



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월24일
(11) 등록번호 10-2458574
(24) 등록일자 2022년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/44 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/06* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C10G 47/18* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 29/44 (2013.01)
B01J 37/0009 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-7013895
 (22) 출원일자(국제) 2017년10월17일
 심사청구일자 2020년09월25일
 (85) 번역문제출일자 2019년05월14일
 (65) 공개번호 10-2019-0071747
 (43) 공개일자 2019년06월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2017/056442
 (87) 국제공개번호 WO 2018/073743
 국제공개일자 2018년04월26일
 (30) 우선권주장
 16194126.5 2016년10월17일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020010725 A*
 WO2016005297 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
 네덜란드 베겐 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
 (72) 발명자
교시, 아심 쿠말
 미국, 텍사스 77478, 슈가 랜드 인터스트리얼 불리바드 1600
칸마메도바, 알라
 미국, 텍사스 77478, 슈가 랜드 인터스트리얼 불리바드 1600
스티븐슨, 스콧 에이.
 미국, 텍사스 77478, 슈가 랜드 인터스트리얼 불리바드 1600
 (74) 대리인
특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **C5-C12 탄화수소 혼합물로부터 BTX를 생성하는 공정**

(57) 요약

본 발명은 (i) 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체를 제공하는 단계로서, 상기 성형체는 성형, 소성 및 냉각에 의하여 얻어지며, 상기 제올라이트는 25-75의 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃) 몰비를 갖는 ZSM-5이며; (ii) 선택적으로 상기 성형체를 적어도 1시간 동안 100-300℃의 온도에서 건조하는 단계; (iii) 수소화 금속을 상기 촉매 전체에 대하여 0.010-0.30 중량%이 되도록 2시간 이하의 기간 동안 침지하여 상기 성형체 상에 수소화 금속을 침착시키는 단계; (iv) 선택적으로 상기 금속이 침착된 성형체를 물로 행구는 단계; 및 (v) 상기 금속 침착된 성형체를 공기 중에서 1-5 시간 동안 250-300℃의 온도로 열처리하는 단계;를 포함하는 수소화 분해 촉매의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 촉매는 0.05 중량% 미만의 나트륨 및 세슘을 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/06 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C10G 47/18 (2013.01)

C10G 2300/70 (2013.01)

C10G 2400/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수소화 분해(hydrocracking) 촉매를 제조하는 방법으로서,

(i) 제올라이트(zeolite) 및 바인더(binder)로 구성되는 압출물(extrudate)을 제공하는 단계, 상기 바인더는 알루미늄이요, 여기서 상기 압출물은 성형, 소성(calcination) 및 냉각에 의하여 얻어지고, 상기 제올라이트는 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비가 25-75인 ZSM-5이며, 상기 제올라이트는 수소 형태(hydrogen form)이고 염기 교환되지 않은(not base exchanged) 것임;

(ii) 0.5 내지 1.5시간의 기간 동안 함침(impregnation)에 의하여 상기 압출물 상에, Pt인 수소화 금속(hydrogenation metal)을, 상기 수소화 금속의 양이 전체 촉매에 대하여 0.015-0.095 중량%가 되도록 침착(depositing)시키는 단계; 및

(iii) 상기 금속이 침착된 압출물을 공기 중에서 270-290℃의 온도로 1-3시간의 기간 동안 열처리하는 단계;

들을 상기의 일련의 순서대로 포함하나,

상기 방법은,

- 단계 (i) 이후 및 단계 (ii) 전에, 상기 압출물을 1시간 이상의 기간 동안 100-300℃의 온도에서 건조시키는 단계;

- 단계 (ii) 이후 및 단계 (iii) 전에 상기 금속이 침착된 압출물을 물로 행구는(rising) 단계;

를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

촉매는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 총량을 촉매의 전체 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트는 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)의 몰 비가 30-65인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 수소화 금속의 양은 상기 촉매 총량에 대하여 0.035-0.080 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

수소화 분해 촉매는, 상기 전체 촉매 100 중량부를 기준으로, 0.01 중량부 미만의 주석, 0.02 중량부 미만의 납, 0.01 중량부 미만의 비스무트, 및 0.01 중량부 미만의 폴리브덴을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 수소화 분해 촉매 내의 상기 바인더의 함량은 상기 촉매 총량에 대하여 10-50 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수소화 분해 촉매는 0.1-15 mm의 평균 직경을 갖는 압출물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소화 분해 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 수소의 존재 하에 상기 공급물 스트림을 상기 촉매에 접촉시킴으로써 C₅-C₁₂ 탄화수소를 포함하는 혼합 공급물 스트림으로부터 BTX를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] WO 02/44306 A1 및 WO 2007/055488 A1에는 방향족 탄화수소 화합물 및 LPG(액화 석유 가스; C₂, C₃ 및 C₄ 탄화수소의 혼합물)가 30-250℃의 비등점을 갖는 혼합 탄화수소 공급 원료(feedstock)로부터 생산될 수 있다는 점이 이미 기재되어 있다. 따라서, 30-250℃의 비등점 및 수소를 갖는 탄화수소 공급 원료가 반응 존(reaction zone)에 도입되고, 여기서 상기 탄화수소 공급 원료는 촉매의 존재 하에 하이드로 알킬화 및/또는 트랜스 알킬화를 통해 BTX(Benzene, Toluene, and mixed Xylene; 벤젠, 톨루엔 및 혼합 자일렌)에 풍부한 방향족 탄화수소 화합물로 전환되고, 수소화 분해를 수행하고 방향족 탄화수소 화합물 및 LPG를 각각 기체-액체 분리 및 증류(distillation)에 의하여 회수함으로써 LPG에 풍부한 비방향족 탄화수소 화합물로 전환된다. WO 02/44306 A1 및 WO 2007/055488 A1의 방법은 용매 추출법을 사용하지 않고 화학 그레이트(chemical grade) BTX를 생산하는 것을 불가능하게 하는 BTX와 동시 비등(co-boil)하는 비교적 다량의 비방향족 탄화수소 및 생산된 LPG를 소비하여 얻은 비교적 다량의 연료 가스(fuel gas)를 포함하는 생성물 스트림을 생성한다.

- [0003] US2009/0272672는 촉매 방향족화 및 이어서 수소화 탈알킬화 반응을 거치는 C₄-C₁₀ 지방족 및 시클로 지방족 생성물과 혼합된 C₈-C₁₄ 알킬방향족 화합물의 촉매 수소화 탈알킬화 공정을 개시한다. 이 공정에서, 상기 탄화수소는 400 내지 650°C의 온도, 2 내지 4 MPa의 압력 및 H₂/공급원료의 몰비가 3 내지 6인 조건에서 커플된 백금-몰리브덴 커플에 의하여 개질된 5-100의 SiO₂/Al₂O₃의 몰비를 갖는 ZSM-5에 의하여 처리된다.
- [0004] US2006/0287564에는 탄화수소 공급 원료를 C₆ 이하의 탄화수소 스트림과 C₇ 이상의 탄화수소 스트림으로부터 분리하는 것을 포함하여 탄화수소 혼합물로부터 벤젠의 생산을 증가시키는 방법이 기재되어 있다. C₆ 이하의 탄화수소 스트림은 용매 추출 공정을 통해 비 방향족 탄화수소 스트림과 방향족 탄화수소 스트림으로 분리된다. C₇ 이상의 탄화수소 스트림은 백금/주석 또는 백금/납을 포함하는 촉매의 존재 하에 반응에 제공된다.
- [0005] US3957821은 벤젠 및 더 경질인(lighter) 성분이 대부분 제거된 중질 개질유(heavy reformates)를 처리하는 공정을 기술한다. 제거된 스트림은 충전물 중 벤젠의 주요 부분을 포함하고 톨루엔의 상당 부분을 포함할 수 있다.
- [0006] WO2013/182534는 수소화 분해/수소화 탈황(hydrodesulphurization) 촉매를 사용하여 C₅-C₁₂ 탄화수소 혼합물로부터 BTX를 제조하는 방법을 개시한다. WO2013/182534에 따르면, 상기 공정은 실질적으로 BTX의 공비등물질(co-boiler)을 포함하지 않는 혼합물을 생성하므로, 화학 그레이트(chemical grade) BTX가 용이하게 얻어질 수 있다.
- [0007] WO2013182534는 유리하게는 화학 그레이트(chemical grade) BTX를 제공하지만, BTX 및 LPG와 같은 바람직한 성분을 더 많이 포함하고 메탄과 같은 성분을 보다 적은 양으로 포함하는 폐수(effluent)를 생산하는 공정에 대한 요구가 있다.
- [0008] US2004/082461은 a) 분자 체(sieve)-바인더 압출체를 대응하는 pH 8 이하의 VIII족 금속 질산염 수용액에 접촉시키고, 용액 중 VIII족 금속 양이온과 압출체 내의 흡착 자리(sorption site) 수의 몰비를 1 이상으로 조절하고 b) 상기 a) 단계에서 얻어진 분자 체-바인더 압출체를 건조함으로써 분자 체-바인더 압출체 상에 VIII족 금속을 함침시키는 방법을 개시하고 있으며, 상기 바인더는 본질적으로 알루미늄이 없는 저산도 난용성(refractory) 산화물을 포함한다.
- [0009] US2014/0316179는 탄화수소 방향족화 촉매를 제조하는 방법을 개시한다. 형성된 촉매를 제조하는 방법은 하기를 포함할 수 있다: 미소성된(uncalcined) Ge-ZSM-5 제올라이트 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 형성된 제올라이트로 형성하는 단계; 0.1 중량% 이하의 잔류(residual) 탄소만을 포함하도록 상기 형성된 제올라이트를 소성하는 단계; 상기 형성된 제올라이트를 세습과 이온 교환하여 비산성(non-acidic)화하는 단계; 상기 형성된 제올라이트 상에 백금을 침착(depositing)시키는 단계; 및 상기 형성된 제올라이트를 가열하여 최종 촉매를 얻는 단계; 여기서 상기 최종 촉매는 4.0 내지 4.8 중량%의 세습 및 0.4 내지 1.5 중량%의 백금을 포함한다.
- [0010] US2014/039233은 분자당 분자당 3 내지 12 탄소 원자를 갖는 알칸을 방향족 탄화수소로 전환하는 데 적합한 촉매 조성물을 개시하며, 상기 촉매 조성물은 하기를 포함한다: MN/MA/Ga-제올라이트, 여기서 MN은 하나 이상의 귀금속(noble metals)을 나타내고, MA는 하나 이상의 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속을 나타낸다. 상기 MN/MA/Ga-제올라이트는 하기를 포함하는 제올라이트이다: 상기 MN/MA/Ga-제올라이트 전체에 대하여 0.01 내지 10 중량%의 MN; 상기 MN/MA/Ga-제올라이트 전체에 대하여 0.01 내지 10 중량%의 MA; 및 상기 MN/MA/Ga-제올라이트 전체에 대하여 0.01 내지 10 중량%의 갈륨(Ga).
- [0011] 공개되지 않고 동시 계류 중인(co-pending) 출원 PCT/EP2016/069554호에는 수소화 분해 촉매를 사용하여 BTX를 생산하는 공정이 개시되어 있고, 상기 수소화 분해 촉매는 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체 및 상기 성형체 상에 침착된 수소화된 금속이 침착되어 있으며, 상기 수소화된 금속의 함량은 상기 촉매 전체에 대하여 0.01 내지 0.3 중량%이고, 상기 제올라이트는 실리카(SiO₂)와 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비가 25 내지 75인 ZSM-5이다. 이 출원은 실리카(SiO₂)와 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비가 25 내지 75인 ZSM-5를 포함하는 이러한 촉매가 충분히(sufficiently) 높은 시간당 공간 속도(Weight Hourly Space Velocity, WHSV)에서 낮은 비율의 메탄을 포함하고 실질적으로 BTX의 공비등물질(co-boiler)을 포함하지 않는 수소화 분해 생성물 스트림을 구현한다는 것을 보여준다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 국제특허공보 W02017-032672 A1호 (2017.03.02, 국제공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 수소화 분해 촉매를 제조하는 것은 하기의 다단계를 포함할 수 있다: 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체를 제공하는 단계, 상기 형성된 성형체를 소성하는 단계, 및 추가적으로 상기 성형체를 건조하는 단계, 상기 성형체 상에 수소화된 금속을 침착시키는 단계, 상기 수소화 금속이 침착된 성형체를 행구거나 세척하는 단계, 및 그것을 열처리하는 단계.

[0014] 상기 단계들 중 하나 이상에서 시간, 에너지 및 재료를 절약함으로써 효율적인 방식으로 바람직한 활성(activity)을 갖는 수소화 분해 촉매를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

[0015] 수소화 분해 촉매를 제조하는 방법 및 C₅-C₁₂ 탄화수소 공급물 스트림을 상술한 및/또는 다른 요구가 충족되는 BTX를 포함하는 생성물 스트림으로 전환시키는 공정을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

과제의 해결 수단

[0016] 따라서, 본 발명은:

[0017] (i) 제올라이트(zeolite) 및 바인더를 포함하는 성형체를 제공하는 단계로서, 상기 성형체는 성형, 소성 및 냉각에 의하여 얻어지고, 상기 제올라이트는 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비가 25-75인 ZSM-5이며;

[0018] (ii) 선택적으로 100-300°C에서 적어도 1시간 동안 상기 성형체를 건조하는 단계;

[0019] (iii) 2시간 이하의 기간 동안 함침에 의하여 상기 성형체 상에 수소화 금속을 침착시켜 상기 수소화 금속의 양이 상기 촉매에 대하여 0.010-0.30 중량%가 되도록 하는 단계;

[0020] (iv) 선택적으로 상기 금속이 침착된 성형체를 물로 행구는 단계; 및

[0021] (v) 상기 금속이 침착된 성형체를 공기 중에서 250-300°C의 온도로 1-5시간 동안 열처리하는 단계;

[0022] 를 포함하는 수소화 분해 촉매 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 따른 수소화 분해 촉매 제조 단계를 포함하고, 추가적으로:

[0024] (a) C₅-C₁₂ 탄화수소를 포함하는 수소화 분해 공급물 스트림을 제공하는 단계;

[0025] (b) 상기 수소화 분해 공급물 스트림을 수소의 존재 하에, 425-580°C의 온도, 300-500kPa 게이지의 압력 및 3-30 h⁻¹의 시간당 공간 속도(Weight Hourly Space Velocity, WHSV)를 포함하는 공정 조건 하에서, 선행하는 청구항 중 어느 하나의 방법에 의하여 형성된 상기 수소화 분해 촉매에 접촉시켜 BTX를 포함하는 수소화 분해 생성물 스트림(product stream)을 생성하는 단계; 및

[0026] (c) 상기 BTX를 상기 수소화 분해 생성물 스트림으로부터 분리하는 단계;

[0027] 의 추가 단계를 포함하는 BTX 생산 공정을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 방법에 의하여 얻어지는 상기 수소화 분해 촉매는, 본 발명에 따른 BTX 생산을 위한 공정에 사용되며, 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체 및 상기 성형체 상에 침착된 수소화된 금속을 포함하며, 상기 수소화된 금속의 함량은 상기 촉매 전체에 대하여 0.010-0.03 중량%이며, 상기 제올라이트는 25 내지 75의 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비를 갖는 ZSM-5이다. 상기 상기 성형된 촉매의 제올라이트는 수소 형태이다

(in the hydrogen form).

- [0029] 발명자들은 놀랍게도 25 내지 75의 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃) 물비를 갖는 고성능(high performance) 촉매는 일반적으로 촉매 제조 과정에서 필수적인 것으로 여겨졌던 몇몇 단계의 시간(periods)을 생략 또는 단축하는 극히 효율적인 방식으로 제조될 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0030] 선행 기술에서는 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체를 수소화 촉매의 침착(deposition) 전에 전-건조(pre-drying)시키는 것이 필수적이라고 여겨져 왔다. 그러한 전-건조는 희망하는 촉매 성능을 제공하기 위한 본 발명에 따른 성형체에는 필요하지 않다는 것을 알게 되었다.
- [0031] 상기 성형체는 상기 성형체 상에 수소화 금속을 침착시키기 위하여 함침하는 단계를 거친다. 놀랍게도 함침 지속 시간이 현저하게 감소될 수 있다는 것이 밝혀졌다—예를 들어, 희망하는 촉매 성능을 제공하기 위하여 최대 2시간의 지속시간까지 감소되었다. 전형적으로, 종래의 공정에 따른 함침 지속 시간은 약 60℃의 온도에서 약 24 시간이었다.
- [0032] 또한, 상기 금속이 침착된 성형체를 물로 헹구거나 세척하는 단계는 생략될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 여기서, “헹굼(rinsing)” 및 “세척(washing)”이라는 용어는 상호 바꿔 사용할 수 있다. 종래 공정에 따른 헹굼 또는 세척 단계는 대량의 탈이온수(DI water)를 요구하였으며, 그로 인하여 이러한 공정의 생략으로 비용을 절감할 수 있다. 얻어진 생성물은 이어서 소성되고 이 또한 짧은 시간 동안 수행되고—예를 들어, 최대 5시간. 전형적으로 종래 공정에 따른 소성 지속 시간은 20 내지 24시간이었다.
- [0033] 그러므로, 본 발명에 따른 방법은 당업계에 알려진 방법과 비교했을 때 매우 짧은 시간 안에 촉매를 제공하며, 또한 희망하는 촉매 성능을 가진 촉매를 제공한다.
- [0034] 상기 촉매를 사용하는 본 발명에 따른 공정은 높은 시간당 공간 속도(WHSV)에서 낮은 메탄 비율을 포함하고 실질적으로 공비등물질(co-boiler)이 없는 BTX를 포함하는 수소화 분해 생성물 스트림을 생성한다. 낮은 메탄 비율은 C₂-C₄ 탄화수소 및 BTX와 같은 가치 있는 성분이 수소화 분해 생성물 스트림 내에 더 많이 존재함을 의미한다. BTX의 공비등물질이 생성물 스트림 내에 존재하지 않음은 상기 생성물 스트림의 단순한 증류법(distillation)에 의하여 화학 그레이트(chemical grade) BTX를 얻을 수 있도록 한다. 이것은 비교적 높은 수준의 WHSV에 의하여 달성될 수 있으며, 이것은 의도한 생성물이 소량의 반응기를 필요로 하는 보다 높은 속도로 얻어져 더 작은 자본 지출(capital expenditure, CAPEX)를 초래할 수 있음을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본원에서 사용되는 용어 “C_n 탄화수소” (n은 양의 정수)는 n개의 탄소 원자를 가지는 모든 탄화수소를 나타낸다. 더욱이, 용어 “C_{n+} 탄화수소” 는 n 또는 그 이상의 탄소 원자를 갖는 모든 탄화수소 분자를 나타낸다. 따라서, 용어 “C₅₊ 탄화수소” 는 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소의 혼합물을 나타낸다.
- [0036] **a) 단계**
- [0037] 본 발명에 따른 공정의 a) 단계에 따르면, C₅-C₁₂ 탄화수소를 포함하는 수소화 분해 공급물 스트림이 제공된다.
- [0038] **수소화 분해 공급물 스트림**
- [0039] 본 발명의 공정에서 사용되는 수소화 분해 공급물 스트림은 C₅-C₁₂ 탄화수소를 포함하는 혼합물이고, 바람직하게는 30-195℃ 범위의 비등점을 갖는다. 바람직하게는, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 주로 C₆-C₈ 탄화수소를 포함한다.
- [0040] 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 신규 공급 스트림을 공급하고 선택적으로 그것을 다른 스트림—예를 들어 상기 수소화 분해 생성물 스트림, 예를 들어 필요에 따라 톨루엔—으로부터 재사용된 스트림과 혼합함으로써 제공될 수 있다. 다른 스트림과의 혼합은 선택적이다. 만약, 예컨대 재사용 스트림과의 혼합이 일어나지 않는다면, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 신규 공급물 스트림과 동일한 것이다. 신규 공급물 스트림의 적절한 예는 제 1 단계 또는 다단계 수-처리된 열분해 가솔린, 직류 나프타(straight run naphtha), 수분해된 가솔린, 경질 코커 나프타(light coker naphtha), 및 코크스 오븐 경유(coke oven light oil), FCC 가솔린, 개질유(reformate) 또는 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 이들은 선택적으로 수소화, 모노-방향족 화합물의 농축(enrichment), 및/또는 탈펜탄화(depentanization)를 거친다.

- [0041] 예를 들어, 제1 단계 수처리된 열분해 가솔린의 전형적인 조성물은 10 내지 15 중량%의 C₅ 올레핀, 2 내지 4 중량%의 C₅ 파라핀(paraffins) 및 시클로파라핀(cycloparaffins), 3 내지 6 중량%의 C₆ 올레핀, 1 내지 3 중량%의 C₆ 파라핀 및 나프텐(naphthenes), 25 내지 30 중량%의 벤젠, 15 내지 20 중량%의 톨루엔, 2 내지 5 중량%의 에틸벤젠, 3 내지 6 중량%의 자일렌(xylene), 1 내지 3 중량%의 트리메틸벤젠, 4 내지 8 중량%의 디시클로펜타디엔, 및 10 내지 15 중량%의 C₉₊ 방향족(aromatics), 알킬스티렌(alkylstyrenes) 및 인덴(indenes)(“Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, and Use of Solid Catalysts” (1987) J. F. Le Page의 표 E3.1 참조)을 포함할 수 있다.
- [0042] 본 공정 내에서 사용되는 수소화 분해 촉매를 포함하는 촉매 침대(catalyst bed) 내의 발열(exotherm)을 감소시키기 위하여 상기 수소화 분해 공급물 스트림 내에 포함된 비방향족 화합물은 포화되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 바람직하게는 신규 공급물 스트림은 수소화된 스트림이다. 상기 수소화는 유리하게는 수소화 탈황 기능을 더 가진다. 이것은 신규 공급물 스트림이 낮은 황 함량을 가지도록 한다는 점에서 이점이 있다. 상기 신규 공급물 스트림 내의 낮은 황 함량은 상기 수소화 분해 촉매가 수소화 탈황(hydrodesulphurization) 기능을 가질 필요가 없도록 한다는 점에서 이점을 갖는다.
- [0043] 본 발명의 공정에서 사용되는 신규 공급물 스트림 또는 수소화 분해 공급물 스트림은 300 wppm 이하의 황(즉, 공급물의 총 중량에 대해 임의의 화합물에 존재하는 황 원자의 중량)을 포함할 수 있다.
- [0044] 일부 구체예에서, 상기 본 발명의 공정에서 사용되는 신규 공급물 스트림은 모노-방향족 화합물 내에서 농축되도록 처리되는 스트림이다. 여기에 사용된 용어 “모노-방향족 화합물(mono-aromatic compound)”은 오로지 하나의 방향족 고리만을 갖는 탄화수소를 의미한다. 혼합된 탄화수소 스트림 내의 모노-방향족 화합물의 함량을 농축하기 위한 적절한 수단(means) 및 방법은 예를 들어, the Maxene 공정(Bhirud (2002) Proceedings of the DGMK-conference 115-122 참조)과 같이 당업계에 잘 알려져 있다.
- [0045] 일부 실시예에서, 본 발명의 공정에 사용되는 신규 공급물 스트림은 탈펜탄화된다(depentanized). 바람직하게는 상기 신규 공급물 스트림은 5 중량% 이하의 C₅ 탄화수소, 더 바람직하게는 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하의 탄화수소를 포함한다.
- [0046] 바람직하게는, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 벤젠 제거 단계 또는 C₆ 탄화수소 제거 단계를 포함하지 않는 공정에 의하여 제공된다. 이것은 벤젠의 의도적인 제거가 상기 수소화 분해 공급물 스트림 또는 신규 공급물 스트림의 제공 단계에서 수행되지 않는 것을 의미한다. 본 발명에 따르면, 상기 수소화 분해 공급물 스트림 내에 존재하는 벤젠 공비등물(cobolers)은 유리하게는 유용한 LPG로 전환된다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 적어도 10 중량%의 벤젠, 예를 들어, 적어도 20 중량%의 벤젠, 적어도 30 중량%의 벤젠 또는 적어도 40 중량%의 벤젠, 및/또는 90 중량% 이하의 벤젠, 예를 들어 적어도 80 중량% 이하, 적어도 70 중량% 이하, 적어도 60 중량% 이하, 또는 적어도 50 중량% 이하의 벤젠을 포함할 수 있다.
- [0048] 바람직하게는, 상기 신규 공급물 스트림은 적어도 10 중량%의 벤젠, 예를 들어 적어도 20 중량%의 벤젠, 적어도 30 중량%의 벤젠, 또는 적어도 40 중량%의 벤젠, 및/또는 90 중량% 이하의 벤젠, 예를 들어 80 중량% 이하, 60 중량% 이하, 또는 50 중량% 이하의 벤젠을 포함할 수 있다.
- [0049] **b) 단계**
- [0050] 본 발명에 따른 공정의 b) 단계에 따르면, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 수소화 분해 반응기 내의 수소 존재 하에서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 수소화 분해 촉매와 접촉된다.
- [0051] 본 발명의 공정의 수소화 분해 단계에 의하여 생성된 생성물(수소화 분해 생성물 스트림)은 LPG, BTX 및 메탄을 포함한다.
- [0052] 여기서 용어 “LPG”는 “액화 석유 가스(liquefied petroleum gas)”라는 용어의 잘 알려진 두문자어를 의미한다. LPG는 일반적으로, 예를 들어, C₂, C₃ 및 C₄ 탄화수소의 혼합물과 같은 C₂-C₄ 탄화수소의 혼합물로 이루어진다.
- [0053] 여기서 용어 “BTX”는 당업계에 잘 알려져 있고, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물을 의미한다.

- [0054] 여기서 사용된 용어 “화학 그레이트 BTX(chemical grade BTX)”는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌을 제외한 탄화수소를 5 중량% 미만으로 포함하는 탄화수소 혼합물을 의미하고, 바람직하게는 4 중량% 미만의 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 외의 탄화수소, 더욱 바람직하게는 3 중량% 미만의 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 외의 탄화수소, 가장 바람직하게는 2.5 중량% 미만의 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 외의 탄화수소를 포함하는 탄화수소 혼합물을 의미한다.
- [0055] 또한, 본 발명의 공정에 의하여 제조된 “화학 그레이트 BTX”는 1 중량% 미만의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를 포함하며, 바람직하게는 0.7 중량% 이하의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를, 더욱 바람직하게는 0.5 중량%의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를, 그리고 가장 바람직하게는 0.2 중량% 미만의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를 포함한다. 가장 중요한 오염물질은 벤젠과 가까운 비등점을 갖는 비-방향족 화합물로서, 메틸시클로펜탄(methylcyclopentane), n-헥산(n-hexane), 2-메틸펜탄(2-methylpentane) 및 3-메틸펜탄(3-methylpentane)을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 톨루엔과 가까운 비등점을 갖는 가장 중요한 비-방향족 화합물은 2,4-디메틸펜탄(2,4-dimethylpentane), 3,3-디메틸펜탄(3,3-dimethylpentane), 및 2,2-디메틸펜탄(2,2-dimethylpentane)을 포함한다.
- [0056] 따라서, 상기 수소화 분해 생성물 스트림에는 실질적으로 비방향족 C₆₊ 탄화수소가 없다. 여기서 의미하는 바와 같이, 용어 “수소화 분해 생성물 스트림에 실질적으로 비-방향족 C₆₊ 탄화수소가 없다(hydrocracking product stream substantially free from non-aromatic C₆₊ hydrocarbons)”는 것은 상술한 수소화 분해 생성물 스트림은 1 중량% 미만의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를 포함하는 것을 의미하고, 바람직하게는 0.7 중량% 미만의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소, 더 바람직하게는 0.5 중량%의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소, 그리고 가장 바람직하게는 0.2 중량% 미만의 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를 포함하는 것을 의미한다.
- [0057] 용어 “방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon)”는 당업계에 잘 알려져 있다. 따라서, 용어 “방향족 탄화수소”는 안정한 고리형 공액(conjugated) 탄화수소(비편재화에 의하여)를 의미하고, 이 화합물은 예를 들어 케쿨레 구조에 따른 가상적인 편재화된 구조보다 현저한 안정성을 갖는다. 주어진 탄화수소에 대한 가장 잘 알려진 방향족성의 측정 방법은 주어진 탄화수소의 방향족성을 측정하는데 가장 일반적인 방법은 1H NMR 스펙트럼에서 황굴성(diatropicity)의 관찰, 예컨대 벤젠 고리 양성자의 7.2 내지 7.3ppm 범위에 화학적 이동의 존재이다.
- [0058] 본 발명의 공정에서 생성된 수소화 분해 생성물 스트림은 바람직하게는 5 중량% 미만의 메탄을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 공정에서 생성된 상기 수소화 분해 생성물 스트림은 4 중량% 미만의 메탄을, 더욱 바람직하게는 3 중량% 미만의 메탄을, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만의 메탄을, 더욱 바람직하게는 1.5 중량% 미만의 메탄을, 더욱 바람직하게는 1.4 중량% 미만의 메탄을, 더욱 바람직하게는 1.3 중량% 미만의 메탄을, 더욱 바람직하게는 1.2 중량% 미만의 메탄을, 더욱 바람직하게는 1.1 중량% 미만의 메탄을, 그리고 가장 바람직하게는 1 중량% 미만의 메탄을 포함한다.
- [0059] 바람직하게는, 상기 수소화 분해 생성물 스트림은 또한 실질적으로 C₅ 탄화수소를 포함하지 않는다. 여기서 의미하는 것과 같이, 용어 “수소화 분해 생성물 스트림이 실질적으로 C₅ 탄화수소를 포함하지 않는다(hydrocracking product stream substantially free from C₅ hydrocarbons)”는 것은 상술한 수소화 분해 생성물 스트림이 1 중량% 미만의 C₅ 탄화수소를 포함하고, 바람직하게는 0.7 중량% 미만의 C₅ 탄화수소를, 더욱 바람직하게는 0.6 중량% 미만의 C₅ 탄화수소를, 그리고 가장 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 C₅ 탄화수소를 포함하는 것을 의미한다.
- [0060] 본 발명에 따른 방법의 특별한 이점은 상기 수소화 분해 생성물 스트림은 실질적으로 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를 포함하지 않는다는 것이며, 이것은 이러한 탄화수소는 통상적으로 C₆₊ 방향족 탄화수소의 비등점과 가까운 비등점을 갖기 때문이다. 그러므로, 상기 비-방향족 C₆₊ 탄화수소를 상기 수소화 분해 생성물 스트림 내에 포함된 방향족 C₆₊ 탄화수소로부터 증류법에 의하여 분리하는 것은 어려울 수 있다.
- [0061] **공정 조건**
- [0062] 상기 공급물 스트림의 수소화 분해가 수행되는 공정 조건은 상기 수소화 분해 생성물 스트림의 조성을 결정하는 중요한 요인이다.
- [0063] 일반적으로, 공간 속도(space velocity)가 너무 높으면, 모든 BTX의 공비등물질이 수소화 분해되지 못하고(not

a11), 상기 생성물 스트림을 단순 증류함으로써 화학 그레이트 BTX를 얻는 것이 가능하지 않을 수 있다. 그러나, 너무 낮은 공간 속도에서는 메탄의 수득률이 상승하여 프로판 및 부탄의 생성량이 감소한다. 또한, 높은 공간 속도는 더 작은 반응기 부피를 필요로 하고 따라서 더 적은 CAPEX를 필요로 한다. 따라서, 본 발명의 공정을 BTX의 실질적으로 모든 공비등물질이 수소화 분해될 수 있을 정도로 높은 공간 속도에서 수행하는 것이 유리하다.

[0064] 상기 수소화 분해 (b) 단계는 상기 촉매의 높은 활성 때문에 실질적으로 모든 BTX의 공비등물질이 수소화 분해될 수 있을 정도로 높은 공간 속도에서 수행하는 것이 유리하다는 점이 밝혀졌다. 본 발명의 공정에서 사용된 촉매에서, 이론에 구애됨 없이, 수소화 금속과 제올라이트는 서로 근접하여 두 위치 사이에서 더 짧은 확산 길이로 변환된다. 이를 통해 BTX 공비등물질은 높은 공간 속도에서 수소화 분해될 수 있다.

[0065] 따라서, 일부 바람직한 실시예에서, (b) 단계는 3 내지 30 h⁻¹의 WHSV에서, 예를 들어, 적어도 5 h⁻¹, 적어도 6 h⁻¹, 적어도 7 h⁻¹, 적어도 8 h⁻¹, 및/또는 25 h⁻¹ 이하, 20 h⁻¹ 이하, 15 h⁻¹ 이하, 10 h⁻¹ 이하의 WHSV에서 수행된다. 높은 WHSV는 특히 작은 반응기 부피와 낮은 CAPEX를 허용한다.

[0066] 또한, (b) 단계는 비교적 낮은 온도에서 작동될 수 있음이 밝혀졌다. 이를 통해 더 낮은 열 듀티뿐만 아니라 더 큰 작동 유연성을 허용하며 더 긴 사이클 길이를 허용할 수 있다. 따라서, 일부 바람직한 실시예에서, (b) 단계는 425 내지 445°C의 온도에서 수행된다. 다른 실시예에서, (b) 단계는 450 내지 580°C의 온도에서 수행된다. 보다 높은 온도 범위는 높은 수소화 분해 전환율을 이끌어 낸다.

[0067] 상기 공급물 스트림의 수소화 분해는 300 내지 5000 kPa 게이지의 압력에서, 보다 바람직하게는 600 내지 3000 kPa 게이지의 압력에서, 특히 바람직하게는 1000 내지 2000 kPa 게이지의 압력에서, 가장 바람직하게는 1200 내지 1600 kPa 게이지의 압력에서 수행된다. 반응기의 압력을 증가시킴으로써 C₅₊ 비-방향족의 전환율을 높일 수 있지만, 압력이 높을수록 메탄의 수율이 증가하고 방향족 고리가 LPG 중으로 분해되기 쉬운 시클로hexan 중으로 수소화되는 비율도 증가한다. 이는 압력이 증가함에 따라 방향족 수율을 감소시키며, 일부 시클로hexan 및 그 이성질체인 메틸시클로hexan은 완전히 수소화 분해되지 않기 때문에, 1200 내지 1600 kPa의 압력은 생성된 벤젠의 고순도를 얻을 수 있다.

[0068] 수소화 분해 단계는 반응 혼합물 중 과량의 수소 존재 하에 수행된다. 이는 수소화 분해를 거치는 반응 혼합물 내에 화학량론적으로 더 많은 수소가 존재함을 의미한다. 바람직하게는, 반응기 공급물 중의 수소 대 탄화수소 종의 몰비(H₂/HC 몰비)는 1:1 내지 4:1, 바람직하게는 1:1 내지 3:1, 가장 바람직하게는 2:1 내지 3:1이다. 생성물 스트림 내의 보다 높은 벤젠 순도는 상대적으로 낮은 H₂/HC 몰비를 선택함으로써 얻어질 수 있다. 이러한 맥락에서 용어 “탄화수소 종(hydrocarbon species)”은 벤젠, 톨루엔, hexan, 시클로hexan 등과 같은 반응기 공급물에 존재하는 모든 탄화수소 분자를 의미한다. 그 다음, 정확한 수소 공급 속도를 계산할 수 있도록 이 흐름의 평균 분자량을 계산하기 위해 공급물의 조성을 알아야 한다. 반응 혼합물 중의 과량의 수소는 촉매 비활성화를 유발하는 것으로 믿어지는 코크스 형성을 억제한다.

[0069] **촉매**

[0070] 본 발명의 공정에서 사용되는 촉매는 본 발명의 상술한 방법에 의하여 제조되는 것이다.

[0071] 수소화 분해 촉매 제조 방법의 (i) 단계에서, 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체가 제공되며, 상기 제올라이트는 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비가 25 내지 75인 ZSM-5이다. 상기 성형체는 상기 제올라이트 및 상기 바인더를 희망하는 형태로 성형—예를 들어 압출—하고, 그것을 공기 중에서 소성—예를 들어, 400°C 내지 600°C의 온도에서 예를 들어 1 내지 16시간 동안—하고, 상온으로 냉각함으로써 얻어진다. 이러한 성형(압출) 및 이어지는 소성 및 냉각에 의하여 얻어지는 성형체는 상업적으로 입수 가능하다. 상기 성형체는 추후 사용시까지 보관된다.

[0072] 상온에서 저장된 상기 성형체는 (iii) 단계 전에 100 내지 300°C의 온도에서 적어도 1시간 동안 성형체를 건조시키는 건조 단계 (ii)를 거칠 수 있다. (ii) 단계가 수행될 때, 건조는 바람직하게는 200 내지 300°C에서 1 내지 2시간 동안 수행된다. 그러나, 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 (ii) 단계를 포함하지 않으며, 즉 (iii) 단계는 (i) 단계 후 열처리(100°C에 도달하는) 없이 수행된다.

[0073] (iii) 단계에서, 성형체는 성형체 상에 수소화 금속을 침착시키기 위해 습식 함침(wet impregnation)을 거친다. 함침은 2 시간 이하의 시간 동안 수행되고, 예를 들어 0.5 내지 2시간 또는 0.5 내지 1.5 시간 동안이며, 이는

종래의 공정에 비하여 현저히 짧다. 함침은 심지어 상온에서 수행될 수 있으며, 이는 비용 감소로 이어진다.

- [0074] 침착된 수소화 금속으로 저장된 성형체는 (v) 단계 이전에 행균 또는 세척의 단계 (iv)를 거칠 수 있다. 행균은 다량의 물로 수행될 수 있지만, 비교적 적은 양의 물(예를 들어, 성형체의 부피의 5배)를 갖는 용기 내에 성형체를 위치시킴으로써 수행될 수도 있다. 그러나, 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 (iv) 단계를 포함하지 않는다.
- [0075] (v) 단계에서, 침착된 수소화 금속으로 저장된 성형체는 단시간, 즉 1 내지 5 시간 동안 공기 중에서 열처리된다. 온도는 250 내지 300℃이며, 바람직하게는 270 내지 290℃이다. 바람직하게는 열처리는 270 내지 290℃의 온도에서 1 내지 3시간 동안 수행된다.
- [0076] 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 방법은 (ii) 단계를 포함하지 않고 (iv) 단계를 포함하지 않는다.
- [0077] 본 발명의 방법에 사용되는 수소화 분해 촉매는 수소화 금속 및 ZSM-5 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체를 포함하며, 상기 수소화 금속은 상기 성형체 상에 침착된다. 상기 성형체의 예로는 구형 또는 원통형의 펠릿(pellets), 정제(tablets), 입자 및 압출물(extrudates)을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 성형체는 전형적으로 약 0.1 mm 내지 약 15mm, 예를 들어 약 1 mm 내지 약 7 mm, 전형적으로는 약 1.4 mm 내지 3.5 mm의 평균 직경을 갖는다. 상기 직경은 일반적으로 슬라이드 캘리퍼(slide caliper)로 측정된다. 상기 성형체는 전형적으로 3 내지 8mm의 평균 길이를 갖는다. 여기에서 사용된 바와 같이 평균은 산술 평균(arithmetic average)이다. 상기 성형체의 한 구체적인 예는 평균 직경이 약 1.6 mm(1/16인치)이고, 압출물의 평균 길이가 약 3 내지 8 mm인 원통형 압출물이다. 이러한 촉매에서, 수소화 금속과 제올라이트 산 위치(acid site) 사이의 거리는 성형된 제올라이트 몸체와 바인더 상에 지지된 수소화된 금속의 혼합 촉매 내에서의 거리보다 작다. 후자의 예는 ZSM-5 제올라이트의 압출물과 성형된 Al₂O₃ 상에 침착된 Pt의 혼합물일 것이다.
- [0078] 또한, 본 발명의 방법은 수소화 분해 생성물 스트림 중에 바람직한 LPG 조성물을 얻는 것으로 관찰되었다. C₂ 탄화수소가 많은 LPG는 일반적으로 C₃ 탄화수소가 많은 LPG보다 더 가치가 있을 수 있다. 본 발명에서 사용된 수소화 분해 촉매는 수소화 분해 공급물 스트림이 나프타인 경우 ZSM-5 제올라이트 압출물 및 성형된 바인더 상에 침착된 수소화된 금속의 혼합물을 포함하는 수소화 분해 촉매의 비교하여 더 높은 C₂ 대 C₃ 비율을 이끈다는 것이 관찰되었다.
- [0079] 제올라이트는 잘 정의된 채널, 기공, 잘 정의된 기공 크기를 갖는 공동(cavities)을 갖는 분자 체(molecular sieves)이다. 여기서 사용된 바와 같이, 용어 “제올라이트” 또는 “알루미노실리케이트(aluminosilicate) 제올라이트”는 알루미노실리케이트 분자 체를 의미한다. 이들의 특성에 대한 개요는 예를 들어, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 16, p 811-853의 분자 체에 관한 장(chapter) 및 in Atlas of Zeolite Framework Types, 5th edition, (Elsevier, 2001)에 제공된다. ZSM-5 제올라이트는 약 5-6Å의 기공 크기를 갖는 중간 기공 크기 제올라이트이다. ZSM-5 제올라이트는 10각 고리 제올라이트이고, 즉, 기공은 10개의 [SiO₄] 및 [AlO₄]⁻ 사면체로 이루어진다. ZSM-5 제올라이트는 MFI 구조를 갖는 제올라이트이다. [AlO₄]⁻에서 발생하는 음전하는 상기 제올라이트 내의 양이온에 의하여 중성화된다.
- [0080] ZSM-5 제올라이트의 실리카(SiO₂) 대 알루미나(Al₂O₃)의 몰비는 25 내지 75의 범위이다.
- [0081] SiO₂ 대 Al₂O₃ 몰비가 25 내지 75인 제올라이트를 사용하면 활성(WHSV로 측정), 벤젠 및 총 방향족 함량(BTX, 에틸 벤젠(EB) 및 중질(heavies)) 및 생성물 스트림 내의 메탄을 측정하여 얻는 최상의 촉매 활성을 나타낸다. 제올라이트의 SiO₂ 대 Al₂O₃ 몰비를 정량화하기 위한 수단 및 방법은 당 업계에 잘 알려져 있으며, AAS(Atomic Absorption Spectrometer), ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometry) 분석 또는 XRF(X선 형광)을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 여기서 언급된 SiO₂ 대 Al₂O₃ 몰비는 성형체를 형성하기 위한 바인더와 혼합되기 이전의 제올라이트에서의 비율을 의미하는 것임을 주목해야 한다. 바람직하게는, SiO₂ 대 Al₂O₃ 몰비는 XRF에 의해 측정된다.
- [0082] 바람직하게는, ZSM-5 제올라이트의 실리카 대 알루미나 비는 30 내지 65, 더욱 바람직하게는 35-60, 더욱 바람직하게는 40-55의 범위이다. 상기 비율에서, 특히 실리카 대 알루미나 비가 적어도 35인 경우, 수소 첨가 분해 생성물 스트림 중의 총 방향족 화합물 및 메탄 함량 및 목적하는 벤젠 순도에 대해 달성 가능한 WHSV의 최상의

균형이 얻어진다.

- [0083] 제올라이트는 수소 형태, 즉 H⁺ 이온으로 대체된 원래의 양이온의 적어도 일부를 갖는 형태이다. 알루미늄실리케이트 제올라이트를 수소 형태로 전환시키는 방법은 당업계에 잘 알려져 있다. 제1 방법은 광산(mineral acid)(HNO₃, HCl 등)과 같은 산을 사용하는 직접적인 처리를 포함한다. 두번째 방법은 암모늄염(예: NH₄NO₃)을 사용하여 직접 교환한 다음 소성하는 것이다.
- [0084] 제올라이트가 수소 형태이므로, 염기 교환이 이루어지지 않았다. 예를 들어, 제올라이트는 나트륨 또는 세슘과 교환되는 염기성 이온이 아니며, 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리 토금속(예: 주기율표의 IA족 및 IIA족)과 교환되는 염기성 이온이 아니다. 본 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 총 0.05 중량% 미만의 나트륨 및 세슘을, 바람직하게는 0.04 중량% 미만을, 또는 0.01 중량% 미만을 포함할 수 있다. 본 발명의 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 총 0.05 중량% 미만의 알칼리 및 알칼리 토금속, 바람직하게는 0.04 중량% 미만 또는 0.01 중량% 미만을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 알칼리 또는 알칼리 토금속이 제올라이트에 첨가되지 않는다.
- [0085] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매는 0.010 내지 0.30 중량%, 바람직하게는 0.010 내지 0.15 중량%의 수소화 금속을 포함한다. 본 발명의 맥락에서, 용어 “중량%”는 수소화 금속, 제올라이트 및 결합체의 총 중량에 대한 상기 금속의 중량%에 관한 것이다. 촉매 중의 수소화 금속의 양은 예를 들어, 촉매에 XRF를 수행함으로써 결정된다.
- [0086] 바람직하게는, 촉매는 0.015 내지 0.095 중량%의 수소화 금속을 포함한다. 이 범위의 수소화 금속을 포함하는 촉매는 특히 높은 벤젠 수율을 갖는 것으로 밝혀졌다. 보다 더 바람직하게는, 촉매는 0.020 내지 0.090 중량%, 0.035 내지 0.080 중량%, 또는 0.040 내지 0.075 중량%의 수소화 금속을 포함한다. 이러한 범위에서, 본 발명의 방법에 의한 벤젠 손실량(수소화 분해 공급물 스트림에 대한 수소화 분해 생성물 스트림 중의 벤젠의 양 감소) 및 수소화 분해 생성물 스트림 중의 메탄의 양은 특히 적다. 수소화 분해 생성물 스트림 중의 총 방향족 화합물(BTX, 에틸 벤젠(EB) 및 중질 물질)의 양은 특히 높다.
- [0087] 바람직하게는, 수소화 금속은 원소 주기율표의 10족 또는 로듐 또는 이리듐으로부터 선택된 하나 이상의 원소이다. 바람직한 10족 원소는 팔라듐 및 백금, 특히 백금이다.
- [0088] 본 발명의 방법에 사용되는 수소화 분해 촉매는 충분한 수소화 활성을 가져야 한다. 따라서, 촉매는 수소화 금속의 수소화 활성을 억제하는 주석, 납 또는 비스무트(bismuth)와 같은 2차 금속을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에 사용되는 수소화 분해 촉매는 따라서 주석 0.01 중량부 및 납 0.02 중량부 및 비스무트 0.01 중량부(촉매 총 중량 100 중량부를 기준으로), 바람직하게는 주석 0.005 중량부 및 납 0.01 중량부 및 비스무트 0.005 중량부(촉매 총 중량 100 중량부를 기준으로)를 포함한다.
- [0089] 또한, 바람직하게는, 본 발명의 공정에 사용되는 상기 수소화 분해 촉매는 따라서 몰리브덴(molybdenum) 0.01 중량부 미만을 포함한다(상기 촉매 총 중량 100 중량부를 기준으로).
- [0090] 상기 수소화 분해 촉매는 ZSM-5 제올라이트 및 바인더를 포함하는 성형체를 포함한다. 상기 수소화 금속은 상기 성형체 상에 침착된다. 상기 성형체 내의 상기 바인더의 존재는 상기 촉매에 더 큰 반응기 내에서의 압력에 견딜 수 있는 적절한 압착 강도(crush strength)를 부여한다.
- [0091] 상기 바인더 물질은 무기 산화물 물질일 수 있다. 상기 바인더 물질은 실리카, 알루미늄, 점토(clay), 인산 알루미늄(aluminum phosphate), 실리카-알루미늄, 또는 앞서 말한 것들 가운데 적어도 하나를 포함하는 조합과 같은 물질을 함유하는 알루미늄 또는 실리콘을 포함할 수 있다. 알루미늄(Al₂O₃)는 선호되는 바인더이다. 상기 촉매는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 99 중량%, 예를 들어 1 내지 99 중량%, 예를 들어 10 내지 50 중량% 또는 20 내지 40 중량%의 바인더 물질을 포함할 수 있다.
- [0092] **c) 단계**
- [0093] 상기 수소화 분해 생성물 스트림은 메탄, LPG, BTX를 포함한다. 여기서 사용되는 용어 “LPG”는 용어 “액화 석유 가스”의 잘 알려진 두문자어이다. LPG는 일반적으로 예를 들어, C₂, C₃, 및 C₄ 탄화수소와 같은 C₂-C₄ 탄화수소의 혼합물로 이루어져 있다. 상기 공정은 BTX를 상기 수소화 분해 생성물 스트림으로부터 분리하는 (c) 단계를 포함한다. (c) 단계는 또한 상기 수소화 분해 생성물 스트림으로부터 LPG를 분리하는 포함할 수 있다. 상기 수소화 분해 생성물 스트림은, 상기 수소화 분해 생성물 스트림에 포함된 메탄 및 미반응 수소를 제1 분리 스트림으로, 상기 수소화 분해 생성물 스트림에 포함된 LPG를 제2 분리 스트림으로, BTX를 제3 분리 스트림으로

분리하는 데 적합한 표준적인 수단 및 방법에 의하여 분리를 거칠 수 있다. 바람직하게는, 상기 BTX를 포함하는 스트림은 상기 수소화 분해 생성물 스트림으로부터 기체-액체 분리 또는 증류법에 의해 분리된다. 벤젠은 추가적으로 BTX를 포함하는 스트림으로부터 분리될 수 있다.

[0094] 상기 수소화 분해 생성물 스트림의 이러한 분리 방법에 대한 하나의 비제한적인 예시는 일련의 증류 단계를 포함한다. 적당한 온도에서의 제1 증류 단계는 대부분의 방향족 중(액체 생성물)을 수소, H₂S, 메탄 및 LPG 중으로부터 분리한다. 이 증류로부터의 기체상의 스트림은 (약 -30°C까지) 추가적으로 냉각되고 다시 증류되어 잔류하는 방향족 중 및 대부분의 프로판 및 부탄을 분리한다. 상기 기체상의 생성물(주로 수소, H₂S, 메탄 및 에탄)은 더 냉각되어(약 -100°C까지) 에탄을 분리하고 수소, H₂S 및 메탄을 상기 기체 스트림 내에 남기며, 이는 다시 수소화 분해 반응기에서 재사용될 것이다. 반응기 공급물 내의 H₂S 및 메탄의 수준을 조절하기 위하여 이 재사용 가스 스트림 부분은 상기 시스템으로부터 퍼지(purge)로서 위해 제거된다. 제거되는 물질의 양은 상기 재사용 스트림 내의 메탄 및 H₂S의 수준에 의존하며, 상기 재사용 스트림은 결국 공급물의 조성에 의존한다. 상기 퍼지는 주로 수소 및 메탄을 함유하기 때문에 연료 가스로 사용하기에 적합하거나 또는 연료 가스로 사용할 수 있는 고순도 수소 스트림과 메탄/H₂S 스트림을 별도로 회수하기 위해(예: 압력 스윙 흡착 장치를 통해) 처리할 수 있다.

[0095] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 C₅-C₁₂ 탄화수소를 포함하는 공급물 스트림으로부터 벤젠을 생산하는 공정에 관한 것이며, 상술한 공정은 벤젠 및 연료 가스를 포함하는 수소화 탈알킬화(hydrodealkylation) 생성물 스트림을 생산하는 데 적합한 조건 하에서 BTX(또는 상술한 생성된 BTX의 톨루엔 및 자일렌 분율만을)를 수소와 접촉시키는 단계를 더 포함하는 본 발명의 BTX를 생산하는 공정을 포함한다.

[0096] 벤젠 및 연료 가스를 포함하는 수소화 탈알킬화 생성물 스트림을 생산하는 데 적합한 상기 조건은 잘 알려져 있고, 예를 들어, WO2013/182534에 상세히 기술되어 있으며, 이는 본 발명에 참조로서 병합된다.

[0097] C₆-C₉ 방향족 탄화수소를 포함하는 탄화수소 혼합물의 수소화 탈알킬화를 위한 공정은 열적 수소화 탈알킬화 및 촉매성 수소화 탈알킬화를 포함한다(예를 들어, WO 2010/102712 A2 참조). 촉매성 수소화 탈알킬화는 본 발명의 맥락에서 선호되는데, 이러한 수소화 탈알킬화 공정은 일반적으로 열적 수소화 탈알킬화 반응에 비하여 벤젠쪽으로 높은 선택성을 가지기 때문이다. 바람직하게는 촉매성 수소화 탈알킬화 반응이 이용되며, 상기 수소화 탈알킬화 촉매는 지지된 크롬(chromium) 산화물 촉매, 지지된 몰리브덴 산화물 촉매, 실리카 또는 알루미늄 산화물 상의 백금, 및 실리카 또는 알루미늄 산화물 상의 백금 산화물로 이루어진 군에서 선택된 것이다.

[0098] 수소화 탈알킬화에 유용한 상기 공정 조건은, 여기서 “수소화 탈알킬화 조건”으로 기술되며, 통상의 기술자에 의하여 용이하게 결정될 수 있다. 열적 수소화 탈알킬화에 사용되는 상기 공정 조건은 예를 들어 DE 1668719 A1에 기술되어 있고, 600 내지 800°C의 온도, 3 내지 10 MPa 게이지의 압력 및 15 내지 45초의 반응 시간을 포함한다. 상기 선호되는 촉매성 수소화 탈알킬화에 사용되는 상기 공정 조건은 바람직하게는 500 내지 650°C의 온도, 3.5 내지 7 MPa 게이지 압력 및 0.5 내지 2 h⁻¹의 WHSV를 포함한다(Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts ed. Howard F. Rase (2000) loc. Cit의 핸드북 참조).

[0099] 상기 수소화 탈알킬화 생성물 스트림은 냉각 및 증류의 조합에 의하여 전형적으로 액체 스트림(벤젠 및 다른 방향족 중을 함유) 및 기체 스트림(수소, H₂S, 메탄 및 다른 저 비등점의 탄화수소를 함유)으로 분리된다. 상기 액체 스트림은 추가적으로 증류에 의하여 벤젠 스트림, C₇ 내지 C₉ 스트림 및 중질 방향족 스트림으로 분리된다. 상기 C₇ 내지 C₉ 스트림, 또는 그 일부는 반응기 섹션으로 다시 공급 및 재사용되어 전체적인 전환률 및 벤젠 수율을 향상시킨다. 바이페닐과 같은 폴리방향족 중을 포함하는 상기 중질 방향족 스트림은 바람직하게는 상기 반응기로 재사용되지 않으며 분리된 생성물 스트림으로 내보내어진다(exported). 상기 기체 스트림은 대량의 수소를 함유하며 재사용 기체 압축기를 통하여, 상기 반응기 섹션으로 재사용될 수 있다. 재사용 가스 퍼지는 상기 반응기 공급물 내의 메탄 및 H₂S의 농도를 조절하기 위하여 이용될 수 있다.

[0100] 본 발명은 설명의 목적으로 상세하게 설명되었지만, 이러한 세부 사항은 설명 목적을 위한 것일 뿐이며, 청구항에서 정의된 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의해 변형될 수 있음을 이해해야 한다.

[0101] 또한, 본 발명은 본원에 기술된 특징들의 모든 가능한 조합에 관한 것으로, 특히 청구범위에 존재하는 특징들의 조합이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물에 관련된 특징의 모든 조합; 본 발명에 따른 공정에 관련된

특징의 모든 조합 및 본 발명에 따른 조성물과 관련된 특징의 모든 조합 및 본 발명에 따른 공정과 관련된 특징이 본원에 기술된다.

[0102] 또한, 용어 “포함하는(comprising)”은 다른 구성의 존재를 배제하지 않는다는 것을 유의해야 한다. 그러나, 특정 성분을 포함하는 제품/조성물에 대한 설명은 또한 이들 성분으로 구성된 제품/조성물을 개시함을 이해해야 한다. 이들 성분으로 구성된 제품/조성물은 제품/조성물의 제조를 위한 보다 단순하고 경제적인 방법을 제공한다는 점에서 유리할 수 있다. 유사하게, 특정 단계를 포함하는 프로세스에 대한 설명은 또한 이들 단계로 구성된 프로세스를 개시함을 이해해야 한다. 이들 단계로 구성된 공정은 보다 간단하고 경제적인 공정을 제공한다는 점에서 유리할 수 있다.

[0103] 이하 본 발명을 하기 실시예의 의해 설명하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] **촉매 합성의 실시예**

[0105] 본원에 기재된 실시예에서, “제올라이트 압출물”은 ZSM-5 제올라이트 분말을 나타내며(Zeolyst International에서 얻은 CBV 5524GCY(1.6)), 이것은 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비 약 50을 갖는 약 80 중량%의 ZSM-5 제올라이트 분말 및 바인더로서 약 20 중량%의 Al₂O₃로부터 형성된 것이다. 수득된 압출물은 압출 및 후속 열처리 및 냉각에 의해 제조된다. 얻어진 ZSM-5 압출물은 H 형이고 0.05 중량 % 미만의 Na₂O를 함유한다.

[0106] **비교 촉매의 제조**

[0107] **비교 촉매 A**

[0108] 수득된 100원 ZSM-5 압출물을 공기 중에서 150℃에서 밤새(15시간) 건조시키고 데시케이터(desiccator)에서 상온으로 냉각시켰다.

[0109] 82.1g의 0.005M H₂PtCl₆·6H₂O 수용액을 205g의 탈이온수로 플라스크 내에서 희석한 후 60℃로 가열하였다. 예비 건조된 ZSM-5 압출물 100g을 용액에 첨가하고 플라스크를 덮었다. 압출물을 용액에서 60℃에서 24시간 동안 천천히 교반한 후(자기 교반기를 사용하여), 액체를 따라 내었다.

[0110] 압출물은 다량의 물 (5L)로 행구었다. 또한, 압출물을 1L 물로 교반하여 세정하고, 분리하였다.

[0111] 압출물은 상온에서 90℃로 온도를 상승(2℃/min)시키고 90℃에서 15시간 동안 유지한 다음 90℃에서 280℃로 승온(3℃/min)하고 6 시간 동안 유지하여 공기 중에서 가열하였다. 전술한 방법을 사용하여 다수의 촉매 샘플을 제조하고, Pt 함량 및 촉매 성능 데이터를 평균하여 표 2에 나타내었다.

[0112] **실시예 촉매 B. (iii) 함침, (iv) 세척 및 (v) 열처리한 경우의 절감**

[0113] 압출물 10g을 300 ℃에서 2 시간 동안 공기 중에서 건조시키고(상온에서 300℃까지 2℃/분으로 승온), 냉각된 압출물을 냉각 직후에 사용하였다.

[0114] 0.005M H₂PtCl₆·6H₂O 수용액 8.21g을 20.5g의 탈이온수로 희석시켰다. 예비 건조된 ZSM-5 압출물 10g을 상온에서 용액에 첨가하고 플라스크를 덮었다. 압출물을 용액에서 상온에서 1시간 동안 서서히 교반하고(자석 교반기를 사용하여), 액체를 따라 내었다.

[0115] 이어서, 압출물을 50 ml 물로 채운 깔때기에 넣고 물을 제어된 속도 (100 ml/h)로 떨어뜨렸다.

[0116] 압출물을 상온에서 90℃로 2℃/min의 속도로 승온한 후 90℃에서 3 시간 유지 하고, 90℃에서 280℃로 3℃/min의 속도로 가열하고 2 시간 동안 유지하면서 대기 중에서 소성시켰다.

[0117] **실시예 촉매 C. (ii) 건조, (iii) 함침, (iv) 세척 및 (v) 열처리한 경우의 절감**

[0118] 압출물은 사전 건조 없이 사용되었다.

[0119] 0.005M H₂PtCl₆·6H₂O 수용액 8.21g을 플라스크 내에서 20.5g의 탈이온수로 희석하고 60℃로 승온하였다. 수득된 ZSM-5 압출물 10g을 용액에 첨가하고 플라스크를 덮었다. 압출물을 용액에서 상온에서 1시간 동안 서서히 교반하고(자석 교반기 사용), 액체를 따라 내었다. 이어서, 압출물을 50ml 물로 채운 깔때기에 넣고 물을 제어된 속도(100ml/h)로 떨어뜨렸다.

[0120] 압출물은 상온에서 90℃로 2℃/min으로 승온하고, 90℃에서 3시간 동안 유지한 후, 다시 90℃에서 280℃로 3℃

/min으로 승온하여 2시간 유지하면서 대기 중에서 소성시켰다.

[0121] 실시예 촉매 D, (ii) 건조, (iii) 합침, (iv) 세척 및 (v) 열처리한 경우의 절감

[0122] 압출물은 사전 건조 없이 사용되었다.

[0123] 0.005M H₂PtCl₆·6H₂O 수용액 88.21g을 20.5g의 탈이온수로 플라스크 내에서 희석시킨 후 60℃로 가열하였다. 수득된 ZSM-5 압출물 10g을 용액에 첨가하고 플라스크를 덮었다. 압출물을 용액에서 상온에서 1시간 동안 서서히 교반하고(자석 교반기 사용), 액체를 따라 내었다. 압출물은 상온에서 2℃/min으로 90℃까지 승온하고 90℃에서 3시간 유지한 다음, 90℃에서 280℃까지 3℃/min으로 승온하고 2시간 동안 유지하면서 대기 중에서 소성시켰다.

[0124]

표 1

[0125] [비교 촉매 대비 (ii) 내지 (v) 단계에서의 절감 사항]

촉매	(ii) 건조	(iii) 합침	(iv) 세척	(v) 열처리
B		에너지, 시간	물질(물), 시간	에너지, 시간
C	에너지, 시간	에너지, 시간	물질(물), 시간	에너지, 시간
D	에너지, 시간	에너지, 시간	물질(물), 시간	에너지, 시간

[0126] **촉매 시험**

[0127] 실시예 1 내지 4를 참조하면, 본 출원에 기술된 촉매를 하기 기술된 바와 같이 스테인레스 스틸 튜브 반응기를 사용하여 수소화 분해에 대하여 시험하였다. 촉매(20-40 메쉬 크기) 0.10g을 SiC(30 grit)와 예비 혼합하여 3ml로 희석하고 반응기에 로딩하였다.

[0128] 반응기 설명: 1/4" inch 튜브, 0.028" 벽 두께, 1/8" 스페이서 바를 가진 1/16" 열전대; 12" × 1" 황동 오버 슬리브; 반응기 베드는 슬리브 중심에서 약 5-6인치 길이.

[0129] 촉매의 예비 활성화(건조, Pt 감소), 수소화 분해 공급물 스트림의 조성 및 반응기에서의 조건은 실시예 1 내지 4에 기재되어 있다.

[0130] 모든 실험에서, WHSV는 생성물 스트림에서 99.82 중량%의 벤젠 순도(벤젠의 양/벤젠+C₆ 비-방향족의 양)를 달성하도록 조정되었다.

[0131] **실시예 1**

[0132] 촉매 A, 무게 0.10 g

[0133] 촉매 전처리: (a) 건조: under 40 sccm H₂, 50 psig 및 130℃에서 2 시간; (b) 연이어 H₂S 처리: 40 sccm of H₂ (50 ppm의 H₂S과 함께), 50 psig, 및 350℃에서 30분간

[0134] 탄화수소 공급 조성물: 70.0 중량% 벤젠, 15.0 중량% 3-메틸펜탄, 15.0 중량% 메틸시클로펜탄

[0135] 탄화수소 공급 속도는 20.6 에서 24.7 μl/min까지 변화시켰고 9.9 내지 11.9 h⁻¹의 WHSV에서 작동하였다.

[0136] H₂ (+H₂S) 비율: H₂ 대 HC의 몰비가 4:1을 유지하도록 조절하고, H₂S 함량이 공급물 전체를 기준으로 50 ppm

[0137] 촉매 베드 온도는 470℃, 압력은 200 psig

[0138] **실시예 2**

[0139] 촉매 B, 무게 0.10 g

[0140] 촉매 전처리: 실시예 1과 동일

[0141] 탄화수소 공급 조성물 및 비율: 실시예 1과 동일

- [0142] 탄화수소 공급 속도는 18.5 에서 22.7 $\mu\text{l}/\text{min}$ 까지 변화시켰고 8.9 내지 10.9 h^{-1} 의 WHSV에서 작동하였다.
- [0143] H_2 ($+\text{H}_2\text{S}$) 비율: 실시예 1에 기재한 것과 같이 변화
- [0144] 촉매 베드 온도 470° C, 압력 200 psig.
- [0145] 실시예 3
- [0146] 촉매 C, 무게 0.10 g
- [0147] 촉매 전처리: 실시예 1과 동일
- [0148] 탄화수소 공급 조성물 및 비율: 실시예 1과 동일
- [0149] 탄화수소 공급 속도는 18.9 에서 22.7 $\mu\text{l}/\text{min}$ 까지 변화시켰고 9.1 내지 10.9 h^{-1} 의 WHSV에서 작동하였다.
- [0150] H_2 ($+\text{H}_2\text{S}$) 비율: 실시예 1에 기재한 것과 같이 변화
- [0151] 촉매 베드 온도 470° C, 압력 200 psig.
- [0152] 실시예 4
- [0153] 촉매 D, 무게 0.10 g
- [0154] 촉매 전처리: 실시예 1과 동일
- [0155] 탄화수소 공급 조성물 및 비율: 실시예 1과 동일
- [0156] 탄화수소 공급 속도는 18.9 에서 22.7 $\mu\text{l}/\text{min}$ 까지 변화시켰고 9.1 내지 10.9 h^{-1} 의 WHSV에서 작동하였다.
- [0157] H_2 ($+\text{H}_2\text{S}$) 비율: 실시예 1에 기재한 것과 같이 변화
- [0158] 촉매 베드 온도 470° C, 압력 200 psig.

표 2

[제조 방법의 촉매 성능에 대한 효과]

[0159]

실시예	촉매	Pt (wt%)	벤젠 순도	WHSV (h^{-1})	폐수 내 함량(wt%)			
					벤젠	메탄	경질 탄화수소 ¹	총 방향족
1	A	0.066	99.82	11.16	60.89	1.21	34.15	65.74
2	B	0.0808	99.82	9.06	62.11	1.24	33.16	66.68
3	C	0.0758	99.82	9.72	59.89	1.13	35.79	64.10
4	D	0.0711	99.82	9.68	60.06	1.19	35.19	64.68

[0160]

¹경질 탄화수소 = $\text{C}_1\text{-C}_5$ 탄화수소

[0161]

본 발명에 따라 제조된 촉매(B, C, D)는 많은 시간을 들이는 방법에 의해 제조된 촉매(A)에 필적하는 촉매 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

[0162]

하기에서 설명하는 것은 본원에 개시된 방법의 일부 실시태양이다.

[0163]

실시태양 1: (i) 제올라이트와 바인더를 포함하고, 상기 제올라이트는 실리카(SiO_2) 대 알루미늄(Al_2O_3)의 물비가 25 내지 75인 ZSM-5인 성형체를 제공하는 단계로서, 상기 성형체는 성형, 소성 및 냉각에 의하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 단계; (ii) 선택적으로 100 내지 300°C의 온도에서 적어도 1시간 동안 성형체를 건조시키는 단계; (iii) 수소화 금속의 양이 전체 촉매에 대하여 0.010 내지 0.30 중량%가 되도록 2시간 이하의 기간 동안 함침에 의해 성형체 상에 수소화 금속을 침착시키는 단계; (iv) 선택적으로 금속 침착된 성형체를 물로 행구는 단계; 및 (v) 상기 금속 침착된 성형체를 공기 중에서 250 내지 300°C의 온도에서 1 내지 5시간 동안 열처리하는 단계;를 포함하는 수소화 분해 촉매의 제조 방법으로서, 상기 촉매는 촉매 전체 중량을 기준으로 0.05 중량%

미만의 나트륨 및 세슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소화 분해 촉매 제조방법.

- [0164] 실시태양 2: 실시태양 1에 따른 방법에 있어서, (ii) 단계를 포함하지 않는 방법.
- [0165] 실시태양 3: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, (iv) 단계를 포함하지 않는 방법.
- [0166] 실시태양 4: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, (v) 단계는 270 내지 290℃의 온도에서 1 내지 3시간 동안 수행되는 방법.
- [0167] 실시태양 5: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 촉매는 상기 촉매의 총 중량을 기준으로 총 0.05 중량% 미만의 알칼리 및 알칼리 토금속을 포함하고, 바람직하게는 0.04 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만을 포함하는 방법
- [0168] 실시태양 6: 실시태양 1에 따른 방법에 있어서, 상기 제올라이트는 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)의 몰비가 30 내지 65, 바람직하게는 35 내지 60, 더욱 바람직하게는 40 내지 55인 방법
- [0169] 실시태양 7: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 수소화 금속의 함량은 상기 촉매 전체에 대하여 0.015 내지 0.095 중량%, 바람직하게는 0.035 내지 0.080 중량%, 또는 0.040 내지 0.075 중량%인 방법.
- [0170] 실시태양 8: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 수소화 금속은 백금인 방법.
- [0171] 실시태양 9: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 수소화 분해 촉매는 (상기 촉매 전체 100 중량부를 기준으로 하여) 0.01 중량부의 비스무트, 바람직하게는 0.01 중량부 미만의 주석, 0.02 중량부 미만의 납, 0.01 중량부 미만의 비스무트 및 0.01 중량부 미만의 몰리브덴을 포함하는 방법.
- [0172] 실시태양 10: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 수소화 분해 촉매 내의 상기 바인더의 함량은 촉매 전체에 대하여 10 내지 50 중량%인 방법.
- [0173] 실시태양 11: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 수소화 분해 촉매는 0.1 내지 15mm의 평균 직경을 갖는 압출물(extrudate)인 방법.
- [0174] 실시태양 12: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 촉매는 촉매 전체의 중량을 기준으로 0.04 중량% 미만의 나트륨 및 세슘, 또는 0.01 중량% 미만을 포함하는 방법.
- [0175] 실시태양 13: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 제올라이트에 알칼리 또는 알칼리 토금속이 더해지지 않는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0176] 실시태양 14: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 제올라이트는 수소 형태(hydrogen form)인 방법.
- [0177] 실시태양 15: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 제올라이트는 염기 교환되지 않는 방법.
- [0178] 실시태양 16: 선행하는 실시태양 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 제올라이트는 주기율표 상의 IA족 또는 IIA족의 어느 금속과도 이온 교환하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0179] 실시태양 17: (a) C₅-C₁₂ 탄화수소를 포함하는 수소화 분해 공급물 스트림을 제공하는 단계; (b) 상기 수소화 분해 공급물 스트림을, BTX를 포함하는 수소화 분해 생성물 스트림을 제조하기 위한 425 내지 580℃의 온도, 300 내지 5000 kPa의 게이지 압력 및 3 내지 30 h⁻¹의 WHSV를 포함하는 공정 조건에서, 선행하는 실시태양 중 어느 하나의 방법에 의하여 형성된 수소화 분해 촉매와 수소의 존재 하에 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 수소화 분해 생성물 스트림으로부터 상기 BTX를 분리하는 단계;를 포함하는 BTX 제조 공정.
- [0180] 실시태양 18: 실시태양 17에 따른 공정에 있어서, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 제1 단계 또는 다단계 수소-처리된 열처리 가솔린, 직류 나프타, 수소화 분해된 가솔린, 경질 코커 나프타 및 코크스 오븐 경유, FCC 가솔린, 개질유 또는 이들의 혼합물이고, 수소화, 모노-방향족 화합물 농축 및/또는 탈펜탄화(depentanization)를 거치게 되는 신규 공급물 스트림 및 선택적으로 상기 수소화 분해 생성물 스트림으로부터 재사용되는 스트림을 포함하는 공정.
- [0181] 실시태양 19: 실시태양 17 및 18 중 어느 하나에 따른 공정에 있어서, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 벤젠

을 제거하는 단계를 포함하지 않는 공정에 의하여 제공되는 것을 특징으로 하는 공정.

[0182]

실시태양 20: 실시태양 17 내지 19 중 어느 하나에 따른 공정에 있어서, 상기 수소화 분해 공급물 스트림은 10 내지 90 중량%의 벤젠을 포함하는 공정.