및 메탄올이 함께 반응을 위해 제2 반응 영역으로 이동한다. 이때, 에틸렌/메탄올(몰 비율)은 1/1 이었고, 반응 온도는 400℃이였으며, 에틸렌 및 메탄올의 알킬화 반응이 제2 반응 영역에서 일어났다.

[0076] 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역의 혼합 생성물의 조성물을 각각 가스 크로마토그래피로 온라인에서 분석하였다. 결과로 나온 물을 제거한 후, 생성물 분포를 표 1에 나타내었고, 되돌아간 C₂-구성요소가 더 제거된 후 생성물 분포를 표 2에 나타내었다.

[0077] 표 2에서 볼 수 있는 것처럼, 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역의 전체 생성물에서 C₂-구성요소가 제거된 후, 생성물에서, 프로필렌의 선택도(selectivity)는 42.52 wt% 이었고, p-자일렌의 선택도는 38.05 wt% 이었으며, 프로필렌 및 p-자일렌의 전체 선택도(overall selectivity)는 80.57 wt%이였다. 자일렌 이성질체에서의 p-자일렌의 선택도는 98.98 wt% 이었다.

표 1

[0078]

촉매	MTPP-08
공급 시간 (hour)	1
C ₂ -구성요소의 선택도 (wt%)	22.04
자일렌 이성질체에서의 p-자일렌 선택도 (wt%)	98.98
생성물 분포 (wt%)*	
CH ₄	3.04
C ₂ H ₄	18.30
C ₂ H ₆	0.70

C ₃ H ₆	33.15
C ₃ H ₈	1.50
C ₄	5.61
C ₅	1.84
벤젠	0.02
톨루엔	0.16
에틸벤젠	0.02
p-자일렌	29.66
m-자일렌	0.15
o-자일렌	0.15
C ₉	5.70
전체	100.00

[0079] *wt%, 생성물 조성물 중량 퍼센트로, 이하에서 동일하게 적용한다.

표 2

[0080]

촉매	MTPP-08
공급 시간 (hour)	1
프로필렌 + p-자일렌의 선택도 (wt%)	80.57
자일렌 이성질체에서의 p-자일렌의 선택도 (wt%)	98.98
생성물 분포 (wt%)	
C ₃ H ₆	42.52
C ₃ H ₈	1.92
C ₄	7.19
C ₅	2.37
벤젠	0.02
톨루엔	0.20
에틸벤젠	0.02
p-자일렌	38.05
m-자일렌	0.19
o-자일렌	0.20
C ₉	7.31
전체	100.00

[0081] 실시예 3

[0082] 메탄올로부터 p-자일렌 및 프로필렌의 제조

[0083] 도 3 또는 4에 도시된 반응 공정 흐름도에 따르면, 실시예 1에서 제조된 MTPP-08 촉매 및 MTPP-09 촉매가 각각 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역에 충전된다 (각 반응 영역에 10g). 제1 반응 영역에서 메탄올의 방향족화 반응이 일어나고, 공급 메탄올의 질량 공간 속도(mass hourly space velocity)는 2h⁻¹이고, 반응 온도는 500℃이다. 제2 반응 영역에서 에틸렌 및 메탄올의 알킬화 반응이 일어난다. 비교예로서 메탄올 전환 반응 생성물 분포에서 에틸렌이 풍부한 C₂-구성요소 및 메탄올이 함께 반응을 위해 제2 반응 영역으로 이동하고, 이때 에틸렌/메탄올 (molar ratio)은 1/1이었고 반응 온도는 400℃이었다.

[0084] 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역의 혼합 생성물의 조성물을 각각 가스 크로마토그래피로 온라인에서 분석하였다. 결과로 생성된 물을 제거한 후 생성물 분포를 표 3에 나타내었고, C₂-구성요소를 더 제거한 후 생성물 분포를 표 4에 나타내었다.

[0085] 표 4에서 볼 수 있는 것처럼, 제1 반응 영역 및 제2 반응 영역의 전체 생성물로부터 C₂-구성요소를 제거한 후, 생성물에서, 프로필렌의 선택도는 53.62 wt% 이었고, p-자일렌의 선택도는 30.59 wt% 이었으며, 프로필렌 및 p-자일렌의 전체 선택도(overall selectivity)는 84.21 wt% 이었다. 자일렌 이성질체에서의 p-자일렌의 선택도는 99.32 wt%이었다.

표 3

[0086]

축대	MTPP-08/09
공급 시간 (hour)	1
C ₂ -구성요소의 선택도 (wt%)	24.98
자일렌 이성질체에서의 p-자일렌의 선택도 (wt%)	99.32
생성물 분포 (wt%)	
CH ₄	3.33
C ₂ H ₄	20.60
C ₂ H ₆	1.04
C ₃ H ₆	40.23
C ₃ H ₈	1.70
C ₄	4.24
C ₅	1.40
벤젠	0.01
톨루엔	0.05
에틸벤젠	0.01
p-자일렌	22.95
m-자일렌	0.05
o-자일렌	0.11
C ₉	4.28
전체	100.00

표 4

[0087]

축대	MTPP-08/09
공급 시간 (hour)	1
프로필렌 + p-자일렌의 선택도 (wt%)	84.21
자일렌 이성질체에서의 p-자일렌의 선택도 (wt%)	99.32
생성물 분포 (wt%)	
C ₃ H ₆	53.62
C ₃ H ₈	2.27
C ₄	5.65
C ₅	1.86
벤젠	0.02
톨루엔	0.06
에틸벤젠	0.02
p-자일렌	30.59
m-자일렌	0.06
o-자일렌	0.15
C ₉	5.70
전체	100.00

[0088] **비교 실시예 1**

[0089] C₉-구성요소를 되돌려서 더 반응시키지 않고, 메탄올로부터 p-자일렌 및 결합 생성물인 프로필렌의 제조

[0090] 10g의 실시예 1에서 제조된 MTPP-08 촉매를 메탄올 전환 반응을 위한 반응기로 충전하였고, 메탄올의 질량 공간 속도(mass hourly space velocity)는 2h⁻¹이었고 반응 온도는 500℃였다. 생성물의 조성을 각각 가스 크로마토그래피로 온라인에서 분석하였다. 결과로 생성된 물을 제거한 후 생성물 분포를 표 5에 나타내었다.

[0091] 반응을 위해 단지 메탄올만 반응기에 공급될 때, 프로필렌의 선택도는 단지 29.48 wt%이었다.

표 5

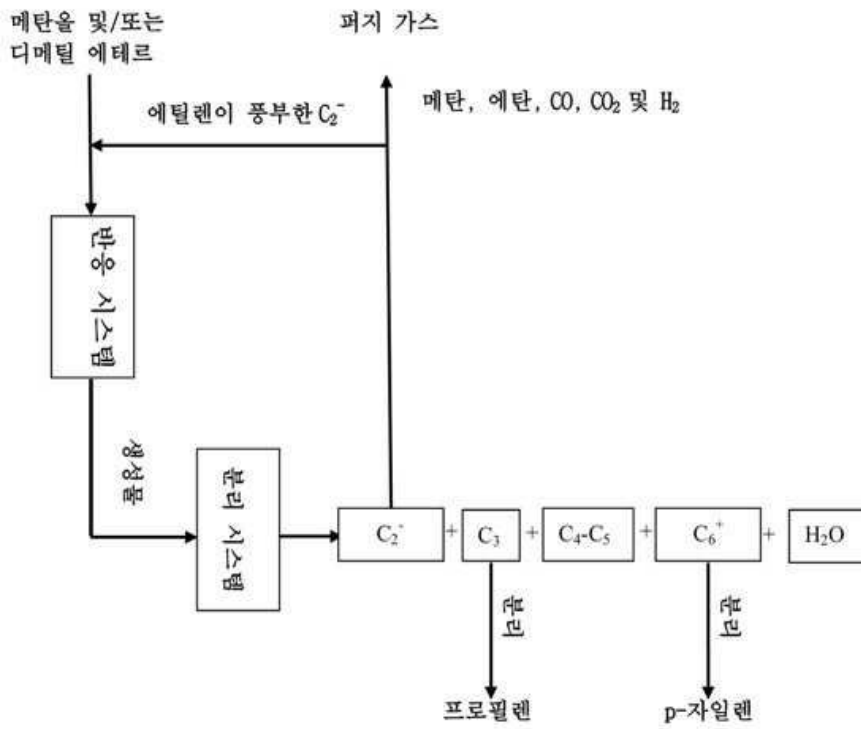
메탄올 전환 반응의 결과

촉매	MTPP-08
공급 시간 (hour)	1
메탄올의 전환율 (%)	95.68
자일렌 이성질체에서의 p-자일렌의 선택도 체 (wt%)	99.42
생성물 분포 (wt%)*	
CH ₄	2.04
C ₂ H ₄	21.34
C ₂ H ₆	0.13
C ₃ H ₆	29.48
C ₃ H ₈	0.31
C ₄	6.29
C ₅	2.08
벤젠	0.02
톨루엔	0.23
에틸벤젠	0.02
p-자일렌	34.34
m-자일렌	0.04
o-자일렌	0.16
C ₉	3.52
전체	100.00

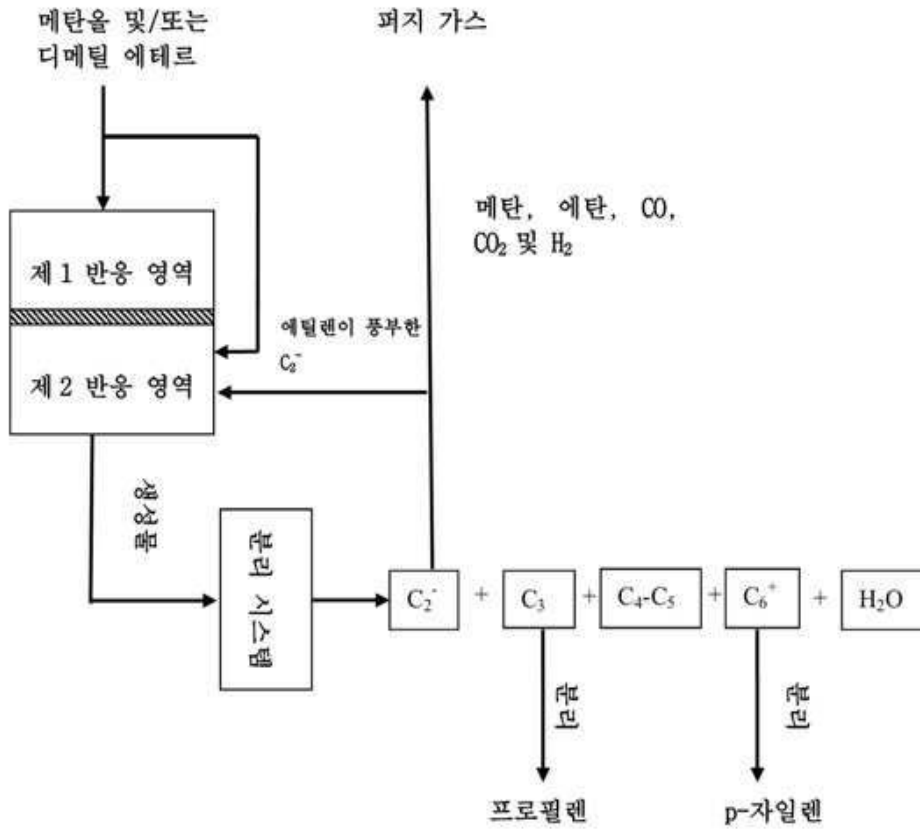
[0093] 본 발명을 상기에서 상세히 기술하였으나, 본 발명은 여기에 기술된 특정한 실시예로 한정되지 않는다. 기술 분야의 숙련자는 본 발명의 범위에서 벗어나지 않도록 본 발명을 수정 및 변화시킬 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항에 의해 한정된다.

도면

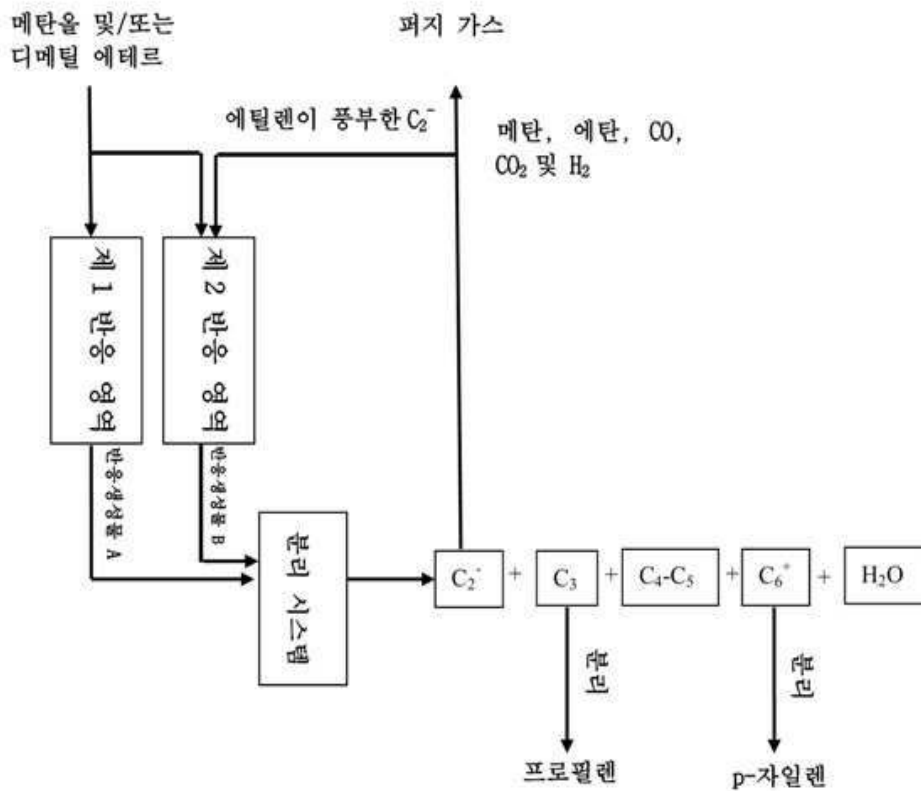
도면1



도면2



도면3



도면4

