



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

(45) 공고일자 2014년12월02일  
 (11) 등록번호 10-1468374  
 (24) 등록일자 2014년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 29/06 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)  
 B01J 37/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0136279  
 (22) 출원일자 2012년11월28일  
 심사청구일자 2012년11월28일  
 (65) 공개번호 10-2014-0068598  
 (43) 공개일자 2014년06월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1019970010720 A\*  
 KR1020100054827 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 김철용  
 대전 유성구 가정로 65, 110동 505호 (신성동, 대  
 림두레아파트)  
 정순용  
 대전 유성구 반석동로 33, 505동 1201호 (반석동,  
 반석마을5단지아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

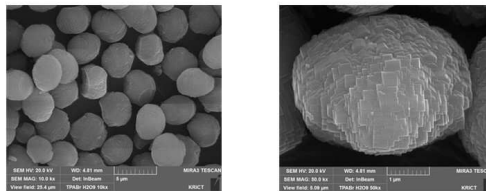
심사관 : 이진홍

**(54) 발명의 명칭 아연 및 란탄이 함침된 나노크기 결정인 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법**

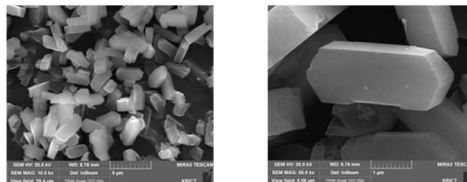
**(57) 요약**

본 발명은 아연 및 란탄이 함침된 나노크기 결정인 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 10 내지 100 nm 크기인 1차 입자, 및 1 내지 10 μm 크기인 2차 입자로 이루어지되, 상기 2차 입자는 복수개의 상기 1차 입자들을 포함하여 이루어지며, 실리카와 알루미늄 몰비(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 50 내지 80인 제올라이트; 및 상기 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄을 포함하는 제올라이트 촉매를 제공한다. 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 방향족화합물, 특히 BTX의 선택성을 높이기 위해 촉매의 활성물질로 아연 및 란탄이 공침된 것으로서, 나노크기의 결정입자, 아연 및 란탄의 공침 및 적절한 산점으로 인하여 고정층 촉매반응기를 이용하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 방향족화합물 및 BTX의 선택도를 크게 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

**대표도 - 도2**



<실시예 1>



<비교예 1>

(72) 발명자  
**정광은**  
 대전 유성구 가정로 43, 108동 1006호 (신성동, 삼성한울아파트)  
**채호정**  
 대전 유성구 유성대로 1741, 108동 1102호 (전민동, 세종아파트)

**김태완**  
 대전광역시 서구 도안북로 136 피렌하이트아파트 109-1004  
**김주완**  
 서울 서초구 사평대로 154, 101동 315호 (반포동, 현대동궁아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
 과제고유번호 KK-1201-A0  
 부처명 산업기술연구회  
 연구관리전문기관 산업기술연구회  
 연구사업명 기관고유사업  
 연구과제명 알코올 기반 촉매 전환기술 개발  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
 과제고유번호 10042591  
 부처명 지식경제부  
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원  
 연구사업명 지식경제기술혁신사업  
 연구과제명 (RCMS)신규 탄소자원으로 부터 파라자일렌 제조를 위한 신촉매 공정 개발  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

10 내지 100 nm 크기인 1차 입자, 및 1 내지 10 μm 크기인 2차 입자로 이루어지되, 상기 2차 입자는 복수개의 상기 1차 입자들을 포함하여 이루어지며, 상기 1차 입자들의 단면은 사각형이고, 실리카와 알루미나 몰비(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 50 내지 80인 제올라이트; 및

상기 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄을 포함하는 제올라이트 촉매.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 아연 및 란탄은 각각 제올라이트에 대하여 0.5 내지 2.0 중량%의 비율로 함침된 것을 특징으로 하는 제올라이트 촉매.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 제올라이트 촉매는 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하기 위한 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 촉매.

**청구항 5**

실리카와 알루미나 몰비(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 50 내지 80인 제올라이트를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 제올라이트로 아연전구체 및 란탄전구체를 함침시킨 후, 이를 건조 및 하소시키는 단계(단계 2)를 포함하되,

상기 단계 1의 제올라이트는,

주형체(template) 및 증류수를 혼합한 후, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, 수산화나트륨, 및 증류수를 첨가 및 혼합하고, 이를 겔화(gelation)시키는 단계(단계 a);

상기 단계 a의 겔을 결정화시켜 제올라이트 결정을 형성시키는 단계(단계 b);

단계 b에서 형성된 제올라이트 결정을 세척한 후, 이를 건조 및 하소시켜 제올라이트를 제조하는 단계(단계 c);

상기 단계 c에서 제조된 제올라이트를 이온교환시키는 단계(단계 d);를 포함하는 공정을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제5항에 있어서, 상기 단계 a에서 사용되는 증류수는 실리카 전구체를 기준으로 5 내지 20의 몰비로 포함되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 아연전구체 및 란탄전구체는 단계 1의 제올라이트에 대하여 아연 및 란탄의 함침량이 각각 0.5 내지 2.0 중량%의 비율을 나타내도록 동시에 함침되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 촉매의 제조방법.

**청구항 9**

제1항의 제올라이트 촉매를 촉매물질로 이용하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 방법.

**청구항 10**

제9항의 제조방법에 따라 제1항의 제올라이트 촉매를 촉매물질로 이용하여 에탄올로부터 제조된 방향족화합물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 아연 및 란탄이 함침된 나노크기 결정인 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하기 위한 촉매물질로 사용되는 나노크기 결정으로 구성되며, 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 방향족화합물은 각종 유기화합물 및 고분자물질을 제조하는 기초원료로서, 특히, BTX로 알려진 벤젠 (B, benzene), 톨루엔 (T, toluene), 자일렌 (X, xylene)은 가장 널리 사용되고 있는 방향족화합물이다. 이러한 방향족화합물을 제조하는 상업적 공정은 원유의 리포밍 및 크래킹과 같은 석유화학공정들로 알려져 있다. 그러나, 전 세계적으로 원유는 기 발견된 유전을 기준으로 볼 때 현재의 소비속도로 사용될 경우 수십 년 내에 고갈될 것으로 예측되고 있다. 즉, 석유의 수요는 1996년의 7,150만 배럴/일로부터 2007년 8,640만 배럴/일로 급속히 증가하고 있는 반면, 최근 3년간 원유 발견은 평균 10 Gbb1 이하로 예상치에 크게 미치지 못하고 있으며, 알려져 있는 대형유전의 발견 숫자 및 평균 규모 역시 현저하게 줄어들고 있는 실정이다. 또한, 이러한 원유의 수요 증가 및 발견량 저하로 인하여 국제유가는 \$60 (2006년말), \$150 (2008년 7월), \$79 (2009년), \$110 (2011년 5월)로 지속적으로 상승하고 있는 추세를 보이고 있다.

[0003] 한편, 이와 같이 원유의 가격이 상승하는 추세를 보임에 따라 기존에 알려진 석유화학공정을 대체할 수 있는 방향족, 특히 BTX의 제조에 관한 새로운 공정의 개발이 요구되고 있으며, 특히 대체공정으로서 바이오에탄올을 사용한 방향족 제조 공정은 석유대체자원으로부터 쉽게 얻을 수 있는 원료인 에탄올을 사용한다는 장점이 있다. 나아가, 바이오에탄올은 바이오 원료 중에서 가장 먼저 상업화가 이루어진 제품으로 브라질 등에서 이미 수송용으로 사용되고 있으며, 최근에는 천연가스, 석탄 또는 비식용 바이오매스로부터 제조하는 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있는바, 원료를 쉽게 확보할 수 있는 장점이 있으며, 제조공정 중에서 발생하는 이산화탄소를 재순환시키는 공정이 알려져 있어 이를 이용한 고부가화합물 제조를 위한 많은 연구가 수행되고 있다.

[0004] 현재 알려진 방향족화합물 제조에 관한 선행기술로는 주로 석유화학공정에서 유래된 원료를 사용하여 방향족화합물을 제조하는 것에 관한 기술들이 주를 이루고 있다.

[0005] 예를 들어, US Patent 6423879B1, US patent 20030004383A1, US 7279608B2, US patent 7323430B2, US patent 7049260B2 등의 선행특허와, 선행논문(Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42 (2011) pp 860867 및 Applied Catalysis A: General 316 (2007) pp. 3246)에서는 반응원료로 석유화학의 중간체인 톨루엔

과 메탄올을 원료로 사용하여 메틸화반응 (methylation)에 의해 방향족화합물의 한 종류인 파라자일렌을 선택적으로 제조하는 방법이 개시된 바 있으며, 이때, 촉매로는 주로 HZSM-5를 사용하고 있다. 아울러, 촉매에 적절한 산점을 부여하거나, 인산을 사용하여 표면처리 등을 실시하여 개량하는 방법 또는 팔라듐 (Pd)를 사용하여 금속을 함침하는 방법 등이 적용된 바 있다.

[0006] 한편, 석유화학공정을 대체할 수 있는 원료로서 에탄올을 사용하여 방향족화합물을 제조하는 방법은 주로 문헌을 중심으로 일부 발표된 바 있다. 이때, 이와 같이 에탄올을 사용하여 방향족화합물을 제조함에 있어서, 사용되는 촉매의 제조방법을 살펴보면, Catalysis Letters Vol. 110, Nos. 12 (2006) pp. 85에서는 에탄올을 반응 원료로 사용하여 촉매로 Mo<sub>2</sub>C를 SiO<sub>2</sub>나 ZSM-5(Si/Al=40)에 함침시킨 촉매를 사용한 바 있으며, 이 경우 방향족화합물의 선택도가 24.8%를 나타내고 있음이 개시된 바 있다.

[0007] 또한, Chemical Engineering Journal 154 pp. 396400에서는 촉매로 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등이 함침된 촉매를 사용한 바 있으며, 이 경우 방향족화합물의 선택도가 20% 내외를 나타내고 있음이 개시된 바 있다.

[0008] 나아가, Catalysis in Industry, 2010, Vol. 2, No. 4, pp. 402420에서는 3% ZnO/ 27%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-TaKE-50 (Si/Fe=550) 촉매를 사용한 바 있으며, 이 경우 방향족화합물의 선택도가 20% 정도를 나타내고 있음이 개시된 바 있으며,

[0009] React. kinet. Catal. Lett. 88(1), (2006) pp 135-142에서는 다양한 금속을 HZSM-5 (Si/Al<sub>2</sub>=29)에 함침시킨 촉매를 이용하여 방향족화합물의 선택도를 분석한 결과, Ga를 함침한 경우 선택도가 70%정도로 나타났으나, 반응물인 에탄올의 촉매그램당 주입속도 (WHSV)가 매우 낮은 0.0795에서 실시한 결과이다.

[0010] 상기한 바와 같이, 종래에 알려진 방법은 통상의 제올라이트에 금속을 함침시키는 방법으로 촉매를 제조하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 데 이를 적용하고 있으나, 제올라이트의 결정모양이 단결정형태나 무정형 형태이며, 입자를 구성하는 각 결정은 크기가 너무 크거나 작아 방향족화합물의 선택도를 부여하는데 한계가 있으며, 이에 따라 방향족 화합물 및 BTX의 선택도가 50% 이하로 낮은 특성을 나타내고 있다.

[0011] 한편, CN 101564696A에서는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 25 - 300 정도인 제올라이트를 촉매로 사용하되, 제올라이트에 아연, 란탄, 철, 지르코늄을 단독으로 함침시켜 촉매로 사용하는 것이 개시된 바 있으며, 특히 제올라이트에 실리카/알루미나의 혼합 졸형태를 포함시켜 에탄올로부터 방향족화합물의 선택도를 높일 수 있음이 개시된 바 있다. 그러나, 상기 중국특허에 개시된 방법은 방향족 화합물의 선택도를 부여할 수 없는 정도로 넓은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 적용되고 있으며, 실리카/알루미나 졸을 추가로 포함시킬 경우 졸이 제올라이트 내부 기공을 막아 표면적이 작아지며, 이에 따라 기공 내에서의 반응에 의한 선택도를 부여하는데 한계가 있는 문제가 있다.

[0012] 이에, 본 발명자들은 에탄올로부터 방향족화합물을 높은 선택성으로 제조할 수 있는 통상의 제올라이트와는 차별화된 특별한 형태의 제올라이트 촉매에 대한 연구를 수행하던 중, 입자의 크기는 마이크로 큰 입자로 구성되되, 마이크로 크기의 입자를 구성하는 각 결정은 나노크기를 나타내며, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비율도 더욱 우수한 선택도를 나타낼 수 있는 범위를 갖도록 제올라이트를 제조하고, 제조된 제올라이트로 아연 (Zn) 및 란탄 (La)을 동시에 함침시켜 방향족화합물의 선택도를 증대시킬 수 있는 제올라이트 촉매를 개발하고 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 본 발명의 목적은 아연 및 란탄이 함침된 나노크기 결정인 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있으며, 상세하게는 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하기 위한 촉매물질로 사용되는 나노크기 결정으로 구성되며, 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0015] 10 내지 100 nm 크기인 1차 입자, 및 1 내지 10 μm 크기인 2차 입자로 이루어지되, 상기 2차 입자는 복수개의 상기 1차 입자들을 포함하여 이루어지며, 실리카와 알루미늄 몰비(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 50 내지 80인 제올라이트; 및
- [0016] 상기 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄을 포함하는 제올라이트 촉매를 제공한다.
  
- [0017] 또한, 본 발명은
- [0018] 실리카와 알루미늄 몰비(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 50 내지 80인 제올라이트를 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0019] 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트로 아연전구체 및 란탄전구체를 함침시킨 후, 이를 건조 및 하소시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0020] 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 방향족화합물, 특히 BTX의 선택성을 높이기 위해 촉매의 활성물질로 아연 및 란탄이 공침된 것으로서, 나노크기의 결정입자, 아연 및 란탄의 공침 및 적절한 산점으로 인하여 고정층 촉매반응기를 이용하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 방향족화합물 및 BTX의 선택도를 크게 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 제올라이트 촉매의 제조방법 중, 제올라이트를 제조하는 공정의 일례를 순차적으로 나타낸 순서도이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 촉매를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 촉매를 X-선 회절 분석하여 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 본 발명은
- [0023] 10 내지 100 nm 크기인 1차 입자, 및 1 내지 10 μm 크기인 2차 입자로 이루어지되, 상기 2차 입자는 복수개의 상기 1차 입자들을 포함하여 이루어지며, 실리카와 알루미늄 몰비(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 50 내지 80인 제올라이트; 및
- [0024] 상기 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄을 포함하는 제올라이트 촉매를 제공한다.
  
- [0025] 이하, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매를 상세히 설명한다.
  
- [0026] 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 10 내지 100 nm 크기인 1차 입자, 즉 나노크기의 1차 입자들과, 상기 1차 입자들 복수개로 이루어진 1 내지 10 μm 크기인 2차 입자로 이루어진 제올라이트를 포함하며, 상기 제올라이트의 실리카와 알루미늄 몰비(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 50 내지 80을 나타낸다. 또한, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 상기 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄을 포함한다.
- [0027] 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 에탄올로부터 방향족 화합물을 제조하는 데 촉매물질로 사용되기 특히 바람직한 물질로서, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 종래의 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 사용되는 촉매보다 방향족 화합물의 선택도를 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0028] 종래의 제올라이트 촉매, 상세하게는 원유의 리포밍 및 크래킹과 같은 석유화학공정들을 통해 방향족화합물을 제조하는 데 촉매물질로 사용되었던 제올라이트촉매는 적절한 산점이 부여되거나, 표면처리 등을 통해 개량된 형태로 사용되어 왔다. 아울러, 경우에 따라 팔라듐 (Pd)과 같은 금속이 함침된 제올라이트 촉매가 사용된 바 있다.
- [0029] 또한, 원유 고갈 등의 이유로 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 공정이 활발히 연구되고 있으나, 현재 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 사용되는 촉매는 단순히 제올라이트에 금속을 함침시켜 촉매를 제조하여 사용하고 있으나, 제올라이트의 결정모양이 단결정형태나 무정형 형태이며, 입자를 구성하는 각 결정은 크기가 너무 크거나 작아 방향족화합물의 선택도를 부여하기 어려운 문제가 있으며, 이에 따라 방향족 화합물 및 BTX의 선택도가 50% 이하로 낮은 문제가 있었다.
- [0030] 한편, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 10 내지 100 nm 크기인 나노크기의 1차 입자들 복수개로 이루어진 1 내지 10 μm 크기인 2차 입자로 이루어진 제올라이트를 포함한다. 이는 마이크로 크기인 입자들로 제올라이트가 이루어지되, 상기 마이크로 크기인 입자들이 나노 크기인 복수개의 입자들로 이루어진 나노 결정구조를 나타내는 것으로, 상기 나노 결정구조로 인하여 제올라이트의 비표면적이 증가하여 궁극적으로 제올라이트의 촉매특성이 향상될 수 있다.
- [0031] 또한, 제올라이트가 입자 내의 반응역할을 할 수 있는 특징 중 하나는 산점의 분포인데, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매와 같이 나노입자로 이루어진 제올라이트 경우에는 입자가 작아 외부 표면적이 증가하기 때문에 이러한 산점이 입자 내의 세공속 뿐만 아니라, 외부 표면에서도 상당량 포함될 수 있다. 따라서, 본 발명에서의 제올라이트 입자는 입자크기는 마이크로 크기이되, 상기 마이크로 크기 입자를 구성하는 각 결정이 나노입자이기 때문에 촉매 표면의 반응성이 줄어들어 반응의 선택성 측면에서 더욱 유리한 특성을 발휘할 수 있다.
- [0032] 이때, 상기 제올라이트를 구성하는 1차 입자는 그 단면의 형태가 사각형을 나타낸다. 이는 1차 입자 단면의 형태가 사각형을 나타내어 각 표면의 모서리가 반응에 유리한 산점을 상대적으로 많이 포함할 수 있기 때문이다.
- [0033] 한편, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄을 포함한다. 상기 아연 및 란탄은 제올라이트의 활성물질로서 함침되며, 아연 및 란탄이 함침됨에 제올라이트의 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 방향족 화합물의 선택도가 더욱 향상될 수 있다. 이때 상기 아연 및 란탄은 각각 제올라이트에 대하여 0.5 내지 2.0 중량%의 비율로 함침된다.
- [0034] 만약, 상기 아연 및 란탄이 상기 비율을 벗어나는 함량으로 함침되는 경우에는 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 방향족 화합물의 선택도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0035] 또한, 상기 아연 및 란탄이 동시에 함침되지 않고, 아연 또는 란탄이 개별적으로 함침되는 경우에도 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 방향족 화합물의 선택도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 제올라이트 촉매 중, 상기 제올라이트는 Si/Al이 25 내지 40, Si/Al<sub>2</sub>는 50 내지 80인 것이 바람직하다. 이는 제올라이트의 산점 및 산세기와 관련이 있는 것으로, 통상적으로 제올라이트는 Si/Al 비율이 증가할수록 산세기 및 산점이 약해지나 상기 범위보다 낮은 경우에는 너무 강한 산점으로 인하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 에틸렌으로 선택도가 증가하여 방향족화합물의 선택도가 낮아지는 문제가 있으며, 상기 범위보다 높은 경우에는 산점이 거의 나타내지 않아 에탄올로부터 방향족화합물로의 전환율이 저하되는 문제가 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 상기한 바와 같이 마이크로 크기인 입자들로 제올라이트가 이루어지되, 상기 마이크로 크기인 입자들이 나노 크기인 복수개의 입자들로 이루어진 나노 결정구조를 나타내는 제올라이트와,
- [0038] 상기 제올라이트에 활성물질로서 함침된 아연 및 란탄으로 인하여 촉매능의 향상 및 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 방향족 화합물의 선택도를 향상시킬 수 있어 종래의 촉매들을 대체하여 에탄올로부터 방향족화합물을



제조하는 데 촉매로서 사용될 수 있으며, 선택도가 향상됨에 따라 방향족화합물 제조공정의 수율을 향상시킬 수 있다.

- [0039] 또한, 본 발명은
- [0040] 실리카와 알루미늄 몰비( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 50 내지 80인 제올라이트를 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0041] 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트로 아연전구체 및 탄산전구체를 함침시킨 후, 이를 건조 및 하소시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 이하, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0043] 본 발명에 따른 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1은 실리카와 알루미늄 몰비( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 50 내지 80인 제올라이트를 제조하는 단계이다.
- [0044] 제올라이트는 실리카와 알루미늄의 성분으로 구성되는데, Si/Al 몰비가 커서 실리카 함량이 많은 제올라이트는 고실리카(high silica) 제올라이트라고 알려져 있으며, 극성점이 적어 소수성이고 수열안정성이 높은 특징이 있다. 이때, 대부분의 제올라이트는 Si/Al 몰비가 5 이내이므로 이를 기준으로 삼아 Si/Al 몰비가 5이상이면 수열 처리에 안정한 고실리카 제올라이트라 부른다. 이때, 상기 단계 1에서는 이와 같이 실리카 함량이 많은 고실리카 제올라이트를 제조하며, 특히 에탄올로부터 방향족화합물의 선택도를 증대시키기 적절한 제올라이트를 제조한다.
- [0045] 이때, 상기 단계 1을 통해 제조되는 제올라이트는 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 높은 방향족 화합물 선택도를 나타낼 수 있도록 실리카와 알루미늄 몰비( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 50 내지 80을 나타낸다. 이는 제올라이트의 산점 및 산세기와 관련이 있는 것으로, 통상적으로 제올라이트는 Si/Al 비율이 증가할수록 산세기 및 산점이 약해 지나 상기 범위보다 낮은 경우에는 너무 강한 산점으로 인하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 에틸렌으로 선택도가 증가하여 방향족화합물의 선택도가 낮아지는 문제가 있으며, 상기 범위보다 높은 경우에는 산점이 거의 나타내지 않아 에탄올로부터 방향족화합물로의 전환율이 저하되는 문제가 있는바, 본 발명에 따른 상기 단계 1에서는 실리카와 알루미늄 몰비( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 50 내지 80인 제올라이트를 제조한다.
- [0046] 한편, 상기 단계 1의 제올라이트는 상세하게는 도 1의 순서도에서 나타난 바와 같이 하기의 단계들을 포함하는 공정으로 제조될 수 있다.
- [0047] 상기 단계 1의 제올라이트는
- [0048] 주형체(template) 및 증류수를 혼합한 후, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, 수산화나트륨, 및 증류수를 첨가 및 혼합하고, 이를 겔화(gelation)시키는 단계(단계 a);
- [0049] 상기 단계 a의 겔을 결정화시켜 제올라이트 결정을 형성시키는 단계(단계 b);
- [0050] 단계 b에서 형성된 제올라이트 결정을 세척한 후, 이를 건조 및 하소시켜 제올라이트를 제조하는 단계(단계 c);
- [0051] 상기 단계 c에서 제조된 제올라이트를 이온교환시키는 단계(단계 d);를 포함하는 공정을 통해 제조될 수 있다.
- [0052] 상기 단계 a는 제올라이트 제조 시 주형체로 사용되는 주형체 및 증류수를 혼합한 후, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, 수산화 나트륨 및 증류수를 첨가한 후 이를 혼합하며, 상기 혼합용액은 숙성과정을 통해 겔화가 일어나 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔이 형성된다.
- [0053] 이때, 상기 단계 a의 주형체로는 테트라프로필암모늄 브로마이드(TPABr), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(TPAOH), 핵사메틸렌이민(HMI) 등이 사용될 수 있으며,



- [0054] 상이 실리카 전구체로는 테트라에틸 오소실리케이트(TEOS), 실리카졸(Silica sol), 흠드 실리카(Fumed silica) 등이 사용될 수 있고,
- [0055] 상기 알루미늄 전구체로는 알루미늄 나이트레이트 ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), 알루미늄알콕사이드 등이 사용될 수 있다.
- [0056] 한편, 상기 단계 a에서 사용되는 증류수는 실리카 전구체를 기준으로 5 내지 20의 몰비로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나는 몰비로 증류수가 사용되는 경우, 제조되는 제올라이트의 특성이 저하됨에 따라, 제올라이트 촉매를 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시에 적용하더라도 높은 방향족 화합물 선택도를 나타낼 수 없는 문제가 있다.
- [0057] 상기 단계 b는 상기 단계 a의 겔을 결정화시켜 제올라이트 결정을 형성시키는 단계로서, 상기 단계 b의 결정화는 단계 a에서 제조된 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔을 고압반응기에 주입하여 가열함으로써 수행될 수 있으며, 상기 결정화는 150 내지 200 °C의 온도로 12 내지 48 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0058] 그러나, 상기 결정화가 이에 제한되는 것은 아니며, 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔을 결정화할 수 있는 적절한 공정을 통해 수행될 수 있다.
- [0059] 상기 단계 c는 단계 b에서 형성된 제올라이트 결정을 세척한 후, 이를 건조 및 하소시켜 제올라이트를 제조하는 단계로서, 단계 b에서 형성된 제올라이트 결정이 pH가 중성을 나타낼 때까지 수차례 반복하여 증류수로 세척한 후, 이를 건조 및 하소시킴으로써 제올라이트를 제조할 수 있다.
- [0060] 이때, 상기 건조는 100 내지 150 °C의 온도로 10 내지 20 시간 동안 충분히 수행하여 잔류하는 수분을 완전히 제거하는 것이 바람직하며,
- [0061] 상기 하소는 500 내지 600 °C의 온도인 공기분위기에서 3 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 건조 및 하소가 상기 조건들로 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 단계 d는 상기 단계 c에서 제조된 제올라이트를 이온교환시키는 단계로서, 상기 단계 c에서 제조된 제올라이트의 말단기에는 소듐이온(Na)이 붙어있는 형태로 존재하며, 상기 단계 d에서는 이와 같이 말단기에 소듐이온(Na)이 붙어있는 제올라이트를 이온교환함으로써 말단기의 소듐이온을 수소를 치환시킨다.
- [0063] 이때, 상기 이온교환은 1N  $NH_4Cl$ 을 이용하여 80 °C의 온도로 약 3시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 이온교환이 이에 제한되는 것은 아니며, 제올라이트의 말단기를 수소로 치환할 수 있는 적절한 공정을 통해 수행될 수 있다.
- [0064] 상기 단계 d의 이온교환이 수행된 후에는 제올라이트의 pH가 중성을 나타낼 때까지 다시 수차례 세척하고, 이를 건조 및 하소하는 공정을 반복하여 최종적으로 결정형 제올라이트를 제조할 수 있다.
- [0065] 한편, 상기한 바와 같은 공정들을 통해 실리카와 알루미나 몰비( $SiO_2/Al_2O_3$ )가 50 내지 80인 단계 1의 제올라이트가 제조될 수 있으나, 단계 1의 제올라이트 제조공정이 이에 제한되는 것은 아니며, 실리카와 알루미나 몰비( $SiO_2/Al_2O_3$ )가 50 내지 80인 제올라이트를 제조할 수 있는 공정을 적절히 선택하여 제올라이트를 제조할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 제올라이트로 아연전구체 및 란탄전구체를 함침시킨 후, 이를 건조 및 하소시키는 단계이다.
- [0067] 상기 단계 2에서는 단계 1에서 제조된 제올라이트로 활성물질인 아연과 란탄을 함침시키기 위하여 아연 전구체 및 란탄전구체를 단계 1에서 제조된 제올라이트로 함침시키며, 이를 건조 및 하소시킴으로써 아연 및 란탄이 함

침된 제올라이트를 제조할 수 있다.

- [0068] 이때, 상기 단계 2의 아연전구체로는  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnCl_2$  등을 사용할 수 있으며,
- [0069] 상기 란탄전구체로는  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $LaCl_3 \cdot 7H_2O$  등이 사용될 수 있으나, 상기 전구체물질들이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 한편, 상기 아연 전구체 및 란탄 전구체는 제올라이트에 대하여 아연 및 란탄의 함침량이 각각 0.5 내지 2.0 중량%의 비율을 나타내도록 함침되는 것이 바람직하다. 이는 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄의 함침량에 따라 제조된 제올라이트 촉매의 특성이 저하될 수 있기 때문이다.
- [0071] 즉, 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 제올라이트에 함침된 아연 및 란탄의 함침량이 제올라이트에 대하여 0.5 내지 2.0 중량%의 비율인 경우에는 높은 선택도를 나타낼 수 있으나, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 방향족 화합물의 선택도가 낮아지는 문제가 있기 때문에 상기 단계 2에서는 제올라이트에 대하여 아연 및 란탄의 함침량이 각각 0.5 내지 2.0 중량%의 비율을 나타내도록 아연 전구체 및 란탄 전구체가 제올라이트로 함침되는 것이 바람직하다.
- [0072] 아울러, 상기 아연 전구체 및 란탄 전구체는 동시에 함침되거나, 또는 아연 전구체 및 란탄 전구체를 순차적으로 함침시킬 수 있으나, 아연 전구체 및 란탄 전구체는 동시에 함침되는 것이 더욱 바람직하다. 이는 상기 아연 전구체 및 란탄 전구체가 동시에 함침되는 경우, 더욱 우수한 방향족화합물 선택도를 나타낼 수 있기 때문이다.
- [0073] 또한, 상기 단계 2의 건조는 100 내지 150 °C의 온도로 10 내지 20 시간 동안 충분히 수행하여 잔류하는 수분을 완전히 제거하는 것이 바람직하며,
- [0074] 상기 하소는 500 내지 600 °C의 온도인 공기분위기에서 3 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 건조 및 하소가 상기 조건들로 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 상기 제조방법을 통해 제조된 제올라이트 촉매는 마이크로 크기인 입자들로 제올라이트가 이루어지되, 상기 마이크로 크기인 입자들이 나노 크기인 복수개의 입자들로 이루어진 나노 결정구조를 나타내는 제올라이트와, 상기 제올라이트에 활성물질로서 아연 및 란탄이 함침된 형태를 나타내며, 실리카와 알루미늄 몰비( $SiO_2/Al_2O_3$ )는 50 내지 80을 나타낸다.
- [0076] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 제올라이트가 상기한 바와 같은 특성을 나타냄에 따라 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시에 이를 적용하여 방향족 화합물의 선택도를 향상시킬 수 있어 종래의 촉매들을 대체할 수 있는 효과가 있으며, 선택도가 향상됨에 따라 방향족화합물 제조공정의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 나아가, 본 발명은 상기 제올라이트 촉매를 촉매물질로 이용하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 방법을 제공하며,
- [0078] 상기 제조방법에 따라 제올라이트 촉매를 촉매물질로 이용하여 에탄올로부터 제조된 방향족화합물을 제공한다.
- [0079] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 마이크로 크기인 입자들로 제올라이트가 이루어지되, 상기 마이크로 크기인 입자들이 나노 크기인 복수개의 입자들로 이루어진 나노 결정구조를 나타내는 제올라이트와, 상기 제올라이트에 활성물질로서 아연 및 란탄이 함침된 형태를 나타내며, 실리카와 알루미늄 몰비( $SiO_2/Al_2O_3$ )는 50 내지 80을 나타낸다.
- [0080] 이에, 본 발명은 상기 제올라이트 촉매를 촉매물질로 이용하여 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 방법을 제공하며, 상기한 바와 같은 특성을 나타내는 제올라이트를 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 공정에 적용함으로써 방향족 화합물의 선택도를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0081] 이때, 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 상기 제조방법은 고정층 촉매반응시스템을 사용하여 수행될 수 있

으며,

- [0082] 예를 들어 제올라이트 촉매를 관형 반응기에 충전시키고, 수소가스를 일정한 유량으로 흘려주며 가열하여 촉매를 환원시킨 후, 반응기의 온도를 반응온도로 일정하게 유지하며 상압 하에서 원료인 에탄올을 반응기로 연속적으로 공급함으로써 수행될 수 있다. 이때, 상기 고정층 촉매 반응시스템은 이미 공지된 촉매반응 시스템을 이용하여 수행될 수 있으며, 본 발명에 따른 에탄올로부터 방향족화합물을 제조하는 방법이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0083] 아울러, 본 발명은 상기 제조방법을 통해 제조된 방향족화합물을 제공한다.
- [0084] 상기 방향족화합물은 바람직하게는 벤젠, 톨루엔, 자일렌이며, 상기 제올라이트 촉매를 이용하여 에탄올로부터 제조됨에 따라 높은 선택도로 제조될 수 있기 때문에, 본 발명에 따른 방향족 화합물이 고수율 및 고순도로 제조될 수 있다.
- [0085] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0086] <제조예 1>
- [0087] 주형체로 테트라프로필암모늄 브롬마이드(TPABr, tetrapropylammonium bromide)을 사용하였으며, 상기 주형체와 증류수를 테프론 재질의 용기에 넣고 2시간 동안 상온에서 교반하였다.
- [0088] 이후, 테트라에틸 오소실리케이트(TEOS, tetraethyl orthosilicate)를 첨가한 후 2시간 동안 더 교반하였으며, 알루미늄 나이트레이트( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), 수산화나트륨(NaOH) 및 증류수를 첨가한 후, 55 °C의 온도에서 24시간 동안 교반하였다. 교반이 완료된 후, 혼합용액은 색상이 투명한 형태(lucid)인 무정형의 실리카 알루미늄 혼합 겔로 겔화되었다.
- [0089] 이때, 상기 혼합용액의 조성은 0.5 TPABr : 1.25 SiO<sub>2</sub> : 0.05 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O : 0.5 NaOH : 3 H<sub>2</sub>O (몰비)로 제조되었다.
- [0090] 나아가, 상기 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔을 결정화시키기 위하여, 겔을 고압반응기에 주입하여 180 °C의 온도에서 24 시간 동안 가열하여 제올라이트 결정을 형성시켰다. 제조된 제올라이트 결정은 상온으로 냉각한 후, 원심분리하여 수용액층과 고형물층으로 분리하였으며, 분리된 제올라이트 결정의 pH가 중성이 될 때까지 증류수를 사용하여 세척하였다.
- [0091] 이후, 세척된 제올라이트를 건조기에 넣고 120 °C의 온도에서 12시간 건조시켰으며, 건조된 제올라이트를 550 °C의 온도인 공기분위기에서 5시간 동안 하소시켰다.
- [0092] 하소된 제올라이트는 말단기에 소듐(Na)이 붙어있는 Na-ZSM-5 형태로 존재하며, 1N NH<sub>4</sub>Cl를 사용하여 제올라이트를 이온교환시킴으로써 H-ZSM-5 형태인 제올라이트를 제조하였다. 이때, 상기 이온교환은 80 °C의 온도인 1N NH<sub>4</sub>Cl로 제올라이트를 침지시킨 후, 3시간 교반시킴으로써 수행되었으며, 상기 이온교환이 수행된 제올라이트는 pH가 중성이 될 때까지 충분히 세척한 후 100 °C의 온도에서 12시간 동안 건조시켰으며, 이를 550 °C의 공기분위기에서 5시간 동안 하소시켜 제올라이트를 제조하였다.
- [0093] <제조예 2 내지 11>
- [0094] 상기 제조예 1에서 사용되는 주형체와, 혼합용액에 포함되는 알루미늄의 몰비, 및 증류수의 몰비를 하기 표 1과 같이 적용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.

[0095] 아울러, 상기 제조예 1 내지 11에서 제조된 제올라이트의 평균 입자 크기(2차 입자) 및 결정크기(1차 입자)를 표 1에 함께 나타내었다.

표 1

구분	주형체 종류	알루미나 몰비	Si/Al 몰비	증류수 몰비	평균입자크기 (μm)	결정 크기 (nm)
제조예 1	TPABr	0.05	25	3	5	400
제조예 2	TPABr	0.05	25	9	5	20
제조예 3	TPABr	0.05	25	18	5	20
제조예 4	TPABr	0.05	25	120	5	250
제조예 5	TPABr	0.016	80	9	5	20
제조예 6	TPABr	0.00446	280	9	25	150
제조예 7	TPABr	0.0025	500	9	25	250
제조예 8	TPABr	0.01	25	32	5	20
제조예 9	TPABr	0.01	25	80	5	15
제조예 10	TPAOH	0.05	25	120	0.9	200
제조예 11	TPAOH	0.05	25	240	0.5	200

[0097] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 제조예에서 증류수의 몰비에 따라 결정크기가 변하는 것을 알 수 있으며, 특히 제조예1 및 4에서 증류수의 몰비가 3 및 120인 경우 결정크기가 각각 400 및 250 nm인 것을 알 수 있다.

[0098] 또한, 제조예 10 및 11에서 주형체로서 TPAOH를 사용한 경우에는 증류수의 몰비가 클 경우 평균 입자크기는 작아지는 반면, 결정 크기가 200 nm로 증가하는 것을 알 수 있다.

[0099] 나아가, Si/Al의 몰비가 증가함에 따라 평균 입자 크기 및 결정 크기가 증가하는 것을 알 수 있으며,

[0100] 상기 표 1의 특성결과를 통해 본 발명에 따른 제조방법에서 Si/Al의 몰비 및 증류수의 몰비를 조절하여 나노 크기의 결정을 갖는 제올라이트를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0101] <실시에 1> 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매의 제조 1

[0102] 상기 제조예 2에서 제조된 제올라이트로 아연 전구체로 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 및 란탄 전구체인 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O을 함께 함침시킨 후, 100 °C의 온도에서 12시간 건조시킨 후, 이를 550 °C의 온도인 공기분위기에서 5시간 동안 하소시켜 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0103] 이때, 상기 아연 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.8 중량%의 아연이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,

[0104] 이때, 상기 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였다.

[0105] <실시에 2 내지 5> 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매의 제조 2 - 5

[0106] 상기 실시예 1에서 각각 제조예 3, 5, 8, 및 9에서 제조된 제올라이트에 아연 및 란탄을 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0107] <실시에 6> 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매의 제조 6

[0108] 상기 실시예 1에서 제올라이트로 아연 전구체 및 란탄 전구체를 순차적으로 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

- [0109] <실시예 7> 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매의 제조 7
- [0110] 상기 실시예 1에서 제올라이트로 란탄 전구체 및 아연 전구체를 순차적으로 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0111] <실시예 8> 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매의 제조 8
- [0112] 상기 실시예 1에서 아연 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 1.2 중량%의 아연이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,
- [0113] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절된 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0114] <실시예 9> 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매의 제조 9
- [0115] 상기 실시예 1에서 아연 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 2.0 중량%의 아연이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,
- [0116] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절된 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0117] <실시예 10> 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매의 제조 10
- [0118] 상기 실시예 1에서 아연 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.8 중량%의 아연이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,
- [0119] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 1.0 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절된 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0120] <비교예 1 내지 6>
- [0121] 상기 실시예 1에서 각각 제조예 1, 4, 6, 7, 10 및 11에서 제조된 제올라이트에 아연 및 란탄을 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0122] <비교예 7>
- [0123] 상기 실시예 1에서 아연 전구체만을 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.8 중량%의 아연이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하여 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0124] <비교예 8>
- [0125] 상기 실시예 1에서 란탄 전구체만을 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하여 함침시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0126] <비교예 9>
- [0127] 상기 실시예 1에서 아연 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.4 중량%의 아연이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,
- [0128] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절된 것을

제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0129] <비교예 10>

[0130] 상기 실시예 1에서 갈륨 전구체로  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 를 이용하여 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.8 중량%의 갈륨이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,

[0131] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 갈륨 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0132] <비교예 11>

[0133] 상기 실시예 1에서 구리 전구체로  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ 를 이용하여 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.8 중량%의 구리가 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,

[0134] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 구리 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0135] <비교예 12>

[0136] 상기 실시예 1에서 아연 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 7 중량%의 아연이 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,

[0137] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0138] <비교예 13>

[0139] 상기 실시예 1에서 구리 전구체를 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 8 중량%의 구리가 함침될 수 있도록 사용량을 조절하였으며,

[0140] 란탄 전구체는 제조된 제올라이트 촉매에 대하여 0.6 중량%의 란탄이 함침될 수 있도록 사용량을 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 구리 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

[0141] <실험예 1> 에탄올로부터 방향족화합물 제조시의 촉매반응 분석

[0142] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 10에서 제조된 제올라이트 촉매와, 비교예 1 내지 13에서 제조된 제올라이트 촉매가 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 촉매물질로 사용되는 경우의 촉매반응을 분석하였다.

[0143] 이때, 상기 분석은 고정층 촉매반응시스템을 사용하여 실시하였다. 즉, 제올라이트 촉매는 관형 반응기에 0.65 g을 충전하고, 수소가스를 10 cc/min으로 일정하게 흘려주며 550 °C에서 3시간 동안 온도를 유지시켜 촉매를 환원시켰다. 이어서 반응기의 온도를 촉매반응온도인 437 °C(710K)로 일정하게 유지시킨 후, 반응압력을 상압으로 조절하였다. 이후, 액체크로마토그래피 펌프(HPLC pump)를 사용하여 원료인 에탄올을 0.011 cc/min의 유량으로 반응기에 연속적으로 공급하였으며, 시간당 중량공간속도(WHSV, weight hour space velocity)는 0.8 cc/gcat · min으로 제어하였다. 상기 반응기를 거친 생성물은 반응기 하부 온도를 150 °C로 유지시킨 상태에서 가스크로마토그래피(GC)로 전량 보내 각 성분의 분석을 실시하였으며, 이때 반응에 참여하지 않은 질소가스를 내부 표준물질로 5 cc/min으로 일정량 흘려줌으로써, 질소 성분을 기준으로 생성물의 각 성분을 GC를 통해 정량 분석하였다. 이를 통해 에탄올로부터 방향족화합물로의 전환율, 및 각 생성물의 선택도를 계산하였다.

[0144] 한편, 상기 가스크로마토그래피 분석시 사용한 컬럼은 검출기에 따라 TCD 쪽의 GC 컬럼은 Porapak-Q (2m)이었으며, FID 쪽은 DB-5 (30m)와 HP-Innowax (60m) 컬럼을 연결한 형태로 사용하여 초기온도 40 °C에서 250 °C로 승온시키면서 분석을 수행하였다.



[0145] (1) 적용된 제올라이트에 따른 촉매반응 분석

[0146] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 제올라이트 촉매와, 비교예 1 내지 6의 제올라이트 촉매를 이용하여 상기 촉매반응 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구 분	사용한 촉매의 종류	에탄올 전환율 (%)		방향족 화합물 선택도 (%)		BTX 선택도 (%)	
		0 hr	30 hr	0 hr	30 hr	0 hr	30 hr
실시예 1	0.8%Zn+0.6%La/제조예 2	100	100	62.8	56.7	54.8	47.2
실시예 2	0.8%Zn+0.6%La/제조예 3	100	100	65.3	59.4	60.1	52.1
실시예 3	0.8%Zn+0.6%La/제조예 5	100	99	61.6	56.7	54.8	47.2
실시예 4	0.8%Zn+0.6%La/제조예 8	100	99.3	69.4	58.7	58.8	46.2
실시예 5	0.8%Zn+0.6%La/제조예 9	100	100	62.1	56.1	55.2	47.7
비교예 1	0.8%Zn+0.6%La/제조예 1	100	98.2	28.3	13.5	18.7	6.7
비교예 2	0.8%Zn+0.6%La/제조예 4	100	99.1	32.4	25.4	19.4	7.4
비교예 3	0.8%Zn+0.6%La/제조예 6	100	99.4	27.7	31.3	21.4	20.2
비교예 4	0.8%Zn+0.6%La/제조예 7	100	98.7	13.2	14.9	7.9	5.6
비교예 5	0.8%Zn+0.6%La/제조예 10	99.8	98.5	18.3	4.7	13.5	1.4
비교예 6	0.8%Zn+0.6%La/제조예 11	99.5	97.7	18.6	5.6	12.5	2.3

[0148] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 동일한 량의 아연 및 란탄이 함침되더라도 사용된 제올라이트에 따라 방향족 화합물의 선택도, 및 BTX의 선택도가 차이가 나는 것을 알 수 있다. 즉, 제조예 2, 3, 5, 8 및 9의 제올라이트와 같이 나노결정을 갖는 제올라이트를 사용하는 경우, 방향족 화합물의 선택도, 및 BTX의 선택도 우수한 것을 알 수 있다. 반면, 제조예 1, 4, 6, 7, 10, 11에서 나노결정이라고 할 수 없을 정도로 큰 사이즈의 결정을 갖는 제올라이트를 사용하는 경우에는 선택도가 낮은 것을 알 수 있다.

[0149] 상기 결과를 통해 본 발명에 따른 제올라이트 촉매가 나노 결정 구조를 갖는 2차 입자로 이루어짐에 따라 에탄올로부터 방향족 화합물을 제조할 시 높은 선택도를 나타낼 수 있음을 확인하였다.

[0150] (2)아연 및 란탄의 함침량에 따른 촉매반응 분석

[0151] 상기 실시예 6 내지 10에서 제조된 제올라이트 촉매와, 비교예 7 내지 13의 제올라이트 촉매를 이용하여 상기 촉매반응 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

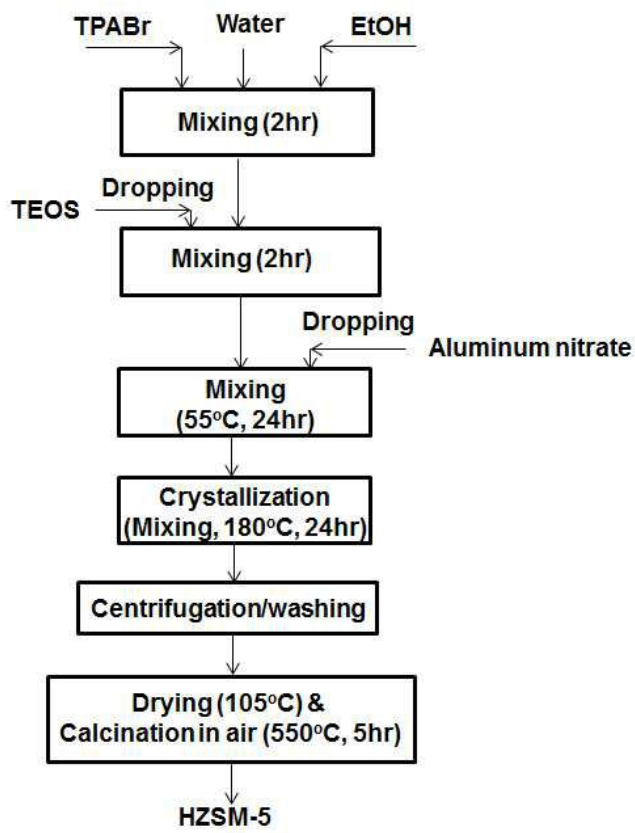
구 분	사용한 촉매의 종류	에탄올 전환율 (%)		방향족 화합물 선택도 (%)		BTX 선택도 (%)	
		0 hr	30 hr	0 hr	30 hr	0 hr	30 hr
실시예 6	0.8%Zn/0.6%La/제조예 2	100	100	65.3	54.1	53.1	46.3
실시예 7	0.6%La/0.8%Zn/제조예 2	100	100	66.2	58.2	62.1	50.1
실시예 8	1.2%Zn+0.6%La/제조예 2	100	100	62.6	57.5	56.2	46.2
실시예 9	2.0%Zn+0.6%La/제조예 2	100	99.7	66.4	58.2	58.1	45.2
실시예 10	0.8%Zn+1.0%La/제조예 2	100	100	60.1	55.1	53.7	48.2
비교예 7	0.8%Zn/제조예 2	100	98.2	28.3	13.5	18.7	6.7
비교예 8	0.6%La/제조예 2	100	99.1	32.4	25.4	19.4	7.4
비교예 9	0.4%Zn+0.6%La/제조예 2	99.6	99.1	29.1	22.3	16.5	11.1
비교예 10	0.8%Ga+0.6%La/제조예 2	100	99.4	27.7	31.3	21.4	20.2

비교예 11	0.8%Cu+0.6%La/제조예 2	100	98.7	13.2	14.9	7.9	5.6
비교예 12	7%Zn+0.6%La/제조예 2	99.8	98.5	18.3	4.7	13.5	1.4
비교예 13	8%Cu+0.6%La/제조예 2	99.5	97.7	18.6	5.6	12.5	2.3

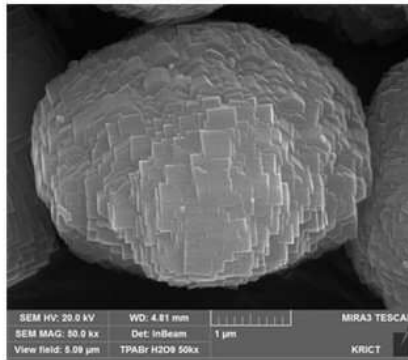
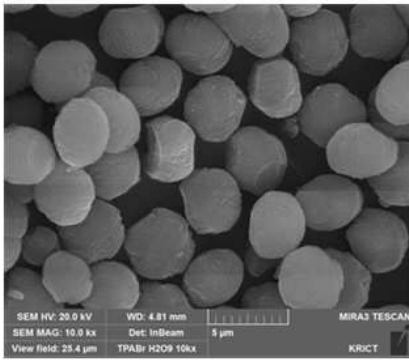
- [0153] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 아연 및 란탄의 함침량에 따라 방향족 화합물의 선택도, 및 BTX의 선택도가 차이가 나는 것을 알 수 있다. 즉, 동일한 제올라이트를 이용한다하더라도, 본 발명에서 제시하고 있는 0.5 내지 2.0 중량% 아연 및 란탄이 함침된 실시예 6 내지 10의 제올라이트 촉매는 높은 선택도를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0154] 반면, 아연 단독 또는 란탄 단독으로 제올라이트에 함침된 비교예 7 및 8은 선택도가 낮아지는 것을 알 수 있으며, 0.5 중량% 미만의 아연이 함침된 비교예 9 역시 선택도가 낮아지는 것을 알 수 있다.
- [0155] 나아가, 아연이 아닌 갈륨 또는 구리가 란탄과 함께 함침되는 비교예 10 및 11의 경우에도 선택도가 저하되는 것을 알 수 있으며,
- [0156] 과량의 아연 또는 구리가 함침된 비교예 12 및 13의 경우에도 본 발명에 따른 실시예들보다 매우 낮은 선택도를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0157] 상기 분석결과를 통하여 본 발명에 따른 제올라이트 촉매가 적량의 아연 및 란탄이 함침됨에 따라 에탄올로부터 방향족 화합물을 제조할 시 매우 높은 선택도를 나타낼 수 있음을 확인하였다.
- [0158] <실험예 2> 주사전자현미경 관찰
- [0159] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 제올라이트 촉매를 주사전자현미경을 통해 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0160] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 제올라이트 촉매는 단면이 사각형인 복수개의 나노결정(2차 입자)들로 이루어진 입자들이 관찰되었다. 반면, 비교예 1의 제올라이트 촉매는 다각형 구조의 입자들만이 관찰될 뿐, 나노결정은 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 제올라이트 촉매는 단면이 사각형인 나노결정들로 이루어진 입자들이 형성됨을 확인하였다.
- [0161] <실험예 3> X-선 회절분석
- [0162] 상기 실시예 1의 제올라이트 촉매를 X-회절 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0163] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 제올라이트 촉매는 전형적인 ZSM-5의 결정구조를  $2\theta = 5 - 10$  및  $2\theta = 20 - 30$ 의 피크를 갖는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따른 제올라이트 촉매가 전형적인 ZSM-5 결정구조를 가짐을 확인하였다.

도면

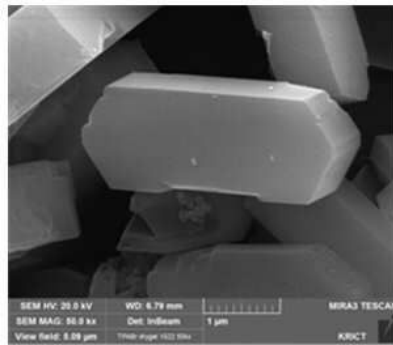
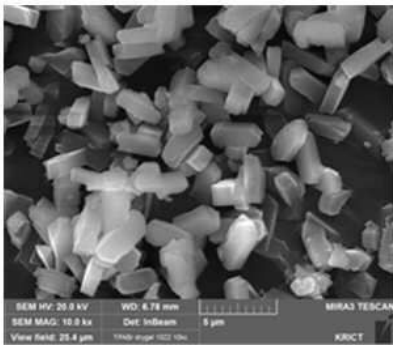
도면1



도면2



<실시예 1>



<비교예 1>

도면3

