



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월17일
(11) 등록번호 10-1513193
(24) 등록일자 2015년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/06 (2006.01) B01J 23/06 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0152959
(22) 출원일자 2013년12월10일
심사청구일자 2013년12월10일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020100054827 A
KR1019860002420 A
JP1998502608 A
Lili Yu, et al., "Transformation of Isobutyl Alcohol to Aromatics over Zeolite-Based Catalysts", ACS Catal., vol. 2, pp. 1203-1210(2012.02.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자
김철용
대전 유성구 가정로 65, 110동 505호 (신성동, 대
담두레아파트)
정순용
대전 유성구 반석동로 33, 505동 1201호 (반석동,
반석마을5단지아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 혼합자일렌의 제조방법

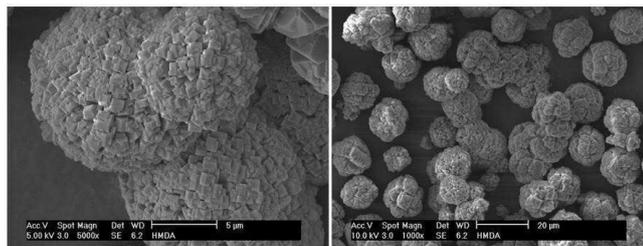
(57) 요약

본 발명은 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 혼합자일렌의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 주형체로 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔다이아민(toluene diamine) 및 에틸렌다이아민(ethylene diamine)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종을

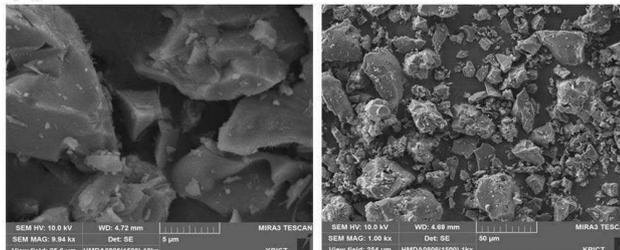
(뒷면에 계속)

대표도 - 도2

(a)



(b)



사용하고, 아연이 함유된 결정형 제올라이트 촉매이되, 상기 아연은 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 포함된 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉매는 헥사메틸렌디아민을 사용하고 아연이 담지되어 적절한 공간속도 상에서도 높은 혼합자일렌 선택도를 갖는다. 또한, 실리카 및 알루미늄이 특정 물비를 가져 적절한 산점 및 산세기를 나타내며, 헥사메틸렌디아민 및 실리카, 수산화나트륨 및 실리카가 특정 물비를 가짐으로써 제조되는 촉매가 결정성을 가지므로 혼합자일렌의 선택도를 30 % 이상으로 높일 수 있다. 나아가, 에탄올에 메탄올 및 물을 특정 농도로 혼합한 반응원료를 사용하여 혼합자일렌을 제조함으로써 혼합자일렌의 선택도를 35 % 이상으로 높일 수 있다. 따라서, 고유가 및 석유고갈에 대비한 석유 대체원료인 에틸렌으로부터 자일렌을 고효율로 제조할 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

정광은

대전 유성구 가정로 43, 108동 1006호 (신성동, 삼성한울아파트)

김태완

대전광역시 서구 도안북로 136 피렌하이트아파트 109-1004

김주완

서울 서초구 사평대로 154, 101동 315호 (반포동, 현대동궁아파트)

김한규

대전 대덕구 대화11길 23, (대화동)

양윤철

광주 동구 학소로42번길 12, 201동 1306호 (소태동, 소태동진아하이빌2차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042591

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 (RCMS)신규 탄소자원으로 부터 파라자일렌 제조를 위한 신축매 공정 개발

기여율 50/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1301-A0

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 알코올 기반 촉매 전환기술 개발

기여율 50/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

주형체로 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA)을 사용하고, 아연이 함침된 결정형 제올라이트 촉매이되, 상기 아연은 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 포함된 것을 특징으로 하고,

상기 제올라이트 촉매는 실리카를 포함하며,

상기 헥사메틸렌디아민 및 실리카 몰비(HDMA/SiO₂)는 0.8 내지 1.5, 실리카 및 알루미늄의 몰비(SiO₂/Al₂O₃)는 20 내지 60인 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA) 주형체 및 실리카 전구체, 알루미늄 전구체 및 수산화나트륨을 혼합하여 겔화(gelation)시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 겔을 결정화시켜 제올라이트 결정을 형성하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조된 제올라이트를 이온교환하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 이온교환된 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 아연을 담지하는 단계(단계 4);를 포함하고,

상기 단계 1의 헥사메틸렌디아민 및 실리카 몰비(HDMA/SiO₂)는 0.8 내지 1.5, 수산화나트륨 및 실리카 몰비(NaOH/SiO₂)는 0.2 내지 1.9, 실리카 및 알루미늄의 몰비(SiO₂/Al₂O₃)는 20 내지 60인 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 단계 1의 실리카 전구체는 테트라에틸 오소실리케이트(TEOS), 실리카졸(Silica sol) 및 흡드 실리카(fumed silica)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상, 상기 알루미늄 전구체로는 알루미늄 나이트레이트(Al(NO₃)₃·9H₂O) 또는 알루미늄알콕사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계 3의 이온교환이 수행된 제올라이트는 소듐기(Na)에서 수소로 말단기가 치환된 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단계 4의 아연은 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 또는 $ZnCl_2$ 의 아연전구체를 사용하여 담지되는 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 9

에탄올 100 중량부, 상기 에탄올 100 중량부에 대하여 10 내지 60 중량부의 메탄올; 및 1 내지 40 중량부의 물을 포함하는 혼합자일렌 제조용 반응원료로부터 제1항의 결정형 제올라이트 촉매를 이용하여 혼합자일렌을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제조방법은 99 %이상의 에탄올 전환율 및 30 %이상의 선택도를 갖는 것을 특징으로 하는 혼합자일렌을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 혼합자일렌의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 특정 주형체 및 특정량의 아연을 포함함으로써 높은 자일렌 선택도를 갖는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 혼합자일렌의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

방향족화합물은 각종 유기화합물 및 고분자물질을 제조하는 기초원료로 사용되고 있는데, 특히, BTX로 알려진 벤젠(B, benzene), 톨루엔(T, toluene), 자일렌(X, xylene)은 가장 널리 사용되고 있는 방향족화합물이다.

[0003]

벤젠은 주로 상업적으로는 에틸벤젠을 거쳐 폴리스틸렌(polystyrene), 고무, 아크릴로니트릴(acrylonitrile)등 합성수지(폴리스티렌, 폴리에스테르, 페놀)에 사용되며, 기타 폴리카보네이트(poly carbonate)의 원료, 합성세제, 의약품, 향료, 합성섬유(나일론) 등의 원료 및 도료, 농약, 의약품 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. 또한, 톨루엔은 화약(TNT), 표백제, 염료 및 폴리우레탄 폼(polyurethane foam)등의 합성원료 및 용매로 사용된다.

[0004]

마지막으로, 자일렌은 폴리에스터 섬유 및 필름, 레진(resin), 가소제(plasticizer)로 사용되는데, 방향족 화합물중에서 가장 고부가가치를 갖는 화합물로 알려져 있다.

- [0005] 특허, 자일렌은 올소자일렌, 메타자일렌, 파라자일렌의 혼합자일렌 형태로 얻어지는데, 반응후 분리공정 단계를 거쳐 각 성분으로 분리하여 사용하고 있다.
- [0006] 즉, 올소자일렌은 프탈산무수물에 사용되며, 메타자일렌은 이소프탈산에, 파라자일렌은 방향족화합물중에 가장 고부가가치가 있는 물질(파라자일렌: \$1,685/MT, 벤젠: \$1,226/MT)로서 텔레프탈산(telephthalic acid) 단계를 거쳐 음용수병 및 합성섬유의 원료로 사용되고 있다.
- [0007] 이러한 파라자일렌 수요는 2012년을 기준으로 향후 10년 내에 약 2배 정도 증대될 것으로 예측되고 있는데, 이는 주용도인 폴리에스터 섬유와 음료수병이 인구가 증가함에 따라 비례하여 증가할 수 있기 때문으로 알려져 있다(미국 UOP사 2012년 예측자료).
- [0008] 상기 자일렌의 반응원료로 사용되는 합수 바이오에탄올은 현재 알려진 바이오 원료 중에서 가장 먼저 상업화가 이루어진 제품으로 브라질 등에서 이미 수송용으로 사용되고 있다. 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 고부가화합물의 제조를 위한 많은 연구가 수행되고 있다. 이때, 주요한 불순물로는 제조방법에 의존하여 메탄올을 비롯하여 다가알코올이 일부 포함되어 있다.
- [0009] 현재까지 알려진 자일렌의 선택적 제조방법으로는 주로 석유화학공정에서 유래된 원료를 사용하여 자일렌을 분리하는 방법이 주로 알려져 있다. 그러나, 석유화학 공정의 방향족 화합물을 원료로 사용하여 자일렌으로 전환하는 촉매 공정도 이미 상업화되어 있는 공정으로 알려져 있다.
- [0010] 이에 관한 대표적인 제조방법으로 벤젠, 톨루엔 및 C₉ 이상의 방향족화합물로부터 혼합자일렌의 제조용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 특허로 특허문헌 1(대한민국 공개특허 제2000-0060952호) 및 특허문헌 2(대한민국 공개특허 제2000-0042461호)가 개시되어 있다.
- [0011] 구체적으로는, 벤젠, 톨루엔 및 C₉ 이상의 방향족 화합물로부터 혼합 자일렌 제조용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 벤젠, 톨루엔 및 C₉ 이상의 방향족 화합물로부터 불균등화/트랜스알킬화 반응을 통해 혼합 자일렌을 제조하는 방법이다. 즉, 촉매로는 실리카/알루미나의 몰 비율이 10 - 200으로 조절된 모더나이트(mordernite)형 제올라이트, 실리카/알루미나의 몰 비율이 30 - 500으로 조절된 ZSM-5형 제올라이트, 알루미나와 같은 무기질의 바인더, 백금, 및 주석 또는 납에서 선택된 하나의 금속으로 이루어진 촉매를 사용하고 있는데, 벤젠, 톨루엔 및 C₉ 이상의 방향족 화합물에 대한 불균등화/트랜스알킬화 반응을 시킨 결과를 보면 혼합 자일렌의 수율이 약 35% 정도로 높으며, 촉매의 비활성화 속도도 크게 완화시키는 효과가 있다고 발표하고 있다.
- [0012] 한편, 향후 석유고갈과 신규 대체원료를 사용한 신 공정에 관한 관점에서 기존 석유화학공정을 대체할 수 있는 원료로 물이 포함된 합수 바이오에탄올을 사용하여 혼합자일렌의 제조 방법에 대한 연구도 진행되고 있다.
- [0013] 현재까지 알려진 일부 연구는 주로 방향족화합물 제조에 초점을 맞추고 있으며, 이러한 방향족 화합물 중에 일부 성분이 혼합자일렌으로 구성되어 있는 선행 연구 결과로 비특허문헌 1(Catalysis Letters Vol. 110, Nos. 12 (2006) pp. 85-89)에서는 에탄올을 반응원료로 사용하여 촉매로 Mo₂C를 SiO₂나 ZSM-5(Si/Al = 40)에 함침시킨 촉매를 사용한 촉매반응의 결과가 알려져 있다.
- [0014] 하지만, 상기 반응에서 반응온도는 600℃이며, 가스부피를 기준으로 한 공간속도(GHSV)가 매우 낮은 경우에는 에탄올 전환율은 약 47%를 나타내었으나, GHSV가 160,000 (cm³/gh)로 증가하면 에탄올 전환율이 33% 정도로 떨어지며, 혼합자일렌의 선택도는 GHSV에 관계없이 5% 미만의 매우 낮은 값을 나타내고 있음이 개시된 바 있다.

즉, 이 결과는 반응온도가 너무 높아 에탄올 전환율 뿐만 아니라 자일렌의 선택도도 매우 낮은 단점이 있다.

[0015] 나아가, 비특허문헌 2(Catalysis in Industry, 2010, Vol. 2, No. 4, pp. 402-420)에서는 3% ZnO/27%Al₂O₃/Fe-TaKE-50(Si/Fe = 550) 촉매를 사용하여 반응온도 400℃, 촉매그램당 주입속도(WHSV) = 10 h⁻¹에서 에탄올로부터 액체 탄화수소를 제조에 관한 결과인데, 액체 탄화수소의 수율은 WHSV = 3 hr⁻¹ 정도에서는 약 50%를 나타내었으며, WHSV = 5 hr⁻¹ 이상으로 증가하면 30 % 정도로 낮아지며, 이때 이 액상 탄화수소 중에서 혼합자일렌의 선택도는 20 %이내를 나타내고 있음이 개시된 바 있는데, 전체적인 물질수지를 계산하면 에탄올로부터 혼합자일렌의 수율은 약 6% 정도를 매우 낮은 결과를 나타내고 있다.

[0016] 이에 본 발명의 발명자들은 함수에탄올로부터 혼합자일렌을 제조하는 촉매에 관한 연구를 수행하던 중, 헥사메틸렌디아민을 사용한 제올라이트 담체에 특정 농도의 아연을 함침한 촉매를 이용하여, 반응원료인 메탄올과 에탄올이 수용액 상에 혼합된 형태의 원료를 사용하면 혼합자일렌의 선택도를 30% 이상으로 크게 증가시킬 수 있는 혼합자일렌 제조용 제올라이트 촉매 및 이의 제조방법과 혼합자일렌 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은,
[0018] 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매를 제공하는 데 있다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은,
[0020] 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 목적은,
[0022] 혼합자일렌을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 목적은,
[0024] 상기 제조방법으로 제조된 혼합자일렌을 제공하는 데 있다.

[0025]

과제의 해결 수단

[0026] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
[0027] 주형체로 다이아민으로 제조된, 즉, 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔디아민(toluene diamine) 및 에틸렌디아민(ethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용하고, 아연이 함침된 결정형 제올라이트 촉매이되, 상기 아연은 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 포함된 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매를 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은,
[0029] 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔디아민(toluene diamine) 및 에틸렌디아민(ethylene

diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 주형체 및 실리카 전구체, 알루미늄 전구체 및 수산화나트륨을 혼합하여 겔화(gelation)시키는 단계(단계 1);

[0030] 상기 단계 1에서 제조된 겔을 결정화시켜 제올라이트 결정을 형성하는 단계(단계 2);

[0031] 상기 단계 2에서 제조된 제올라이트를 이온교환하는 단계(단계 3); 및

[0032] 상기 단계 3에서 이온교환된 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 아연을 담지하는 단계(단계 4);를 포함하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0033] 나아가, 본 발명은,

[0034] 에탄올 100 중량부, 상기 에탄올 100 중량부에 대하여 10 내지 60 중량부의 메탄올; 및 1 내지 40 중량부의 물을 포함하는 혼합자일렌 제조용 반응원료로부터 제1항의 결정형 제올라이트 촉매를 이용하여 혼합자일렌을 제조하는 방법을 제공한다.

[0035] 더욱 나아가, 본 발명은,

[0036] 상기 제조방법으로 제조되어, 99 %이상의 에탄올 전환율 및 30 %이상의 선택도는 갖는 혼합자일렌을 제공한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따른 촉매는 헥사메틸렌디아민을 사용하고 아연이 담지되어 적절한 공간속도 상에서도 높은 혼합자일렌 선택도를 갖는다.

[0038] 또한, 실리카 및 알루미늄이 특정 물비를 가져 적절한 산점 및 산세기를 나타내며, 헥사메틸렌디아민 및 실리카, 수산화나트륨 및 실리카가 특정 물비를 가짐으로써 제조되는 촉매가 결정성을 가지므로 혼합자일렌의 선택도를 30 % 이상으로 높일 수 있다.

[0039] 나아가, 에탄올에 메탄올 및 물을 특정 농도로 혼합한 반응원료를 사용하여 혼합자일렌을 제조함으로써 혼합자일렌의 선택도를 35 % 이상으로 높일 수 있다.

[0040] 따라서, 고유가 및 석유고갈에 대비한 석유 대체원료인 에틸렌으로부터 자일렌을 고효율로 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명에 따른 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 제올라이트 촉매의 제조방법의 일례를 나타낸 모식도이고;

도 2(a)는 제조예 1에서 제조된 제올라이트 및 도 2(b)는 제조예 4에서 제조된 제올라이트를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 3(a)는 제조예 1에서 제조된 제올라이트 및 도 2(b)는 제조예 4에서 제조된 제올라이트를 X-선 회절 분석하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명은,

[0043] 주형체로 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔디아민(toluen diamine) 및 에틸렌디아민(ethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용하고, 아연이 함침된 결정형 제올라이트 촉매이되, 상기 아연은 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 포함된 것을 특징으로 하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매를 제공한다.

- [0044] 이하, 본 발명에 따른 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매를 상세히 설명한다.
- [0045] 종래에는 주로 석유화학공정에서 유래된 원료를 사용하여 자일렌을 분리하는 방법이 주로 알려져 있었으며, 특히, 방향족 화합물을 원료로 사용하여 자일렌으로 전환하는 촉매 공정이 사용되었다.
- [0046] 하지만, 본 발명에서는 향후 석유고갈과 신규 대체원료를 사용한 신공정에 관한 관점에서 기존 석유화학공정을 대체할 수 있는 원료로 물이 포함된 함수 바이오에탄올을 사용한 혼합자일렌의 제조용 제올라이트 촉매를 제공한다.
- [0047] 본 발명에 따른 촉매는 제올라이트에 아연이 함침된 형태이다. 즉, 아연은 제올라이트의 활성물질로서 함침되며, 아연이 함침됨에 제올라이트의 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조시 적절한 공간속도 상에서도 혼합자일렌의 선택도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0048] 이때, 상기 아연은 각각 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 함침될 수 있다.
- [0049] 만약, 상기 아연이 상기 비율을 벗어나는 함량으로 함침되는 경우에는 메탄올이 포함된 함수에탄올로부터 혼합자일렌의 제조시 혼합자일렌의 선택도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 촉매는 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔디아민(toluene diamine) 및 에틸렌디아민(ethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 주형체로 사용한다. 상기 헥사메틸렌디아민 등을 사용함에 따라 결정형의 촉매를 제조하여 적절한 공간속도 상에서도 높은 혼합자일렌의 수율을 가질 수 있다.
- [0051] 이때, 상기 헥사메틸렌디아민 및 실리카의 몰비(HDMA/SiO₂)가 0.3 내지 1.5일 수 있다.
- [0052] 만약, 상기 범위를 벗어나는 몰비로 헥사메틸렌디아민이 사용되는 경우에는 주형체의 역할을 하지 못하고 형성된 제올라이트가 무정형으로 변하는 문제점이 있다. 이에 따라 제조되는 제올라이트의 특성이 저하되고, 상기 제올라이트 촉매를 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조에 적용하더라도 높은 혼합자일렌의 선택도를 나타낼 수 없는 문제가 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 제올라이트 촉매의 입자 형태는 구형을 나타낼 수 있다. 입자 크기는 10 내지 50 μm 크기를 가질 수 있으며, 상기 입자는 나노 크기의 미립자가 뭉쳐져 있는 형태로 구성되는 제올라이트를 포함한다.
- [0054] 상기와 같은 나노 결정구조로 인하여 제올라이트의 비표면적이 증가하게 되고, 궁극적으로 제올라이트의 촉매특성이 향상될 수 있다.
- [0055] 이때, 나노 입자는 그 단면의 형태가 사각형을 나타내어 각 표면의 모서리가 반응에 유리한 산점을 상대적으로 많이 포함할 수 있는 특성을 나타낼 수 있다.
- [0056] 상기 결정형 제올라이트 촉매는 실리카 및 알루미늄의 몰비(SiO₂/Al₂O₃)가 20 내지 60일 수 있다.
- [0057] 이는 제올라이트의 산점 및 산세기와 관련이 있는 것으로, 통상적으로 제올라이트는 Si/Al₂ 비율이 증가할수록 산세기 및 산점이 약해진다.
- [0058] 만약, 상기 결정형 제올라이트 촉매의 실리카 및 알루미늄의 몰비(Si/Al₂)가 20 미만인 경우에는 너무 강한 산점으로 인하여 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조시 에틸렌으로 선택도가 증가하여 혼합자일렌의 선택도가 낮아지는 문제가 있으며, 상기 결정형 제올라이트 촉매의 실리카 및 알루미늄의 몰비(Si/Al₂)가 60 초과인 경우에는 산점이 거의 나타내지 않아 함수에탄올로부터 혼합자일렌의 전환율이 저하되는 문제가 있다.

- [0059] 또한, 본 발명은,
- [0060] 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔디아민(toluene diamine) 및 에틸렌디아민(ethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 주형체 및 실리카 전구체, 알루미늄 전구체 및 수산화나트륨을 혼합하여 겔화(gelation)시키는 단계(단계 1);
- [0061] 상기 단계 1에서 제조된 겔을 결정화시켜 제올라이트 결정을 형성하는 단계(단계 2);
- [0062] 상기 단계 2에서 제조된 제올라이트를 이온교환하는 단계(단계 3); 및
- [0063] 상기 단계 3에서 이온교환된 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 아연을 담지하는 단계(단계 4);를 포함하는 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0064] 이때, 본 발명의 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법에 따른 일례를 도 1에 도시하였으며, 이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0065] 본 발명에 따른 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔디아민(toluene diamine) 및 에틸렌디아민(ethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 주형체 및 실리카 전구체, 알루미늄 전구체 및 수산화나트륨을 혼합하여 겔화(gelation)시키는 단계이다.
- [0066] 구체적으로는, 제올라이트 제조 시 주형으로 사용되는 헥사메틸렌디아민(hexamethyl diamine, HMDA), 톨루엔디아민(toluene diamine) 및 에틸렌디아민(ethylene diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 주형체 및 증류수를 혼합한 후, 실리카 전구체, 알루미늄 전구체, 수산화나트륨 및 증류수를 첨가한 후 이를 혼합하며, 상기 혼합용액은 숙성과정을 통해 겔화가 일어나 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔이 형성될 수 있다.
- [0067] 상기 실리카 전구체로는 테트라에틸 오소실리케이트(TEOS), 실리카졸(Silica sol), 흡드 실리카(fumed silica)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있고, 상기 알루미늄 전구체로는 알루미늄 나이트레이트($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 알루미늄알콕사이드 등이 사용될 수 있으나, 상기 실리카 전구체 및 알루미늄 전구체가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명에 있어서 상기 헥사메틸렌디아민 및 실리카 몰비(HDMA/SiO₂)는 0.3 내지 1.5, 수산화나트륨 및 실리카 몰비(NaOH/SiO₂)는 0.2 내지 1.9, 실리카 및 알루미늄의 몰비(SiO₂/Al₂O₃)는 20 내지 60일 수 있다.
- [0069] 상기 헥사메틸렌디아민 및 실리카 몰비(HDMA/SiO₂)는 0.3 내지 1.5일 수 있다.
- [0070] 만약, 상기 범위를 벗어나는 몰비로 헥사메틸렌디아민이 사용되는 경우에는 주형체의 역할을 하지 못하고 형성된 제올라이트가 무정형으로 변하는 문제점이 있다. 이에 따라 제조되는 제올라이트의 특성이 저하되기 때문에 제올라이트 촉매를 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조에 적용하더라도 높은 혼합자일렌의 선택도를 나타낼 수 없는 문제가 있다.
- [0071] 또한, 상기 수산화나트륨 및 실리카 몰비(NaOH/SiO₂)는 0.2 내지 1.9일 수 있다.
- [0072] 만약, 상기 NaOH/SiO₂의 몰비가 0.2 미만인 경우에는 수열합성시 결정을 형성하는 적절한 pH를 유지할 수 없는 문제점이 있고, 상기 NaOH/SiO₂의 몰비가 1.9를 초과하는 경우에는 결정이 용해되어 수율이 급격히 저하되기 때

문에 상기 제올라이트 촉매를 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조에 적용하더라도 높은 혼합자일렌의 선택도를 나타낼 수 없는 문제가 있다.

- [0073] 나아가, 실리카 및 알루미늄의 몰비($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)는 20 내지 60일 수 있다.
- [0074] 상기의 범위로 제조되는 제올라이트는 함수에탄올로부터 혼합자일렌의 제조시 높은 혼합자일렌의 선택도를 나타낼 수 있다.
- [0075] 이는 제올라이트의 산점 및 산세기와 관련이 있는 것으로, 통상적으로 제올라이트는 Si/Al 비율이 증가할수록 산세기 및 산점이 약해진다.
- [0076] 만약, 상기 결정형 제올라이트 촉매의 실리카 및 알루미늄의 몰비가 20 미만인 경우에는 너무 강한 산점으로 인하여 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조시 에틸렌으로 선택도가 증가하여 혼합자일렌의 선택도가 낮아지는 문제가 있으며, 상기 결정형 제올라이트 촉매의 실리카 및 알루미늄의 몰비가 60 초과인 경우에는 산점이 거의 나타내지 않아 함수에탄올로부터 혼합자일렌의 전환율이 저하되는 문제가 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 겔을 결정화시켜 제올라이트 결정을 형성하는 단계이다.
- [0078] 구체적으로는, 상기 단계 1에서 제조된 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔을 고압반응기에 주입하여 가열함으로써 수행될 수 있으며, 상기 결정화는 200 °C의 온도로 24 시간 이상 수행될 수 있다.
- [0079] 그러나, 상기 결정화가 이에 제한되는 것은 아니며, 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔을 결정화할 수 있는 적절한 공정을 통해 수행될 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 단계 2는 제올라이트 결정화 후, 결정을 세척하고 이를 건조 및 하소시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0081] 구체적으로는, 상기 단계 2에서 형성된 제올라이트 결정이 pH가 중성을 나타낼 때까지 수차례 반복하여 증류수로 세척한 후, 이를 건조 및 하소시킴으로서 제올라이트를 제조할 수 있다.
- [0082] 이때, 상기 건조는 100 °C의 온도로 20 시간 동안 충분히 수행하여 잔류하는 수분을 완전히 제거하는 것이 바람직하며, 상기 하소는 500 °C의 온도인 공기분위기에서 5 시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 건조 및 하소가 상기 조건들로 제한되는 것은 아니다.
- [0083] 본 발명에 따른 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 제올라이트를 이온교환하는 단계이다.
- [0084] 구체적으로, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 제올라이트를 이온교환시키는 단계로서, 상기 단계 2에서 제조된 제올라이트의 말단기에는 소듐기(Na)가 붙어있는 형태로 존재하며, 상기 단계 3에서는 이와 같이 말단기에 소듐기(Na)가 붙어있는 제올라이트를 이온교환함으로써 말단기의 소듐기를 수소를 치환시킨다.
- [0085] 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.
- [0086] 또한, 상기 단계 3은 이온교환 후, 제올라이트의 pH가 중성을 나타낼 때까지 다시 수차례 세척하고, 이를 건조

및 하소하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 단계를 반복하여 최종적으로 결정형 제올라이트를 제조할 수 있다.

- [0087] 본 발명에 따른 에탄올로부터의 혼합자일렌 제조용 결정형 제올라이트 촉매의 제조방법에 있어서 단계 4는 상기 단계 3에서 이온교환된 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 아연을 담지하는 단계이다.
- [0088] 구체적으로 상기 단계 4에서는 단계 3에서 제조된 제올라이트에 활성물질인 아연을 담지시키기 위하여 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 아연 전구체를 단계 3에서 제조된 제올라이트로 함침시키며, 이를 건조 및 하소시킴으로써 아연이 담지된 제올라이트를 제조할 수 있다.
- [0089] 이때, 상기 아연전구체로는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$ 등을 사용할 수 있으나, 상기 전구체물질들이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0090] 상기 아연은 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 포함될 수 있다.
- [0091] 제올라이트에 함침된 아연의 함침량에 따라 제조된 제올라이트 촉매의 특성이 저하될 수 있기 때문이다.
- [0092] 즉, 에탄올로부터 방향족화합물을 제조시 제올라이트에 함침된 아연의 함침량이 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율인 경우에는 높은 선택도를 나타낼 수 있으나, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 혼합자일렌의 선택도가 낮아지는 문제가 있기 때문에 제올라이트에 대하여 아연의 함침량이 각각 0.5 내지 1.5 중량%의 비율을 나타내도록 아연 전구체가 제올라이트로 함침되는 것이 바람직하다.
- [0093] 또한, 상기 건조는 100 °C의 온도로 20 시간 동안 충분히 수행하여 잔류하는 수분을 완전히 제거하는 것이 바람직하며, 상기 하소는 500 °C의 온도인 공기분위기에서 5 시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 건조 및 하소가 상기 조건들로 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 나아가, 본 발명은,
- [0095] 에탄올 100 중량부, 상기 에탄올 100 중량부에 대하여 10 내지 60 중량부의 메탄올; 및 1 내지 40 중량부의 물을 포함하는 혼합자일렌 제조용 반응원료로부터 상기 결정형 제올라이트 촉매를 이용하여 혼합자일렌을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0096] 이하, 본 발명에 따른 혼합자일렌 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [0097] 본 발명에서는 에탄올로부터 혼합자일렌을 제조함에 있어서, 에탄올 100 중량부, 상기 에탄올 100 중량부에 대하여 10 내지 60 중량부의 메탄올; 및 1 내지 40 중량부의 물을 포함하는 반응원료를 사용한다.
- [0098] 종래에는 주로 석유화학공정에서 유래된 원료를 사용하여 자일렌을 분리하는 방법을 사용했던 것과 달리, 본 발명에서는 향후 석유고갈과 신규 대체원료를 사용한 신공정에 관한 관점에서 기존 석유화학공정을 대체할 수 있는 원료로 물이 포함된 합수 바이오에탄올을 사용한다.
- [0099] 만약, 상기 범위를 벗어나 물을 과량으로 포함하는 경우나 물을 전혀 포함하는 경우에는 높은 선택도의 혼합자일렌을 제조할 수 없는 문제점이 있다.
- [0100] 또한, 본 발명에 따른 촉매는 제올라이트에 아연이 함침된 형태이다. 즉, 아연은 제올라이트의 활성물질로서 함침되며, 아연이 함침됨에 제올라이트의 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조시 적절한 공간속도 상에서도 혼합자일렌의 선택도가 더욱 향상될 수 있다.

- [0101] 이때 상기 아연은 각각 제올라이트에 대하여 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 함침될 수 있으며, 만약, 상기 아연이 상기 비율을 벗어나는 함량으로 함침되는 경우에는 메탄올이 포함된 함수에탄올로부터 혼합자일렌의 제조시 혼합자일렌의 선택도가 낮아지는 문제가 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 촉매는 헥사메틸렌디아민 등을 주형체로 사용한다. 상기 헥사메틸렌디아민을 사용함에 따라 결정형의 촉매를 제조하여 적절한 공간속도 상에서도 높은 혼합자일렌의 수율을 가질 수 있다.
- [0103] 나아가, 본 발명에 따른 결정형 제올라이트 촉매는 나노 크기의 미립자가 뭉쳐져 있는 형태로 구성되는 제올라이트를 포함하기 때문에 상기와 같은 나노 결정구조로 인하여 제올라이트의 비표면적이 증가하게 되고, 궁극적으로 제올라이트의 촉매특성이 향상되어 혼합자일렌의 선택도를 높일 수 있다.
- [0104] 특히, 상기 결정형 제올라이트 촉매는 실리카 및 알루미늄의 몰비($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)가 20 내지 60일 수 있고, 주형체로 헥사메틸렌디아민(HMDA)을 포함하며, 상기 헥사메틸렌디아민 및 실리카의 몰비(HMDA/ SiO_2)가 0.3 내지 1.5일 수 있어 적절한 산점 및 산세기를 나타내며 결정성을 가지므로, 30 %이상의 혼합자일렌 선택도로 제조될 수 있다.
- [0105] 이때, 에탄올로부터 혼합자일렌을 제조하는 상기 제조방법은 고정층 촉매반응시스템을 사용하여 수행될 수 있으며, 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.
- [0106] 상기 고정층 촉매 반응시스템은 이미 공지된 촉매반응 시스템을 이용하여 수행될 수 있으며, 본 발명에 따른 에탄올로부터 혼합자일렌을 제조하는 방법이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0107] 더욱 나아가, 본 발명은,
- [0108] 상기의 제조방법으로 제조되어, 99 %이상의 에탄올 전환율 및 30 %이상의 선택도는 갖는 혼합자일렌을 제공한다.
- [0109] 본 발명에 따른 혼합자일렌은 에탄올 100 중량부, 상기 에탄올 100 중량부에 대하여 10 내지 60 중량부의 메탄올; 및 1 내지 40 중량부의 물을 포함하는 반응원료를 사용하여 제조되며, 헥사메틸렌디아민 등을 주형체로 사용하고 아연이 제올라이트에 대해 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 담지된 결정형 제올라이트를 촉매로 사용하여 제조되므로 적절한 공간속도 상에서도 99 %이상의 에탄올 전환율 및 30 %이상의 선택도를 가지며, 바람직하게는 99.8% 이상의 에탄올 전환율 및 37.7 %이상의 선택도를 가질 수 있다.
- [0110] 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.
- [0111] <제조예 1>
- [0112] 단계 1: 주형체로 헥사메틸디아민(HMDA)을 사용하였으며, 상기 주형체와 증류수를 테프론 재질의 용기에 넣고 2 시간 동안 55 °C에서 교반하였다.
- [0113] 이후, 테트라에틸 오소실리케이트(TEOS, tetraethyl orthosilicate)를 첨가한 후 겔 형태로 변하게 되며, 약 10분 이상 계속 교반하면 겔이 졸형태로 변하게 된다.

- [0114] 이 상태에서 알루미늄 나이트레이트($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH) 및 증류수를 동시에 첨가한 후, 질산(HNO_3 , nitric acid)을 통하여 pH를 10.5 ~ 11.5로 유지시킨 상태에서 55 °C의 온도에서 24 시간 동안 교반하였다. 교반이 완료된 후, 혼합용액은 색상이 투명한 형태(lucid)인 무정형의 실리카 알루미늄 혼합겔로 겔화되었다.
- [0115] 이때, 상기 혼합용액의 조성은 20 HMDA : 25 SiO_2 : 1 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 10 NaOH : 1000 H_2O (몰비)로 제조되었다. 즉, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/ SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율이다.
- [0116] 단계 2: 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.
- [0117] 이후, 세척된 제올라이트를 건조기에 넣고 120 °C의 온도에서 12시간 건조시켰으며, 건조된 제올라이트를 500 °C의 온도인 공기분위기에서 5시간 동안 하소시켰다.
- [0118] 단계 3: 하소된 제올라이트는 말단기에 소듐(Na)이 붙어있는 Na-ZSM-5 형태로 존재하며, 1N NH_4Cl 를 사용하여 제올라이트를 이온교환시킴으로써 HZSM-5 형태인 제올라이트를 제조하였다.
- [0119] 이때, 상기 이온교환은 상온에서 1N NH_4Cl 로 제올라이트를 침지시킨 후, 12시간 교반시킴으로서 수행되었다.
- [0120] 상기 이온교환이 수행된 제올라이트는 pH가 중성이 될 때까지 충분히 세척한 후 100 °C의 온도에서 12시간 동안 건조시켰으며, 이를 500 °C의 공기분위기에서 5시간 동안 하소시켜 제올라이트를 제조하였다.
- [0121] <제조예 2>
- [0122] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 40, HMDA/ SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0123] <제조예 3>
- [0124] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 50, HMDA/ SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0125] <제조예 4>
- [0126] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 5, HMDA/ SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0127] <제조예 5>
- [0128] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 100, HMDA/ SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.

다.

- [0129] <제조예 6>
- [0130] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 1.0, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0131] <제조예 7>
- [0132] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 1.5, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0133] <제조예 8>
- [0134] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 0.3, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0135] <제조예 9>
- [0136] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 2.0, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.4의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0137] <제조예 10>
- [0138] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.6의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0139] <제조예 11>
- [0140] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 1.0의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0141] <제조예 12>
- [0142] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 0.1의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0143] <제조예 13>

- [0144] 상기 제조예 1의 단계 1에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio) = 25, HMDA/SiO_2 (mol ratio) = 0.8, NaOH/SiO_2 (mol ratio) = 2.0의 비율로 혼합용액이 겔화된 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 제올라이트를 제조하였다.
- [0145] <실시예 1>
- [0146] 상기 제조예 1에서 제조한 제올라이트를 제올라이트에 대하여 0.8 중량%의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 아연 전구체에 함침시킨 후, 100 °C의 온도에서 12시간 건조시킨 후, 이를 500 °C의 온도인 공기분위기에서 5시간 동안 하소시켜 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0147] <실시예 2>
- [0148] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 2에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0149] <실시예 3>
- [0150] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 3에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0151] <실시예 4>
- [0152] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 6에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0153] <실시예 5>
- [0154] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 7에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0155] <실시예 6>
- [0156] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 10에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0157] <실시예 7>
- [0158] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 11에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0159] <실시예 8>
- [0160] 상기 실시예 1에서 제조된 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 사용하여, 메탄올 10 중량%, 물 5 중량% 및 에탄올 85 중량%를 포함하는 반응원료인 함수에탄올로부터 혼합자일렌 제조하였다.
- [0161] 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 환

원시켰다.

- [0162] 이어서 반응기의 온도를 촉매반응온도인 437 °C로 일정하게 유지시킨 후, 반응압력을 상압으로 조절하였다. 이후, 액체크로마토그래피 펌프(HPLC pump)를 사용하여 원료인 에탄올을 0.011 cc/min의 유량으로 반응기에 연속적으로 공급하였으며, WHSV = 0.8 cc/gcat · min으로 제어하였다.
- [0163] <실시예 9>
- [0164] 상기 실시예 8에서 메탄올 20 중량%, 물 10 중량% 및 에탄올 70 중량%를 포함하는 반응원료를 이용하여 혼합자일렌을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 혼합자일렌을 제조하였다.
- [0165] <실시예 10>
- [0166] 상기 실시예 8에서 메탄올 30 중량%, 물 20 중량% 및 에탄올 50 중량%를 포함하는 반응원료를 이용하여 혼합자일렌을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 혼합자일렌을 제조하였다.
- [0167] <비교예 1>
- [0168] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 4에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0169] <비교예 2>
- [0170] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 5에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0171] <비교예 3>
- [0172] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 8에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0173] <비교예 4>
- [0174] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 9에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0175] <비교예 5>
- [0176] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 12에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0177] <비교예 6>
- [0178] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제조예 13에서 제조한 제올라이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0179] <비교예 7>
- [0180] 상기 실시예 1에서 아연전구체 대신 란탄전구체로 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일

하게 수행하여 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.

- [0181] <비교예 8>
- [0182] 상기 실시예 1에서 아연전구체 대신 갈륨 전구체로 $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 구리가 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0183] <비교예 9>
- [0184] 상기 실시예 1에서 아연전구체 대신 구리 전구체로 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 갈륨, 란탄 및 구리가 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0185] <비교예 10>
- [0186] 상기 실시예 1에서 아연전구체에 란탄전구체로 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 동일한 몰비로 더 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연 및 란탄이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0187] <비교예 11>
- [0188] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제올리스트사(Zeolyst사)로부터 구입한 CBV 5524G(Si/Al₂ = 50)를 제올라이트로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0189] <비교예 12>
- [0190] 상기 실시예 1에서 제조예 1 대신 제올리스트사(Zeolyst사)로부터 구입한 CBV 2314(Si/Al₂ = 23)를 제올라이트로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 아연이 함침된 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0191] <비교예 13>
- [0192] 상기 실시예 8에서 메탄올 10 중량%, 물 50 중량% 및 에탄올 40 중량%를 포함하는 반응원료를 이용하여 혼합자일렌을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 혼합자일렌을 제조하였다.
- [0193] <비교예 14>
- [0194] 상기 실시예 8에서 에탄올 100 중량%를 포함하는 반응원료를 이용하여 혼합자일렌을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 혼합자일렌을 제조하였다.
- [0195] <분석>
- [0196] (1) 제조예에서 제조된 제올라이트의 관찰
- [0197] 상기 제조예 1 내지 13에서 제조된 제올라이트를 분석하기 위해 주사전자현미경 관찰하였고 그 결과를 도 2 및 표 1에 나타내었으며, X-선 회절분석(XRD)로 결정구조를 관찰하고 도 3 및 표 1에 나타내었다.
- [0198] 도 2(a)에 나타낸 바와 같이, 제조예 1에서 제조된 제올라이트는 입자 형태는 구형을 나타내며, 입자 크기는 10 내지 50 μm 크기를 가지며, 이 입자는 나노크기의 미립자가 뭉쳐져 있는 형태로 구성되는 제올라이트를 포함하는 것을 확인하였다.

[0199] 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 제조예 1에서 제조된 제올라이트는 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.

표 1

제조예	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ (mol ratio)	HMDA/ SiO ₂ (mol ratio)	NaOH/ SiO ₂ (mol ratio)	XRD 및 SEM 상의 결정형성 확인
1	25	0.8	0.4	결정형, 10-50 μm
2	40	0.8	0.4	결정형, 30 μm
3	50	0.8	0.4	결정형, 25 μm
4	5	0.8	0.4	무정형, 결정이 무너짐
5	100	0.8	0.4	무정형, 결정이 무너짐
6	25	1.0	0.4	결정형, 31 μm
7	25	1.5	0.4	결정형, 35 μm
8	25	0.3	0.4	무정형, 결정이 무너짐
9	25	2.0	0.4	무정형, 결정이 무너짐
10	25	0.8	0.6	결정형, 22 μm
11	25	0.8	1.0	결정형, 17 μm
12	25	0.8	0.1	무정형, 결정이 무너짐
13	25	0.8	2.0	무정형, 결정이 무너짐

[0201] 표 1에 나타난 바와 같이, 실리카와 알루미늄의 몰비(SiO₂/Al₂O₃)의 경우에는 제조예 2, 3의 SiO₂/Al₂O₃ = 40, 50은 제올라이트 결정이 잘 형성되는 것을 알 수 있었다.

[0202] 그러나, 도 2(b), 3(b) 및 표 1에 나타난 바와 같이, 제조예 4, 5의 SiO₂/Al₂O₃ = 5, 100은 무정형을 나타내며, 결정이 완벽하게 형성되지 않은 특성을 나타내었다.

[0203] 또한, 주형체인 HMDA와 실리카의 몰비(HMDA/SiO₂)의 경우에는 제조예 6, 7의 HMDA/SiO₂ = 1.0, 1.5는 제올라이트 결정이 잘 형성되는 것을 알 수 있었으나, 제조예 8, 9의 SiO₂/Al₂O₃ = 0.3, 2.0은 무정형을 나타내며, 결정이 완벽하게 형성되지 않은 특성을 나타내었다.

[0204] 마지막으로, NaOH/SiO₂ 몰비의 경우에는 제조예 10, 11의 NaOH/SiO₂ = 0.6, 1.0은 제올라이트 결정이 잘 형성되는 것을 알 수 있었으나, 제조예 12, 13의 NaOH/SiO₂ = 0.1, 2.0은 무정형을 나타내며, 결정이 완벽하게 형성되지 않은 특성을 나타내었다.

[0205] 이를 통해, 상기 제조예에서 HMDA 주형체를 사용한 제올라이트의 제조는 실리카와 알루미늄의 몰비(SiO₂/Al₂O₃), 주형체인 HMDA와 실리카의 몰비(HMDA/SiO₂), NaOH/SiO₂ 몰비에 따라 결정이 형성되는 정도와 입자의 크기가 변하는 것을 알 수 있으며,

[0206] <실험예 1> 제올라이트 촉매에 따른 효율 관찰

[0207] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 12에서 제조된 제올라이트 촉매의 효율을 관찰하기 위해, 메탄올이 포함된 함수에탄올 (메탄올 10%, 물 5%, 에탄올 85%)로부터 혼합자일렌 제조시 촉매물질로 사용되는 경우의 촉매 반응을 실시하였다.

[0208] 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.

[0209] 이어서 반응기의 온도를 촉매반응온도인 437 °C으로 일정하게 유지시킨 후, 반응압력을 상압으로 조절하였다. 이후, 액체크로마토그래피 펌프(HPLC pump)를 사용하여 원료인 에탄올을 0.011 cc/min의 유량으로 반응기에 연속적으로 공급하였으며, WHSV = 0.8 cc/gcat · min으로 제어하였다.

[0210] 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 혼합자일렌의 전환율, 및 각 생성물의 선택도를 계산하고, 이를 표 2에 도시하였다.

[0211] 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. 반응활성은 반응시간이 경과함에 따라 에탄올 전환율과 혼합자일렌의 선택도가 최대점에 도달한 후 (5 에서 10 시간), 서서히 감소하는 경향을 나타내었는데, 본 결과는 최대점에서 반응활성을 나타낸 결과이다.

표 2

구 분	사용한 촉매의 종류	에탄올 전환율 (%)	혼합자일렌 선택도 (%)
실시예 1	0.8%Zn/제조예 1	100	42.7
실시예 2	0.8%Zn/제조예 2	100	39.4
실시예 3	0.8%Zn/제조예 3	99.5	36.3
실시예 4	0.8%Zn/제조예 6	99.4	38.1
실시예 5	0.8%Zn/제조예 7	100	33.1
실시예 6	0.8%Zn/제조예 10	100	32.1
실시예 7	0.8%Zn/제조예 11	100	37.1
비교예 1	0.8%Zn/제조예 4	38.0	3.5
비교예 2	0.8%Zn/제조예 5	40.2	5.4
비교예 3	0.8%Zn/제조예 8	31.4	4.1
비교예 4	0.8%Zn/제조예 9	11.4	1.5
비교예 5	0.8%Zn/제조예 12	31.4	11.2
비교예 6	0.8%Zn/제조예 13	45.3	14.6
비교예 7	0.8%La/제조예 1	96.4	15.3
비교예 8	0.8%Ga/제조예 1	92.7	16.2
비교예 9	0.8%Cu/제조예 1	92.1	21.3
비교예 10	0.8%Zn + 0.8%La/제조예 1	96.1	24.2
비교예 11	0.8%Zn/Zeolyst사 HZSM-5(Si/Al ₂ = 50)	95.3	20.2
비교예 12	0.8%Zn/Zeolyst사 HZSM-5(Si/Al ₂ = 23)	93.4	19.5

[0213] 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 7과 같이 제조예 1, 2, 3, 6, 7, 10, 11의 제조의 제올라이트와 같이 결정구조를 갖는 제올라이트를 사용하는 경우, 에탄올 전환율이 매우 우수하며 혼합자일렌의 선택도가 30% 이상을 나타내었다.

[0214] 반면, 비교예 1 내지 6와 같이 제조예 4, 5, 8, 9, 12 및 13에서 제조한 결정성을 갖지 못하고 무정형을 나타내거나 결정구조가 무너진 제올라이트를 사용하는 경우에는, 에탄올 전환율과 혼합자일렌의 선택도가 매우 낮은 것을 알 수 있다.

[0215] 또한, 비교예 7 내지 10와 같이 제조예 1에 La, Ga, Cu 및 Zn과 La를 공침한 촉매와 상업용 구입가능한 제올라

이트를 사용한 비교예 11 내지 12는 혼합자일렌으로 선택성이 저하되는 것을 알 수 있었다.

[0216] 이를 통해, 동일 량의 아연이 함침되더라도 사용된 제올라이트의 제조방법에 따라 혼합자일렌의 선택도가 차이가 남을 알 수 있고, 특정한 금속을 담지하고 제올라이트 혼합용액의 농도를 조절함으로써 높은 수율의 혼합자일렌을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0217] <실험예 2> 반응원료 농도에 따른 효율 관찰

[0218] 상기 실시예 8 내지 10 및 비교예 13, 14에서 제조된 혼합자일렌의 선택도를 관찰하기 위해, 상기 반응기를 거친 생성물은 반응기 하부 온도를 150 ℃로 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 혼합자일렌의 전환율, 및 각 생성물의 선택도를 계산하였고, 그 결과를 표 3에 도시하였다.

[0219] 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 ℃에서 250 ℃로 승온시키면서 분석을 수행하였다. 반응활성은 반응시간이 경과함에 따라 에탄올 전환율과 혼합자일렌의 선택도가 최대점에 도달한 후 (5 에서 10 시간), 서서히 감소하는 경향을 나타내었는데, 본 결과는 최대점에서 반응활성을 나타낸 결과이다.

표 3

[0220]

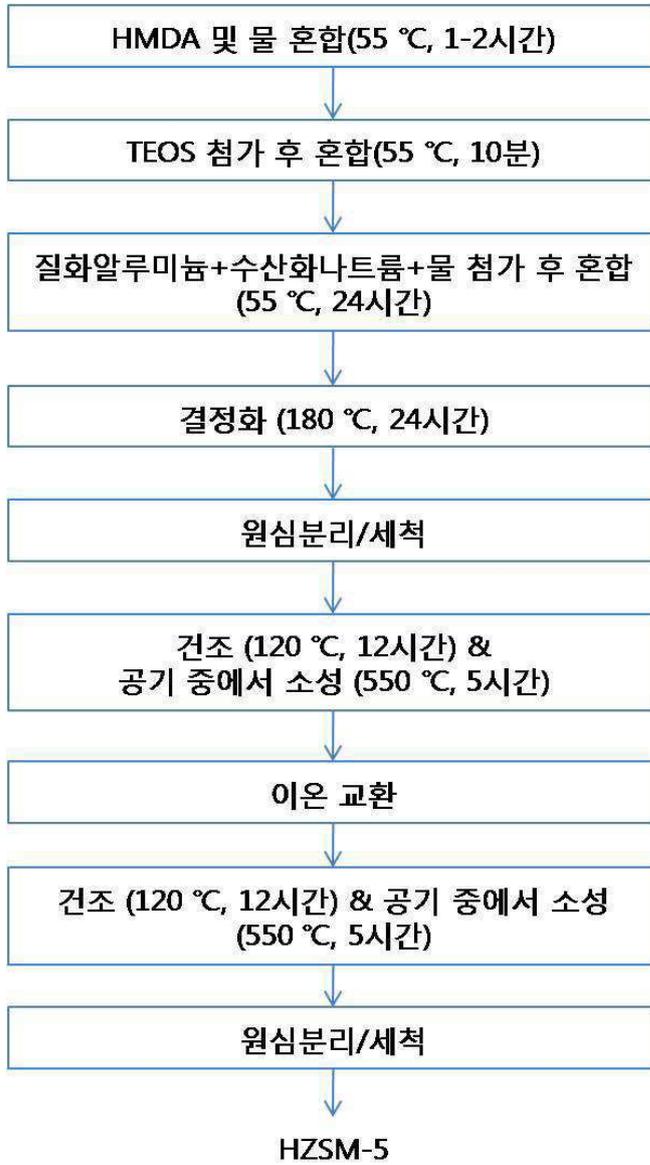
구 분	반응원료 조성	에탄올 전환율(%)	혼합자일렌 선택도(%)
실시예 8	메탄올 10 무게%, 물5 무게%, 에탄올 85 무게%	100	42.7
실시예 9	메탄올 30 무게%, 물20 무게%, 에탄올 50 무게%	100	37.7
실시예 10	메탄올 30 무게%, 물20 무게%, 에탄올 50 무게%	99.8	41.4
비교예 13	메탄올 10 무게%, 물50 무게%, 에탄올 40 무게%	99.5	26.3
비교예 14	에탄올 100 무게%	99.4	22.4

[0221] 표 3에 나타낸 바와 같이, 메탄올과 에탄올 및 물을 적절한 농도로 포함된 경우에 혼합 자일렌의 선택도가 30 % 이상으로 높으나, 물을 과량으로 포함된 경우(비교예 13)와 물을 전혀 포함하지 않은 경우(비교예 14)에 비해 높은 선택도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0222] 이를 통해, 함수에탄올에서 메탄올과 물을 적정농도로 혼합하는 경우, 높은 수율의 혼합자일렌을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

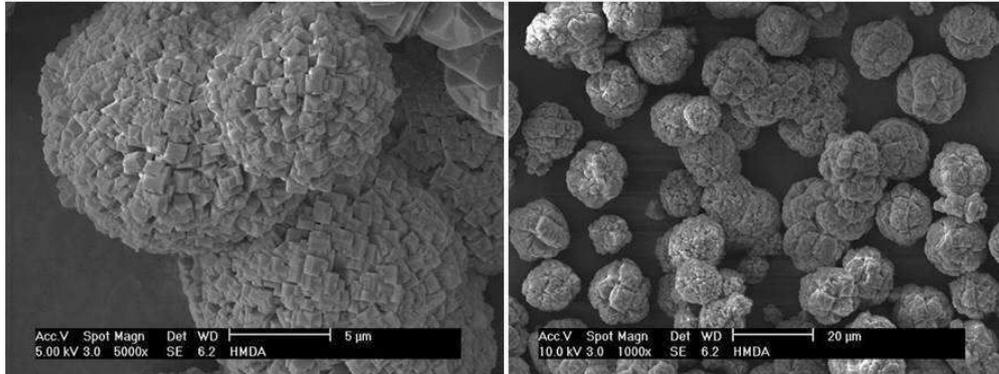
도면

도면1

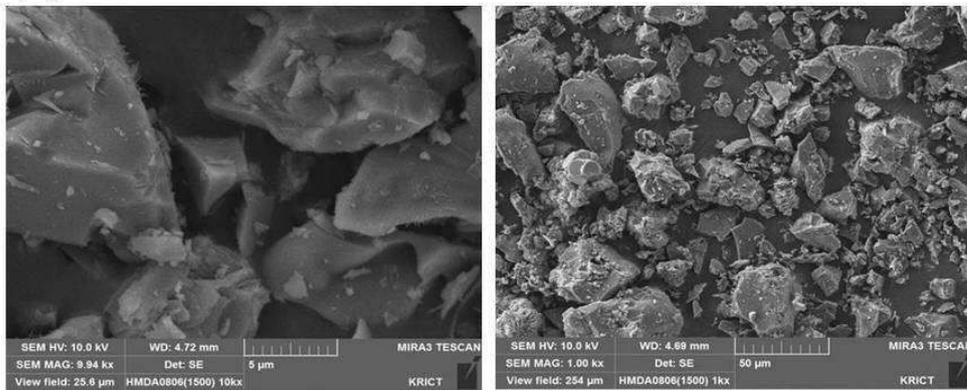


도면2

(a)



(b)



도면3

