

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C07C 2/66 (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)
C07C 6/12 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년03월23일
(11) 등록번호 10-0543270
(24) 등록일자 2006년01월06일

(21) 출원번호	10-1998-0709681	(65) 공개번호	10-2000-0016114
(22) 출원일자	1998년11월28일	(43) 공개일자	2000년03월25일
번역문 제출일자	1998년11월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/009573	(87) 국제공개번호	WO 1997/45384
국제출원일자	1997년05월29일	국제공개일자	1997년12월04일

(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 북한, 대한민국, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 리투아니아, 라트비아, 마다가스카르, 마케도니아공화국,

AP ARIPO특허 : 가나, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 가나,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장 60/018,390 1996년05월29일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자 헨드릭센 단 이
미국 텍사스주 77345 킹우드 브룩 그로브 드라이브3206

모어 케리 디
미국 텍사스주 77573 리그 시티 카라벨 드라이브 2018

스미스 로버트 에스
미국 텍사스주 77062 휴스턴 부오이 1018

버두인 조한스 피
벨기에 비-3061 리프달 블리에귀트 28

(74) 대리인 김창세
 장성구

심사관 : 오세주

(54) 방향족 화합물 전환방법 및 이 방법에 유용한 제올라이트촉매

요약

본 발명은 방향족 탄화수소의 알킬화, 알킬교환 또는 이성질화에 관한 것이다. 본 공정은 전환 조건하에서 방향족 탄화수소를 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매와 접촉시킴을 포함한다. 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매는 제 2 제올라이트의 제 2 결정에 의해 결합된 제 1 거대 기공 제올라이트의 제 1 결정을 포함한다.

대표도

도 2

명세서

기술분야

본 발명은 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매를 사용한, 방향족 탄화수소의 이성질화, 알킬화 및/또는 알킬교환(transalkylation)에 관한 것이다.

배경기술

쿠멘이라고도 알려져 있는 아이소프로필벤젠과 같은 모노알킬방향족 생성물 또는 에틸벤젠을 고수율로 생성시키는 방법으로서, 알킬화 및/또는 알킬교환을 포함하는 다양한 방법이 공지되어 있다. 그러나, 이러한 방법은 의도하지 않은 부산물을 생성시키는 등의 문제점을 갖는다. 쿠멘과 함께 생성되는 이러한 부산물의 예에는 알킬화제 올리고머, 고급 폴리방향족 화합물 및 n-프로필벤젠, 부틸벤젠 및 에틸벤젠과 같은 원치않는 모노알킬화 및 다이알킬화 화합물을 포함한다. 특히 원치않는 자일렌의 생성은 에틸벤젠의 제조에 있어서 문제가 된다. 이러한 공정과 관련된 또다른 문제는 고품 인산 또는 염화암모늄과 같은 프리델 크라프트(Friedel Craft) 촉매의 사용과 관련된다. 인산 촉매를 사용할 경우, 일반적으로 물을 동시에 공급해야 하는데, 이 물은 부식성 슬러지(sludge) 부산물을 생성시킨다. 촉매와 같은 특정 결정질 미세다공질 분자체를 사용함으로써 슬러지 부산물과 관련된 문제점을 피할 수 있다. 그러나, 제올라이트 촉매를 사용함과 관련된 주요한 단점은 목적하지 않은 부산물이 생성될 수 있다는 것과 촉매의 불활성화가 비교적 빨라서 시간 및 비용이 많이 드는 촉매의 대체 또는 재활성화가 필요하다는 것이다.

결정질 미세다공질 분자체는 x-레이 회절에 의해 결정된 바와 같은 한정된 결정 구조를 갖는, 많은 작은 채널 또는 기공에 의해 상호연결될 수 있는 수많은 작은 공동을 갖는, 질서정연하고, 다공질이고, 결정질인 물질이다. 이들 기공의 크기는 특정 크기의 분자를 흡수하면서도 더 큰 크기의 분자는 흡수하지 못하도록 하는 크기이다. 결정질 망상구조에 의해 형성된 간극의 공간 또는 채널에 의해 결정질 실리케이트, 결정질 알루미늄실리케이트, 결정질 실리코알루미늄 포스페이트 및 결정질 알루미늄포스페이트와 같은 분자체들이 분리 공정에서의 분자체 및 다양한 탄화수소 전환 공정에서 촉매 및 촉매 지지체로서 사용될 수 있다.

결정질 분자체의 기공내에서, 방향족의 알킬교환 및 알킬화와 같은 탄화수소 전환 반응은 분자체의 크기에 따라 부여되는 조건에 의해 지배된다. 특정 분획의 공급물이 기공을 통과하여 반응하기에는 너무 클 경우 반응물 선택성이 일어나는 반면, 생성물이 채널을 통과하지 못하거나 후속적으로 반응하지 못할 경우에는 생성물의 선택성이 일어난다. 반응 전이 상태가 너무 커서 기공내에 형성되지 못하기 때문에 특정 반응이 일어날 수 없는 전이 상태 선택성에 의해 생성물 분포가 변화될 수 있다. 선택성은 분자의 크기가 기공 시스템의 크기와 유사한 확산시 입체 제한으로부터 유래될 수 있다. 분자체의 표면에 비-선택적 반응은 일반적으로 바람직하지 못하며, 왜냐하면 이러한 반응은 분자체의 채널내에서 일어나는 반응에 부여되는 형태-선택적 제한에 적용되지 않기 때문이다.

제올라이트는 실리카 격자, 및 임의적으로는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온과 같은 교환가능한 양이온과 합체된 알루미늄으로 이루어져 있다. "제올라이트"라는 용어에는 실리카 및 임의적으로 알루미늄을 함유하는 물질이 포함되지만, 실리카 및 알루미늄 부분이 전체적으로 또는 부분적으로 다른 산화물로 대체될 수 있다는 것을 알아야 한다. 예를 들면, 실리카 부

분을 게르마늄 옥사이드, 티탄 옥사이드, 포스포르스 옥사이드 및 그의 혼합물이 대체할 수 있다. 알루미늄 부분을 보론 옥사이드, 철 옥사이드, 티탄 옥사이드, 갈륨 옥사이드, 인듐 옥사이드 및 그의 혼합물이 대체할 수 있다. 따라서, 본원에서 사용된 "제올라이트" 및 "제올라이트 물질"이라는 용어는 그의 결정질 격자 구조내에 규소 및 임의적으로는 알루미늄 원자를 함유하는 물질을 뜻할 뿐만 아니라, 갈로실리케이트, 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 및 알루미노포스페이트(ALPO)와 같은, 규소와 알루미늄을 대체하기 적합한 원자를 함유하는 물질을 뜻할 수도 있다. 본원에서 사용된 "알루미노실리케이트 제올라이트"란 본질적으로 결정질 격자 구조내의 규소 및 알루미늄 원자로 이루어진 제올라이트 물질을 의미할 것이다.

방향족 탄화수소의 이성질화, 알킬화 또는 알킬교환을 위한 수많은 방법들이 제안되어 왔다. 예를 들면 미국 특허 제 4,312,790 호는 알루미나-결합된 제올라이트 촉매를 사용한 자일렌 이성질화 방법을 포함한다. 미국 특허 제 5,227,558 호는 알루미나와 같은 결합체에 의해 결합된 제올라이트 베타 촉매를 사용한 방향족 알킬화 방법을 포함한다. 유럽 특허출원 제 0 109 962 호는 산 형태의 모르데나이트 및 ZSM-5, ZSM-8 또는 ZSM-11과 같은 또다른 특정한 산 형태의 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용한 자일렌 이성질화 및 에틸벤젠의 벤젠으로의 탈에틸화를 개시한다. 문헌["Chemical Abstracts", 101: 72405n(1984) 및 85:95018s(1976)]은 산 형태의 모르데나이트 및 또다른 특정 산 형태의 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용한 자일렌 이성질화 및 에틸벤젠의 탈에틸화를 개시한다.

합성 제올라이트를 통상적으로는, 과포화된 합성 혼합물로부터 제올라이트를 결정화시킴으로써 제조한다. 이어서 이렇게 얻은 결정질 생성물을 건조시키고 하소시켜 제올라이트 분말을 만든다. 제올라이트 분말은 우수한 흡착성을 갖지만, 제올라이트 분말로는 고정 베드(bed)를 운용하기가 어렵기 때문에 그의 실용성은 심하게 제한되어 있다. 따라서, 일반적으로는 분말을 상업적 용도로 사용하기 전에 제올라이트 결정을 결합시킨다.

제올라이트 분말은 전형적으로는, 환, 구 또는 압출물과 같은 제올라이트 응집체의 형성에 의해 결합된다. 압출물은 통상적으로는 비-제올라이트계 결합체의 존재하에서 제올라이트의 압출 및 이렇게 얻어진 압출물의 건조 및 하소에 의해 형성된다. 사용된 결합체 물질은 다양한 탄화수소 전환 공정에서 일어날 수 있는 온도 및 예를 들면 기계적 마모와 같은 기타 조건에 대해 내성을 갖고 있다. 결합체 물질의 예는 알루미나, 실리카, 티타니아 및 다양한 유형의 클레이와 같은 무정형 물질을 포함한다. 일반적으로 제올라이트는 기계적 마모(즉, 20 μ m 미만의 크기를 갖는 작은 입자인 미분의 생성)에 내성을 가질 필요가 있다.

비록 이러한 결합된 제올라이트 응집체가 제올라이트 분말보다 훨씬 더 좋은 기계적 강도를 갖지만, 이러한 결합된 제올라이트는 방향족 전환에서 사용될 때, 제올라이트 촉매의 성능, 예를 들면 활성, 선택성, 활성 유지능 또는 이들의 조합이 결합체로 인해 감소될 수 있다. 예를 들면 결합체는 전형적으로 제올라이트의 약 50중량% 이하의 양으로 존재하므로, 결합체는 제올라이트 응집체의 흡착성을 떨어뜨릴 수 있다. 또한, 결합된 제올라이트가, 제올라이트를 결합체로 압출시키거나 달리 생성시키고 이렇게 얻어진 압출물을 건조 및 하소시킴으로써 제조되기 때문에, 무정형 결합체가 제올라이트의 기공에 침투하거나 달리 제올라이트의 기공을 폐색시킬 수 있거나, 제올라이트의 기공으로의 대량 수송 속도를 늦추어 방향족 전환 공정에서 사용되는 제올라이트의 효능을 감소시킬 수 있다. 더욱이, 결합된 제올라이트가 방향족 전환 공정에서 사용될 경우, 결합체는 제올라이트내에서 일어나는 화학 반응에 영향을 미칠 뿐만 아니라 그 자체로 목적하지 않은 생성물을 생성시킬 수 있는 목적하지 않은 반응을 촉진시킬 수도 있다.

발명의 요약

한 실시양태에서, 본 발명은 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매를 사용한 방향족 탄화수소의 이성질화, 알킬화 및/또는 알킬교환과 같은 방향족 전환 공정에 관한 것이다. 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매는 거대 기공의 제 1 제올라이트의 제 1 결정, 및 제 2 제올라이트의 제 2 결정을 포함하는 결합체를 포함한다. 본 발명에 따른 방향족 스트림의 이성질화, 알킬화 또는 알킬교환은 목적하는 생성물을 고수율로 생성시킨다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 방향족 전환 공정에서 특별한 용도를 갖는 것으로 밝혀진, MOR, EMT 또는 MAZ 구조형을 갖는 제 1 제올라이트의 제 1 결정, 및 제 2 제올라이트의 제 2 결정을 포함하는 결합체를 포함하는 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1의 촉매의 SEM 현미경사진이다.

도 2는 실시예 2의 촉매의 SEM 현미경사진이다.

발명의 상세한 설명

제올라이트-결합된 제올라이트 촉매는 거대 기공의 산성 제올라이트의 제 1 결정, 및 바람직하게는 상기 제 1 입자의 평균 입경보다 작은 평균 입경을 갖는 제 2 제올라이트의 제 2 결정을 포함하는 결합제를 포함한다. 제 2 제올라이트 결정을 결합제로서 사용하여, 제 1 제올라이트 결정의 외부 표면내에서 또는 그 근처에서 일어나는 의도하지 않은 반응을 조절하기 위한 수단을 제공하고, 반응물의 대량 수송이 개선되고 제 1 제올라이트의 기공으로부터 및 기공으로의 접근이 더 우수한 촉매를 생성할 수 있다. 또한 제 2 제올라이트 결합 결정은 경우에 따라서는 촉매 활성을 가질 수 있고, 촉매 담체로서 작용할 수 있고/있거나, 목적하지 않은 분자가 제 1 제올라이트의 기공에 들어가거나 이를 빠져나오는 것을 선택적으로 방지할 수 있다.

실리카 또는 알루미나 또는 제올라이트의 기계적 강도를 향상시키기 위해 통상적으로 사용되는 기타 무정형 결합제로 통상적으로 결합된, 탄화수소 전환 공정에서 사용되는 전형적인 제올라이트 촉매와는 달리, 본 발명의 제올라이트 촉매는 비-제올라이트계 결합제를 상당량으로 함유하지 않는다. 바람직하게는, 제올라이트 촉매는 제 1 및 제 2 제올라이트의 총 중량을 기준으로 비-제올라이트계 결합제를 10중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5중량% 미만으로 포함하며, 가장 바람직하게는 비-제올라이트계 결합제를 실질적으로 포함하지 않는다. 바람직하게는, 제 2 제올라이트 결정은 제 1 제올라이트 결정의 표면에 접촉하여 제 1 결정 입자들을 서로 붙드는 매트릭스 또는 다리 구조를 형성함으로써 제 1 제올라이트 결정과 결합한다. 더욱 바람직하게는, 제 2 제올라이트 입자는 결정간 성장하여(intergrow) 보다 큰 제 1 제올라이트 결정상에 피막 또는 부분적인 피막을 형성함으로써 제 1 제올라이트와 결합하고, 가장 바람직하게는, 제 2 제올라이트 결정은 결정간 성장하여 제 1 제올라이트 결정위에 내마모성인 과-증식층(over-growth)을 형성함으로써 제 1 제올라이트 결정과 결합한다.

본 발명은 이론적으로 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 제올라이트 촉매 시스템의 잇점중 하나는 제 1 제올라이트의 외부 표면상의 산 부위의 반응물로의 접근성을 조절할 수 있는 제 2 제올라이트에 의해 얻어진다고 생각된다. 제올라이트 촉매의 외부 표면에 존재하는 산 부위가 형태-선택적이 아니기 때문에, 이들 산 부위는 제올라이트의 기공에 들어가는 반응물 및 제올라이트의 기공을 빠져나오는 생성물에 부정적으로 영향을 미칠 수 있다. 이러한 생각에서 제 2 제올라이트의 산성을 신중하게 선택할 수 있기 때문에, 종래의 결합된 제올라이트 촉매와는 달리, 제 2 제올라이트는 제 1 제올라이트의 기공을 빠져나가는 반응물에 부정적인 영향을 미치지 않고, 제 1 제올라이트의 기공을 빠져나가는 반응물에 긍정적인 영향을 미칠 수도 있다. 또한, 제 2 제올라이트는 무정형이 아닌 대신에 분자체이므로, 탄화수소는 탄화수소 전환 공정 동안 제 1 제올라이트의 기공에 대한 접근성이 증가될 수 있다. 이러한 이론과 무관하게, 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매는 촉매 공정에서 사용되는 경우, 본원에서 개시된 바와 같은 개선된 성질을 갖는다.

본원에서 제올라이트에 대해 사용된 "산성", "약산성" 및 "강산성"이라는 용어는 당해 분야의 숙련자들에게는 잘 공지되어 있다. 제올라이트의 산성은 잘 공지되어 있다. 그러나, 본 발명과 관련하여 산 강도와 산 부위 밀도라는 용어는 구분되어야 한다. 제올라이트의 산 부위는 브뢴스테드(Bronsted) 산 또는 루이스(Lewis) 산일 수 있다. 산 부위의 밀도 및 산 부위의 수는 제올라이트의 산성을 결정하는데 있어서 중요하다. 산 강도에 직접 영향을 미치는 인자는 (i) 제올라이트 골격(framework)의 화학적 조성, 즉 4면체 원자의 상대적 농도 및 유형, (ii) 외부-골격 양이온 및 그 결과 얻어진 외부-골격 종의 농도, (iii) 제올라이트의 국소적 구조, 예를 들면 제올라이트의 표면에서 또는 그 근처에서의 결정내의 기공 크기 및 위치, 및 (iv) 전처리 조건 및 동시-흡착된 분자의 존재 여부이다. 산성의 양은 동형 치환도와 관련되지만, 이러한 산성은 순수한 SiO₂ 조성물의 산 부위의 손실에만 국한된다. 본원에서 사용된 "산성", "약산성" 및 "강산성"이라는 용어는 암모니아 흡착에 의해 측정될 수 있는 이러한 산 부위의 강도에 무관하게 산 부위의 농도와 관련된다.

본원에서 사용된 "평균 입경"이라는 용어는 부피를 기준으로 할 때 결정의 직경 분포의 산술 평균을 말한다.

제올라이트-결합된 제올라이트 촉매에 사용하기에 적합한 거대 기공 제올라이트의 예는 약 7.0Å 이상의 기공 크기를 갖는 제올라이트를 포함한다. 이러한 제올라이트는 본원에서 참고로 인용된 문헌["Atlas of Zeolite Structure Types", eds. W.H.Meier and D.H.Olson, Butterworth-Heinemann, Third Edition, 1992]에 기술되어 있다. 거대 기공 제올라이트의 예는 VFI, AFI, MAZ, MEL, FAU, EMT, OFF, BEA 및 MOR 구조형 제올라이트(IUPAC 제올라이트 명명 위원회)를 포함한다. 거대 기공 제올라이트의 예는 예를 들면 마지트(mazzite), 오프레티트(offretite), 제올라이트 L, VPI-5, 제올라이트 Y, 제올라이트 X, 오메가(omega), 베타, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, ZSM-20 및 SAPO-37을 포함한다. 제 1 및 제 2 제올라이트의 구조형은 동일하거나 상이할 수 있다. 제올라이트는 통상적으로는 적어도 부분적으로는 수소 형태이다. 바람직한 제 1 제올라이트는 BEA 또는 MOR 구조형을 갖는 제올라이트이다.

당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있는 바와 같이, 제올라이트의 산성은 증기를 쪼는 것과 같은 많은 방법을 사용하여 감소시킬 수 있다. 또한, 제올라이트의 산성은 제올라이트의 형태에 따라 달라지는데, 수소 형태일 때 산성이 가장 강하고, 나트륨 형태와 같은 다른 형태의 제올라이트의 경우 산 형태보다 덜 산성이다. 따라서, 본원에서 개시된 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖는 제올라이트는 개시된 몰비를 갖는 제올라이트 뿐만 아니라 개시된 몰비를 갖지 않지만 동등한 촉매 활성을 갖는 제올라이트도 포함한다.

제올라이트-결합된 제올라이트 촉매에 사용하기에 적합한 거대 기공 크기 제올라이트는 $X_2O_3 \cdot (n)YO_2$ (X는 알루미늄, 붕소 및/또는 갈륨과 같은 3가 원소이고, Y는 규소, 주석 및/또는 게르마늄과 같은 4가 원소이고; 제올라이트 및 제올라이트 내에 존재하는 3가 원소의 특정 유형에 따라 n은 2보다 큰 값이다)의 몰 관계를 갖는 조성물을 포함한다.

제 1 제올라이트가 알루미늄실리케이트 제올라이트인 경우, 제 1 제올라이트의 실리카 대 알루미늄의 비는 통상적으로 제 1 제올라이트의 구조형에 따라 달라지므로 어떤 특정한 비에만 국한되지는 않는다. 그러나, 일반적으로 제올라이트의 구조형에 따라서, 제 1 제올라이트는 약 2:1 이상의 실리카 대 알루미늄 몰비를 가질 것이며, 약 300:1의 실리카 대 알루미늄 몰비를 가질 수 있다. 바람직하게는 알루미늄실리케이트 제올라이트는 수소 형태이다.

제 1 결정의 결정 크기는 바람직하게는 약 0.1 μ m 내지 15 μ m의 범위에 있을 것이다. 더욱 바람직하게는, 제 1 결정은 1 내지 6 μ m의 평균 입경을 가질 것이다. 거대 결정을 사용하면 결정의 특정 외부 표면적이 감소되고 이로 인해서 결정내 산 부위 대 표면 산 부위의 비가 증가하므로, 거대 결정을 사용하는 것이 바람직하다.

결정 크기를 결정하는 방법은 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 예를 들면 결정 크기는 적합한 주사전자현미경(SEM) 사진을 찍어 직접 결정할 수 있다.

제 1 제올라이트의 거대 제 1 결정의 외부 표면 산성은 바람직하게는 제올라이트의 채널내의 산성보다 낮다. 외부 표면 산성은 바람직하게는 채널내의 산성보다 40% 이상 낮고, 더욱 바람직하게는 50% 이상 낮고, 더욱 더 바람직하게는 60% 이상 낮다. 가장 바람직하게는 제 1 결정은 실질적으로 표면 산성을 갖고 있지 않다.

제 1 결정의 표면 산성을 감소시키기 위한 방법은 열수, 산 또는 화학약품 처리에 의해 제올라이트 표면으로부터 알루미늄을 제거함을 포함한다. 예를 들면, 제 1 결정의 표면을 아민, 포스핀, 페놀, 다핵 탄화수소, 양이온성 염료 등과 같은 염기성 화합물로 처리함으로써 제 1 결정의 표면 산성을 감소시킬 수 있다. 또한, 제올라이트 결정을 피복시켜 제 1 결정의 표면에 결정 표면을 불활성화시키는 층 또는 셸(shell)을 형성하는 다공성 결정질 실리케이트와 같은 물질을 결정 표면에 침착시킴으로써 결정의 표면 산성을 감소시킬 수 있다. 외부 다공성 비-산성 셸을 제올라이트 결정 표면에 침착시키는 방법은 본원에서 참고로 인용된 미국 특허 제 4,088,605 호에 개시되어 있다.

제올라이트 결정 표면에 다공성 결정질 실리케이트 층 또는 셸을 침착시키는 또다른 방법은 유기 지향제(organic directing agent; 예를 들면 테트라프로필암모늄 브로마이드, 콜로이드성 실리카), 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염기(예를 들면 수산화나트륨)를 바람직하게는 이 순서대로 혼합하여 알칼리성 수용액을 만들고, 제 1 결정을 상기 알칼리성 수용액에 첨가하고, 이 수성 혼합물을 저 알칼리성 결정 조건하에서 반응시켜 제 1 결정상에 비-산성 다공성 결정질 실리케이트 층을 형성시킴을 포함한다.

바람직한 제 1 제올라이트는 제올라이트 베타이다. 그의 제조방법은 본원에서 참고로 인용된 미국 특허 제 3,308,069 호 및 재발행 특허 제 28,341 호에 개시되어 있다.

제 1 거대 기공 제올라이트로서 가장 유용한 유형의 제올라이트 베타는 다음 실험식 $(X/n)M \cdot (1-X)Q \cdot AlO_2 \cdot Y SiO_2 \cdot W H_2O$ (여기서, X는 1 미만, 바람직하게는 0.75 미만이고, Y는 5보다 크고 100 미만이고, W는 약 4 이하이고, M은 금속 이온이고, n은 M의 원자가이고, Q는 수소 이온, 암모늄 이온 또는 유기 양이온, 또는 그의 혼합이다)를 갖는 결정질 알루미늄실리케이트이다. 본 발명의 목적을 위해서, Y는 바람직하게는 5보다 크고 약 50보다 작다. 결과적으로, 상기 식에서 실리카 대 알루미늄의 원자비는 5:1보다 크고 100:1보다 작고, 바람직하게는 5:1보다 크고 약 50:1보다 작다.

상기 식에서 갈륨, 붕소 및 철과 같은 기타 원소가 알루미늄에 대해 다양하게 치환될 수 있다. 유사하게, 게르마늄 및 인과 같은 원소가 규소에 대해 다양하게 치환될 수 있다.

적합한 유기 양이온은 수용액중에서 테트라에틸암모늄 브로마이드 또는 하이드록사이드, 다이벤질-1, 4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 클로라이드, 다이메틸다이벤질 암모늄 클로라이드, 1,4-다이(1-아조늄 바이사이클로[2.2.2]옥탄)부탄 다이브로마이드 또는 다이하이드록사이드 등으로부터 유도된 양이온이다.

M은 전형적으로 유기 합성된 나트륨 이온이지만 이온 교환 또는 기공 충전과 같은 기법에 의해 첨가된 금속일 수도 있다. 적합한 금속 양이온은 주기율표 IA, IIA 또는 IIIA족의 것 또는 수소화 성분을 포함한다. 이러한 양이온의 예는 리튬, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 바륨, 란탄, 세륨, 니켈, 백금, 팔라듐 등의 이온을 포함한다.

제올라이트-결합된 제올라이트 촉매에 사용되는 제 2 제올라이트는 바람직하게는 제 1 제올라이트에 대해 전술된 바와 같은 유형의 거대 기공 제올라이트이다. 어떤 용도에서는, 제 2 제올라이트는 산성이 감소되거나 실질적으로 산성을 갖지 않으며, 알루미늄노실리케이트 제올라이트는 높은 실리카 대 알루미늄 몰비로서 제조될 수 있다. 제 2 제올라이트가 알루미늄노실리케이트 제올라이트인 경우, 제 2 제올라이트의 실리카 대 알루미늄의 비는 제올라이트의 구조형에 따라 다르고 임의의 특정 비로 제한되지 않는다. 그러나, 일반적으로 제올라이트의 구조형에 따라, 제 2 제올라이트는 약 2:1 이상의 실리카 대 알루미늄 몰비를 가질 것이고, 어떤 알루미늄노실리케이트 제올라이트의 경우에는 실리카 대 알루미늄 몰비가 보다 높은 10:1, 500:1, 1000:1일 수 있고, 어떤 용도에서는 더욱 더 미량의 알루미늄을 함유할 수도 있다. 제 2 제올라이트는 바람직하게는 제 1 제올라이트의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 60중량%의 범위로 존재한다. 더욱 바람직하게는 제 2 제올라이트의 양은 약 20 내지 약 50중량%이다.

제 2 제올라이트 결정은 바람직하게는 제 1 제올라이트 입자보다 더 작은 크기를 갖는다. 제 2 제올라이트 결정은 바람직하게는 1 μ m 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.5 μ m의 평균 입경을 갖는다. 제 2 제올라이트 결정은 제 1 제올라이트 입자에 결합되어 촉매의 성능을 최대화할 뿐만 아니라 바람직하게는 결정간 성장하여 제 1 제올라이트를 피복시키거나 부분적으로 피복시키는 과-증식층을 형성한다. 바람직하게는 상기 피막은 내마모성이다.

제올라이트-결합된 제올라이트는 또한 촉매 활성인 금속과 같은 수소화 성분을 함유할 수 있다. 촉매 활성인 금속(들)이라 함은 옥사이드, 설파이드, 할라이드, 카복실레이트 등과 같은 원소 상태 또는 몇몇 기타 촉매적으로 활성인 형태의 금속(들)을 말하는 것이다. 이러한 촉매 활성인 금속은 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있고, 예를 들면 주기율표의 IB, IIB, IIIA, IVA, VA, VIA, IVB, VB, VIB, VIIB 및 VIII족의 하나 이상의 금속을 포함한다. 적합한 금속의 예에는 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 철, 몰리브덴, 코발트, 텅스텐, 니켈, 망간, 티탄, 지르코늄, 바나듐, 하프늄, 아연, 주석, 납, 크롬 등을 포함한다. 촉매 활성 금속의 양은 일반적으로 촉매의 중량을 기준으로 약 0.001 내지 약 10중량%이고, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 3.0중량%이다. 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매내에 수소화 성분을 혼입시키는 방법은 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다.

제 2 제올라이트가 알루미늄노실리케이트인 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매를 다음에 기술한 바와 같은 3단계 공정에 의해 제조할 수 있다(그러나, 이 방법에만 국한시키려는 것은 아니다). 첫번째 단계는 제 1 제올라이트의 합성을 포함한다. 제 1 제올라이트를 제조하는 방법은 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 예를 들면 제올라이트 베타의 경우, 그 방법은 미국 특허 제 3,308,069 호에 개시되어 있다.

제 1 제올라이트를 제조한 후, 제올라이트 결정, 실리카 겔 또는 졸, 물 및 임의적으로는 압출 보조제를 포함하는 혼합물을 균질한 조성의 압출가능한 페이스트가 생길때까지 혼합시킴으로써 실리카-결합된 제올라이트를 제조할 수 있다. 임의적으로는 실리카에 알루미늄을 넣을 수도 있다. 실리카-결합된 제올라이트 응집체를 제조하는데 사용되는 실리카 결합체는 통상적으로는 실리카 졸이고, 예를 들면 알루미늄을 단지 소량(예를 들면 2중량% 미만)으로만 함유할 수 있다. 건조시에 압출물내의 제올라이트의 양은 약 40 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 80중량%이고 그 나머지는 주로 실리카로서 예를 들면 약 20 내지 50중량%의 실리카이다.

이렇게 얻은 페이스트를 성형시키고(예를 들면 압출시키고), 작은 스트랜드(예를 들면 직경 2mm 압출물)로서 절단시키고, 이를 100 내지 150 $^{\circ}$ C에서 4 내지 12시간동안 건조시킨 후, 약 400 내지 550 $^{\circ}$ C의 공기중에서 약 1 내지 10시간동안 하소시킨다.

임의적으로는, 실리카-결합된 응집체를 촉매적 크래킹(cracking)과 같은 유동베드 방법에서 유용한 매우 작은 입자로 만들 수 있다. 이는 바람직하게는 실리카를 함유하는 매트릭스 용액과 제올라이트를 혼합하여, 제올라이트 및 실리카 결합체의 수용액을 형성하고, 이를 분사 건조시켜 작은 유동성 실리카-결합된 응집체 입자를 형성시킴을 포함한다. 이러한 응집체 입자를 제조하는 방법은 당해 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 이러한 방법의 예는 스케르저(Scherzer)의 문헌

["Octane-Enhancing Zeolite FCC Catalysts", Julius Scherzer, Marcel Dekker, Inc. New York, 1990]에 기술되어 있다. 전술된 바와 같은 실리카-결합된 압출물과 마찬가지로, 유동성 실리카-결합된 응집체 입자는 실리카 결합제를 제 2 제올라이트로 전환시키는 후술될 최종 단계를 거친다.

3단계 촉매 제조 공정에서 최종 단계는 실리카-결합된 제올라이트내에 존재하는 실리카를 제 2 제올라이트로 전환시키는 것이다. 제 1 제올라이트 결정은 비-제올라이트 결합제를 상당량 사용하지 않고도 서로 결합된다.

제올라이트 촉매를 제조하기 위해서, 우선 실리카-결합된 응집체를 승온에서 적당한 수용액에서 노화시킬 수 있다. 이어서, 무정형 실리카 결합제가 목적하는 제 2 제올라이트로 전환되도록 용액의 내용물 및 응집체의 노화 온도를 선택해야 한다. 새롭게 형성된 제 2 제올라이트는 결정으로서 생성된다. 이 결정은 제 1 제올라이트 결정상에서 성장하고/하거나 거기에 접촉될 수 있고, 일반적으로는 제 1 결정보다 훨씬 더 작은(예를 들면 서브-마이크론 크기) 새로운 결정간 성장된 결정 형태로 제조될 수 있다. 이들 새롭게 형성된 결정은 함께 성장하여 상호연결된다.

실리카의 제올라이트로의 2차 합성 전환에서 생성되는 제올라이트의 성질은 2차 합성 용액의 조성 및 합성 노화 조건의 함수로서 변할 수 있다. 2차 합성 용액은 바람직하게는 실리카를 목적하는 제올라이트로 전환시키기에 충분한 하이드록시 이온의 공급원을 함유하는 수성 이온 용액이다. 유기 아민과 같은 주형(template)을 첨가하여 전환 공정을 보조할 수 있다. 노화시킨 후에는 제올라이트-결합된 제올라이트를 용액으로부터 분리시키고, 세척하고, 건조시키고, 하소시킨다.

촉매를 당해 분야에 공지된 바와 같이 추가로 이온 교환시켜 제올라이트에 존재하는 원래의 알칼리 금속을 적어도 부분적으로는 상이한 양이온(예를 들면 주기율표의 IB족 내지 VIII족)으로 대체시키거나, 알칼리 금속을 중간체 암모늄으로 교체시킨 후 이 암모늄 형태를 하소시켜 산성 수소 형태를 제공함으로써 보다 산성형태의 제올라이트를 제공할 수 있다. 질산 암모늄과 같은 적합한 산성 시약을 사용하여 이온 교환시킴으로써 산성 형태를 용이하게 제조할 수 있다. 이어서 제올라이트 촉매를 400 내지 550°C의 온도에서 10 내지 45시간동안 하소시켜 암모니아를 제거하고 산성 수소 형태를 형성할 수 있다. 이온 교환을 바람직하게는 제올라이트 촉매의 형성 후에 수행한다.

제올라이트-결합된 제올라이트 촉매는 방향족 탄화수소의 이성질화, 알킬화 및 알킬교환을 포함하는 탄화수소 전환 공정에서 촉매로서 특히 유용하다. 방향족 탄화수소의 알킬화 및 알킬교환과 관련된 공정은 본원에서 참고로 인용된 미국 특허 제 4,891,458 호에 개시되어 있다.

알킬화를 수행하는 경우, 반응 조건은 다음과 같다. 방향족 탄화수소 공급물은 화학양론학적 과량으로 존재해야 한다. 촉매가 빠르게 오염되는 것을 방지하기 위해서 방향족 대 올레핀의 몰비는 바람직하게는 약 4:1 이상이어야 한다. 반응 온도는 100°F 내지 600°F, 바람직하게는 250°F 내지 450°F일 수 있다. 쿠멘이 생성되는 경우, 생성물의 불순물 함량을 낮추기 위해서는 온도 범위는 250°F 내지 375°F인 것이 가장 바람직하다. 촉매 오염을 늦추기 위해서 반응 압력은 적어도 부분적으로라도 액체상을 유지시킬 정도로 충분해야 한다. 이는 공급물 및 반응 온도에 따라서 전형적으로 50 내지 1000psig이다. 접촉 시간은 10초 내지 10시간일 수 있지만, 통상적으로는 5분 내지 1시간이다. 시간당 촉매 1g(파운드)당 방향족 탄화수소 및 올레핀의 g(파운드)인 시간당 중량 공간 속도(weight hourly space velocity: WHSV)는 일반적으로 약 0.5 내지 50의 범위이다.

알킬교환을 본 발명에 따라 수행하는 경우, 방향족 탄화수소 대 알킬방향족 탄화수소의 몰비는 일반적으로 약 0.5 내지 약 50:1이고, 바람직하게는 약 1:1 내지 약 20:1이다. 반응 온도는 약 100°F 내지 1000°F이지만, 바람직하게는 약 250°F 내지 900°F이다. 반응 압력은 전형적으로는 약 50psig 내지 1000psig, 바람직하게는 200psig 내지 600psig이다. 시간당 중량 공간 속도는 약 0.1 내지 10이다.

알킬화 또는 알킬교환될 수 있는 적합한 방향족 탄화수소 공급물의 예는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 트라이메틸벤젠 또는 그의 혼합물과 같은 방향족 화합물을 포함한다.

방향족 탄화수소의 알킬화에 적합한 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 알킬교환-부텐-2 및 시스-부텐-2, 펜텐, 헥센, 옥텐, 노넨, 데센, 운데센, 도데센, 및 트라이데센 또는 그의 혼합물과 같은, 2 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 바람직한 올레핀은 에틸렌 및 프로필렌이다. 이들 올레핀은 상응하는 C₂-C₃₀ 파라핀과의 혼합물로서 존재할 수 있지만, 통상적으로는 촉매의 급격한 불활성화를 방지하기 위해서 올레핀 공급스트림에 존재할 수 있는 다이엔, 아세틸렌, 물, 황 화합물 또는 질소 화합물을 제거하는 것이 바람직하다. 그러나, 어떤 경우에는, 촉매 성질을 최적화시키기 위해서 소량의 물 또는 질소 화합물을 조절하여 첨가하는 것이 바람직할 수 있다.

알킬교환을 수행하는 경우, 알킬교환제는 1개 이상(예를 들면 1 내지 6개)의 알킬기를 함유하는 알킬-방향족 탄화수소이다. 각 군의 알킬방향족 탄화수소는 1 내지 약 14개의 탄소 원자를 함유하고, 바람직하게는 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유할 것이다. 예를 들면, 적합한 알킬방향족 탄화수소는 메틸벤젠, 에틸벤젠, 다이메틸벤젠, 트라이메틸벤젠, 다이에틸벤젠, 트라이에틸벤젠, 다이에틸메틸벤젠(다이에틸톨루엔), 다이아이소프로필벤젠, 트리아이소프로필벤젠, 다이아이소프로필톨루엔, 다이부틸벤젠 등과 같은 모노-, 다이-, 트라이- 및 테트라-알킬 방향족 탄화수소를 포함한다. 알킬교환제 및 알킬교환제에 의해 알킬화되는 방향족 탄화수소는 동일할 수 있는데, 예를 들면 둘다 에틸벤젠이어서 반응하여 다이에틸벤젠과 벤젠을 생성시킬 수 있다.

본 발명의 공정을 사용하여 얻을 수 있는 반응 생성물은 벤젠과 에틸렌 또는 폴리에틸벤젠의 반응으로부터 얻어진 에틸벤젠, 벤젠과 프로필렌 또는 폴리아이소프로필벤젠의 반응으로부터 얻어진 쿠멘, 톨루엔과 에틸렌 또는 폴리에틸톨루엔의 반응으로부터 얻어진 에틸톨루엔, 톨루엔과 프로필렌 또는 폴리아이소프로필톨루엔의 반응으로부터 얻어진 시멘, 트라이메틸벤젠과 톨루엔의 반응으로부터 얻어진 자일렌, 및 벤젠과 n-부텐 또는 폴리부틸벤젠의 반응으로부터 얻어진 2차-부틸벤젠을 포함한다.

알킬화 또는 알킬교환을 수행할 경우, 다양한 유형의 반응기를 본 발명의 공정에서 사용할 수 있다. 예를 들면, 촉매 및 방향족 공급물을 교반된 오토클레이브에 첨가하고, 반응 온도로 가열시키고, 이어서 올레핀 또는 알킬방향족 공급물을 서서히 첨가함으로써 회분식으로 공정을 수행할 수 있다. 열 전달 유체를 오토클레이브 재킷을 통해 순환시키거나, 반응열을 제거하고 일정 온도를 유지시키기 위해서 냉각기를 사용할 수도 있다. 대규모의 산업적 공정에서는 상향식 또는 하향식으로 작동되는 고정 베드 반응기 또는 같은 방향 또는 반대 방향으로 유동하는 촉매 및 탄화수소에 의해 작동되는 이동 베드 반응기를 사용할 수 있다. 이러한 반응기는 단일 촉매 베드 또는 다중 베드를 함유할 수 있고, 스테이지들 사이에서 올레핀을 첨가하거나 냉각시키기 위한 장치를 가질 수 있다. 스테이지들 사이의 올레핀 첨가 및 더욱 철저한 등은 생성물의 품질 및 촉매 수명을 향상시킨다. 이동 베드 반응기는 소모된 촉매를 재생시키기 위해 이를 연속적으로 제거하여 이것이 신선한 또는 재생된 촉매로 대체될 수 있게 한다. 촉매 종류 반응기를 또한 사용할 수 있고, 이는 알킬화 반응에 특히 유리하다.

올레핀을 2개 이상의 스테이지에서 첨가하여 알킬화 공정을 수행할 수 있다. 바람직하게는, 둘 이상의 촉매 베드 또는 반응기가 직렬로 있을 것이며, 이때 적어도 일부분의 올레핀이 촉매 베드들 또는 반응기들 사이에 첨가된다. 스테이지들 사이의 냉각을 냉각 코일 또는 열 교환기를 사용하여 수행할 수 있다. 한편으로는, 스테이지들 사이의 냉각을 방향족 공급물의 단계적 첨가, 즉 방향족 공급물을 둘 이상의 스테이지에 첨가함으로써 수행할 수 있다. 이러한 경우, 전술된 올레핀의 단계적 첨가와 유사한 방식으로, 적어도 일부분의 방향족 공급물이 촉매 베드들 또는 반응기들 사이에 첨가된다. 방향족 공급물을 단계적으로 첨가함으로써 추가의 냉각이 이루어져서 반응열이 상쇄된다.

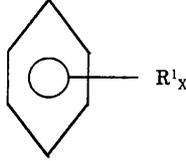
고정 베드 반응기 또는 이동 베드 반응기에서, 알킬화는 비교적 짧은 반응 대역에서 완결되고 이어서 올레핀이 도입된다. 반응하는 방향족 분자의 10 내지 30%가 1회 이상 알킬화될 수 있다. 알킬교환은 알킬화 대역에서도 일어나고 촉매 베드의 나머지 부분에서도 일어나는 더욱 느린 반응이다. 알킬교환 반응이 평형이 되면, 모노알킬화된 생성물에 대한 선택성이 90 중량% 이상이 될 수 있다.

알킬화 반응기 유출물은 과량의 방향족 공급물, 모노알킬화 생성물, 알킬화 생성물 및 다양한 불순물을 함유한다. 방향족 공급물은 증류에 의해 회수되며 알킬화 반응기로 재순환된다. 통상적으로 작은 퍼징 스트림이 재순환 스트림으로부터 취해져서 루프로부터 미반응성 불순물이 제거된다. 벤젠 증류물로부터 취해진 저부 물질들을 추가로 증류시켜 모노알킬화된 생성물이 알킬화 생성물 및 기타 무거운 물질로부터 제거될 수 있게 한다. 대부분의 경우에서, 회수된 모노알킬화된 생성물은 매우 순수해야 한다. 예를 들면, 현재로서는 에틸벤젠 및 부틸벤젠 각각을 500ppm 미만으로 갖는 쿠멘의 순도가 99.9%이기를 요구하고 있다. 부산물인 에틸벤젠과 n-프로필벤젠의 적은 부분만이 증류에 의해 경제학적으로 제거되므로, 에틸렌을 거의 함유하지 않는 공급물 및 매우 적은 불순물만을 생성시키는 촉매를 사용하는 것이 중요하다.

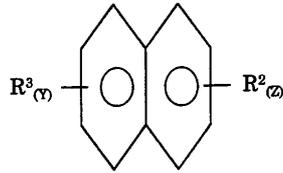
추가된 모노알킬화된 생성물을 알킬교환에 의해 제조할 수 있다. 알킬화된 생성물을 알킬화 반응기로 재순환시켜 알킬교환 반응시키거나 이들을 별도의 반응기에서 추가의 방향족 공급물로 처리할 수 있다. 통상적으로는, 모노알킬화 생성물의 증류로부터 생성된 저부 물질들을 화학양론학적으로 과량인 방향족 공급물과 블렌드시키고 이 혼합물을 적합한 알킬교환 반응 촉매상의 개별적인 반응기에서 반응시키는 것이 바람직하다. 알킬교환 반응기로부터 나온 유출물을 알킬화 반응기 유출물 및 증류된 스트림의 혼합물과 혼합시킨다. 퍼징 스트림을 알킬화 생성물 스트림으로부터 취하여 미반응성의 무거운 물질들을 루프로부터 제거하거나, 알킬교환전에 알킬화 생성물 스트림을 증류시켜 무거운 물질들을 제거할 수 있다.

이성질화를 수행하는 경우, 사용되는 방향족 탄화수소 공급물은 고리상에 바람직하게는 2 내지 3개의 알킬기 치환체를 함유하는 이성질화가능한 모노사이클릭 알킬방향족 탄화수소, 및 바람직하게는 고리상에 2 내지 4개의 알킬기 치환체를 함유하는 이성질화가능한 바이사이클릭 알킬방향족 탄화수소를 포함할 것이다. 이러한 탄화수소에는 (A) 하기 화학식 I의 모노사이클릭 알킬방향족 탄화수소, 및 (B) 하기 화학식 II의 바이사이클릭 알킬방향족 탄화수소를 포함한다:

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

R^1 은 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

X는 2 내지 3의 정수이고 알킬기 수와 동일하고;

R^2 및 R^3 은 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로부터 독립적으로 선택되고;

Y는 0 내지 2의 정수이고;

Z는 0 내지 2의 정수이고;

Y와 Z의 합은 1 내지 4의 정수이고 알킬기의 총 수와 동일하다.

R^1 , R^2 및 R^3 은 직쇄 또는 분지쇄 알킬기일 수 있다. 적합한 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 아이소프로필, 아이소부틸, 또는 그의 조합을 포함한다. 바람직한 기는 메틸이다.

적합한 모노사이클릭 알킬방향족 탄화수소는 자일렌(예를 들면 파라-자일렌, 오르토-자일렌 및 메타-자일렌), 디에틸벤젠(예를 들면 1,4-디에틸벤젠, 1,2-디에틸벤젠 및 1,3-디에틸벤젠), 트라이메틸벤젠(예를 들면 메시틸렌(1,3,5-트라이메틸벤젠), 헤미펠리텐(1,2,3-트라이메틸벤젠), 슈도쿠멘(1,2,4-트라이메틸벤젠)), 에틸톨루엔, 트라이에틸벤젠(예를 들면 1,3,5-트라이에틸벤젠), 메틸프로필벤젠, 에틸프로필벤젠, 다이프로필벤젠, 다이아이소프로필벤젠, 트라이아이소프로필벤젠 등을 포함한다. 적합한 바이사이클릭 알킬방향족 탄화수소는 모노알킬나프탈렌(예를 들면 1-메틸나프탈렌 및 3-에틸나프탈렌), 다이알킬나프탈렌(예를 들면 1,2-다이메틸나프탈렌, 1,2-디에틸나프탈렌, 2,3-다이메틸나프탈렌, 2,3-다이프로필나프탈렌, 2,6-다이메틸나프탈렌, 2,6-다이부틸-나프탈렌) 등을 포함한다.

알킬방향족 탄화수소 공급물은 고리상에 2 내지 3개의 알킬기를 갖는 모노사이클릭 알킬방향족 탄화수소 및/또는 바이사이클릭 알킬방향족 탄화수소로만 이루어질 수 있거나 에틸벤젠 및 톨루엔과 같은 기타 방향족 탄화수소를 포함할 수도 있다.

본 발명의 방법은 하나 이상의 자일렌 이성질체를 C_8 방향족 공급물에서 이성질화시켜 오르토-, 메타- 및 파라-자일렌을 대략 평형 비율로 얻는데 있어서 특히 유용하다. 특히, 자일렌 이성질화를 분리 공정과 함께 사용하여 파라-자일렌을 제조할 수 있다. 예를 들면 혼합된 C_8 방향족 스트림에서 파라-자일렌의 일부를 당해 분야에 공지된 방법, 예를 들면 결정화,

흡착 등을 사용하여 회수할 수 있다. 이렇게 얻어진 스트림을 자일렌 이성질화 조건하에서 반응시켜 오르토-, 메타- 및 파라자일렌을 거의 평형 비율로 복구시킬 수 있다. 이와 동시에, 공급물내의 에틸벤젠을 자일렌의 총 손실이 거의 없게 전환시키는 것이 바람직하다. 본원에서 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매는 에틸벤젠의 탈에틸화 동안에 형성된 에텐을 수소화시켜 에틸화 생성물의 형성을 감소시키는, 백금과 같은 수소화/탈수소화 성분을 함유할 것이다. 목적하지 않은 부 반응물을 최소화시키면서 자일렌 이성질화 및 에틸벤젠 탈알킬화가 균형을 이루도록 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매의 제 1 제올라이트 및 제 2 제올라이트의 산성을 선택할 수 있다. 이성질화 조건하에서 하나 이상의 자일렌 이성질체 또는 에틸벤젠 또는 그의 혼합물을 함유하는 C₈ 방향족 스트림을 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매와 접촉시킴으로써 이성질화 공정을 수행한다.

증기상에서, 적합한 이성질화 조건은 온도 범위가 250°C 내지 600°C, 바람직하게는 300°C 내지 550°C이고, 압력 범위는 0.5 내지 50atm abs이고, 바람직하게는 10 내지 25atm abs이고, 시간당 중량 공간 속도는 0.1 내지 100, 바람직하게는 0.5 내지 50이다. 임의적으로는 증기상에서의 이성질화를 알킬벤젠 1몰당 0.1 내지 10.0몰의 수소의 존재하에서 수행한다. 수소를 사용할 경우, 촉매는 주기율표의 VIII족으로부터 선택된 수소화/탈수소화 성분, 특히 백금, 팔라듐 또는 니켈을 0.01 내지 2.0중량%로 포함한다. VIII족 금속 성분은 금속, 및 옥사이드와 실파이드와 같은 그의 화합물을 뜻한다.

하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

실시예

실시예 1: 촉매 A의 제조-모르데나이트-결합된 모르데나이트

하기 표 1과 같이 모르데나이트를 실리카-결합된 입자로 형성시켰다:

[표 1]

제조에 사용되는 성분	양(g)
실리카 졸(날코아그(Nalcoag) 1034)	197.20
실리카 H ₂ O 겔(에어로실(Aerosil) 300)	18.50
물	105.81
제올라이트 Na-모르데나이트 결정(나트륨 형태)	200.05
메토셀(Methocel)(하이드록시프로필 메틸 셀룰로스 압출 산)	1.30

상기 성분들을 상기 열거된 순서대로 가정용 혼합기에서 혼합하였다. 메토셀을 첨가한 후, 증점된 도우(dough)를 얻었다. 총 혼합 시간은 약 24분이었다.

도우를 2cm 조각이 되게 부수고, 120°C에서 건조시키고, 파쇄시키고, 1 내지 2mm의 분획을 체로 걸렀다. 체로 거른 분획을 공기중에서 510°C에서 8시간동안 하소시켰다.

실리카-결합된 하소된 입자의 조성은 모르데나이트 69.95중량% 및 SiO₂ 30.05중량%였다. 실리카-결합된 모르데나이트 입자를 하기 표 2와 같이 모르데나이트에 의해 결합된 모르데나이트로 전환시켰다.

[표 2]

제조에 사용되는 성분	양(g)	성분 번호
NaAlO ₂	2.48	1
NaOH(98.6%)	1.36	2
물	72.62	3
헥수	40.10	4
테트라에틸암모늄 하이드록사이드(40%)	14.16	5

성분 1 및 2를 성분 3을 함유하는 비이커에 용해시켜 용액을 만들고 수분 손실량을 보정하였다. 용액을 300ml의 스테인레스 강 오토클레이브에 부었다. 성분 4를 사용하여 비이커를 헹구고 오토클레이브에 부었다. 이어서, 성분 5를 오토클레이브의 내용물에 첨가하고 내용물을 교반하였다. 최종적으로 80g의 실리카-결합된 입자를 오토클레이브의 내용물에 첨가하였다. 입자는 액체로 덮였다. 합성 혼합물의 물 조성은 0.79 Na₂O/0.48 (TEA)₂O/0.33 Al₂O₃/10 SiO₂/169 H₂O이었다. 오토클레이브를 오븐 속에 넣고 2시간동안 150℃ 이하로 가열시키고 이 온도에서 96시간동안 유지시켰다. 노화 시간이 흐른 후, 오토클레이브를 열고 생성물을 수거하였다.

생성물을 60℃에서 1400ml의 물로 7회 세척하였다. 최종 세척수의 전도도는 75µmS/cm이었다. 생성물을 120℃에서 밤새 건조시키고, 이어서 500℃에서 20시간동안 공기중에서 하소시켰다. 회수된 생성물의 양은 75.8g이었다.

생성된 압출물을 x-레이 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM)에 의해 하기 표 3과 같이 특징지었다.

[표 3]

XRD	모르데나이트에 대한 전형적인 패턴 및 탁월한 결정성을 보여줌
SEM	2500 배율의 현미경 사진(도 1)은 모르데나이트 결정이 결정간 성장하고 서브-마이크론 결정으로 피복됨을 보여줌
원소분석	코아 결정: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 12.4 결합제 결정: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (계산에 의해 기대된 값) = 23

실시예 2: 촉매 B의 제조-제올라이트 베타에 의해 결합된 제올라이트 베타

제올라이트 베타(나트륨 형태 및 실리카 대 알루미늄 몰비 26)를 하기 표 4와 같이 실리카-결합된 압출물로 형성시켰다:

[표 4]

제조에 사용되는 성분	양(g)
베타 제올라이트 결정	300.00
SiO ₂ 겔(에어로실 300)	11.5
실리카 졸(나이아콜(Nyacol) 2034 DI)	346.2
물	70.7
메토셀	2.3

성분을 열거된 순서대로 혼합하였다. 총 혼합 시간은 약 28분이었다. 가소성 압출가능한 도우가 얻어졌다. 도우를 약 2mm 압출물로 압출시켰다. 압출물을 120℃에서 밤새 건조시키고 510℃에서 8시간동안 하소시켰다.

하소된 실리카-결합된 압출물의 조성은 베타 69.90중량%, SiO₂ 30.05중량%이었다.

실리카-결합된 압출물을 하기 표 5와 같이 제올라이트 베타에 의해 결합된 제올라이트 베타로 전환시켰다.

[표 5]

제조에 사용되는 성분	양(g)	성분 번호
NaAlO ₂	1.55	1
테트라에틸암모늄 하이드록사이드(40%)	33.36	2
물	51.66	3
헝겍수	18.33	4

실온에서 성분 1 및 2를 성분 3과 비이커에서 용해시켜 용액을 형성하였다. 용액을 300ml의 스테인레스 강 오토클레이브에 부었다. 성분 4를 사용하여 비이커를 행구고 이어서 오토클레이브의 내용물에 첨가하였다. 오토클레이브의 내용물을 교반하고 최종적으로 50.00g(무수 중량)의 베타 결정에 오토클레이브의 내용물에 첨가하였다. 합성 혼합물의 몰 조성은 0.37 Na₂O/ 3.63 TEAOH/0.32 Al₂O₃/10 SiO₂/223 H₂O이었다.

오토클레이브를 실온에서 오븐에 넣었다. 오븐을 2시간동안 150℃로 가열시킨 후 72시간동안 150℃에서 유지시켰다. 이렇게 얻은 생성물을 150ml의 물로 60℃에서 8회 세척하였다. 최종 세척수의 전도도는 48µmS/cm이었다. 생성물을 120℃에서 밤새 건조시킨 후 500℃에서 공기중에서 20시간동안 하소시켰다. 회수된 생성물의 양은 55.26g이었다.

생성물을 XRD 및 SEM으로 분석하여 하기 표 6의 결과를 얻었다.

[표 6]

XRD	제올라이트 베타에 대한 전형적인 패턴 및 탁월한 결정성을 보여줌
SEM	10,000 배율의 현미경 사진(도 2)은 베타 결정이 새로이 형성된 서브-마이크론 결정으로 피복됨을 보여줌
원소분석	코아 결정: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 26 결합제 결정: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 26 코아 결정: 70중량% 결합제 결정: 30중량%

실시예 3

촉매 B에 대해 알킬화제로서 1-도데센을 사용하여 벤젠의 알킬화를 시험해 보았다. 사용전에, 촉매 B를 70℃에서 그의 중량의 5배 과량의 1.0N 수성 질산암모늄으로 3회 처리하였다. 이어서, 최종 세척수의 전도도가 75µmSCM 미만이 될 때까지 촉매 B를 탈이온수로 세척하고 70℃에서 밤새 건조시켰다. 최종적으로, 촉매 B를 35℃ 내지 435℃로 약 3시간 내지 30분동안 가열시키고, 435℃에서 2시간동안 유지시키고, 이어서 510℃에서 5시간동안 유지시켰다. ICPES 분석 결과 촉매의 나트륨 함량은 83ppm이었다.

200℃에서 1.12g의 촉매 B를 1시간동안 건조시킴으로써 시험을 수행하였다. 이어서, 촉매 B를 질소 공급물로 65℃로 냉각시켰다. 냉각후, 10.6g의 데칸, 5.89g의 벤젠 및 2.12g의 1-도데센을 교반시키면서 질소하에서 공급물에 첨가하였다. 샘플을 다양한 간격으로 취하고 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다.

시판되는 알루미나-결합된 H-베타 제올라이트 촉매(30중량%의 알루미나 및 SiO₂/Al₂O₃=11:1)를 사용하여 시험을 수행하였다. 촉매 B에 대해서도 동일한 시험을 수행하였다. 반응 생성물은 페닐기가 C₁₂ 쇠를 따라 상이한 위치에서 결합된 도데실벤젠이었다. 생성물 선택성(총 알킬화 생성물을 기준으로 함) 및 1-도데센 전환이 하기 표 I에 기재되어 있다:

[표 I]

생성물 선택성								
촉매	스트림상의 시간(시)	도데센 전환(%)	2-알킬(%)	3-알킬(%)	4-알킬(%)	5-알킬(%)	6-알킬(%)	다이-알킬(%)
B	0.50	9.9	60.3	23.3	8.6	3.4	4.3	0.1 미만
B	2.25	29.3	55.5	23.9	9.7	5.3	5.6	0.1 미만
B	3.47	31.4	54.1	24.3	10.2	5.7	5.7	0.1 미만
B	4.67	37.5	52.6	24.6	10.3	6.0	6.5	0.1 미만
알루미나-결합	0.63	53.5	52.9	23.4	10.4	6.9	6.4	0.1 미만
알루미나-결합	1.60	55.2	48.6	23.7	11.3	7.5	8.9	0.1 미만
알루미나-결합	2.88	65.7	45.8	23.9	11.8	8.6	9.9	0.1 미만
알루미나-결합	4.68	79.7	41.5	22.6	11.6	14.3	10.0	0.1 미만

실시예 4

5.5g의 촉매 B에 대해서 에틸렌을 사용하여 벤젠의 알킬화를 시험하였다. 시험을 다음의 방법을 사용하여 수행하였다: 5.5g의 촉매를 강철 메쉬의 2개의 동심원 실린더로 이루어진 촉매 바스켓의 중앙에 넣었다. 바스켓의 나머지를 불활성 3A 제올라이트 1/16" 압출물로 채웠다. 이어서, 바스켓을 300cc의 교반된(750rpm) 오토클레이브 반응기에 넣었다. 벤젠(54.6g/h), 에틸렌(68.9 std ml/분) 및 수소(73.3 std ml/분)를 포함하는 공급물을 반응기에 넣었다. 반응기의 온도는 180°C였고 수행 시간은 16시간이었다. 액체 및 기체 스트림을 기체 크로마토그래피에 의해 정기적으로 분석하였다.

실시예 3에서 분석된 시판되는 알루미나-결합된 베타 제올라이트를 사용하여 시험을 또한 수행하였다. 촉매 B와 동일한 방법으로 시험을 수행하되, 단 SiO₂/Al₂O₃ 비가 더 높아서 알루미늄-결합된 촉매가 더 높은 활성을 갖기 때문에, 2개의 촉매를 비교하기 위해서 에틸렌을 86.6 std ml/분으로 공급하고, 수소를 46.7std ml/분으로 공급하였다.

이 시험의 결과는 하기 표 II에 기재되어 있다:

[표 II]

에틸렌 선택성								
실시예	촉매	P(C ₂ =)	R	%에탄	%EB	%2EB	%3EB	%4EB
1	촉매 B	29.6	14.8	0.5	79.2	17.9	2.2	0.1
2	시판용	23.3	32.8	0.2	67.8	26.3	5.2	0.4

P(C₂=)는 에틸렌의 계산된 분압(lb/in)이다.
R은 에틸렌 소비량(에틸렌/시간/g/촉매(밀리몰))이다.

데이터는 촉매 B가 우수한 에틸렌 선택성을 갖고 있음을 보여준다.

실시예 5

촉매 A 및 시판되는 알루미나-결합된 모르테나이트 촉매를 34중량%의 톨루엔, 17중량%의 1,3,5-트라이메틸벤젠, 41중량%의 1,2,4-트라이메틸벤젠, 및 1,2,3-트라이메틸벤젠을 함유하는 공급물을 사용하여 방향족의 알킬교환에 대해서 시험하였다.

4.5g의 촉매를 4.5g의 석영과 혼합하고 이어서 이를 직경 0.5인치의 스테인레스 강 반응기에 넣었다. 반응기의 총 길이는 5인치였다. 반응기에는 베드의 실제 온도를 측정하기 위한 촉방향 써모-웰(thermo-well)이 장착되어 있다. 716°F의 온도, 72.5psig의 압력, 705cc/분의 수소 유속 및 8.5g/시의 모델 공급물 유속에서 촉매의 탈-에징(de-edging)을 12.5분동안 수행하였다. 탈-에징후, 촉매를 716°F의 온도, 335cc/분의 수소 유속 및 72.5psig의 압력에서 1시간동안 수소 스트림 핑시켰다. 수소 스트림핑이 끝난 후, 모델 공급물을 수소 스트림내로 도입시켰다. 716°F에서 1시간 동안 초기 수행시켰고, 스트림상에서 3시간이 흐른 후에 온도는 892°F로 증가되었다. 시험 조건 및 결과는 하기 표 III에 기재되어 있다.

[표 III]

	촉매 A		알루미나-결합된 모르데나이트	
	시험 1	시험 2	시험 1	시험 2
온도(°F)	716	892	716	892
스트림상 시간(시)	0.75	4	0.75	4
H ₂ /HC 몰비	11	11	11	11
압력(psig)	72.5	72.5	72.5	72.5
시간당 중량 공간 속도(시간 ⁻¹)	1.9	1.9	1.9	1.9
톨루엔 전환(중량%)	41.9	56.4	27.1	17.9
A ₈ 방향족 총 수율(중량%)	37.3	35.7	22.3	9.8
A ₈ 누적 수율 (A(g)/촉매(g))	0.6	2.11	0.46	0.96

이들 데이터를 보면, 촉매 A가 알루미나-결합된 모르데나이트 촉매보다 높은 활성을 갖고 보다 높은 자일렌 선택성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 알킬화 전환 조건하에서, 방향족 탄화수소와 1개 이상의 올레핀을 함유하는 공급스트림을 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매와 접촉시키거나, (ii) 알킬교환(transalkylation) 전환 조건하에서, 각각 독립적으로 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 2개 이상의 알킬기를 갖는 폴리알킬 방향족 탄화수소를 함유하는 방향족 탄화수소 공급스트림을 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매와 접촉시키거나, (iii) 이성질화 전환 조건하에서, 이성질화가능한 모노사이클릭 알킬방향족 탄화수소, 이성질화가능한 바이사이클릭 알킬방향족 탄화수소 또는 그의 혼합물을 함유하는 공급스트림을 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매와 접촉시킴을 포함하되, 상기 촉매가 제 1 제올라이트와 제 2 제올라이트의 총 중량을 기준으로 비-제올라이트계 결합제를 10중량% 미만으로 함유하고, (a) 7.0Å 이상의 기공 크기의 산성 제 1 제올라이트의 제 1 결정, 및 (b) 비산성 제 2 제올라이트의 제 2 결정을 포함하는 결합제를 포함하는,

방향족 탄화수소의 알킬화, 알킬교환 또는 이성질화를 수행하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

제 2 결정이 결정간 성장하여(intergrow) 제 1 결정상에 적어도 부분적인 피막을 형성하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

촉매가 제 1 제올라이트와 제 2 제올라이트의 총 중량을 기준으로 비-제올라이트계 결합제를 5중량% 미만으로 함유하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 결정이 0.1 μm 보다 큰 평균 입경을 갖고, 제 2 결정이 제 1 결정보다 작은 평균 입경을 갖는 방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 결정의 평균 입경이 1 내지 6 μm 이고/이거나 제 2 결정의 평균 입경이 0.1 내지 0.5 μm 인 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 제올라이트 및/또는 제 2 제올라이트가 각각 독립적으로 $X_2O_3 \cdot (n)YO_2$ (여기서, X는 알루미늄, 붕소, 티탄 및/또는 갈륨이고, Y는 규소, 주석 및/또는 게르마늄이고, n은 2보다 큰 값이다)의 몰 관계를 갖는 조성물인 방법.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 제올라이트가 알루미늄노실리케이트 제올라이트이고 실리카 대 알루미나 몰비가 2:1 내지 150:1인 방법.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 1 제올라이트 및 제 2 제올라이트가 각각 독립적으로 MAZ, MEI, AFI, EMT, OFF, BEA 및 MOR로 이루어진 구조 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 2 제올라이트가 제 1 제올라이트와 동일한 구조를 갖는 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

전환이 알킬화(i)를 포함하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

방향족 탄화수소가 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 이들중 둘 이상의 혼합물인 방법.

청구항 12.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 트랜스-부텐-2, 시스-부텐-2, 펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데센-1, 운데센-1, 도데센-1, 트라이데센-1 또는 이들중 둘 이상의 혼합물인 방법.

청구항 13.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

공급스트림이 4:1 이상의 방향족 탄화수소 대 올레핀의 몰비를 갖는 방법.

청구항 14.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

전환 조건이 37 내지 316°C(100 내지 600°F)의 온도 및/또는 0.34 내지 6.90MPag(50 내지 1000psig)의 압력 및/또는 0.5 내지 50의 시간당 중량 공간 속도(weight hourly space velocity)를 포함하는 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

전환이 알킬교환(ii)을 포함하는 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

제 1 제올라이트 및/또는 제 2 제올라이트가 BEA 또는 MAZ인 방법.

청구항 17.

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

폴리알킬 방향족 탄화수소가 다이메틸벤젠, 트라이메틸벤젠, 디에틸벤젠, 트라이에틸벤젠, 디에틸메틸벤젠, 다이아이소프로필벤젠, 트라이아이소프로필벤젠, 다이아이소프로필톨루엔, 다이부틸벤젠 또는 이들중 둘 이상의 혼합물인 방법.

청구항 18.

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

공급스트림의 방향족 탄화수소 대 폴리알킬 방향족 탄화수소의 몰비가 1:1 내지 50:1인 방법.

청구항 19.

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

전환 조건이 37 내지 316°C(100 내지 600°F)의 온도 및/또는 0.34 내지 6.90MPag(50 내지 1000psig)의 압력 및/또는 0.1 내지 100의 시간당 중량 공간 속도를 포함하는 방법.

청구항 20.

제 1 항에 있어서,

전환이 이성질화(iii)를 포함하는 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

제 1 제올라이트가 MOR 구조형이고/이거나 제 2 제올라이트가 BEA형인 방법.

청구항 22.

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

제 2 결정이 제 1 결정의 중량을 기준으로 10 내지 60중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 23.

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

제 1 제올라이트가 적어도 부분적으로 수소 형태인 방법.

청구항 24.

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

제올라이트-결합된 제올라이트 촉매가 추가로 하나 이상의 수소화 금속을 포함하는 방법.

청구항 25.

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

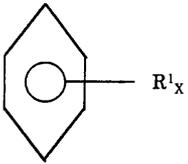
이성질화 조건이 250 내지 600℃의 온도 및/또는 20kPa 내지 5.07MPa(0.2 내지 50atm abs)의 압력 및/또는 0.1 내지 100의 시간당 중량 공간 속도 및/또는 0.1 내지 10의 수소/탄화수소 몰비를 포함하는 방법.

청구항 26.

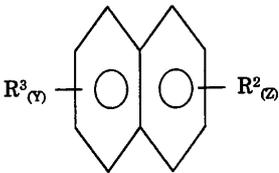
제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

알킬방향족 탄화수소가 (a) 하기 화학식 I의 모노사이클릭 알킬방향족 탄화수소, 및 (b) 하기 화학식 II의 바이사이클릭 알킬방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법:

화학식 I



화학식 II



상기 식에서,

R¹은 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

x는 2 또는 3이고;

R² 및 R³은 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고;

y 및 z는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이나, 단 y와 z의 합은 2, 3 또는 4이다.

청구항 27.

제 26 항에 있어서,

공급물이 R¹이 메틸 또는 에틸이고 x가 2인 화학식 I의 모노사이클릭 알킬방향족 탄화수소를 포함하는 방법.

청구항 28.

제 26 항에 있어서,

공급물이 R² 및 R³ 각각이 메틸이고, y가 1이고, z가 1인 화학식 II의 바이사이클릭 알킬방향족 탄화수소를 포함하는 방법.

청구항 29.

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

공급물이 에틸벤젠과 자일렌의 방향족 C₈ 혼합물이고, 이때 파라자일렌의 농도가 열역학적 평형을 이루는 농도보다 낮은 방법.

청구항 30.

제 1 제올라이트와 제 2 제올라이트의 총 중량을 기준으로 비-제올라이트계 결합제를 10중량% 미만으로 함유하고, (a) MAZ, EMT 및 MOR로 이루어진 군으로부터 선택된 7.0Å 이상의 기공 크기의 산성 제 1 제올라이트의 제 1 결정, 및 (b) 비산성 제 2 제올라이트의 제 2 결정을 포함하는 결합제를 포함하는 제올라이트-결합된 제올라이트 촉매.

청구항 31.

제 30 항에 있어서,

제 2 결정이 결정간 성장하여 제 1 결정위에 적어도 부분적인 피막을 형성하는 촉매.

청구항 32.

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

제 2 결정이 내마모성인 촉매.

청구항 33.

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

제 1 제올라이트와 제 2 제올라이트의 총 중량을 기준으로 비-제올라이트계 결합제를 5중량% 미만으로 함유하는 촉매.

청구항 34.

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

제 1 결정이 0.1 μm 보다 큰 평균 입경을 갖고 제 2 결정이 제 1 결정보다 작은 평균 입경을 갖는 촉매.

청구항 35.

제 34 항에 있어서,

제 1 결정의 평균 입경이 1 내지 6 μm 이고 제 2 결정의 평균 입경이 0.1 내지 0.5 μm 인 촉매.

청구항 36.

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

제 1 제올라이트와 제 2 제올라이트의 구조형이 동일하고, 바람직하게는 MOR인 촉매.

청구항 37.

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

제 1 제올라이트 및/또는 제 2 제올라이트가 알루미늄실리케이트 제올라이트 또는 갈륨 실리케이트 제올라이트인 촉매.

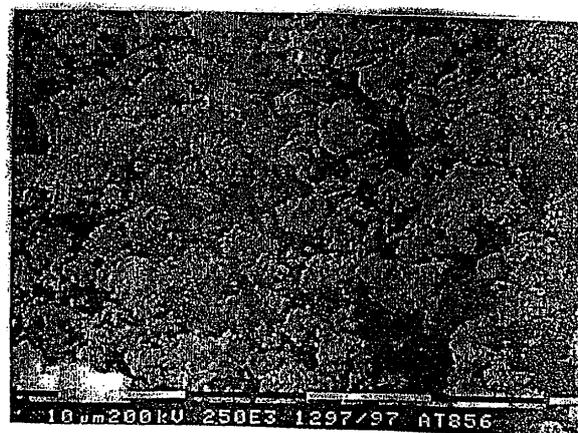
청구항 38.

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

제 1 제올라이트의 제 1 결정을 포함하는 실리카-결합된 압출물내에서 실리카를 제 2 제올라이트로 전환시킴으로써 제조할 수 있는 촉매.

도면

도면1



도면2

