



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

(45) 공고일자 2017년05월17일  
 (11) 등록번호 10-1736197  
 (24) 등록일자 2017년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 29/70* (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)  
*B01J 23/24* (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)  
*C07C 15/04* (2006.01) *C07C 15/06* (2006.01)  
*C07C 15/073* (2006.01) *C07C 15/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*B01J 29/7007* (2013.01)  
*B01J 21/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0140961  
 (22) 출원일자 2015년10월07일  
 심사청구일자 2015년10월07일  
 (65) 공개번호 10-2017-0041485  
 (43) 공개일자 2017년04월17일

(56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120042059 A\*  
 JP5409775 B2  
 KR101528158 B1  
 JP2010215434 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 11 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene)) 제조용 Beta 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene)) 제조용 Beta 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매는 Beta 제올라이트를 기준으로 VIB족 금속 및 조촉매를 최적의 함량으로 포함함으로써, 다환 방향족 탄화수소의 전환율이 높을 뿐만 아니라, BTEX 생성 수율이 높으므로 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

*B01J 23/24* (2013.01)  
*B01J 37/0018* (2013.01)  
*C07C 15/04* (2013.01)  
*C07C 15/06* (2013.01)  
*C07C 15/073* (2013.01)  
*C07C 15/08* (2013.01)

**김은상**

경기도 성남시 중원구 삼성대로 198 영건센스빌  
616호

**김주완**

서울특별시 성북구 정릉로 10다길 17, 101호

(72) 발명자

**김철웅**

대전광역시 유성구 가정로 65 (대림두레A 110-505)

**김태완**

대전광역시 서구 도안북로 136 파렌하이트아파트  
109동 1004호

**이유진**

충남 천안시 서북구 부성1길 40-7,506호

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

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2014.11.01 ~ 2015.10.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Beta 제올라이트;

상기 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.60-1.80 mmol로 포함되는 VIB족 금속; 및

상기 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.10-0.50 mmol로 포함되는 인(P) 또는 알루미늄(Al) 으로부터 선택되는 1종의 조촉매;를 포함하는, 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene)) 제조용 Beta 제올라이트 촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Beta 제올라이트는  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 25-60 : 1인 것을 특징으로 하는 Beta 제올라이트 촉매.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 VIB족 금속은 텅스텐(W) 또는 몰리브덴(Mo)인 것을 특징으로 하는 Beta 제올라이트 촉매.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 VIB족 금속은 황화물 형태인 것을 특징으로 하는 Beta 제올라이트 촉매.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

Beta 제올라이트를 소성하는 단계(단계 1);

VIB족 금속의 전구체와 인(P) 또는 알루미늄(Al) 으로부터 선택되는 1종의 조촉매의 전구체를 증류수에서 혼합하여 전구체 수용액을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 1에서 소성된 Beta 제올라이트를 상기 단계 2에서 제조된 전구체 수용액에 함침하는 단계(단계 3); 및

상기 3단계의 함침된 Beta 제올라이트를 건조하고, 소성하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하는 단계(단계 4);를 포함하는 제1항의 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 VIB족 금속이 텅스텐일 경우, 텅스텐의 전구체는 암모늄메타텅스테이트 수화물(Ammonium metatungstate hydrate) 및 텅스틱에시드(Tungstic acid)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 조촉매가 인(P)일 경우, 조촉매의 전구체는 인산(Phosphoric acid), 메타 포스포릭에시드(meta Phosphoric acid) 및 디부틸포스페이트(Dibutyl phosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 단계 3에서 제조된 Beta 제올라이트 촉매는 황화처리(sulfidation)하는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 12**

제1항의 Beta 제올라이트 촉매를 사용하는 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX의 제조방법.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 제조방법은 다환 방향족 탄화수소의 선택적 개환 반응을 통하는 것을 특징으로 하는 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX의 제조방법.

**청구항 15**

제1항의 Beta 제올라이트 촉매를 사용하여 다환 방향족 탄화수소로부터 제조된 BTEX.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene)) 제조용 Beta 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 지속되고 있는 고유가 기조 및 날로 심각해지는 환경 문제에 대응하기 위하여 방향족 화합물이 많이 포함

된 저가 중질 유분의 고도화(upgrading)를 통해 경유를 비롯한 중간유분(middle distillate) 및 BTEX 방향족(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene))등으로의 고부가 가치화가 주목을 받고 있다.

- [0005] 현재의 이러한 중질 유분에 포함된 다환 방향족 화합물을 처리하는 대표적인 공정으로 수소화 공정 및 수첨분해 공정이 알려져있다. 상기 수첨분해 공정의 반응 경로는, 대표적인 이환방향족 탄화수소인 나프탈렌을 예로 들어 설명하면, 촉매 존재 하에서 나프탈렌이 연속적인 수소화 분해 반응을 통해 분해되어 BTEX와 같은 알킬 벤젠류로 전환되는 것이다.
- [0007] 이때, 사용할 수 있는 촉매로는 금속성분이 담지된 제올라이트 촉매가 있다. 상기 제올라이트 촉매는 이원기능의 촉매의 특성을 발휘하며, 담체에 포함된 산촉매의 특성과 담지된 금속성분의 특성이 복합적으로 나타난다.
- [0008] 구체적으로, 상기 담체에 포함된 산촉매의 특성으로는 탈수소(dehydrogenation), 크래킹(cracking), 이성화(isomerization) 및 탈알킬화(dealkylation)기능을 부여할 수 있으며, 상기 금속성분은 수소화(hydrogenation), 탈수소화(hydrogenolysis), 이성화(isomerization) 반응 특성을 부여하는것이 가능하다.
- [0009] 다환 방향족 탄화수소로부터 중간유분 및 BTEX를 선택적으로 제조하기 위해 이러한 산촉매적인 특성과 금속촉매적인 특성이 적절히 조화되어야 효과적으로 촉매의 기능을 수행하게 되므로, 금속성분 및 담체의 종류 선정 및 금속담지량 등의 최적화가 필수적이다.
- [0010] 이에 상기 담체에 있어서, 실리카-알루미나, 알루미나 또는 다양한 제올라이트를 사용하고 있으며, 상기 제올라이트로는 10-고리 구조를 가진 ZSM-5 제올라이트 또는 12-고리 구조를 가진 HY제올라이트 및 Beta 제올라이트를 사용하는 것이 가능하다.
- [0011] 특히, 상기 제올라이트의 경우 일반적으로 마이크로 세공이 발달한 구조를 가지며, 이러한 제올라이트를 기반으로 하는 촉매는 적절한 산점이 포함된 기공이 잘 발달 되어 있어 다양한 산촉매 반응에 적용되고 있다.
- [0013] 또한, 상기 금속성분의 종류에 있어서, 종래 석유화학의 기초원료로 널리 사용되고 있는 방향족화합물인 BTEX로의 촉매전환에 관한 연구에서 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/USY (Ultra Stable Y zeolite)를 촉매로 사용하여 1-메틸 나프탈렌의 수첨 분해 반응을 통해 (알킬)벤젠을 높은 수율로 제조할 수 있다는 것이 발표되었으며, 다양한 담체(SiO<sub>2</sub>, ZSM-5, Beta, USY)에 Ni<sub>2</sub>P를 담지한 촉매를 사용하여 나프탈렌의 수첨 분해 반응을 수행한 결과 Ni<sub>2</sub>P/Beta 촉매가 (알킬)벤젠을 높은 수율로 제조할 수 있다는 것이 발표되었다(비특허문헌 1 및 2 참조).
- [0015] 이에, 본 발명자들은 석유로부터 산출되는 저가 중질유에 많이 포함되어 있는 다환방향족 탄화수소를 보다 고부가가치화하여 석유화학 기초 유분인 BTEX가 포함된 화합물로 전환하는 촉매를 제조하는 목적으로 연구를 수행하던 중, 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매가 다환 방향족 탄화수소의 전환율이 높을 뿐만 아니라, BTEX 생성 수율이 높으므로 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매로 유용하게 사용될 수 있다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

- [0017] (비특허문헌 0001) Joo-Il Park et al., Fuel, 90 (2011) 182-189
- (비특허문헌 0002) Yong-Su Kim et al., Catalysis Communications, 45 (2014) 133-138

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0018] 본 발명의 목적은 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene)) 제조용 Beta 제올라이트 촉매를 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 다른 목적은 상기 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 Beta 제올라이트 촉매를 사용한 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX의 제조방법을

제공하는 것이다.

[0024] 본 발명의 다른 목적은 상기 Beta 제올라이트 촉매를 사용하여 제조된 BTEX를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0026] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0027] 본 발명은 Beta 제올라이트; VIB족 금속; 및 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 조촉매;를 포함하는, 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene)) 제조용 Beta 제올라이트 촉매를 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명은 Beta 제올라이트를 소성하는 단계(단계 1);

[0030] VIB족 금속의 전구체와 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 조촉매의 전구체를 증류수에서 혼합하여 전구체 수용액을 제조하는 단계(단계 2);

[0031] 상기 단계 1에서 소성된 Beta 제올라이트를 상기 단계 2에서 제조된 전구체 수용액에 함침하는 단계(단계 3); 및

[0032] 상기 3단계의 함침된 Beta 제올라이트를 건조하고, 소성하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 상기 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0034] 나아가, 본 발명은 상기 Beta 제올라이트 촉매를 사용한 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX의 제조방법을 제공한다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 Beta 제올라이트 촉매를 사용하여 제조된 BTEX를 제공한다.

**발명의 효과**

[0038] 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매는 Beta 제올라이트를 기준으로 VIB족 금속 및 조촉매를 최적의 함량으로 포함함으로써, 다환 방향족 탄화수소의 전환율이 높을 뿐만 아니라, BTEX 생성 수율이 높으므로 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0040] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0042] 본 발명은 Beta 제올라이트; VIB족 금속; 및 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 조촉매;를 포함하는, 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX(벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 에틸벤젠(Ethylbenzene), 자일렌(Xylene)) 제조용 Beta 제올라이트 촉매를 제공한다.

[0043] 이때, 상기 다환 방향족 탄화수소는 특히 한정하는 것은 아니나, C<sub>10-14</sub>의 다환 방향족 탄화수소일 수 있다. 바람직하게는, 상기 C<sub>10-14</sub>의 다환 방향족 탄화수소는 비치환 또는 하나 이상의 직쇄 또는 측쇄의 C<sub>1-5</sub>알킬로 치환될 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 C<sub>10-14</sub>의 다환 방향족 탄화수소는 나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸나프탈렌, 2,4-디메틸나프탈렌, 1,3-디메틸나프탈렌, 1,6-디메틸나프탈렌, 2,6-디메틸나프탈렌, 안트라센(Anthracene), 1-메틸안트라센, 2-메틸안트라센, 페난트렌(Phenanthrene), 1-메틸페난트렌, 2-메틸페난트렌 동일 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명에 따른 상기 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매에 대하여 상세히 설명한다.

[0047] 통상적으로 금속 성분이 함침된 제올라이트를 포함하는 촉매는 이원기능의 촉매의 특성을 발휘하는데, 담체에 포함된 산 촉매의 특성과 함침된 금속 성분의 특성이 복합적으로 나타난다. 즉, 산 촉매의 특성으로는 탈수소(Dehydrogenation), 크래킹(Cracking), 이성화(Isomerization) 및 탈알킬화(Dealkylation) 기능을 부여할 수 있으며, 금속 성분은 수소화(Hydrogenation), 탈수소화(Hydrogenolysis) 및 이성화(Isomerization) 반응의 특성을 부여할 수 있다.

[0048] 이에, 본 발명에서는 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX를 제조하기 위하여 금속 성분으로 VIB족 금속을 함침시키고, Beta 제올라이트를 담체로 사용할 뿐만 아니라, 촉매 활성 증가에 영향을 주는 조촉매로서 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)을 더 함침시킨 Beta 제올라이트 촉매를 제공한다.

- [0050] 먼저, 본 발명에 따른 상기 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매에 있어서, 상기 Beta 제올라이트에 대하여 상세히 설명한다.
- [0051] 구체적으로, 상기 Beta 제올라이트는 통상적으로 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX를 제조하는데 일어나는 선택적 개환 반응에 필요한 촉매의 크래킹 기능을 제공한다.
- [0052] 상기 크래킹 기능을 효과적으로 제공하기 위해서는, Beta 제올라이트의  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 25-60 : 1인 것이 바람직하다.  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 25 : 1미만인 경우에는 생성물을 분해시키는 크래킹 특성이 과 발휘되어 무작위 개환 반응이 일어나 선택적 개환 반응이 일어나지 못하는 문제가 발생하고,  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 60 : 1을 초과할 경우에는 산점이 너무 약해 산점에서 반응성이 너무 낮아짐에 따라 산 촉매 특성을 충분히 발휘하지 못하여 개환 반응이 잘 일어나지 않아 본 발명에 따른 BTEX가 생성되기 어려운 문제점이 발생한다.
- [0053] 또한, 본 발명에 따른 Beta 제올라이트는 12-고리 구조의 비교적 큰 세공을 가지고 있는 산 촉매 기능을 갖는 담체로써, 상기 Beta 제올라이트의 다공성 구조내에 반응물이 도입되어 반응 활성점에서 반응시 물질전달이 쉽게 일어나 부 반응물의 생성을 최대한 억제할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따른 상기 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매에 있어서, VIB족 금속에 대하여 상세히 설명한다.
- [0056] 구체적으로, 상기 VIB족 금속은 통상적으로 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX를 제조하는데 일어나는 선택적 개환 반응에 필요한 수소화(Hydrogenation), 탈수소화(Hydrogenolysis) 및 이성화(Isomerization) 반응 등에 촉매 기능을 제공한다.
- [0057] 상기 촉매 기능을 효과적으로 제공하기 위해서는, VIB족 금속의 함량은 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.60-1.80 mmol으로 함침되는 것이 바람직하며, 0.70-1.50 mmol으로 함침되는 것이 보다 바람직하다. 상기 VIB족 금속이 제올라이트 1 g에 대하여 0.60 mmol 미만으로 함침될 경우에는 촉매 반응 시 반응 활성이 저하되는 문제가 발생하고, 1.80 mmol 초과로 함침될 경우에는 Beta 제올라이트 내부 산점을 덮어 반응 활성이 저하되어 산 촉매적인 특성이 충분히 발휘되지 못하여 개환 반응이 잘 일어나지 않아 본 발명에 따른 BTEX가 생성되기 어려운 문제점이 발생한다.
- [0058] 또한, 본 발명에 따른 VIB족 금속은 황화물 형태로 존재한다. 상기 VIB족 금속은 금속산화물 상태로 Beta 제올라이트 촉매내에서 존재하는데, 이때, 상기 금속 산화물은 수소화 활성이 없다. 이에, 상기 금속 산화물을 황화 처리를 통하여 황화시키면, 적절한 세기의 수소화 활성을 띠므로써, 수소화 반응에 사용되는 촉매로 작용할 수 있게 됨과 동시에, 반응물 원료 중에 존재하는 황 및 질소산화물에 의한 피독에 강한 저항성을 가질 수 있다.
- [0059] 나아가, 상기 VIB족 금속으로는 특히 한정하는 것은 아니나, 텅스텐(W) 또는 몰리브덴(Mo)을 사용할 수 있고, 바람직하게는, 텅스텐을 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 VIB족 금속의 함량에 따른 BTEX 생성 수율을 평가한 결과, VIB족 금속은 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 1.10 mmol로 함침하였을 경우, 다환 탄화수소 전환율이 높을 뿐만 아니라, BTEX의 수율 역시 가장 높은 것을 알 수 있었다(실험예 1 및 표 1 참조).
- [0062] 이에, 상기 VIB족 금속은 금속촉매로서의 기능을 수행할 수 있는 바람직한 범위 내로 사용하여야 한다. 따라서, 상술한 결과와 같이, 상기 VIB족 금속의 함량은 다환 탄화수소의 전환율을 높일 뿐만 아니라 BTEX의 수율을 높일 수 있으므로, 0.60-1.80 mmol으로 함침되는 것이 바람직하다.
- [0064] 나아가, 본 발명에 따른 상기 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매에 있어서, 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 조촉매에 대하여 상세히 설명한다.
- [0065] 구체적으로, 상기 조촉매는 통상적으로 황 함유 수소화 활성 금속, 즉 본 발명에 따른 VIB족 금속황화물의 Beta 제올라이트 담체 내 분산성능 증가 및 수소처리 반응에 중요한 산촉매의 산성 증가 등에 간접적인 영향을 주는 기능을 제공한다.
- [0066] 상기 조촉매로서의 기능을 효과적으로 제공하기 위해서는, 상기 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 조촉매의 함량은 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.10-0.50 mmol으로 함침되는 것이 바람직하다. 상기 조촉매가 제올라이트 1 g에 대하여 0.10 mmol 미만으로 함침될 경우에는 조촉매로서의 영향이 미비하여 첨가하지 않았을 경우와 비교하여 반응 성능에 큰 변화가 없으며, 0.50 mmol 초과로 함



침될 경우에는 VIB족 금속황화물의 활성점을 막아 반응 활성이 오히려 감소되는 문제가 발생한다.

- [0067] 또한, 상기 조촉매로는 특히 한정하는 것은 아니나, 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B), 비소(As) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는, 인(P) 또는 알루미늄(Al)을 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 조촉매의 함량에 따른 BTEX 생성 수율을 평가한 결과, 조촉매는 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.37 mmol 또는 0.18 mmol로 함침하였을 경우, 다환 탄화수소 전환율이 높을 뿐만 아니라, BTEX 수율 또한 높은 것을 알 수 있었다(실험예 1 및 표 1 참조).
- [0070] 이에, 상기 조촉매로 사용되는 인 또는 알루미늄의 함량은 조촉매로서의 기능을 수행할 수 있는 바람직한 범위 내로 사용하여야 한다. 따라서, 상술한 결과와 같이, 상기 조촉매의 함량은 다환 탄화수소의 전환율을 높일 뿐만 아니라 BTEX의 수율을 높일 수 있으므로, 0.10-0.50 mmol으로 함침되는 것이 효과적이다.
- [0072] 또한, 본 발명은 Beta 제올라이트를 소성하는 단계(단계 1);
- [0073] VIB족 금속의 전구체와 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종의 조촉매의 전구체를 증류수에서 혼합하여 전구체 수용액을 제조하는 단계(단계 2);
- [0074] 상기 단계 1에서 소성된 Beta 제올라이트를 상기 단계 2에서 제조된 전구체 수용액에 함침하는 단계(단계 3); 및
- [0075] 상기 3단계의 함침된 Beta 제올라이트를 건조하고, 소성하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 상기 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0077] 이하, 본 발명에 따른 상기 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0079] 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 Beta 제올라이트를 소성하는 단계이다.
- [0080] 구체적으로, 상기 소성하는 단계는 특히 한정하는 것은 아니나, 공기 분위기에서 수행할 수 있으며, 상기 소성하는 단계를 통하여 Beta 제올라이트의 양이온 형태를 암모늄 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)에서 수소 양이온(H<sup>+</sup>)로 바꾸고, 불순물 등을 제거할 수 있다.
- [0081] 이때, 상기 Beta 제올라이트는 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 25-60 : 1인 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 VIB족 금속의 전구체와 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B) 및 비소(As)로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종의 조촉매의 전구체를 증류수에서 혼합하여 전구체 수용액을 제조하는 단계이다.
- [0084] 구체적으로, 특히 한정하는 것은 아니나, 상기 VIB족 금속으로는 텅스텐 또는 몰리브덴 등을 사용할 수 있으며, 텅스텐을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 조촉매로는 인(P), 알루미늄(Al), 붕소(B), 비소(As) 등을 사용할 수 있으며, 인 또는 알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0085] 이때, 상기 VIB족 금속이 텅스텐일 경우, 텅스텐 전구체로는 특히 한정하는 것은 아니나, 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), 텅스틱에시드(Tungstic acid, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) 등을 사용할 수 있으며, 상기 VIB족 금속이 몰리브덴일 경우, 몰리브덴 전구체로는 특히 한정하는 것은 아니나, 암모늄헵타몰리브데이트(Ammonium Heptamolybdate), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium molybdate tetrahydrate) 등을 사용할 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 조촉매가 인일 경우, 조촉매 전구체로는 특히 한정하는 것은 아니나, 인산(Phosphoric acid, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 메타 포스포릭에시드(meta Phosphoric acid, (HPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>), 디부틸포스페이트(Dibutyl phosphate, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>P(O)OH) 등을 사용할 수 있으며, 상기 조촉매가 알루미늄일 경우, 조촉매 전구체로는 특히 한정하는 것은 아니나, 알루미늄 아이소프로폭사이드(Aluminum isopropoxide), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum hydroxide), 알루미늄 클로라이드 하이드레이트(Aluminum chloride hydrate) 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 3단계의 함침된 Beta 제올라이트를 건조하고, 소성하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하는 단계이다.
- [0089] 구체적으로, 상기 단계 1에서 준비한 Beta 제올라이트를 상기 단계 2에서 제조된 금속 전구체 혼합용액에 함침



하여 혼합 수용액을 제조한 후, 용매 함침법을 통해 용매를 건조시켜 제올라이트 세공 내에 VIB족 금속산화물을 균일하게 분산시킴으로써 Beta 제올라이트 촉매를 제조할 수 있다.

- [0090] 보다 구체적으로는, 상기 혼합 수용액을 100-150 °C로 유지한 오븐에서 5-10시간 동안 건조시킨 후, 400-600 °C에서 5-7시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 제조할 수 있다.
- [0091] 이때, 상기 소성 온도가 400 °C미만 일 경우에는 VIB족 금속의 활성이 제한되는 문제가 있고, 600 °C를 초과할 경우 Beta 제올라이트 구조가 붕괴되어 촉매 활성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0093] 한편, 단계 3에서 열처리를 통하여 소성한 Beta 제올라이트 촉매는 황화처리(sulfidation)를 더 수행할 수 있다.
- [0094] 구체적으로, 상기 황화처리는 특히 한정하는 것은 아니나, 황화수소가스를 분위기 가스로 사용하여, 상기 단계 3에서 제조된 Beta 제올라이트 촉매를 300-400 °C로 가열하여 수행할 수 있다.
- [0095] 상기 황화처리를 통하여 Beta 제올라이트 촉매내에 존재하는 수소화 활성이 없는 VIB족 금속산화물은 황화되어 VIB족 금속황화물이 됨으로써, 적절한 세기의 수소화 활성을 나타내어 수소화 반응에 사용되는 촉매로 작용할 수 있게 됨과 동시에, 반응물 원료 중에 존재하는 황 및 질소산화물에 의한 피독에 강한 저항성을 가질 수 있다.
- [0096] 따라서, 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매의 제조방법은 황화처리 하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0098] 나아가, 본 발명은 상기 Beta 제올라이트 촉매를 사용한 다환 방향족 탄화수소로부터 BTEX의 제조방법을 제공한다.
- [0099] 구체적으로, 연속식 고정층 반응시스템을 이용하여 대표적인 다환 방향족 탄화수소인 1-메틸나프탈렌의 선택적 개환 반응을 수행할 수 있으며, 상기 Beta 제올라이트 촉매를 반응에 사용하여 BTEX를 제조할 수 있다.
- [0100] 상기 연속식 고정층 반응시스템은 고정층의 촉매에 1-메틸 나프탈렌 피드를 연속적으로 공급하여 반응이 일어나도록 하는 것으로, 촉매 반응 생성물의 양 및 조성을 측정함으로써, 기체수율, BTEX의 수율을 계산할 수 있다
- [0102] 또한, 본 발명은 상기 Beta 제올라이트 촉매를 사용하여 제조된 BTEX를 제공한다.
- [0104] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예에 대해 상세히 설명한다.
- [0105] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] **<실시예 1> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 38) 촉매의 제조 1**
- [0108] Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 38)에 텅스텐(W) 및 인(P)을 함침시킨 Beta 제올라이트 촉매를 하기에 나타낸 바와 같은 제조방법으로 제조하였다. 이때, 텅스텐의 함침량은 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 1.10 mmol으로, 인의 함침량은 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.37 mmol으로 함침하였다.
- [0110] 단계 1: Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 38)의 소성(calcination)
- [0111] Beta 제올라이트를 550 °C에서 6시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 암모늄 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)을 수소 양이온(H<sup>+</sup>)으로 변화시키고, 불순물 등을 제거하였다.
- [0113] 단계 2: 전구체 혼합용액의 제조
- [0114] 텅스텐(W)의 전구체인 암모늄메타텅스테이트 수화물(Ammonium metatungstate hydrate, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · xH<sub>2</sub>O, W함량: 66.5 중량%, 1.55 g, 1.10 mmol), 인(P)의 전구체인 인산 수용액(Phosphoric acid solution, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 함량: 85 중량%, 0.21 g, 0.37 mmol)을 증류수(200 ml)에 용해시켜 전구체 수용액을 제조하였다.
- [0116] 단계 3: Beta 제올라이트 촉매의 제조
- [0117] 상기 단계 1에서 소성한 Beta 제올라이트 5 g을 상기 단계 2에서 제조된 전구체 수용액에 첨가하여 상온에서 2시간 동안 혼합하였다. 상기 혼합액을 진공 분위기에서 55 °C까지 승온하여 증발건조법을 통하여 물을 완전히 제거하고, 120 °C로 유지한 오븐에서 8시간 동안 건조시킨 후, 380 °C에서 2.5시간, 550 °C에서 4.5시간 동안

공기 분위기에서 소성하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.

- [0119] 단계 4 : Beta 제올라이트 촉매의 황화처리
- [0120] 단계 3에서 생성된 Beta 제올라이트 촉매는 10%의 황화수소(H<sub>2</sub>S)가스를 사용하여 350 °C에서 3시간 동안 황화처리(sulfidation)를 통하여 환원시켜 수소화 활성이 없는 텅스텐산화물을 활성화시켰다.
- [0122] **<실시예 2> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 2**
- [0123] 상기 실시예 1에 있어서, 인의 함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.18 mmol로 함침된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0125] **<실시예 3> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 3**
- [0126] 상기 실시예 1에 있어서, 인 대신에 알루미늄(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.37 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0128] **<실시예 4> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 4**
- [0129] 상기 실시예 1에 있어서, 인 대신에 알루미늄(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.18 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0131] **<비교예 1> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 1**
- [0132] 상기 실시예 1에 있어서, 인을 사용하지 않고, 텅스텐(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 1.10 mmol)만 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0134] **<비교예 2> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 2**
- [0135] 상기 실시예 1에 있어서, 인을 사용하지 않고, 텅스텐(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.50 mmol)만 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0137] **<비교예 3> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 3**
- [0138] 상기 실시예 1에 있어서, 인을 사용하지 않고, 텅스텐(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 2.00 mmol)만 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0140] **<비교예 4> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 4**
- [0141] 상기 실시예 1에 있어서, 텅스텐(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.50 mmol)만 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0143] **<비교예 5> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 5**
- [0144] 상기 실시예 1에 있어서, 텅스텐(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 2.00 mmol)만 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0146] **<비교예 6> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 6**
- [0147] 상기 실시예 1에 있어서, 인의 함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.08 mmol로 함침된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0149] **<비교예 7> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 7**
- [0150] 상기 실시예 1에 있어서, 인의 함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.55 mmol로 함침된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0152] **<비교예 8> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 8**
- [0153] 상기 실시예 1에 있어서, 인의 함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.73 mmol로 함침된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0155] <비교예 9> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 9

[0156] 상기 실시예 1에 있어서, 인 대신에 알루미늄(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.08 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0158] <비교예 10> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 10

[0159] 상기 실시예 1에 있어서, 인 대신에 알루미늄(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.55 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0161] <비교예 11> Beta 제올라이트(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=38)촉매의 제조 11

[0162] 상기 실시예 1에 있어서, 인 대신에 알루미늄(함침량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.73 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 Beta 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0164] <실험예 1> Beta 제올라이트 촉매를 사용한 BTEX의 제조

[0165] 실시예 1-4 및 비교예 1-11 에서 제조된 Beta 제올라이트 촉매를 사용하여 1-메틸 나프탈렌의 선택적 개환 반응을 통한 기체수율, BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌)의 수율을 알아보고자, 연속식 고정층 반응기를 사용하여 1-메틸 나프탈렌의 선택적 개환 반응을 수행하였다.

[0166] 이때, 실시예 1-4 및 비교예 1-11에서 제조된 Beta 제올라이트 촉매(1 g)를 1/2" 반응기에 충전하고, 수소를 100 SCCM의 유량으로 흘려주면서, 400 °C의 상압에서 8시간 동안 전처리를 수행하였다.

[0167] 전처리 후, 반응온도는 400 °C를 유지하고, 반응압력은 BPR(Back Pressure Regulator)을 이용하여 50 bar로 올린 후, 수소의 유량을 175 SCCM으로 증가시켰다. 다음으로, 반응원료인 액상의 1-메틸 나프탈렌(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>, 95%)을 고압피스톤펌프를 이용하여 0.037 ml/분의 유속으로 주입하여 선택적 개환 반응을 수행하였다.

[0168]

[0169] 이때, 1-메틸 나프탈렌에 대한 수소의 몰비는 30이고, 촉매 반응 생성물은 상온으로 냉각되며, 냉각된 액상 생성물은 2 내지 3시간 정도마다 샘플링하여 그 양을 측정하여 다음과 같은 계산식에 의해 기체 수율을 계산하였다.

[0171] 기체 수율(중량%) = (1-메틸나프탈렌 유량 - 액상생성물 유량) / (1-메틸나프탈렌 유량) × 100

[0173] 또한, 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.

[0175] 본 발명에서는 GC분석을 통해 1-메틸 나프탈렌(1mNap)의 전환율 및 기체 수율뿐만 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. 따라서 1-메틸 나프탈렌의 전환율은 기체, BTEX를 포함하는 중간유분 및 기타 불순물(미기체)의 수율을 포함한다.

[0177] 이에 따른 실시예 1-4 및 비교예 1-11에서 제조한 Beta 제올라이트 촉매를 사용하여 1-메틸 나프탈렌을 반응시켜 반응진행 12시간 후, 1-메틸 나프탈렌의 전환율, 기체 수율, BTEX 수율 및 중간유분 수율 값을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0179]

촉매	텅스텐, 인 및 알루미늄함량 (mmol/Beta 제올라이트 1 g)			1-메틸 나프탈렌 전환율 (중량 %)	수율 (중량 %)		
	텅스텐(W)	인(P)	알루미늄(Al)		기체	BTEX	중간유분
실시예 1	1.10	0.37	-	97.0	31.4	39.0	56.6
실시예 2	1.10	0.18	-	97.7	39.2	38.8	52.0
실시예 3	1.10	-	0.37	97.5	34.9	36.9	52.1
실시예 4	1.10	-	0.18	97.4	40.8	35.6	51.6

비교예 1	1.10	-	-	97.0	44.1	30.0	45.0
비교예 2	0.50	-	-	95.6	37.7	22.8	38.9
비교예 3	2.00	-	-	94.6	29.6	22.9	40.4
비교예 4	0.50	0.37	-	95.2	32.5	29.3	50.6
비교예 5	2.00	0.37	-	94.4	25.5	20.3	50.8
비교예 6	1.10	0.08	-	96.8	42.9	31.6	48.8
비교예 7	1.10	0.55	-	89.7	21.0	25.5	41.9
비교예 8	1.10	0.73	-	89.3	21.1	22.7	38.9
비교예 9	1.10	-	0.08	96.2	43.6	29.1	50.4
비교예 10	1.10	-	0.55	90.1	30.5	25.1	45.8
비교예 11	1.10	-	0.73	89.9	25.7	20.3	40.7

- [0180] 상기 표 1에 나타난 1-메틸 나프탈렌 전환율의 총합은 기체, 중간유분 및 기타 불순물(미기재)의 합으로써, 상기 중간유분은 BTEX를 포함하고, 상기 수율의 총 합은 1-메틸 나프탈렌 전환율과 일치한다.
- [0182] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 인 또는 알루미늄을 조촉매로 사용한 Beta 제올라이트 촉매(실시예 1 내지 4)는 BTEX의 수율이 35 %이상인 반면, 조촉매를 사용하지 않은 Beta 제올라이트 촉매(비교예 1)는 BTEX 수율이 30.0 %를 나타내므로 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매가 BTEX 수율이 현저히 상승한 것을 알 수 있다.
- [0183] 또한, 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매는 조촉매의 함량이 동일할 경우, 텅스텐의 함량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 1.10 mmol인 경우의 Beta 제올라이트 촉매가 BTEX 수율이 보다 우수함을 알 수 있다.
- [0184] 나아가, 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매는 텅스텐의 함량이 동일한 경우, 조촉매의 함량이 Beta 제올라이트 1 g에 대하여 0.18 mmol, 0.37 mmol인 경우의 Beta 제올라이트 촉매가 다환 탄화수소의 전환율 뿐만 아니라 BTEX 수율 또한 보다 우수한 것을 알 수 있다.
- [0186] 따라서, 본 발명에 따른 Beta 제올라이트 촉매는 Beta 제올라이트를 기준으로 VIB족 금속 및 조촉매를 최적의 함량으로 포함함으로써, 다환 방향족 탄화수소의 전환율이 높을 뿐만 아니라, BTEX 생성 수율이 높으므로 BTEX 제조용 Beta 제올라이트 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.