



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년05월17일  
 (11) 등록번호 10-1621307  
 (24) 등록일자 2016년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 29/076 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
 B01J 37/20 (2006.01) C07C 15/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0119230  
 (22) 출원일자 2014년09월05일  
 심사청구일자 2014년09월05일  
 (65) 공개번호 10-2016-0029972  
 (43) 공개일자 2016년03월16일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 Journal of Catalysis, Volume 179, Issue 2, 25  
 October 1998, Pages 537-547  
 KR1020120042059 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 김정량  
 대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스포  
 아파트) 201동 1301호  
 정순용  
 대전광역시 유성구 반석동로 33 505동 1201호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이원희

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김지우

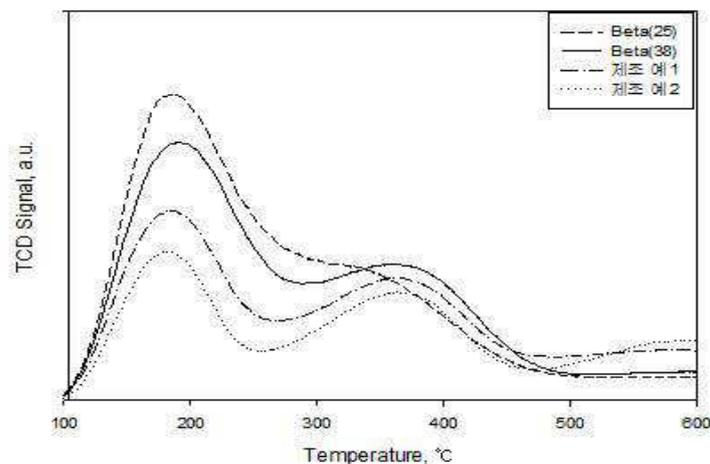
(54) 발명의 명칭 **다환 방향족 탄화수소로부터 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 혼합물과 중간 유분을 제조하는 선택적 개환 반응을 위한 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 적어도 1종의 VIB족 금속이 함침된 beta 제올라이트로써, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비는 35 내지 70이고, 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(Benzene(벤젠), Toluene(톨루엔), ethylbenzene(에틸벤젠), Xylene(자일렌)) 및 중간유분으로 전환을 위한 Beta 제올라이트 촉매를 제공한다.

또한 본 발명은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 35 내지 70인 beta 제올라이트를 제조하는 단계 (단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트에 VIB족 금속을 담지하는 단계 (단계 2)을 포함하는 beta 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다. 더 나아가 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매를 이용하여, 다환 방향족 탄화수소의 선택적 개환 반응을 통해 중간유분 및 BTEX (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌)을 제조하는 단계;를 포함하는 다환 방향족 탄화수소의 BTEX 제조방법을 제공한다. 또한 상기 제조방법을 통해 방향족 탄화수소로부터 전환된 BTEX를 제공한다.

**대표도 - 도2**



(72) 발명자  
**김철웅**  
대전광역시 유성구 가정로 65 (대림두레A 110-505)  
**채호정**  
대전광역시 서구 만년로 25 (강변아파트 103-402)  
**김태완**  
대전광역시 서구 도안북로 136 파렌하이트아파트  
109동 1004호

**김주완**  
서울특별시 성북구 정릉로 10다길 17, 101호  
**김은상**  
경기 성남시 중원구 산성대로 198, 616호 (성남동,  
영건센스빌)  
**이유진**  
대전 서구 관저서로 20, 911동 302호 (관저동, 구  
봉마을9단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|              |   |
|--------------|---|
| 과제고유번호       | SUBJID_0000000014822                                |
| 부처명          | 산업통상자원부   |
| 연구관리전문기관     | 한국에너지기술평가원  |
| 연구사업명        | 에너지자원기술개발사업   |
| 연구과제명        | (RCMS)초중질유분 고도화를 위한 촉매 전처리 및 3환 이상 다환방향족 유분의 선택적 개환 |
| 촉매공정 원천기술 개발 |   |
| 기 여 율        | 1/1   |
| 주관기관         | 한국화학연구원   |
| 연구기간         | 2013.11.01 ~ 2014.10.31                             |

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

적어도 1종의 VIB족 금속 및 적어도 1종의 VIIIB족 금속이 함께 함침된 beta 제올라이트로서,  
 $SiO_2/Al_2O_3$ 의 몰비는 35 내지 70 이고,  
 상기 VIB족 금속의 함량은 Beta 제올라이트 g당 0.7 내지 2.0 mmol이고,  
 상기 VIB족 금속에 대한 VIIIB족 금속의 몰비가 0.7 내지 1.5이고,  
 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(Benzene(벤젠), Toluene(톨루엔), ethylbenzene(에틸벤젠), Xylene(자일렌)) 및 중간유분으로 전환을 위한 Beta 제올라이트 촉매.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 상기 VIB족 금속은 텅스텐(W) 또는 몰리브덴(Mo)이고, 상기 VIIIB족 금속은 니켈(Ni), 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt)인 것을 특징으로 하는 Beta 제올라이트 촉매.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

$SiO_2/Al_2O_3$ 의 몰비가 35 내지 70인 beta 제올라이트를 제조하는 단계 (단계 1);  
 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트를 VIB족 금속 전구체 용액에 담지하는 단계 (단계 2);  
 상기 단계 2의 수행 후, 제올라이트를 VIIIB족 금속 전구체 용액에 담지하는 단계(단계 3)을 포함하는 제1항의 beta 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제 6항에 있어서, 상기 beta 제올라이트는 금속 전구체 용액에 담지된 후 황화처리(sulfidation) 되는 것을 특징으로 하는 beta 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 9**

제 1항의 Beta 제올라이트 촉매를 이용하여,

다환 방향족 탄화수소의 선택적 개환 반응을 통해 중간유분 및 BTEX (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌)을 제조하는 단계;를 포함하는 다환 방향족 탄화수소의 BTEX 제조방법.

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다환 방향족 탄화수소로부터 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 혼합물과 중간 유분을 제조하는 선택적 개환 반응을 위한 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 다환 방향족 탄화수소는 일반적으로 석유로부터 산출되는 저가 중질유분에 많이 포함되어 있으며, 특히 나프탈렌 및 알킬 나프탈렌 등의 이환방향족 탄화수소가 주로 포함되어 있다. 이러한 저가 중질유분은 주로 보일러 등의 저급 연료로 많이 사용되었다.

[0003] 그러나 현재 고유가 기조 및 날로 심각해지는 환경 문제로 인해 저가 중질 유분의 고도화(upgrading)를 통해 경유를 비롯한 중간유분(middle distillate) 및 BTEX 방향족(벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠)등으로의 고부가 가치화가 주목을 받고 있다.

[0004] 현재의 이러한 중질유에 포함된 다환 방향족 탄화수소를 처리하는 대표적인 공정으로는 수소화 공정 및 수첨분해 공정이 알려져 있다. 그러나 수소화 공정은 방향족 화합물에 수소를 첨가하여 포화된 고리화합물로 전환하는 공정으로써, 과도한 수소 소모량과 제조된 고리화합물의 세탄가의 증진효과가 크지 않은 단점이 있다.

[0005] 또한 수첨분해 공정은 방향족 화합물의 포화반응과 탄소-탄소 결합을 분해하는 반응이 동시에 진행됨으로써, 중간유분의 수율이 저하되는 단점이 있다.

[0006] 다환 방향족 탄화수소의 수첨 분해 반응 경로는 대표적인 이환 방향족 탄화수소인 나프탈렌을 예로 들어 설명하면, 촉매 존재 하에서 나프탈렌에 수소를 첨가하면 나프탈렌의 두 벤젠고리 중 하나가 수소화되어 테트라린(Tetralin)으로 전환된다. 이때 테트라린의 납센(Naphten) 고리는 연속적인 수소화 분해 반응을 통해 분해되어 BTEX와 같은 알킬 벤젠류로 전환되는 것이다.

[0007] 일반적으로 금속성분이 담지된 제올라이트 촉매는 이원기능의 촉매의 특성을 발휘하는데, 담체에 포함된 산촉매의 특성과 담지된 금속성분의 특성이 복합적으로 나타난다. 즉, 산촉매의 특성으로는 탈수소(dehydrogenation), 크래킹(cracking), 이성화(isomerization) 및 탈알킬화(dealkylation) 기능을 부여할 수 있으며, 금속성분은 수소화(hydrogenation), 탈수소화(hydrogenolysis), 이성화(isomerization) 반응의 특성이 부여하는 기능이 가능하다.

[0008] 따라서 본 발명인 다환 방향족 탄화수소로부터 중간유분 및 BTEX를 선택적으로 제조하기 위한 산촉매적인 특성과 금속 촉매적인 특성이 적절히 조화되어 부여되어야 하기 때문에, 금속성분과 담체의 선정 및 금속담지량의 최적화가 필요하다.

[0009] 특히 제올라이트의 경우 일반적으로 마이크로 세공이 발달한 구조를 가지며 제올라이트를 기반으로 하는 촉매는 적절한 산점이 포함된 기공이 잘 발달되어 있어 다양한 산촉매 반응에 적용되고 있다.

- [0010] 또한 다환 방향족 탄화수소를 고부가가치화하여 경유 등의 수송유에 적용 가능한 중간유분 및 석유화학의 기초 원료로 널리 사용되고 있는 방향족화합물인 BTEX로의 촉매전환은 극히 일부에 한정되어 시도되고 있는 실정이다.
- [0011] 이에 관해, Applied Catalysis A:General 335(2008) 230-240 논문에 따르면 Mo<sub>2</sub>C/HY-제올라이트 촉매를 사용하여 나프탈렌의 개환(ring opening) 및 수소화 반응을 통해 데칼린(Decalin) 및 테트라린(Tetralin)을 선택적으로 제조하는 방법이 개시된 바 있다.
- [0012] 또한 Fuel 90 (2011) 182-189 논문에서는 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/USY (Ultra Stable Y zeolite)촉매를 사용하여 1-메틸 나프탈렌의 수첨 분해 반응을 통해 (알킬) 벤젠을 높은 수율로 제조하는 방법이 개시된 바 있다.
- [0013] 본 발명에서는 다환 방향족 탄화수소로부터 선택적으로 중간유분 및 BTEX를 제조하는 촉매를 연구하던 중, 금속이 함침된 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법을 개발하여 본 발명을 완성하였다..

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

- [0014] (비특허문헌 0001) : Xuebin Liu et al., Applied Catalysis A:General, 335(2008) 230-240
- (비특허문헌 0002) : Joo-Il Park et al., Fuel, 90 (2011) 182-189

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 본 발명의 목적은 다환 방향족 탄화수소로부터 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 혼합물과 중간 유분을 제조하는 선택적 개환 반응을 위한 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0016] 상기의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은
- [0017] 적어도 1종의 VIB족 금속이 함침된 beta 제올라이트로써,
- [0018] SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비는 35 내지 70 이고,
- [0019] 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(Benzene(벤젠), Toluene(톨루엔), ethylbenzene(에틸벤젠), Xylene(자일렌)) 및 중간유분으로 전환을 위한 Beta 제올라이트 촉매를 제공한다.
- [0020] 또한 본 발명은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 35 내지 70인 beta 제올라이트를 제조하는 단계 (단계 1);
- [0021] 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트에 VIB족 금속을 담지하는 단계 (단계 2)을 포함하는 beta 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 또한 상기 Beta 제올라이트 촉매를 이용하여, 다환 방향족 탄화수소의 선택적 개환 반응을 통해 중간유분 및 BTEX (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌)을 제조하는 단계;를 포함하는 다환 방향족 탄화수소의 BTEX 제조방법을 제공한다.

[0023] 더 나아가 본 발명은 상기 제조방법을 통해 다환 방향족 탄화수소로부터 전환된 BTEX를 제공한다.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명에 따른 금속 담지된 Beta 제올라이트 촉매를 다환 방향족 탄화수소의 부분 수소화 및 개환 반응에 사용함으로써 중간 유분 및 BTEX 화합물을 높은 수율로 선택적으로 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0025] 도 1은  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  의 몰비가 38인 상용 Beta 제올라이트 및 본 발명에 따른 제조에 1 및 2에서 제조된 Beta 제올라이트의 결정구조를 X-선 회절(X-Ray Diffraction) 분석한 결과를 나타낸 그래프이고;

도 2는  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  의 몰비가 25 및 38인 2종의 상용 Beta 제올라이트와 본 발명에 따른 제조에 1 및 2에서 제조된 Beta 제올라이트의 산성도를 암모니아 승온탈착법( $\text{NH}_3$ -TPD, Temperature Programmed Desorption)을 통해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명은

[0028] 적어도 1종의 VIB족 금속이 함침된 beta 제올라이트로써,

[0029]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 35 내지 70 이고,

[0030] 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(Benzene(벤젠), Toluene(톨루엔), ethylbenzene(에틸벤젠), Xylene(자일렌)) 및 중간유분으로 전환을 위한 Beta 제올라이트 촉매를 제공한다.

[0031] 일반적으로 금속성분이 담지된 제올라이트 촉매는 이원기능의 촉매의 특성을 발휘하는데, 담체에 포함된 산촉매의 특성과 담지된 금속성분의 특성이 복합적으로 나타난다.

[0032] 따라서 다환 방향족 탄화수소 특히 (알킬) 나프탈렌으로부터 중간유분 및 BTEX를 선택적으로 제조하기 위해 이러한 산 촉매적인 특성과 금속촉매적인 특성이 적절히 조화되어 부여되어야 한다. 만약 산 촉매적인 특성이 과할 경우 고부가의 중간유분 및 BTEX 보다 경질한 크래킹(cracking) 생성물이나 코크(coke)가 생성될 수 있고, 금속촉매적인 특성이 과할 경우 테트라린, 데칼린 같은 수소화 생성물의 선택도가 높아질 수 있다. 따라서 금속 성분과 담체의 선정 및 금속 담지량 등의 최적화가 요구된다.

[0033] 이에 따라, 본 발명에서는 다환 방향족 탄화수소를 중간유분 및 BTEX가 포함된 화합물로 전환하기 위한 제올라이트에 적어도 1종의 VIB족 금속이 함침된 Beta 제올라이트 촉매를 제공한다.

[0034] 상기 제올라이트의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 35 내지 70인 것이 바람직하며, 이때 다환 방향족 탄화수소의 선택적 개환 반응에 필요한 촉매의 크래킹 기능을 제공할 수 있다. 만약 상기 제올라이트의 몰비가 35 미만인 경우에는 생성물을 분해시키는 크래킹 특성이 발휘되어 선택적 개환 반응에 적합하지 못하며, 몰비가 70을 초과하는 경우에는 산점이 너무 약해 산촉매적인 특성을 발휘하지 못하는 문제점이 있다.

[0035] 또한 상기 beta 제올라이트 촉매는 적어도 1종의 VIB족 금속 및 적어도 1종의 VIIIIB족 금속이 함침되는 것을 특징으로 한다.

[0036] 이때, 금속촉매 기능을 위한 상기 VIB족 금속은 텅스텐(W) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용하며, 상기 VIIIIB족 금속은 니켈(Ni), 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1

종을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0037] 한편, 상기 VIB족 금속의 함량은 Beta 제올라이트 g당 0.7 내지 2.0 mmol인 것이 바람직하다. 만약 상기 VIB족 금속의 함량이 제올라이트 g당 0.7 미만일 경우 반응시 반응활성이 저하되는 문제점이 있고, 2.0 mmol 초과일 경우에는 제올라이트의 산 촉매적인 특성이 발휘되지 못하는 문제점이 있다.
- [0038] 또한 상기 VIB족 금속에 대한 VIIIB족 금속의 몰비는 0.7 내지 1.5인 것이 바람직하다. 만약 함침한 금속의 몰비가 0.7 미만의 적은 양일 경우 반응시 반응활성이 저하되는 문제점이 있고, 몰비가 1.5를 초과할 경우에는 제올라이트의 산점을 덮어 산 촉매적인 특성이 발휘되지 못하는 문제점이 있다.
- [0039] 또한 본 발명은
- [0040]  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 35 내지 70인 Beta 제올라이트를 제조하는 단계 (단계 1);
- [0041] 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트에 VIB족 금속을 담지하는 단계 (단계 2)를 포함하는 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 상기 단계 1은 Beta 제올라이트를 제조하는 단계로써, 상기 Beta 제올라이트의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비는 35 내지 70인 것이 선택적 개환 반응에 필요한 촉매의 크래킹 기능을 제공할 수 있으므로 바람직하다. 바람직한 범위의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비를 갖는 Beta 제올라이트를 제조하기 위해 기존의 상용 Beta 제올라이트를 산처리하여 탈알루미늄(dealumination)하였다.
- [0043] 이러한 탈알루미늄 단계에서 바람직한 범위의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비를 갖는 Beta 제올라이트를 제조하기 위해서는 적절한 pH의 산 수용액을 이용하여 적절한 온도 및 시간으로 혼합하여야 한다. 만약 pH가 낮거나 혼합 온도 및 시간이 클수록 제올라이트 격자로부터 제거되는 알루미늄의 양은 많아질 것이다.
- [0044] 또한 상기 제올라이트의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비에 의해 고체 산 촉매의 특성인 산점이 발생하는데, 몰비가 35 미만인 경우에는 생성물을 분해시키는 크래킹 특성이 발휘되어 선택적 개환 반응에 적합하지 못하며, 몰비가 70을 초과하는 경우에는 산점이 너무 약해 산촉매적인 특성을 발휘하지 못하는 문제점이 있다.
- [0045] 따라서 적절한 산점을 갖는 금속이 함침된 Beta 제올라이트를 제조하기 위해, 상기 단계 2에서는 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트에 VIB족 금속의 담지를 수행할 수 있다. 또한 상기 단계 2의 제올라이트는 VIB족 금속 및 VIIIB족 금속을 담지하는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 이는 용매 상에서 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트 및 금속전구체를 잘 혼합하고 용매를 건조시켜 제올라이트 세공내에 금속을 균일하게 분산시키는 용액 함침법을 통해 제조할 수 있다.
- [0047] 상세하게는, 먼저 금속을 증류수에 녹인 후 제올라이트와 혼합하고, 진공 분위기에서 온도를 올리면서 증발건조법을 이용하여 물을 완전히 제거하였다. 이 후 상기 금속이 함침된 제올라이트를 오븐에서 추가로 건조시킨 후, 공기 분위기에서 소성하여 촉매를 제조하였다.
- [0048] 한편, 상기 beta 제올라이트는 금속이 담지된 후 황화처리(sulfidation)를 수행할 수 있으며, 이는 수소화 활성이 없는 금속산화물을 황화함으로써 적절한 세기의 수소화 성능을 갖게 되고, 반응물 원료 중에 존재하는 황 및 질소 화합물에 의한 피독에 강한 성능을 갖을 수 있다.
- [0049] 또한 본 발명에서는 상기 Beta 제올라이트 촉매를 이용하여, 다환 방향족 탄화수소의 선택적 개환 반응을 통해 중간유분 및 BTEX (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌)을 제조하는 단계;를 포함하는 다환 방향족 탄화수소의

BTEX 제조방법을 제공한다.

- [0050] 예를 들어 대표적인 다환 방향족 탄화수소인 1-메틸 나프탈렌의 선택적 개환 반응이 수행되는 연속식 고정층 반응시스템을 이용하여 중간유분 및 BTEX를 제조할 수 있다.
- [0051] 상기 연속식 고정층 반응시스템은 고정층의 촉매에 1-메틸 나프탈렌 피드를 연속적으로 공급하여 반응이 일어나도록 한 것으로써, 촉매 반응 생성물의 양 및 조성을 측정함으로써, 기체수율, BTEX 및 중간유분의 수율을 계산할 수 있다.
- [0052] 더 나아가 본 발명은 상기 방향족 탄화수소의 BTEX 제조방법을 통해 다환 방향족 탄화수소로부터 전환된 BTEX를 제공한다.
- [0053] 상기 BTEX는 본 발명에 따른 Beta 제올라이트를 사용하여 다환 방향족 탄화수소로부터 높은 수율로 제조될 수 있다.
- [0054] 이하, 하기 실시 예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0055] 단, 하기 실시 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] <제조예 1>
- [0057] Zeolyst 사에서 구입한 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 38인 상용 Beta 제올라이트인 CP814C를 탈알루미늄하여 더 높은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 갖는 Beta 제올라이트를 제조하였다.
- [0058] 단계 1 : 상기 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 38인 CP814C Beta 제올라이트를 550 °C에서 6시간 동안 공기 분위기에서 소성(calcination)하여 양이온 형태를 암모늄(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)에서 수소(H<sup>+</sup>)로 바꾸고 불순물 등을 제거하였다.
- [0059] 단계 2 : Beta 제올라이트가 바람직한 범위의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 갖도록 탈알루미늄(dealumination)하기 위해 산처리를 수행하였다.
- [0060] 이에 따라, pH가 2를 갖도록 조절된 옥살산(oxalic acid, (COOH)<sub>2</sub>, 99.5%) 수용액 100 mL와 소성한 Beta 제올라이트 2 g을 60 °C에서 4시간 동안 혼합하여 제올라이트 격자 내의 알루미늄을 적절히 제거하였다.
- [0061] 이때 산은 다양한 형태를 사용할 수 있으며, 상기 옥살산으로만 한정하는 것은 아니다.
- [0062] 단계 3 : 혼합 과정 후 제올라이트로 격자로부터 제거된 알루미늄 성분을 제거하기 위해 뜨거운 물을 이용하여 3 내지 4회 세척 및 원심분리하였고, 최종적으로 120 °C 오븐에서 12시간 건조하여 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비는 55인 탈알루미늄된 Beta 제올라이트를 제조하였다.
- [0063] <제조예 2>
- [0064] 상기 제조예 1에 있어서, 단계 2의 혼합시간이 60 °C에서 8시간 인것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 조건으로 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 80인 탈알루미늄된 Beta 제올라이트를 제조하였다.
- [0065] <실시예 1>

- [0066] 촉매 제조를 위해 사용한 제올라이트는 Zeolyst사에서 구입한 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 38인 상용 Beta 제올라이트인 CP814C를 사용하였으며, 제올라이트에 니켈 함침량이 제올라이트 g 당 1.1mmol이고, 텅스텐 함침량은 제올라이트 g 당 1.1mmol이 되도록 제조하였다.
- [0067] 이하, 니켈-텅스텐이 함침된 Beta 제올라이트 제조에 대하여 상세히 설명한다.
- [0068] 단계 1 : SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 38인 상용 Beta 제올라이트를 550 °C에서 6시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 양이온 형태를 암모늄(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)에서 수소(H<sup>+</sup>)로 바꾸고 불순물 등을 제거하였다.
- [0069] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 Beta 제올라이트에 니켈과 텅스텐을 함침 시키기위해 용액 함침법을 사용하였다. 이는 용매상에서 제올라이트 및 니켈, 텅스텐 전구체를 잘 혼합하고, 용매를 건조시켜 제올라이트 세공내에 금속을 균일하게 분산시켜 수행하였다.
- [0070] 먼저 1.69g의 니켈나이트레이트 수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98%)과 1.58g의 암모늄메타텅스테이트 수화물(Ammonium metatungstate hydrate, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O, 텅스텐(W) 함량 66.5 중량%)을 증류수 100ml에 녹여 혼합하였다.
- [0071] 이때 금속 전구체는 다양한 형태를 사용할 수 있으며, 상기 전구체로만 한정하는 것은 아니다. 상기 전구체 수용액은 단계 1에서 제조한 소성된 Beta 제올라이트 5g 과 상온에서 2시간 동안 혼합하고, 진공 분위기에서 55 °C까지 온도를 올리면서 증발건조법을 이용하여 물을 완전히 제거하였다.
- [0072] 또한 120 °C로 유지한 오븐에서 8시간 동안 1차로 건조시킨 후, 550 °C에서 6시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 니켈/텅스텐(Ni/W)이 담지된 Beta 제올라이트촉매를 제조하였다.
- [0073] 상기 제조된 촉매는 10% H<sub>2</sub>S 가스를 사용하여 350 °C에서 3시간 동안 환원 및 황화처리(sulfidation)하여 수소화 활성이 없는 금속산화물을 활성화시켰다.
- [0074] <실시예 2>
- [0075] 실시예 1에 있어서, 사용한 Beta 제올라이트가 제조예 1에서 제조된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 55인 탈알루미늄된 Beta 제올라이트인 것을 제외하고는, 니켈 및 텅스텐 함침량 및 조건이 실시예 1과 동일하게 수행되어 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0076] <실시예 3>
- [0077] 실시예 1에 있어서, 니켈은 담지되지 않고, 텅스텐 함량이 제올라이트 g당 1.1mmol인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행되어 텅스텐이 함침된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 38인 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0078] <비교예 1>
- [0079] 실시예 1에 있어서, 사용한 Beta 제올라이트가 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 25 상용 Beta 제올라이트(CP814E, Zeolyst사에서 구입)인것을 제외하고는, 니켈 및 텅스텐 함침량 및 조건이 실시예 1과 동일하게 수행되어 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0080] <비교예 2>
- [0081] 실시예 1에 있어서, 사용한 Beta 제올라이트가 제조예 2에서 제조된SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>몰비가 80인 Beta 제올라이트인 것을 제외하고는, 니켈 및 텅스텐 함침량 및 조건이 실시예 1과 동일하게 수행되어 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0082] <비교예 3>

[0083] 실시예 1에 있어서, 니켈의 함량이 제올라이트 g당 1.1mmol이며, 텅스텐이 담지 되지 않는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행되어 니켈이 함침된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 38인 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0084] <비교예 4>

[0085] 실시예 1에 있어서, Beta 제올라이트가 제조예 1에서 제조된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 55인 탈알루미늄된 Beta 제올라이트를 사용하고, 니켈의 함량은 제올라이트 g당 1.1 mmol, 텅스텐의 함량은 제올라이트 g당 0.55 mmol인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행되어 니켈-텅스텐이 함침된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 몰비가 55인 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0086] <비교예 5>

[0087] 실시예 1에 있어서, Beta 제올라이트가 제조예 1에서 제조된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 55인 탈알루미늄된 Beta 제올라이트를 사용하고, 니켈의 함량은 제올라이트 g당 1.1 mmol, 텅스텐의 함량은 제올라이트 g당 2.2 mmol인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행되어 니켈-텅스텐이 함침된 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 55인 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0088] <실험예 1>

[0089] SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 38인 상용 Beta 제올라이트와 제조예 1 및 2에서 제조된 탈알루미늄된 Beta 제올라이트의 결정구조를 알아보고자, 이를 X-Ray Diffraction(XRD)로 분석하였으며, 도 1에 나타내었다.

[0090] 상기 도 1의 그래프에서 나타낸 바와 같이, Beta 제올라이트를 산처리하여 탈알루미늄한 제조예 1 및 2의 Beta 제올라이트의 결정구조는 상용 Beta 제올라이트와 비교시 붕괴되지 않고 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0091] 또한 표 1은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>몰비가 25, 38인 2종의 상용 Beta 제올라이트 및 제조예 1 및 2의 탈알루미늄된 Beta 제올라이트의 표면적을 질소흡착법에 의해 분석한 결과이다.

표 1

[0092]

| 구분        | 제올라이트    | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>몰비 | 표면적(m <sup>2</sup> /g) |                |                  |
|-----------|----------|--|------------------------|----------------|------------------|
|           |          |  | 총 표면적<br>(Total)       | 세공 (micropore) | 외부<br>(external) |
| 상용 CP814C | Beta(25) | 25   | 558                    | 368            | 190              |
| 상용 CP814E | Beta(38) | 38   | 588                    | 465            | 123              |
| 제조예 1     | Beta(55) | 55   | 590                    | 456            | 134              |
| 제조예 2     | Beta(80) | 80   | 588                    | 425            | 163              |

[0093] 상기 표 1에 나타낸 총 표면적은 BET(Brunauer-emmett-teller) 계산법에 의해 계산되었고, 세공 표면적은 t-plot 법에 의해 계산되었다.

[0094] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 Beta 제올라이트를 산처리하여 탈알루미늄한 후의 표면적의 차이가 없는 것으로 보아, 제올라이트의 세공구조의 큰 변화없이 유지되고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0095] 도 2는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>몰비가 25, 38인 2종의 상용 Beta 제올라이트 및 제조예 1 및 2의 탈알루미늄된 Beta 제올라이트

트의 산성도를 암모니아 승온탈착법(NH<sub>3</sub>-TPD, Temperature Programmed Desorption)에 의해 분석한 결과이다. Beta 제올라이트를 산처리하여 탈알루미늄을 진행할수록 전체적인 산성도가 감소함을 확인할 수 있다.

- [0096] <실험예 2>
- [0097] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 촉매들을 사용하여 1-메틸 나프탈렌의 선택적 개환반응을 통한 기체수율, 중간유분 및 BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌)의 수율을 알아보고자 연속식 고정층 반응시스템을 이용하여 실시하였다.
- [0098] 1/2" 반응기에 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 1g 충전하고, 수소를 100 SCCM의 유량으로 흘려주면서 400℃, 상압에서 8시간 동안 전처리를 수행하였다.
- [0099] 전처리 후 반응온도는 400℃를 유지하고 반응압력은 BPR(Back Pressure Regulator)을 이용하여 50barg로 올린 후, 수소의 유량을 175 SCCM으로 증가시켰으며, 반응원료인 액상의 1-메틸 나프탈렌(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>, 95%)을 고압피스톤펌프를 이용하여 0.037ml/min의 유속으로 주입하여 선택적 개환 반응을 수행하였다. 이때 1-메틸 나프탈렌에 대한 수소의 몰비는 30이다.
- [0100] 이 후 촉매 반응에 의한 생성물은 상온에서 냉각되고, 냉각된 액상 생성물은 2 내지 3시간 간격으로 샘플링하여 그 양을 측정하였으며, 아래와 같은 계산식에 의해 기체 수율을 계산하였다.
- [0101] 기체 수율(중량%) = (1-메틸나프탈렌 유량 - 액상생성물 유량) / (1-메틸나프탈렌 유량) × 100
- [0102] 상기 샘플링된 액상의 반응생성물은 DB-5MS UI컬럼(60m, 0.25mm,0.25)이 장착된 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Agilent 7890A-5975C)를 통해 정성분석을 수행하여 그의 성분 조성을 확인하였고, 동일 컬럼이 장착된 GC(Younglin 6100 GC)의 FID(Flame ionization detector)를 이용하여 정량분석을 수행하여 각 성분의 농도를 확인하였다.
- [0103] GC 분석을 통해 본 발명에서는 1-메틸 나프탈렌(1mNap)의 전환율 및 기체 수율 뿐만 아니라 BTEX수율과 BTEX를 포함하는 (알킬) 벤젠과 같은 선택적 개환 반응 생성물, 데칼린, (알킬) 테트라린과 같은 수소화 생성물, 경질 탄화수소를 모두 포함하는 중간유분의 수율을 계산할 수 있다.
- [0104] 이에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 촉매들의 1-메틸 나프탈렌의반응 진행 12시간 후의 결과를 표 2에 나타내었다.

**표 2**

| 촉매    | 제올라이트<br>SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>몰비 | 함량<br>mmol/g-zeolite |      | 1mNap<br>전환율<br>중량 % | 수율, 중량% |      |      |
|-------|---|----------------------|------|----------------------|---------|------|------|
|       |   | Ni                   | W    |                      | 기체      | BTEX | 중간유분 |
|       |   |                      |      |                      |         |      |      |
| 실시예 1 | 38  | 1.1                  | 1.1  | 98.2                 | 34.4    | 41.5 | 58.8 |
| 실시예 2 | 55  | 1.1                  | 1.1  | 99.9                 | 40.9    | 44.7 | 60.4 |
| 비교예 1 | 25  | 1.1                  | 1.1  | 98.8                 | 45.9    | 33.2 | 49.7 |
| 비교예 2 | 80  | 1.1                  | 1.1  | 75.5                 | 25.0    | 16.2 | 44.6 |
| 실시예 3 | 38  | 0                    | 1.1  | 95.7                 | 37.8    | 39.0 | 56.8 |
| 비교예 3 | 38  | 1.1                  | 0    | 61.8                 | 10.8    | 14.0 | 26.8 |
| 비교예 4 | 55  | 1.1                  | 0.55 | 87.4                 | 24.3    | 26.1 | 45.0 |
| 비교예 5 | 55  | 1.1                  | 2.2  | 77.2                 | 25.3    | 22.7 | 43.8 |

- [0106]
- [0107] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 35 내지 70의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비를 갖는 Beta 제올라이트를 이용한 촉

매인 실시예 1 및 실시예 2에 있어서, 1-메틸 나프탈렌 전환율 및 BTEX, 중간 유분 수율이 모두 높은 값을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 반면, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 25인 비교예 1의 경우 1- 메틸 나프탈렌의 전환율은 98.8 %로 높지만, 낮은 수율의 BTEX 생성물 및 중간유분을 갖으며, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 80인 비교예 2의 경우에는 모든 생성물이 매우 낮은 수율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

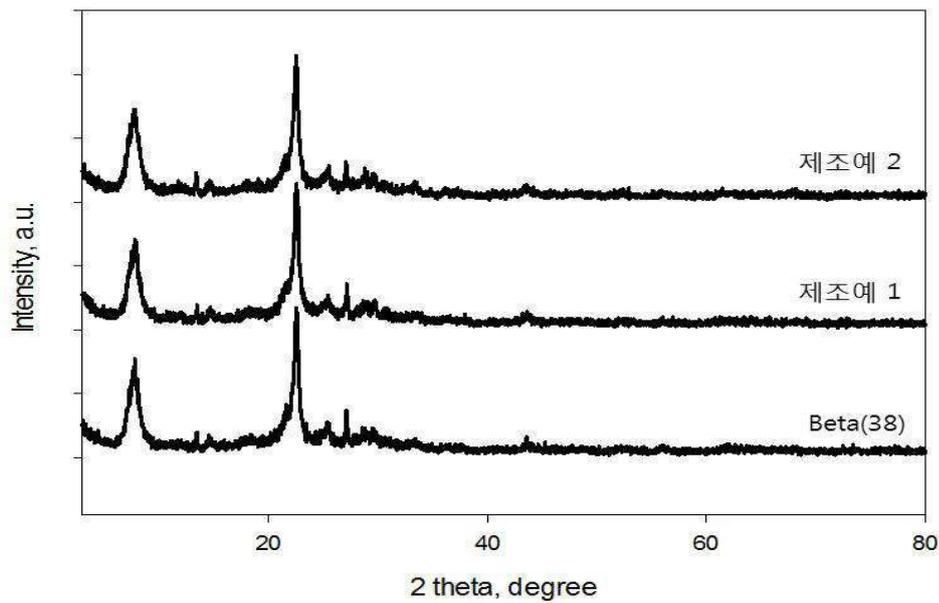
[0109] 또한 본 발명에 따른 Beta 제올라이트의 텅스텐 함량이 제올라이트 g 당 0.7 내지 2.0 mmol인 촉매의 경우, 1-메틸 나프탈렌 전환율 및 BTEX, 중간 유분 수율이 모두 높은 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0110] 니켈 금속 단독으로 함침된 촉매인 비교예 3의 경우는 높은 성능을 보이지 않지만, 텅스텐에 니켈을 추가한 비교예 4 및 5의 경우 1-메틸 나프탈렌 전환율 및 BTEX, 중간 유분 수율이 소폭 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0111] 즉, Beta 제올라이트에 금속 담지한 촉매를 이용하여 반응을 진행하면 다환 방향족 탄화수소의 부분 수소화 및 개환 반응이 조절되어 고수율의 중간 유분 및 BTEX 화합물을 선택적으로 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.

**도면**

**도면1**



도면2

