



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0000055  
(43) 공개일자 2017년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 1/12 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)  
C07C 15/06 (2006.01) C07C 15/08 (2006.01)  
C07C 15/46 (2006.01) C07C 2/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07C 1/12 (2013.01)  
C07C 15/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0088668  
(22) 출원일자 2015년06월22일  
심사청구일자 2015년06월22일

(71) 출원인  
**인하대학교 산학협력단**  
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자  
**박상언**  
인천광역시 남구 매소홀로 340, 115동 1402호 (학익동, 학익풍림아이원아파트)

**모용환**  
인천광역시 계양구 효서로 149 1동 408호 (효성동, 롯데아파트)

**최영주**  
인천광역시 남구 인하로47번길 118, 산정마을 202호(용현동)

(74) 대리인  
**양성보**

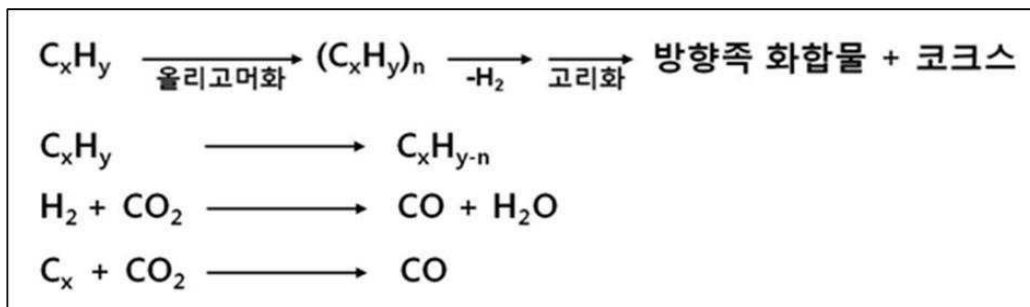
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소를 이용한 저탄소 화합물로부터의 방향족화 화합물 제조방법**

**(57) 요약**

이산화탄소를 이용한 저탄소 화합물로부터의 방향족화 화합물 제조방법이 개시된다. 방향족 화합물의 제조방법은 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 저탄소 화합물 중 하나의 저탄소 화합물 또는 하나 이상의 저탄소 화합물의 혼합물과 이산화탄소 및 촉매간의 반응을 통해 방향족 화합물을 제조하는 것을 특징으로 할 수 있다. 이산화탄소를 이용함으로써, 저탄소 화합물의 전환율 향상과 방향족 화합물의 선택도를 증가시켜, 방향족 화합물의 생성 수율을 향상시키며, 저탄화수소의 탄화수소 반응물에 이산화탄소를 같이 투입함으로써 코크스의 생성을 감소시켜 촉매 수명과 반응 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. 저탄소 화합물 대비 이산화탄소의 비는 0.1 내지 100에서 적용될 수 있다. C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub>(특히, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub>)에 이르는 다양한 종류의 저탄소 화합물이 적용될 수 있으며, 셰일가스 및 석유 부산물의 혼합물이 적용될 수도 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C07C 15/06* (2013.01)

*C07C 15/08* (2013.01)

*C07C 15/46* (2013.01)

*C07C 2/08* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 저탄소 화합물 중 하나의 저탄소 화합물 또는 하나 이상의 저탄소 화합물의 혼합물과 이산화탄소 및 촉매간의 반응을 통해 방향족 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 하나의 저탄소 화합물 또는 상기 혼합물을 흐름기체로 유입하는 단계;  
 상기 이산화탄소를 유입하여 상기 흐름기체와 혼합하는 단계;  
 상기 촉매 하에서 상기 흐름기체와 상기 이산화탄소를 반응시키는 단계; 및  
 상기 반응 결과로서 생성되는 방향족 화합물을 회수하는 단계  
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 촉매 단위당 상기 하나의 저탄소 화합물 또는 상기 혼합물의 중량공간속도(WHSV)가 0.1 내지 10 h<sup>-1</sup>인 것을 특징으로 하는, 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,  
 상기 이산화탄소 대비 상기 하나의 저탄소 화합물 또는 상기 혼합물의 몰비율이 1 내지 100의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
 상기 하나의 저탄소 화합물은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 및 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
 상기 저탄소 화합물은 다른 이성질체로 대체 가능한 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
 상기 반응은 온도 300 내지 800℃, 압력 0.5 내지 200 기압에서 진행되는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
 상기 촉매는 MF1 형 제올라이트 촉매, BEA 형 제올라이트 촉매 및 MOR 형 제올라이트 촉매 중 적어도 하나의 제

올라이트 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 제올라이트 촉매에 Ga, Zn, Ni, Mg, Sn, Mo, Pt, Pd 및 La 의 금속이온, 금속 또는 금속산화물이 포함되는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 금속은 두 개의 이합체 금속 시스템, 또는 두 개 이상의 금속이 혼합된 형태로 상기 제올라이트 촉매에 0.1 내지 25 중량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 스타이렌 및 듀렌 중 적어도 하나를 포함하는 C<sub>9</sub> 방향족 화합물의 수율이 40% 이상인 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이산화탄소와 저탄소 화합물들을 이용하여 방향족 화합물로 전환하는 기술에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 방향족 화합물은 생활 필수품, 산업용품 등 다양한 생산품의 주요 중간체로서, 그 활용성이 높은 고부가 가치의 화합물이다. 특히, 벤젠, 크실렌, C<sub>9</sub> 방향족 화합물은 폴리스타이렌, 페놀 수지, 폴리카보네이트, 나일론, 폴리우레탄, 가솔린, 폴리에스터 섬유, 프탈릭 무수물 등과 같이 상업적 활용 가능성이 다양하다.

[0003] 방향족 화합물을 제조하는 방법으로는 크게 콜타르의 열분해 공정(pyrolysis process), 나프타의 크래킹(cracking) 공정, 시크라(Cyclar) 공정 등이 다양하게 개발되고 있으나, 여전히 기존 방법이 갖는 한계성과 낮은 활용성에 의해 방향족 화합물의 극대화를 위한 새로운 노력들이 요구되고 있고 또한, 연구가 집중되고 있다.

[0004] 콜타르의 열분해 공정은 제철과정 중 야금용 코크스 제조 공정에서 원료탄을 코크스 오븐에 건류하여, 고상의 코크스(coke)를 얻고, 코크스를 재생 공정에서 1200K의 고온에서 에너지 집약적 과정을 거쳐 방향족 화합물을 얻는 방법이다. 코크스에는 공정에 따라 다르지만, 주로 벤젠고리가 두 개 이상이 되는 고상 물질로 황, 질소 화합물의 불순물이 함유되어 있다. 한국공개특허 제10-2014-0082097호에 따르면, 코크스의 열분해 공정을 이용한 방향족 화합물의 응용은 하나의 공정으로 이용될 수 있다고 하였지만, 부산물의 증가로 인하여 선택성에서 불리한 점을 보여 주고 있으며, 높은 에너지 소비로 인하여 방향족 화합물의 단가가 높아진다는 문제점이 있다.

[0005] 전통적인 방향족 화합물을 얻는 방법은 나프타의 크래킹을 이용한 방법이다. 하지만, 나프타의 생산성 감소로 인한 원료공급비용 증가로 인해 방향족 화합물을 합성하기 위한 단가가 높아지고 있는 실정이다.

[0006] 최근 저탄소 화합물에 대한 방향족 화합물로의 전환에 관한 기술 개발이 요구됨은 나프타 개질 공정에 의한 한계를 극복하기 위한 노력이 활발해 지고 있다. 저탄소 화합물(light hydrocarbon)의 생산은 석유화학공정에서의 부산물 및 미국에서의 셰일가스(shale gas)를 개발함과 동시에 공급량이 증가하여 원료로써의 활용 가능성에 관심을 가지게 되었다. 이로 인해, 값싼 저탄소 화합물을 부가가치가 높은 생산물로 전환할 필요성이 확대되고 있다.

[0007] 기존 산소를 사용한 산화적 방향족화(oxyaromatization)는 산소에 의한 강한 산화력에 의해 저탄소 화합물에서 CO 와 CO<sub>2</sub>의 부산물이 발생하고, 이로 인해 방향족 화합물의 선택성이 떨어지는 단점이 있으며, N<sub>2</sub>O의 산화제를 이용한 방향족 화합물의 선택도는 질소 화합물로 인하여 선택도가 떨어지는 단점이 있다.

[0008] 또한 미국 UOP(Universal Oil Products Co.)에서 개발된 시크라 공정에 의해 방향족 화합물을 얻는 방법이 실용

화되어 있다. 이러한 시크라 공정은 갈륨(Ga)이 첨가된 ZSM-5(제올라이트)를 촉매로 이용하여, 방향족 화합물을 얻는 방법이 있으나 코크스의 생성과 공정수명의 한계 등으로 그 적용에 제한을 받고 있다. 또한 시크라 공정은 주로 LPG 가스를 주 원료로 하여 액상의 방향족 화합물을 얻어내는 기술이다. 방향족 화합물이 고부가 가치의 생산물임을 착안하여 낮은 가격의 LPG 가스로부터 고부가 가치의 방향족 화합물을 얻어내는 것을 목적으로 하였다. LPG 가스는 주로 프로판(C<sub>3</sub>) 부탄(C<sub>4</sub>)으로 이루어져 있다. 시크라 공정이 이루어지는 과정에서 탈수소 이합체 고리화 반응(dehydrocycloclodimerization), C<sub>3</sub> 또는 C<sub>4</sub>의 C-H 결합을 활성화하여, 올레핀의 중간체를 합성하기 위한 과정(dehydrogenation)이 반응의 속도 제한 과정(rate determining step)으로 작용하고 있다. 이후에, 탈수소화 반응(dehydrogenation), 올리고머화(oligomerization)와 고리화(cyclization)의 반응으로 방향족 화합물을 생성한다.

[0009] 시크라 공정은 크게 3가지로 나뉘어져 있으며, 반응기(reactor), 연속적 촉매 재생기(Continuous Catalyst Regeneration, CCR), 생성물 분할기(product recovery)로 구성되어 있다. 시크라 공정에서 생성물을 고효율로 얻기 위한 조건 중 가장 큰 역할을 하는 것이 코크스의 제어로 CCR 재생기에서 수소에 의해 고온에서 산화시켜 촉매를 다시 재생시켜야 하나, 수소를 연속적으로 CCR 재생기에 흘려주어야 하며, 고온의 에너지를 공급해야 하기 때문에 촉매를 재생하기 위한 비용이 증가하여 생성물의 생산단가를 증가시키는 단점이 있다. Cyclar 공정은 코크스에 대한 제어가 반응기와 재생기를 순환하는 촉매에 활성을 감소시키지 않고, 방향족 화합물을 얻기 위한 속도가 되었다. 촉매에 발생하는 코크스를 없애는 방법은 본 Cyclar 공정에서 CCR 재생기의 온도를 올리는 방법으로 해결하였으며, 상기는 촉매 재생을 위한 에너지의 소모를 피할 수 없다. 또한, 수소를 산화제로 사용하면 생성되는 폭발적인 열로 인해 급속도로 반응할 시에 재생기의 폭발 위험성이 있다(비특허문헌 1: Refining and Petrochemicals, 591-614 참조).

[0010] 미국등록특허 US 4,590,323에 의하면, 방향족화 촉매로서 아무런 처리를 하지 않은 H-ZSM-5에 n-Octane을 WHSV=1.0 의 비율로 혼합하여 500℃에서 벤젠, 톨루엔, 크실렌의 BTX(벤젠(B), 톨루엔(T), 크실렌(X))의 비율이 18.0 wt% 를 얻은 반면, 11.5 wt%의 Scandium을 담지한 Sc/H-ZSM-5를 이용하는 경우에는 BTX의 비율이 26.5 wt%를 얻어 BTX의 비율이 47% 상승함을 보여준다. 상기 특허에서는 IIIA, IVA 와 VA 그룹의 금속산화물을 사용하면 방향족 화합물에 대한 비율을 증가시킬 수 있다고 하였다. 하지만, 상기 특허에서는 이산화탄소에 의한 영향을 보지 않았으며, 단순 ZSM-5에 금속산화물을 담지하여 얻은 효과만을 나타내었다.

[0011] 미국공개특허 US 2005/0143610는, 백금을 담지시킨 Pt/ZSM-5을 이용하여 알케인(Alkane)에서 방향족 화합물로 전환하는 기술을 개시하고 있다. ZSM-5 질량 대비 0.33%의 Pt를 담지한 ZSM-5의 경우, 50% 프로판/질소 반응물을 470℃에서 반응시켰을 때, 전환율 46.9% 및 BTX에 대한 선택도가 44.0%를 나타내었다. 하지만, 상기 특허에서도 이산화탄소를 사용하지 않았으며, 희귀 금속인 Pt를 쓰기 때문에 촉매의 단가를 높여, BTX를 생성하는 단가를 증가시키는 문제점이 있다.

[0012] 미국등록특허 US 5,149,679는, ZSM-5, ZSM-11 또는 ZSM-12 의 중간 사이즈의 마이크로 세공을 가진 제올라이트에 2wt% 또는 더 낮은 함량의 갈륨을 담지한 촉매가 저탄소 화합물의 방향족 화합물로의 전환에 유용함을 개시하고 있다. 상기 특허에서는 레늄(Rhenium), 로듐(Rhodium), 니켈(Nickel), 팔라듐(Palladium), 백금(Platinum), 이리디움(Iridium)을 사용할 수도 있으나, 저탄소 화합물의 방향족화를 위해 꼭 필요한 금속은 아니라고 하였다. 상기의 특허에서는 백금과 갈륨을 담지한 Pt/Ga/ZSM-5를 이용하여, 100%의 프로판 가스를 500℃에서 흘려주었을 경우 50 중량%의 BTX를 얻었다.

[0013] 또한 비특허문헌 2(ACS Catalysis, 2 (2012) 1203-1210 참조)에서는 C4 알코올을 반응물로 하여 방향족 화합물을 제조하는 반응에 Ga, Zn-ZSM-5를 이용하여 방향족 화합물의 수율(Yield)을 증가시키는 결과를 얻었다. 하지만, 비활성 기체에서의 활성만을 보여, 금속(metal) 또는 금속 산화물(metal oxide)를 담지한 ZSM-5의 종류만을 변형시켜 방향족 화합물의 얻는 방법이며, 이산화탄소를 이용한 산화적 방법의 도입은 아직 시도된 바 없다.

[0014] 미국특허 US 6,958,427에서는, 이산화탄소를 사용하여 에틸벤젠으로부터 산화탈수소화 반응을 통해 스타이렌 단량체(styrene monomer)의 선택도를 높이는 데 기인한다고 하였다. 즉, 이산화탄소를 소프트 산화제(soft oxidant)의 개념으로 이산화탄소에 낮은 산화력으로 부산물을 줄여 스타이렌의 수율을 증가시킨다.

[0015] 미국특허 US 6,037,511에서는, 이산화탄소가 희석제로 쓰일 수 있다고 하였으며, 에틸벤젠에서 스타이렌 단량체로의 전환에서 이산화탄소를 이용한 산화적 탈수소화 반응으로 스타이렌 단량체의 수율이 48%를 보여주었다. 상기 특허에 의하면, 이산화탄소를 산화제로 사용할 수 있다는 증거를 보여준 계기가 되었으며, 산화적 탈수소화 반응에 의해 수소가 발생하는 것을 설명하였다. 이외에도 이산화탄소가 소프트 산화제(soft oxidant) 및 증진제

(promoter)로써의 역할을 할 수 있다는 것을 재 조명하여 이산화탄소에 대한 관심이 부각되고 있다(비특허문헌 2: Energy Environ. Sci., 5 (2012) 9419-9437 참조). 상기 비특허문헌 2에 의하면, 이산화탄소가 촉매 표면에서 일산화탄소로 전환되고, 이에 따라 촉매표면에 활성 산소종을 형성하여, 탈수소화 반응의 전환율이 증가하는 것을 보여주었다.

[0016] 이산화탄소를 사용하여 공업적인 응용을 시도한 것은 탈수소화 반응을 통한 에틸벤젠에서 스타이렌 합성이다. 프로판 및 C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> 범위의 선형 지방족 탄화수소에서 코크스에 의한 촉매 비활성화가 촉진되는데, 초기에 수소 또는 산소를 희석제로 사용함으로써, 촉매수명의 향상을 가져오게 하였으나, 산소를 사용하는 공정에서의 폭발 위험성에 의해 공정의 산업적인 적용에 어려움을 가져왔다. 한국등록특허 제10-0501842호에서는 이산화탄소를 산화제로 사용하여, 에틸벤젠에서 스타이렌 합성공정에 이산화탄소를 적용하는 공정에 관한 것이다. 수증기를 희석제로 하여 에틸벤젠의 스타이렌 합성하는 공정과 비교하여, 이산화탄소를 사용하였을 때, 550℃에서 에틸벤젠의 전환율은 29.2% 상승하고, 스타이렌의 선택도는 6.6% 상승하였다.

[0017] 하지만, 앞서 설명한 바와 같이 이산화탄소를 산화제로 사용하여 방향족 생산물을 얻기 위한 공정의 도입은 아직 시도된 바 없다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0018] 따라서 본 발명에서의 이산화탄소의 활용은 저탄소 화합물에서 방향족 화합물로의 전환을 위한 산화제로 사용할 수 있고, 이로 인해 저탄소 화합물의 전환율 및 방향족 화합물의 선택성을 증진시킨 것을 보임으로써, 방향족화 화합물의 제조에 있어 촉매 및 공정의 진보성을 제시한다.

[0019] 다시 말해, 이산화탄소를 이용함으로써, 저탄소 화합물의 전환율 향상과 방향족 화합물의 선택도를 증가시켜, 방향족 화합물의 생성 수율을 향상시키며, 저탄화수소의 탄화수소 반응물에 이산화탄소를 같이 투입함으로써 코크스의 생성을 줄여 촉매 수명과 반응 안정성을 크게 향상시킬 수 있는 방향족화 화합물 제조방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0020] C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 저탄소 화합물 중 하나의 저탄소 화합물 또는 하나 이상의 저탄소 화합물의 혼합물과 이산화탄소 및 촉매간의 반응을 통해 방향족 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0021] 이산화탄소를 이용함으로써, 저탄소 화합물의 전환율 향상과 방향족 화합물의 선택도를 증가시켜, 방향족 화합물의 생성 수율을 향상시키며, 저탄화수소의 탄화수소 반응물에 이산화탄소를 같이 투입함으로써 코크스의 생성을 줄여 촉매 수명과 반응 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0022] 또한 석유화학의 산화반응의 결과로 부산물으로써의 이산화탄소가 발생되며, 발생된 이산화탄소를 산화제로 다시 사용함으로써 방향족 생산물의 생산 단가를 낮출 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에 있어서, 이산화탄소와 저탄소 화합물이 반응기 내의 촉매와 접촉하여 방향족 화합물을 얻어내는 공정을 나타낸 도표이다.

도 2는 이산화탄소를 흐름기체로 사용한 경우와 비활성 기체를 흐름기체로 사용한 경우의 수율을 비교한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0024] 이하, 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 이산화탄소를 활용한 저탄소 화합물의 방향족 화합물로의 전환공정에 관한 기술로, 저탄소 화합물에서 방향족 화합물을 제조하는 과정에서 코크스 생성으로 인한 촉매활성의 저하로 공정의 불완전성을 극복하고, 반응 중에 발생하는 수소의 부분제거, 코크스의 역부다 반응(Reverse Boudard reaction)에 의한 촉매 표면에서의 생성 억제 및 포화 탄화수소의 탈수소 단계의 산화적 탈수소화 등을 위해 이산화탄소를 산화제로 이용함으로써

써, 방향족 화합물의 수득율(수율)을 향상시킬 수 있다.

- [0026] 본원의 일실시예에 따른 방향족 화합물 제조방법은 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 저탄소 화합물 중 하나의 저탄소 화합물 또는 하나 이상의 저탄소 화합물의 혼합물과 이산화탄소 및 촉매간의 반응을 통해 방향족 화합물을 제조하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0027] 예를 들어, 방향족 화합물 제조방법은, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>6</sub>의 저탄소 화합물 중 하나의 저탄소 화합물 또는 하나 이상의 저탄소 화합물의 혼합물을 흐름기체로 유입하는 단계, 이산화탄소를 유입하여 흐름기체와 혼합하는 단계, 상기 촉매 하에서 상기 흐름기체와 상기 이산화탄소를 반응시키는 단계 및 반응 결과로서 생성되는 방향족 화합물을 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 이때, 촉매 단위당 저탄소 화합물(또는 혼합물)은 중량공간속도(WHSV) 0.1 내지 10 h<sup>-1</sup>로 유입될 수 있으며 이산화탄소 대비 저탄소 화합물(또는 혼합물)의 몰비율은 1 내지 100의 범위를 가질 수 있다.
- [0029] 예를 들어, 저탄소 화합물은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 및 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있고, 다른 이성질체로 대체될 수 있다. 예를 들어, 모든 이성질체로 대체가 가능하다.
- [0030] 이산화탄소와 저탄소 화합물, 그리고 촉매간의 반응은 온도 300 내지 800℃, 압력 0.5 내지 200 기압에서 진행될 수 있다.
- [0031] 사용되는 촉매는 MFI 형 제올라이트 촉매, BEA 형 제올라이트 촉매 및 MOR 형 제올라이트 촉매 중 적어도 하나의 제올라이트 촉매를 포함할 수 있으며, 이러한 제올라이트 촉매에는 Ga, Zn, Ni, Mg, Sn, Mo, Pt, Pd 및 La의 금속이온, 금속 또는 금속산화물이 포함될 수 있다. 이때, 제올라이트 촉매에 포함될 수 있는 금속은 두 개의 이합체 금속 시스템, 또는 두 개 이상의 금속의 형태로 제올라이트 촉매에 0.1 내지 25 중량%로 함유될 수 있다.
- [0032] 반응 결과로 생성되는 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 스타이렌 및 듀렌 중 적어도 하나를 포함하는 C<sub>9</sub> 방향족 화합물의 수율이 40% 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 일실시예에 있어서, 이산화탄소와 저탄소 화합물이 반응기 내의 촉매와 접촉하여 방향족 화합물을 얻어내는 공정을 나타낸 도표이다. 방향족 화합물의 생성을 위해 올리고머화(oligomerization)와 고리화(cyclization)의 반응이 이용될 수 있음은 배경기술을 통해 이미 설명하였다.
- [0034] [실시예 1]
- [0035] 제조된 ZSM-5(제올라이트)를 포함하는 촉매에 중량공간속도 WHSV = 1.74 h<sup>-1</sup>을 유지하도록 저탄소 화합물인 부탄올(butanol)을 기화하여 유입하였다. 반응 전 비활성 기체 분위기에서 500℃에서 30분간 전처리 해주었으며, 반응온도는 450℃에서 반응을 실시하였다. 새 촉매(fresh catalyst)에 대해 반응 중에 흐름기체로서 이산화탄소와 비활성 기체를 흘려주며 각각의 경우를 비교하였다. 반응 후의 기체는 액화하지 않고, 크로마토그래피를 이용하여 생성물을 분석하였다.
- [0036] [실시예 2]
- [0037] Zn 이온 전구체를 제조된 ZSM-5(제올라이트)에 담지하고, 550℃에서 소성하여 갈륨 산화물이 담지된 ZSM-5 촉매를 준비한다. 이하, 반응 및 반응분석은 실시예1 에서와 동일한 조건으로 실시하였다.
- [0038] [실시예 3]
- [0039] Ga 이온 전구체를 제조된 ZSM-5에 담지하고, 550℃에서 소성하여 아연 산화물이 담지된 ZSM-5를 준비한다. 이하, 반응 및 반응분석은 실시예1 에서와 동일한 조건으로 실시하였다.

[0040] 도 2는 이산화탄소를 흐름기체로 사용한 경우와 비활성 기체를 흐름기체로 사용한 경우의 수율을 비교한 그래프이다.

[0041] 수율을 계산하기 위한 수식은 %C 기준으로 계산하였다. %C 기준은 이산화탄소에 의해 전환된 방향족 화합물의 탄소수에 대한 평균화에 초점을 맞추기 위함이다. 즉, 아래 수학적 1은 저탄소 화합물(light hydrocarbon)에 비해 방향족 화합물의 탄소수가 많은 것에 착안하여, 고안된 수식이다. 이는 앞서 설명한 비특허문헌 2 및 다양한 공업적 수율 계산에 응용되고 있다.

**수학적 1**

$$\text{Yield of Aromatics } (\Sigma A) = \frac{\text{Carbon Number } (C_n) \times \text{Concentration of Aromatics } (C_A)}{\Sigma \{ (\text{Carbon Number } (C_n) \times \text{Concentration of product } (C_i)) \}} \times 100\%$$

$$\Sigma A = \frac{\Sigma \{ C_n \times C_A \}}{\Sigma \{ C_n \times C_i \}} \times 100\%$$

[0042]

[0043] 표 1은 실시예 1, 실시예2 및 실시예 3에 따른 방향족 화합물의 수득률 및 방향족 화합물의 분포도를 나타내는 표이다.

**표 1**

[0044]

Carrier Gas	H-ZSM-5 (실시예1)		Zn/ZSM-5 (실시예2)		Ga/ZSM-5 (실시예3)	
	He	CO <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>
C <sub>1</sub>	0.02	0.02	0.03	0.02	0.05	0.05
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	2.16	1.56	2.07	1.95	1.95	2.48
C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0.13	0.14	0.15	0.12	0.11	0.11
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	5.59	3.96	4.88	4.77	5.19	5.85
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	7.93	8.64	8.84	6.66	5.27	4.42
C <sub>4</sub>	23.71	23.32	24.54	20.53	20.80	16.51
C <sub>5</sub>	9.20	8.96	8.79	7.62	8.87	6.17
C <sub>6</sub>	4.01	3.57	3.17	3.02	4.04	2.63
C <sub>7</sub>	2.44	2.14	1.30	1.43	2.52	1.91
C <sub>8</sub>	0.52	0.50	0.34	0.43	0.21	0.43
C <sub>9</sub>	2.89	3.05	1.99	2.65	3.15	3.17
Benzene	2.74	3.16	3.33	3.41	2.06	2.92
Toluene	14.84	16.36	16.71	18.63	16.15	20.94
Ethylbenzene	1.91	1.75	1.76	2.29	2.27	2.00
p&m-Xylene	13.82	14.49	14.53	17.37	17.53	20.43
o-Xylene	3.91	4.14	4.10	4.79	4.67	5.55
TMBs	4.16	4.24	3.48	4.33	5.17	4.41

[0045] 여기서, 'C<sub>1</sub>'은 메탄(Methane), 'C<sub>2</sub><sup>=</sup>'는 에틸렌(Ethylene), 'C<sub>2</sub><sup>0</sup>'는 에탄(Ethane), 'C<sub>3</sub><sup>=</sup>'는 프로필렌

(propylene), 'C<sub>3</sub><sup>0</sup>'는 프로판(propane), 'C<sub>4</sub>~C<sub>9</sub>'는 C<sub>4</sub>~C<sub>9</sub>로부터 각각 파생될 수 있는 전체 화합물들을 의미할 수 있다. 표 1에서 각 값은 %C 기반의 수득율을 나타내며, 'Carrier gas'는 반응 분위기를 나타낸다.

[0046] 도 2를 참조하면, 실시예 1에서 비활성 기체를 흐름기체로 사용한 ZSM-5에서의 방향족 화합물(aromatic)의 수율이 44%(표 1의 실시예 1에서 He 반응 분위기에서의 방향족 화합물의 수율의 합)인데 비해, 이산화탄소를 흐름기체로 사용한 ZSM-5에서의 방향족 화합물의 수율은 47%(표 1의 실시예 2에서 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 반응 분위기에서의 방향족 화합물들의 수율의 합)이다. 비활성 기체 대비 이산화탄소의 방향족 화합물의 수율의 증가량은 3%이다.

[0047] 반면, 실시예 2(아연 산화물(ZnO)이 함침된 ZSM-5를 촉매로 사용한 실시예)에서 흐름기체로 비활성 기체를 사용한 방향족 화합물의 수율은 46%이다. 하지만, 이산화탄소를 흐름기체로 사용한 방향족 화합물의 수율은 53%로, 비활성 기체를 흐름기체로 사용한 경우와 비교할 때 수율 차이는 7%로 나타난다. 다시 말해, ZSM-5를 촉매로 이용한 실시예에서의 수율 차이보다 ZnO이 함침된 ZSM-5를 촉매로 사용하는 경우에는 흐름기체에 따른 수율의 차이가 더 큼을 알 수 있다.

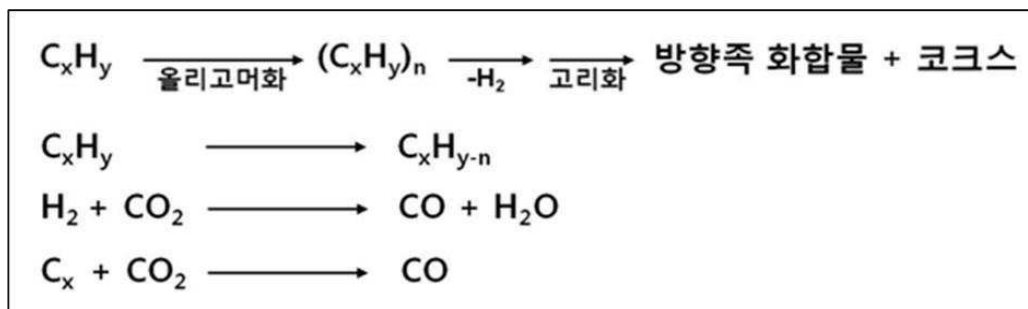
[0048] 특히, 갈륨 산화물(GaO)이 함침된 ZSM-5를 촉매로 사용한 실시예 3에서는 이산화탄소를 흐름기체로 이용한 경우의 방향족 화합물의 수율이 59%이고, 비활성 기체를 흐름기체로 이용한 경우의 방향족 화합물 수율이 51%로, 8%의 수율 증가를 나타내고 있다.

[0049] 이처럼 실시예 1 내지 실시예 3까지의 비교실험을 통해, 이산화탄소의 활용에 의한 방향족 화합물의 수율 증가를 얻었으며, 이는 상기 배경기술에서의 비활성 기체에서의 방향족 화합물에 대한 수율이 이산화탄소의 활용에 의해 방향족 화합물의 진보된 수율을 보이고 있음을 시사한다.

[0050] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일뿐이며, 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

