



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

(51) Int. Cl.

B01J 29/85 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년03월23일

(11) 등록번호

10-0699654

(24) 등록일자

2007년03월19일

(21) 출원번호	10-2001-7015780	(65) 공개번호	10-2002-0010700
(22) 출원일자	2001년12월07일	(43) 공개일자	2002년02월04일
심사청구일자	2005년06월03일		
번역문 제출일자	2001년12월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/015468	(87) 국제공개번호	WO 2000/74848
국제출원일자	2000년06월05일	국제공개일자	2000년12월14일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 남아프리카, 인도, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

60/137,933

1999년06월07일

미국(US)

(73) 특허권자

엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드

미국 텍사스주 77520-2101 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자

얀센마셀제이지

벨기에비-3010케셀로도메인스트라트84

반오르쇼트코넬리우스더블유엠

벨기에비-2930브拉斯차트플로에그세반136

풍순씨

미국뉴저지주08807브리지워터파펜로드855

마텐스루크알엠  
벨기에비-1860메이세프린센빔드란3

모티에르윌프리드제이  
벨기에비-3010케셀로디에스체스틴베크483

실래로날드지  
미국텍사스주77005휴斯顿아놀드스트리트3827

메텐스매츠텔드엠  
벨기에비-3190부트미어비크베링스트라트72

바우흔스티븐엔  
미국텍사스주77339킹우드사우던힐스1111

(74) 대리인  
김창세  
장성구

(56) 선행기술조사문헌  
Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction\*  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이영재

전체 청구항 수 : 총 41 항

---

#### (54) S A P O 분자체의 촉매 활성 보호

---

#### (57) 요약

본 발명은 산소화물 공급원료로부터 올레핀 생성물을 제조하는 방법 및 실리코알루미노포스페이트 분자체의 촉매 활성을 보호하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법들은 분자체 내에 촉매 부위를 갖는 실리코알루미노포스페이트 분자체를 제공하고, 상기 체를 올레핀 생성물을 생성하기에 효과적인 조건하에서 산소화물 공급원료와 접촉시킴을 포함하는데, 이때 산소화물 공급원료와 접촉하는 실리코알루미노포스페이트 분자체는 0.15 이상의 메탄올 흡수 지수를 갖는다.

대표도

도 1

#### 특허청구의 범위

청구항 1.  
작제

청구항 2.  
작제

청구항 3.  
작제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

분자체내에 촉매 부위를 갖는 실리코알루미노포스페이트 분자체를 제공하는 단계; 상기 실리코알루미노포스페이트 분자체를 차폐물의 존재하에서 저장하여 상기 촉매 부위를 물 분자와의 접촉으로부터 보호하는 단계; 상기 차폐물을 제거하는 단계; 및 상기 차폐물을 제거한 후 상기 분자체를 산소화물 공급원료와 접촉시켜 올레핀 생성물을 생성하는 단계를 포함하고, 산소화물 공급원료로부터 올레핀 생성물을 제조하는 방법으로서,

상기 산소화물 공급원료와 접촉하는 상기 실리코알루미노포스페이트 분자체가 0.15 이상의 메탄올 흡수 지수를 갖는, 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 38.

제 37 항에 있어서,

상기 공급원료와 접촉하는 상기 분자체가 5 분의 표준 스트림상 시간(time on stream, TOS) 및  $25 \text{ hr}^{-1}$ 의 중량 시간 공간 속도(WHSV)에서 10 중량% 이상의 메탄올 전환율을 갖는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 39.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 분자체가 상기 공급원료와 접촉하기 전에  $150^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 유지되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 40.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 차폐물이 주형(template)인 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 41.

제 40 항에 있어서,

상기 주형이 테트라에틸 암모늄 염, 사이클로펜틸아민, 아미노메틸 사이클로헥산, 피페리딘, 트리에틸아민, 사이클로헥실 아민, 트리-에틸 하이드록시에틸아민, 모르폴린, 디프로필아민, 피리딘, 이소프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 42.

제 40 항에 있어서,

상기 주형이  $200$  내지  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열함으로써 제거되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 43.

제 40 항에 있어서,

상기 주형이 상기 분자체를 소성하기에 효과적인 조건하에서 산소-함유 기체와 접촉시킴으로써 제거되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 44.

제 40 항에 있어서,

상기 주형에 습윤 필터 케이크(wet filter cake)로서 상기 분자체가 제공되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 45.

제 44 항에 있어서,

상기 습윤 필터 케이크가 건조되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 46.

제 40 항에 있어서,

상기 주형이, 상기 분자체로부터 상기 주형을 제거하기에 효과적인 조건하에서, 실질적으로  $O_2$ 가 없는 비활성 기체와 접촉시킴으로써 제거되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 47.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 차폐물이 무수 기체 또는 무수 액체인 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 48.

제 47 항에 있어서,

상기 차폐물이 무수 기체인 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 49.

제 48 항에 있어서,

상기 무수 기체가 질소, 헬륨, CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ , 아르곤,  $O_2$ , 경질 알칸 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택되는 기체를 포함하는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 50.

제 47 항에 있어서,

상기 차폐물이 무수 액체인 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 51.

제 50 항에 있어서,

상기 무수 액체가 알칸, 사이클로-알칸, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 방향족, 알콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 52.

제 50 항에 있어서,

상기 무수 액체가 제거되고, 상기 분자체가 상기 분자체를 소성하기에 효과적인 조건하에서 산소-함유 기체와 접촉되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 53.

삭제

### 청구항 54.

삭제

### 청구항 55.

삭제

### 청구항 56.

삭제

### 청구항 57.

삭제

### 청구항 58.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 차폐물이 탄소질 물질인 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 59.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 차폐물이 진공 조건하에서 제공되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 60.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 분자체가 5Å 미만의 공극 크기를 갖는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 61.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 실리코알루미노포스페이트 분자체가 SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56 및 이들의 금속 함유 형태로 이루어진 군으로부터 선택되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 62.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 차폐물이 올레핀 생성물을 제조하기 위해 사용되는 반응기 내부에서 제거되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 63.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 차폐물이 올레핀 생성물을 제조하기 위해 사용되는 반응기 외부에서 제거되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 64.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 차폐물이 분자체 재생기 내부에서 제거되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 65.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 촉매 부위가 상기 산소화물 공급원료와 접촉하기 전에 12 시간 이상 동안 상기 차폐물에 의해 보호되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 66.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

50kg의 분자체가 사용되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 67.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 산소화물이 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 알콜, 메틸 에틸 에테르, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디-이소프로필 에테르, 포름알데하이드, 디메틸 카보네이트, 디메틸 케톤, 아세트산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 68.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 활성화된 촉매가 1 내지 1000 hr<sup>-1</sup>의 WHSV에서 반응기중의 상기 산소화물 공급원료와 접촉되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 69.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 올레핀이 0.016 미만의 온도 보정된 표준화 메탄 민감도(Temperature Corrected Normalized Methane Sensitivity, TCNMS)에서 생성되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 70.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 분자체가 0.1kPa 내지 100MPa의 압력에서 상기 산소화물 공급원료와 접촉하는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 71.

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

상기 올레핀 생성물이 에틸렌, 프로필렌 또는 이들의 조합을 포함하는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 72.

제 37 항에 있어서,

상기 산소화물 공급원료와 접촉하는 상기 실리코알루미노포스페이트 분자체가 0.4 이상의 메탄올 흡수 지수를 갖는 올레핀 생성물의 제조 방법.

### 청구항 73.

제 72 항에 있어서,

상기 산소화물 공급원료와 접촉하는 상기 실리코알루미노포스페이트 분자체가 0.6 이상의 메탄올 흡수 지수를 갖는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 74.

제 73 항에 있어서,

상기 산소화물 공급원료와 접촉하는 상기 실리코알루미노포스페이트 분자체가 0.8 이상의 메탄올 흡수 지수를 갖는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 75.

제 38 항에 있어서,

상기 공급원료와 접촉하는 분자체가 5 분의 표준 스트림상 시간(time on stream, TOS) 및  $25 \text{ hr}^{-1}$ 의 중량 시간 공간 속도 (WHSV)에서 15 중량% 이상의 메탄올 전환율을 갖는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 76.

제 75 항에 있어서,

상기 공급원료와 접촉하는 분자체가 5 분의 표준 스트림상 시간(time on stream, TOS) 및  $25 \text{ hr}^{-1}$ 의 중량 시간 공간 속도 (WHSV)에서 20 중량% 이상의 메탄올 전환율을 갖는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 77.

제 42 항에 있어서,

상기 주형이 200 내지  $700^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 가열함으로써 제거되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 78.

제 65 항에 있어서,

상기 촉매 부위가 상기 산소화물 공급원료와 접촉하기 전에 24 시간 이상 동안 상기 차폐물에 의해 보호되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 79.

제 78 항에 있어서,

상기 촉매 부위가 상기 산소화물 공급원료와 접촉하기 전에 1달 이상 동안 상기 차폐물에 의해 보호되는 올레핀 생성물의 제조 방법.

#### 청구항 80.

제 66 항에 있어서,

500kg의 분자체가 사용되는 방법.

## 청구항 81.

제 80 항에 있어서,

5000kg의 분자체가 사용되는 방법.

## 청구항 82.

제 37 항 또는 제 38 항의 방법에 의해 제조된 올레핀 생성물을 폴리올레핀-형성 촉매와 접촉시키는, 폴리올레핀의 제조 방법.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 분자체의 촉매 활성을 보호하는 방법 및 활성화된 촉매를 산소화물 공급원료와 접촉시켜 올레핀 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 분자체의 촉매 부위를 차폐시킴으로써 SAPO 분자체의 촉매 활성을 보호하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

실리코알루미노포스페이트(SAPO)는 흡착제 및 촉매로 사용되어 왔다. 촉매로서, SAPO는 유체 촉매 분해, 수소첨가분해, 이성체화, 올리고머화, 알콜 또는 에테르의 전환 및 방향족 화합물의 알킬화와 같은 공정에 사용되어 왔다. 특히, 알콜 또는 에테르를 올레핀 생성물, 특히 에틸렌 및 프로필렌으로 전환시키는데 SAPO를 사용하는 것은 대규모의 상업적 생산 설비에 있어 보다 큰 관심을 모으고 있다.

화학 상품 사업에서 새로운 대규모의 상업적 생산 설비의 개발에서 알려진 바와 같이, 실험실 및 시험 설비 운전으로부터 규모를 확대함에 따라 많은 문제들이 발생한다. 이것은 대규모 운전이 전형적인 시험 규모 설비보다 더 큰 여러 차수 크기인 촉매 반응 시스템에서 특히 중요하다. 예를 들면, 산소화물 공급물로부터 올레핀 생성물을 제조하는 통상적인 실험실 규모의 공정은 약 5 g의 촉매 하중으로 수행된다. 통상적인 거대 시험 설비 운전은 50 kg 정도의 촉매를 이용하여 대략 20 kg/hr의 에틸렌 및 프로필렌 생성물을 제조할 수 있지만, 그럼에도 불구하고 상기 양은, 현존한다면, 대규모의 상업적인 생산 설비가 생성하는 것에 비해 하찮은 것이다. 대체로 1,000 내지 700,000 kg의 촉매 적재량을 필요로 할 수 있는 대규모의 상업적 생산 설비를 운전하여, 상기 다량의 촉매를 제공하는 실현가능한 방법을 이용할 수 있다면, 대체로 600 내지 400,000 kg/hr의 에틸렌 및 프로필렌 생성물을 생성하는 것이 바람직하다.

대규모의 상업적인 생산 설비를 가동하는 것은, 촉매 생산에서 사용까지의 일련의 과정(production-to-use chain)의 개발에 있어 큰 과제를 제공함은 명백하다. 생산에서 사용까지의 일련의 과정은, 분자체의 제조로부터 시작하여 출발 물질의 구입, 결정화 공정을 거치는 활동의 전체 영역을 의미한다. 또한, 생산에서 사용까지의 일련의 과정에는, 결합제 및 다른 물질들과 분자체의 배합, 제조된 분자체 및 가공된 촉매의 활성화; 분자체 및 가공된 촉매의 저장, 수송, 신고 내림; 및 분자체 및 가공된 촉매의 최종 사용을 위한 취급 및 준비와 관련된 기타 활동들을 비롯한 중간 활동들도 포함된다. 생산에서 사용까지의 일련의 과정은 분자체가 반응 시스템에 도입되는 시점에서 종료된다. 본 발명에 있어서는, 생산에서 사용까지의 일련의 과정의 종료는 반드시 분자체가 반응 시스템에 도입되는 순간을 의미하지는 않는데, 그 이유는 대규모 시스템은 매우 크고 순간적인 측정이 실제로는 실행가능하지 않기 때문이다. 대규모 시스템에서는, 생산에서 사용까지의 일련의 과정은 활성화된 촉매를 반응 시스템에 적재한 지 12 시간 이내의 어느 시점에서 완료된 것으로 고려될 수 있다.

산소화물 공급원료의 촉매 전환에 의한 올레핀 생성물의 생성과 관련된 현재까지의 정보는 실험실 및 소규모 시험 설비 활동으로 제한되어 왔기 때문에, 생산에서 사용까지의 일련의 과정에서 중간 활동과 관련된 문제들에 대해서는 관심이 있다 해도 극히 적은 관심만을 보여왔을 뿐이다. 예를 들면, 소규모 활동은 오히려 관리하기 용이하기 때문에, 촉매 활성에 대해

저장, 수송 등의 영향에만 극히 적은 관심이 집중되어 왔다. 현재, 비교적 소량의 촉매만이 저장되고 수송되고 있지만, 상업적 운전을 위해서는 대량의 물질을 취급할 필요가 있을 것이다. 이것은 여러 장소에서 및 오히려 정밀한 산업 조건하에서 상당한 시간동안 대량의 분자체 및 촉매 물질의 저장을 필요로 할 수도 있다.

촉매 생산에서 사용까지의 일련의 과정에서 분자체 및 촉매의 관리는 부피 및 복잡성에 있어 확대되기 때문에, 촉매 재고에 수백만 달러가 소요될 가능성이 있으며, 매 단계에서 품질이 유지되지 않을 경우 분자체 및 촉매의 가치가 상실될 것이다. 품질의 손실은 필수적으로 제조물 품질의 손실 뿐 아니라 제조물의 양의 손실로 이어질 것이며, 이러한 제조물의 손실은 분자체 및 촉매의 비용을 훨씬 능가할 수 있다.

촉매 생산에서 사용까지의 일련의 과정에서 중간 활동에 관해 발표된 몇몇 연구가 있긴 하지만, 그와 관련된 문제들은 거의 처리되지 않았다. 예를 들면, 에드워드 등(Edwards et al.)의 미국 특허 제 4,681,864 호는 SAPO-37 분자체의 상업적 분해 촉매로서의 용도를 고찰하고 있다. 활성화된 SAPO-37 분자체는 불량한 안정성을 가지며, 상기 안정성은 특정 활성화 공정을 이용하여 개선될 수 있다고 개시되어 있다. 상기 공정에서는, 유기 주형(template)을 분해될 공급물과 접촉하기 직전에 체의 코어 구조로부터 제거한다. 상기 공정은 촉매 분해 유니트 내에서 400 내지 800 °C의 온도에 체를 적용하도록 한다.

데그난 등(Degnan et al.)의 미국 특허 제 5,185,310 호는 실리코알루미노포스페이트 분자체 조성물을 활성화시키는 또 다른 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 결정성 실리코알루미노포스페이트를 겔 알루미나 및 물과 접촉시킨 다음 혼합물을 425 °C 이상으로 가열하는 것을 요한다. 가열 공정은 먼저 산소 결여 기체의 존재하에 수행하고 이어서 산화 기체의 존재하에 수행한다. 가열 공정의 목적은 촉매의 산 활성을 증대시키는 것이다. 산 활성은 알루미나와 분자체 사이의 치밀한 접촉의 결과로서 향상된다.

문헌 [Briend et al., *J. Phys. Chem.*, 99, 8270-8276(1995)]은 SAPO-34가, 체로부터 주형을 제거하고 주형이 제거된 활성화된 체를 공기에 노출시키는 경우 그의 결정성을 상실한다고 교시하고 있다. 그러나, 최소한의 단기간에 걸쳐 상기 결정성 상실이 가역적임을 제시하는 데이터가 제공되어 있다. 아마 2년의 기간에 걸쳐, 상기 데이터는 특정 주형을 사용하는 경우 결정성 상실이 가역적임을 제시하고 있다.

EP-A2-0 203 005 호는 또한 상업적 분해 촉매로서 제올라이트 촉매 복합체에 SAPO-37 분자체의 사용을 고찰하고 있다. 상기 특허에 따르면, 제올라이트 및 SAPO-37 분자체를 함유하는 촉매 복합체가 사용중에 활성화될 때까지 유기 주형이 SAPO-37 분자체에 유지되는 경우, 및 그런 후에 촉매를 수분에 대한 노출이 최소화되는 조건하에서 유지하는 경우, SAPO-37 제올라이트 복합체의 결정성 구조가 안정하게 유지된다.

본 발명에 개시된 내용에서 알 수 있듯이, 본 발명자들은 활성화된 SAPO 분자체가 수분-함유 환경에 노출될 때 촉매 활성의 손실을 나타낼 것이며 상기 손실은 촉매가 활성화되는 시간과 하루 정도의 짧은 저장 후의 사이에도 일어난다는 것을 밝혀내었다. 보다 중요하게는, 촉매 활성의 손실은 특정 기간 후에는 가역적이지 않음을 밝혀내었다. 그러므로, 활성화된 SAPO 분자체를 수득하고 촉매 활성의 손실이 너무 커지기 전에 상기 분자체를 촉매 공정에 혼입하는 것이 바람직하다.

선행 기술에서 야기된 많은 문제들 중 적어도 하나를 해결하기 위해, 본 발명은 산소화물 공급원료를 올레핀 생성물, 특히 에틸렌, 프로필렌 또는 둘 다를 포함하는 올레핀 생성물로 전환시키는데 사용될 실리코알루미노포스페이트 분자체의 촉매 활성을 보호하는 방법을 제공한다. 촉매 활성의 손실에 대한 보호는 산소화물 공급원료와 접촉하기 전에 분자체의 촉매 부위를 차폐물로 커버함으로써 제공된다. 촉매 접촉, 즉, 촉매 전환 조건하에서 공급원료와 분자체의 접촉은 메탄을 흡수 지수와 같이 본원에 정의된 파라미터가 너무 낮게 저하되기 전에 이루어져야 한다. 또한, 표준 파라미터에서 측정된 촉매의 메탄을 전환율(중량%)은 최소 비율 아래로 떨어지지 않아야 한다. 너무 낮은 메탄을 흡수 지수 또는 메탄을 전환율의 저하는 대규모 공정에서 거의 또는 전혀 실질적인 용도를 갖지 못하는 촉매를 야기하기 쉬울 것이다.

본 발명에서는, 여러 방법으로 차폐물을 제공할 수 있다. 차폐물은 실제로 분자체를 제조하는데 사용되는 주형 물질일 수 있다. 당해 분야에 공지된 바와 같이, 주형은 분자체 내에 다공성 구조를 형성한다. 통상적으로, 소성에 의해 필수적으로 분자체로부터 주형을 연소시킴으로써 주형이 제거된다. 그러나, 적절한 시간동안 내부결정성 구조 내에 주형을 남기는 것은 분자체의 다공성 구조 내에 있는 촉매 부위를 보호할 것이다.

주형이 제거되더라도, 분자체는 촉매 부위를 커버하기 위한 다른 유형의 차폐물을 제공함으로써 여전히 보호될 수 있다. 예를 들면, 탄소질 물질을 차폐물로 사용할 수 있다. 탄소질 물질을 제공하는 한 방법은 주형을 부분적으로 소성 또는 연소시켜 분자체의 기공 내에 충분한 탄소 물질을 남겨 차폐를 제공하는 것이다.

주형 또는 탄소질 물질이 제거되었을 때에라도, 무수 환경이 또한 차폐로 작용할 수 있다. 무수 환경은 수분 함량이 결여된 환경이다. 상기 환경은 기체 또는 액체 환경일 수 있다.

실리코알루미노포스페이트 분자체의 촉매 활성을 보호하는 특정 태양으로, 본 발명은 차폐물로 커버됨으로써 촉매 활성의 손실에 대해 보호된 촉매 부위를 갖는 실리코알루미노포스페이트 분자체를 제공하고, 분자체를 산소화물 반응 시스템에 도입함을 포함하는데, 이때 분자체는 산소화물을 올레핀 생성물로 전환시키기에 효과적인 조건하에서 산소화물과 접촉할 때 0.15 이상의 메탄올 흡수 지수를 갖는다. 저장 및 수송에 대한 보호를 제공하기 위해, 차폐물은 산소화물과 접촉하기 전에 적어도 12 시간동안 분자체 내에 제공되어야 한다. 보다 긴 저장 및 수송 조건은 차폐물이 더 긴 시간동안, 예를 들면, 24 시간, 1 개월, 또는 아마도 수개월동안 분자체 내에 제공되어야 할 필요가 있을 수 있다.

보호된 분자체는 산소화물 공급원료로부터 올레핀 생성물을 제조하는, 특히 메탄올 또는 디메틸 에테르를 포함하는 공급 원료로부터 에틸렌 또는 프로필렌을 함유하는 올레핀을 제조하는 대규모의 상업적 공정에서 매우 유리하다. 산소화물 공급원료로부터 올레핀 생성물을 제조하는 특정 태양에서, 본 발명은 분자체 내에 촉매 부위를 갖는 실리코알루미노포스페이트 분자체를 제공하고; 물 분자와의 접촉으로부터 촉매 부위를 보호하기 위한 차폐물을 제공하고; 차폐물을 제거하고; 차폐물의 제거 후에, 올레핀 생성물을 생성하기에 효과적인 조건하에서 분자체를 산소화물 공급원료와 접촉시킴을 포함하는 방법에 관한 것인데, 이때 산소화물 공급원료와 접촉하는 활성화된 분자체는 0.15 이상, 바람직하게는 0.4 이상, 보다 바람직하게는 0.6 이상, 가장 바람직하게는 0.8 이상의 메탄올 흡수 지수를 갖는다.

또 다른 태양으로, 실리코알루미노포스페이트 분자체로부터 주형을 제거하고, 메탄올 흡수 지수가 0.15, 바람직하게는 0.4, 보다 바람직하게는 0.6, 가장 바람직하게는 0.8 이하로 저하되기 전에 공급원료를 올레핀 생성물로 전환시키기에 효과적인 조건하에서 분자체를 산소화물 공급원료와 접촉시킴을 포함하는, 산소화물 공급원료로부터 올레핀 생성물을 제조하는 방법이 제공된다.

산소화물 공급원료와 접촉하는 활성화된 분자체는 5 분의 표준 스트림상 시간(time on stream, TOS) 및  $25 \text{ hr}^{-1}$ 의 중량 시간 공간 속도(WHSV)에서 10 중량% 이상의 메탄올 전환율을 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 분자체는 5 분의 표준 스트림상 시간 및  $25 \text{ hr}^{-1}$ 의 WHSV에서 15 중량% 이상의 메탄올 전환율, 보다 바람직하게는 5 분의 표준 스트림상 시간 및  $25 \text{ hr}^{-1}$ 의 WHSV에서 20 중량% 이상의 메탄올 전환율을 가져야 한다.

차폐물은 동일 반응계 외에서(반응기 자체의 외부에서) 또는 동일 반응계 내에서 제거될 수 있다. 바람직한 태양으로, 차폐물은 주형이며, 주형은 생성물 오염, 특히 차폐물로 사용될 수 있는 질소-함유 주형 내의 질소 성분으로 인한 질소 오염을 최소화하기 위해 반응기 유니트 자체의 외부에서 제거된다.

또 다른 바람직한 태양에서는, 일단 차폐물이 제거되면, 차폐물 없이, 수분에 대한 촉매 부위의 노출로 인한 촉매 활성의 손실이 있다 해도 극히 적은 상태에서  $150^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 분자체를 유지할 수 있다. 상기 태양에서, 분자체는 촉매 활성을 유지하기 위해, 바람직하게는 150 내지  $800^\circ\text{C}$ 의 온도, 보다 바람직하게는 175 내지  $600^\circ\text{C}$ 의 온도, 가장 바람직하게는 200 내지  $500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 유지된다.

주형은 질소-함유 탄화수소인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 질소-함유 탄화수소는 테트라에틸 암모늄 하이드록사이드 염, 사이클로펜틸아민, 아미노메틸 사이클로헥산, 피페리딘, 트리에틸아민, 사이클로헥실아민, 트리-에틸 하이드록시에틸 아민, 모르폴린, 디프로필아민, 피리딘, 이소프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된다. 실리코알루미노포스페이트 분자체는 바람직하게는 SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, 그의 금속 함유 형태, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된다.

산소화물 공급원료는 바람직하게는 메탄올; 에탄올; n-프로판올; 이소프로판올;  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$  알콜; 메틸 에틸 에테르; 디메틸 에테르; 디에틸 에테르; 디-이소프로필 에테르; 포름알데하이드; 디메틸 카보네이트; 디메틸 케톤; 아세트산; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 산소화물 공급원료는 메탄올 또는 디메틸 에테르이다.

실리코알루미노포스페이트 분자체에는 결합제 물질이 제공될 수 있으며, 주형은 200 내지  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열함으로써 제거할 수 있다. 산소화물을 올레핀 생성물로 전환시키기 위해, 공정은 200 내지  $700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

## 발명의 상세한 설명

특히, SAPO 촉매는 훨씬 낮은 수준의 수분에 지속적인 노출의 결과로서 구조적으로 변화되기 쉽다. 그러나, [Paulitz et al., *Microporous Materials*, 2, 223–228(1994)]와 같은 문헌은 X-선 회절(XRD), 핵 자기 공명(NMR), 적외선(IR) 및 질소( $N_2$ ) 흡착 분석을 통해 구조적 변화가 주로 가역적임을 밝혔다. 그럼에도 불구하고, 본 발명자들은 흡착 분석 결과 구조적 변화가 주로 가역적인 것으로 나타나지만, 상기 데이터는 촉매 활성 손실의 지표로서 신뢰할 수 없음을 밝혀 내었다. 특히, 본 발명자들은 촉매 부위가 활성화 후 몇 시간 정도의 잠시 동안 개방된 대기 환경에 노출되는 경우 SAPO 분자체가 촉매 활성을 상실하며 촉매 활성의 상실은 특정 시점 이후에는 비가역적임을 발견하였다.

촉매 활성의 비가역적 상실의 가능성은 분자체 및 촉매의 저장 및 수송이 비교적 장기간에 걸쳐 일어날 수 있는 상업적인 생산에서 사용까지의 일련의 과정에 문제를 야기한다. 예를 들면, 제조된 분자체는 활성화된 촉매로서 최종적으로 사용되기 전에 대략 12 시간 내지 수개월, 아마도 1년 정도 저장될 수 있다.

SAPO 분자체 뿐 아니라 다른 촉매 물질과 블렌딩된 SAPO 분자체는 분자체 내의 촉매 부위를 적절히 차폐함으로써 수분의 불리한 영향으로부터 보호될 수 있다. 적절한 차폐는 다양한 방법으로 달성될 수 있다. 촉매 부위는 분자체 내에 주형을 유지시키거나, 상기 부위를 탄소질 물질로 덮거나, 또는 주형이 없더라도 무수 환경하에 분자체를 유지함으로써 차폐될 수 있다. 분자체의 활성 부위로부터 주형 또는 탄소질 물질을 제거하면 활성화된 분자체가 제공된다, 즉, 분자체가 개방되고 공급원료와 접촉할 준비가 된 촉매 부위를 갖는다. 무수 환경은, 개방된 공기 조건, 특히 공기 중 수분과의 접촉으로부터 활성 촉매 부위를 차폐한다는 의미에서 활성화된 분자체에 대한 차폐물로 작용한다.

SAPO 분자체를 촉매로 사용하기 위해서는, 분자체의 촉매 부위가 공급원료와 접촉하는데 개방될 수 있도록 차폐물을 제거하여야 한다. 그러나, 일단 차폐물이 제거되면, 촉매 부위는 수분, 또는 편재화된 환경에 존재하여 촉매 활성의 손실을 야기할 수도 있는 기타 성분들과의 접촉에 개방된다. 상기 조건에 대한 촉매 부위의 연장된 노출은 일반적으로 노출된 부위에 대한 촉매 활성의 비가역적 손실을 야기한다. 특정 시점에서, 분자체는 대규모 촉매 공정에서 실질적으로 사용되지 않는다. 본원에서 정의한 바와 같이, 대규모 촉매 공정은 50 kg을 초과하는 반응기 적재량을 갖는 공정, 특히 500 kg을 초과하는 반응기 시스템 적재량을 갖는 공정, 보다 특히는 5000 kg을 초과하는 반응기 적재량을 갖는 공정이다.

연장된 노출, 또는 촉매 활성의 손실이 바람직하지 않게 되는 시점을 본 발명에 따라 메탄올 흡수 지수로 정의한다. 본 발명에 따르면, 메탄올 흡수 지수는, 활성화된 SAPO 분자체의 최대 메탄올 흡착 용량(중량%)(즉, 초기 메탄올 흡착 용량)과 공급원료와의 촉매 접촉시에 활성화된 SAPO 분자체의 메탄올 흡착 용량(중량%)(즉, 공급물 접촉시의 메탄올 흡착 용량) 사이의 비로서 정의된다. 공급원료와의 촉매 접촉시에 생산에서 사용까지의 일련의 과정의 종료를 지정한다.

촉매 접촉시란 활성화된 SAPO 분자체가 공급물을 측정가능한 분량의 에틸렌 및 프로필렌을 함유하는 생성물로 전환시키기에 효과적인 조건하에서 공급물과 접촉할 때의 시점을 의미한다. 그러나, 상기 용어는 공급물 접촉시 메탄올 흡착 용량이 공급물이 활성화된 분자체와 접촉하는 정확한 순간에 계산되어야 함을 의미하는 것은 아니다. 그 이유는 특히 대규모 반응 시스템을 평가할 때 상기와 같은 정밀한 계산을 수행하는 것이 가능하지 못할 수 있기 때문이다. 그러므로, 공급물 접촉시 메탄올 흡착 용량은 공급물과의 접촉 전에 실행되자마자 평가하여야 한다. 동일 반응계 내로 활성화된 분자체의 경우, 활성화와 공급물과의 실제 접촉 사이의 시간은 초기 메탄올 흡착 용량이 공급물 접촉시의 메탄올 흡착 용량과 필수적으로 동등하여 약 1의 메탄올 흡수 지수를 야기하도록 충분히 짧다. 동일 반응계 외에서의 활성화의 경우, 공급물 접촉시 메탄올 흡착 용량은 촉매 전환 조건하에서 공급물과의 실질적인 접촉이 실행되자마자 평가되어야 한다. 특정 상황하에서, 특히, 대규모 시스템으로 처리하는 경우, 실행되자마자는 활성화와 촉매 전환 조건하에서의 공급물과의 실제 접촉 사이에 12 시간 정도까지 연장될 수 있다.

본 발명에 따르면, 메탄올 흡수 지수는 0.15 이상, 바람직하게는 0.4 이상, 보다 바람직하게는 0.6 이상, 가장 바람직하게는 0.8 이상인 것이 바람직하다. 일부 촉매 활성은 0.15 이하의 메탄올 흡수 지수에서 일어날 수 있지만, 상기 상태에서 분자체는 상업적 규모의 촉매로서 실질적인 가치를 갖지 못한다. 촉매 활성의 비가역적 손실은 상기 지수 이하에서 촉매가 대규모 촉매 공정에서 더 이상 유리하지 않은 정도로 일어나기 쉬울 것이다.

산소화물을 올레핀 생성물로 전환시키기 위한 촉매로 사용하기 위한 분자체의 촉매 활성은, 분자체가 산소화물을 올레핀 생성물로 전환시키기에 효과적인 조건하에서 산소화물과 접촉시 바람직한 메탄올 흡수 지수를 갖는 경우 충분히 유지 또는 보호되는 것으로 간주된다. 분자체가 부적절하게 취급되는 경우, 메탄올 흡수 지수는 시간 경과에 따라 저하될 것이기 때문에, 반응 조건하에서 산소화물과의 접촉은 메탄올 흡수 지수가 0.15 이하로 저하되기 전에 일어나야 한다.

메탄올 흡수 지수를 계산하기 위해서는, 메탄올 흡착 용량을 측정해야 한다. 메탄올 흡착 용량을 측정하기 위한 기술은 당해 분야에 통상의 기술을 가진 자에게 공지되어 있다. 바람직한 기술로, 약 5 mg의 샘플을 열무게측정 분석기(TGA)에 도입한다. 샘플을 (1) 공기 중에서 20 °C/분의 가열 속도로 실온에서 450 °C까지 가열하고; (2) 공기 중에서 450 °C에서 40 분간 유지하고; 공기 중에서 30 °C로 냉각함을 포함하는 열 처리 공정에 적용한다. 샘플이 30 °C에 도달한 후에, 기류를 0.09 atm의 메탄올 분압을 갖는 메탄올 함유 질소 흐름으로 전환시킨다. 샘플을 상기 질소/메탄올 혼합물과 180 분간 접촉시킨다. 메탄올 흡착 용량은 메탄올 증기와 180 분간 접촉한 후 중량 증가량(중량%)이다.

적절한 메탄올 흡수 지수를 갖는 SAPO 분자체를 수득하기 위해, 차폐물을 동일 반응계내로 제거할 수 있다. 즉, 차폐물, 주형, 탄소질 물질 또는 무수 액체 또는 기체를 운전 중에 반응기 또는 재생기 내부에서 제거할 수 있다. 그러나, 바람직한 태양에서는, 주형 또는 탄소질 물질을 동일 반응계 외로 제거한다. 이것은 반응기 외부에서 분자체의 촉매 부위를 활성화시키는 것이 바람직함을 의미한다. 그 이유는 차폐 물질이 반응 생성물을 오염시킬 가능성이 적기 때문이다. 이것은 메탄올 반응 공정의 목적하는 생성물이 임의의 질소 또는 황-함유 오염물이 매우 낮아야 할 때 특히 유리하다. 예를 들면, 차폐물이 질소 성분을 함유하는 분자체 주형이고 반응 공정의 목적 생성물이 에틸렌인 경우, 에틸렌 중의 극히 소량의 질소의 존재가 에틸렌 생성물이 연속하여 폴리에틸렌으로 전환되는 것에 불리한 영향을 미칠 수 있기 때문에 주형을 동일 반응계 외로 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 덜 민감한 반응 시스템에서는, 주형 물질을 함유하는 촉매를 보충물로 첨가하여 동일 반응계 내에서 활성화시킬 수 있다. 보다 더 민감한 반응 공정에서라도, 보충 첨가를 반응기에 직접적으로, 즉 동일 반응계내로 첨가할 수 있는데, 그 이유는 일정 기간동안 비교적 소량으로 촉매를 첨가함으로써 가능한 생성물 오염을 최소화하도록 보충 첨가가 제어될 수 있기 때문이다. 바람직하게는, 보충 첨가는 재생된 촉매를 재생기로부터 다시 반응기로 공급하는 순환 라인에 직접적으로 행해지거나 또는 재생기 자체에 첨가된다. 반응기 외부에서 촉매를 첨가하는 것이 동일 반응계외 첨가로 간주되는데, 상기 첨가는 순환 라인 또는 재생기에 첨가하는 것을 포함한다.

분자체의 동일 반응계의 활성화를 수행하는 경우, 분자체를 반응 공정에 사용하기 전에, 메탄올 흡수 지수가 0.15, 바람직하게는 0.4, 보다 바람직하게는 0.6, 가장 바람직하게는 0.8의 바람직한 값 이하로 저하되지 않게 하는 것이 중요하다. 상기에서 언급한 바와 같이, 그 이유는 메탄올 흡수 지수 뿐 아니라 메탄올 전환율의 상당한 저하로 나타나는 촉매 활성의 비가역적 손실이 실제 운전에 바람직하지 않은 수준에 도달할 것이기 때문이다.

일단 활성화된 촉매가 가열된 시스템, 반응기, 재생기 또는 운전 시스템의 임의의 다른 부분 또는 임의 유형의 저장 환경에 적재되면, 차폐물이 존재하지 않을 때에도 촉매 활성의 손실이 상당히 감소되는 것으로 또한 밝혀졌다. 약 150 °C 이상의 온도에서, 촉매 활성이 안정화되는 것으로 밝혀졌다. 이것은 150 °C 이상의 온도에서, 수분이 활성 촉매 부위에 거의 영향을 미치지 않음을 의미한다. 촉매 활성을 유지하기 위해 활성 분자체를 150 내지 800 °C의 온도, 보다 바람직하게는 175 내지 600 °C의 온도, 가장 바람직하게는 200 내지 500 °C의 온도에서 유지하는 것이 바람직하다.

바람직하지 않은 메탄올 흡수 지수의 저하는 저장 또는 수송동안 적절한 취급에 의해 제어될 수 있다. 150 °C 이하로 유지된 환경에서는, 상기 제어는 촉매 공정에 사용하기 전에 촉매 부위의 충분한 차폐가 이루어지는 한 촉매 활성이 허용될 것임을 의미한다. 충분한 차폐는 분자체 또는 분자체를 함유하는 촉매를 수분과의 접촉으로부터 촉매 부위를 차폐하는 주형 또는 허용되는 탄소질 물질과 함께 저장 또는 수송함으로써 유지될 수 있다. 활성화되었을 때에라도, 활성화된 분자체 또는 분자체를 함유하는 촉매를 무수 환경하에서 저장 또는 수송함으로써 충분한 차폐를 유지할 수 있다.

또한, 표준 메탄올 전환 조건에서, 활성화된 SAPO 분자체는 10 중량% 이상, 바람직하게는 15 중량% 이상, 가장 바람직하게는 20 중량% 이상의 메탄올 전환율을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 표준 메탄올 전환 조건은 메탄올 전환율을 5 분의 스트립상 시간(TOS) 및 24 hr<sup>-1</sup>의 WHSV에서 측정함을 의미한다. 본원에서 정의한 바와 같이, 메탄올 전환율은, 생성물에 존재하는 임의의 디메틸 에테르는 전환된 생성물의 일부로 포함시키지 않은 상태에서 생성물로 전환된 메탄올의 중량%이다. 메탄올 전환율을 계산하는 방법은 표준 1/2" 직경의 SS, 고정층, 연속 반응기를 사용하여 수행한다. 분자체 또는 분자체를 함유하는 촉매의 샘플을 반응기에 가하고 100% 메탄올을 공급물로 첨가한다. 반응은 450 °C, 25 psig의 반응기 압력(즉, 25 psig의 메탄올 분압) 및 25 hr<sup>-1</sup>의 중량 시간 공간 속도(WHSV)에서 수행한다. 반응 생성물은 온-라인 기체 크로마토그래피(GC)로 분석하는 것이 바람직하다. 스트립상에서 5 분의 시간 후에(즉, 반응 조건하에서 메탄올을 분자체와 접촉시킨지 5 분후에), 메탄올 전환율은 하기 수학식 1과 같이 계산한다:

### 수학식 1

$$\text{메탄올 전환율(중량\%)} = 100(\text{중량\%}) - [\text{생성물에 남아있는 메탄올(중량\%)} + \text{생성물에 남아있는 DME(중량\%)}]$$

메탄을 전환율을 계산하는데 있어, WHSV는 시간 경과에 따라(시간 당) 1/2" 반응기에 공급된 공급물의 중량을 반응기 내의 촉매의 실리코알루미노포스페이트 분자체 성분의 중량으로 나눈 값으로 정의된다. 촉매의 실리코알루미노포스페이트 분자체 성분은 촉매 내에 함유된 실리코알루미노포스페이트 분자체 부분 만을 의미하는 것이다. 이것은 비-실리코알루미노포스페이트 분자체, 결합제, 희석제, 비활성 물질, 희토류 성분 등과 같은 촉매 성분은 배제한 것이다.

본 발명의 실리코알루미노포스페이트 분자체는  $[SiO_2]$ ,  $[AlO_2]$  및  $[PO_2]$  사면체 단위의 3차원 미세다공성 결정 골격 구조를 포함한다. Si를 구조 중에 훈입시키는 방법은  $^{29}Si$  MAS NMR로 측정할 수 있다(문헌 [Blackwell and Patton, *J. Phys. Chem.*, 92, 3965(1988)] 참조). 바람직한 SAPO 분자체는,  $^{29}Si$  MAS NMR에서, -88 내지 -94 ppm 범위의 화학적 이동 [(Si), 및 -88 내지 -115 ppm 범위의 화학적 이동 [(Si)와 함께 모든 피크들의 전체 피크 면적의 20% 이상의 범위의 피크 면적을 합한 값(여기서, [(Si) 화학적 이동은 외부 테트라메틸실란(TMS)에 관한 것이다)을 갖는 하나 이상의 피크를 나타낼 것이다.

실리코알루미노포스페이트 분자체는 일반적으로 8, 10, 또는 12 원의 고리 구조를 갖는 미세다공성 물질인 것으로 분류된다. 상기 고리 구조는 약 3.5 내지 15 Å 범위의 평균 기공 크기를 가질 수 있다. 약 3.5 내지 5 Å, 보다 바람직하게는 4.0 내지 5.0 Å 범위의 평균 기공 크기를 갖는 소 기공 SAPO 분자체가 바람직하다. 상기 바람직한 기공 크기는 8원 고리를 갖는 분자체에 전형적인 것이다.

일반적으로, 실리코알루미노포스페이트 분자체는 모서리-공유  $[SiO_2]$ ,  $[AlO_2]$  및  $[PO_2]$  사면체 단위의 분자 골격을 포함한다. 상기 유형의 골격은 다양한 산소화물을 올레핀 생성물로 전환시키는데 효과적이다.

본 발명의 분자체의 골격 구조 내의  $[PO_2]$  사면체 단위는 다양한 조성물에 의해 제공될 수 있다. 상기 인-함유 조성물의 예로는 인산, 트리에틸 포스페이트와 같은 유기 포스페이트, 및 알루미노포스페이트가 포함된다. 인-함유 조성물을 분자체를 생성하기에 적절한 조건하에서 반응성 실리콘 및 알루미늄-함유 조성물과 혼합한다.

골격 구조 내의  $[AlO_2]$  사면체 단위는 다양한 조성물에 의해 제공될 수 있다. 상기 알루미늄-함유 조성물의 예로는 알루미늄 이소프로포사이드와 같은 알루미늄 알콕사이드, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄 하이드록사이드, 나트륨 알루미네이트 및 유사베마이트(pseudoboehmite)가 포함된다. 알루미늄-함유 조성물을 분자체를 생성하기에 적절한 조건하에서 반응성 실리콘 및 인-함유 조성물과 혼합한다.

골격 구조 내의  $[SiO_2]$  사면체 단위는 다양한 조성물에 의해 제공될 수 있다. 상기 실리콘-함유 조성물의 예로는 실리카 콜 및 테트라 에틸 오르토실리케이트와 같은 실리슘 알콕사이드가 포함된다. 실리콘-함유 조성물을 분자체를 생성하기에 적절한 조건하에서 반응성 알루미늄 및 인-함유 조성물과 혼합한다.

치환된 SAPO도 또한 본 발명에 사용할 수 있다. 상기 화합물은 일반적으로 MeAPSO 또는 금속-함유 실리코알루미노포스페이트로 알려져 있다. 금속은 알칼리 금속 이온(IA족), 알칼리 토금속 이온(IIA족), 희토류 이온(IIIB족, 란타노이드 원소: 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 애르븀, 툴륨, 이테르븀 및 류테튬; 및 스칸듐 또는 이트륨 포함) 및 IVB, VB, VIB, VIIIB, VIIIB 및 IB족의 추가의 전이 금속 양이온일 수 있다.

바람직하게는, Me는 Zn, Mg, Mn, Co, Ni, Ga, Fe, Ti, Zr, Ge, Sn 및 Cr과 같은 원자를 나타낸다. 상기 원자들은  $[MeO_2]$  사면체 단위를 통해 사면체 골격 내에 삽입될 수 있다.  $[MeO_2]$  사면체 단위는 금속 치환체의 원자가 상태에 따라 순 전하를 지닌다. 금속 성분이 +2, +3, +4, +5 또는 +6의 원자가 상태를 갖는 경우, 순 전하는 -2 내지 +3이다. 금속 성분의 훈입은 전형적으로 분자체의 합성 중에 금속 성분을 첨가함으로써 달성된다. 그러나, 합성후 이온 교환도 또한 이용할 수 있다.

적합한 실리코알루미노포스페이트 분자체로는 SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, 그의 금속 함유 형태 및 이들의 혼합물이 포함된다. 그의 금속 함유 형태 및 이들의 혼합물을 포함하여, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44 및 SAPO-47, 특히 SAPO-18 및 SAPO-34가 바람직하다. 본원에서 사용된 바와 같이, 혼합물이란 용어는 복합물과 같은 뜻이며, 그의 물리적 상태에 관계없이 2개 이상의 성분을 다양한 비율로 갖는 물질의 조성물로 간주한다.

실리코알루미노포스페이트 분자체는 당해 분야에 일반적으로 공지된 열수 결정화 방법에 의해 합성된다(예를 들면, 미국 특허 제 4,440,871; 4,861,743; 5,096,684; 및 5,126,308 호를 참조하며, 이들 특허의 제조 방법을 본원에 전체로 참고로 인용한다). 반응성 실리콘, 알루미늄 및 인 성분들을 하나 이상의 주형과 함께 서로 혼합하여 반응 혼합물을 생성한다. 일반적으로, 결정성 생성물이 생성될 때까지, 혼합물을 밀폐시키고, 바람직하게는 자생 압력 하에 100 °C 이상, 바람직하게는 100 내지 250 °C의 온도로 가열한다. 결정성 생성물의 생성은 대략 2 시간 내지 2 주 정도까지에서 어느 때에나 일어날 수 있다. 몇몇 경우에서는, 결정성 물질과 함께 교반 또는 접종하면 생성물의 생성을 촉진할 것이다.

전형적으로, 분자체 생성물은 액상으로 생성될 것이다. 그러나, 상기 생성물은 원심분리 또는 여과와 같은 표준 방법으로 회수할 수 있다. 생성물은 또한 세척하고, 상기와 동일한 수단으로 회수하고 건조할 수 있다.

결정화 공정의 결과로서, 회수된 분자체는 그 기공 내에 초기 반응 혼합물을 제조하는데 사용된 주형의 적어도 일부를 함유한다. 결정성 구조는 필수적으로 주형을 감싸고, 주형은 촉매 활성을 수득하기 위해서는 제거되어야 한다. 일단 주형이 제거되면, 남은 결정성 구조는 전형적으로 내부결정성 기공 시스템으로 불리는 구조를 갖는다.

SAPO 분자체는 하나 이상의 주형을 함유할 수 있다. 주형은 구조 유도제이며, 전형적으로 질소, 인, 산소, 탄소, 수소 또는 그의 혼합물을 함유하고, 또한 알킬 또는 아릴 그룹에 1 내지 8개의 탄소가 존재하는 알킬 또는 아릴 그룹을 하나 이상 함유할 수 있다. 2개 이상의 주형의 혼합물은 상이한 분자체의 혼합물, 또는 하나의 주형이 또 다른 주형보다 더 강하게 유도되는 한 분자체가 우세한 혼합물을 생성할 수 있다.

대표적인 주형으로는 테트라에틸 암모늄 염, 사이클로펜틸아민, 아미노메틸 사이클로헥산, 피페리딘, 트리에틸아민, 사이클로헥실아민, 트리에틸 하이드록시에틸아민, 모르폴린, 디프로필아민(DPA), 피리딘, 이소프로필아민 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 주형은 트리에틸아민, 사이클로헥실아민, 피페리딘, 피리딘, 이소프로필아민, 테트라에틸 암모늄 염 및 이들의 혼합물이다. 테트라에틸암모늄 염으로는 테트라에틸 암모늄 하이드록사이드(TEAOH), 테트라에틸 암모늄 포스페이트, 테트라에틸 암모늄 플루오라이드, 테트라에틸 암모늄 브로마이드, 테트라에틸 암모늄 클로라이드, 테트라에틸 암모늄 아세테이트가 포함된다. 바람직한 테트라에틸 암모늄 염은 테트라에틸 암모늄 하이드록사이드 및 테트라에틸 암모늄 포스페이트이다.

본 발명에서는, 주형을 이용하여 SAPO 분자체의 촉매 부위를 물 분자와 접촉하는 것으로부터 차폐할 수 있다. 주형은 분자체의 미세다공성 구조 내에 존재할 것이기 때문에, 물 분자는 분자체의 기공으로 들어갈 수 없으므로 촉매 부위와의 임의의 접촉이 방지될 것이다. 이것은 주형을 함유하는 분자체가 일단 활성화된 촉매 활성의 주목할 만한 손실 없이 습윤 필터 케이크 형태로 저장될 수도 있음을 의미한다. 습윤 필터 케이크 형태로 저장되는 경우, 분자체는 전형적으로 주형을 제거하지 않고 건조될 것이다. 그런 다음, 분자체를 소성하여 주형을 제거할 수 있다.

또한 탄소질 물질을 이용하여 SAPO 분자체의 촉매 부위를 차폐할 수 있다. 상기 태양에서, 탄소질 물질은 미세결정성 기공 구조 내에 존재하거나 또는 침적되어 기공 입구를 덮을 수 있다. 탄소질 물질은 탄소 잔기가 분자체 내에 잔류하도록 주형 물질을 부분 연소시킴으로써 결정성 기공 구조 내에 배치될 수 있다. 탄소질 물질은 또한 기공 개구부를 봉쇄하도록 분자체의 외부에 직접 적용될 수 있다.

당해 분야에 공지되어 있듯이, 분자체 또는 분자체를 함유하는 촉매는 촉매 공정에 사용하기 전에 활성화되어야 한다. 활성화는 주형이 분자체로부터 제거되어 분자체의 미세다공성 채널을 갖는 활성 촉매 부위가 공급물과의 접촉에 개방되도록 하는 방식으로 수행된다. 활성화 공정은 전형적으로 산소-함유 기체의 존재하에 200 내지 800 °C의 온도에서 주형을 소성하거나 또는 필수적으로 가열함으로써 달성된다. 몇몇 경우에는, 저산소 농도를 갖는 환경에서 가열하는 것이 바람직 할 수 있다. 상기 유형의 공정은 내부결정성 기공 시스템으로부터 주형을 부분적으로 또는 완전히 제거하기 위해 이용될 수 있다. 다른 경우에는, 특히 보다 소량의 주형을 사용하는 경우에, 분자체로부터 주형의 완전한 또는 부분적인 제거는 표준 제올라이트를 제조하는데 사용되는 것과 같은 통상적인 탈착 공정에 의해 달성될 수 있다.

일단 분자체 또는 분자체를 함유하는 촉매가 활성화되면, 분자체 내의 촉매 부위와 접촉하는 물 분자에 대한 차폐물로서 무수 환경이 제공될 수 있다. 상기 환경은 분자체를 무수 조건하에서 기체 또는 액체 블랭킷으로 덮음으로써 제공될 수 있다. 본원에서 제공된 바와 같이, 무수 기체 또는 액체 블랭킷은 한정된 양의 물을 가질 것이다. 무수 기체 블랭킷은 진공 조건하에 또는 대기압 이상의 압력 조건하에 제공될 수 있으며, 약 1.2 부피% 미만, 바람직하게는 약 0.2 부피% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.02 부피% 미만의 물을 가질 것이다. 무수 액체 블랭킷은 약 200 ppm 미만, 바람직하게는 약 100 ppm 미만, 보다 바람직하게는 약 50 ppm 미만의 물을 가질 것이다. 무수 환경은 촉매의 저장, 수송 또는 적재 중에 적용될 수 있다.

무수 기체 블랭킷은 표준 온도 및 압력 조건하에서 기체이고 분자체 구조와 두드러진 정도로 반응하지 않는 것이다. 기체는 바람직하게는 질소, 헬륨, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, 아르곤, O<sub>2</sub>, 저급 알칸(특히, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> 알칸, 특히 메탄 및 에탄), 사이클로-알칸 및 이들의 혼합물, 예를 들면, 공기로 이루어진 군중에서 선택된다. 기체 블랭킷은, 기체가 표준 이상의 압력에서 액체가 된다 할지라도 조건이 무수인 채로 유지되는 한, 진공 또는 표준 이상의 압력을 포함하여 임의의 압력에서 유지될 수 있다.

무수 액체 블랭킷은 표준 온도 및 압력 조건하에서 액체이며, 분자체 구조와 두드러진 정도로 반응하지 않는다. 상기 액체는 바람직하게는 알칸, 사이클로-알칸, C<sub>6</sub>–C<sub>30</sub> 방향족 물질, 알콜, 특히 C<sub>4</sub><sup>+</sup> 분지 알콜로 이루어진 군중에서 선택된다.

본 발명에서, 분자체는 차폐 조건을 제거함으로써 촉매 공정에 사용하기 쉽게 된다. 기체 또는 액체 블랭킷을 이미 활성화된 분자체를 차폐하기 위한 무수 조건하에 적용하는 경우, 블랭킷 또는 액체는 단지 임의의 표준 기술에 의해 제거될 필요가 있다. 이것은 단지 블랭킷 시스템을 대기에 개방하거나 또는 임의의 표준 여과 또는 분리 기술을 이용하는 것 만큼 간단할 수 있다.

탄소질 물질을 차폐물로 사용하는 경우, 상기 물질은 또한 탄소질 물질을 분해하기에 충분한 온도 조건에 분자체를 노출시킴으로써 제거될 수 있다. 바람직하게는, 탄소질 물질은 약 200 내지 800 °C의 온도에서 소성함으로써 제거된다.

일단 차폐물이 제거되면 분자체가 함수 조건에 노출되지 않는 것이 바람직하다. 그렇지 않으면, 비가역적인 촉매 손실이 있을 수 있다. 그러나, 분자체는, 메탄을 흡수 지수가 0.15, 바람직하게는 0.4, 보다 바람직하게는 0.6, 가장 바람직하게는 0.8 이하로 저하되지 않는 한, 함수 환경에서 차폐되지 않은 형태로 저장되거나 수송되거나 또는 반응기 시스템에 적재될 수 있다.

실리코알루미노포스페이트 분자체는 다른 물질과 혼합(블렌딩)될 수 있다. 블렌딩되는 경우, 생성된 조성물은 전형적으로 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 촉매로 불리며, 상기 촉매는 SAPO 분자체를 포함한다.

분자체와 블렌딩될 수 있는 물질은 다양한 비활성 또는 촉매 활성 물질, 또는 다양한 결합제 물질일 수 있다. 상기 물질들은 카울린 및 기타 점토, 다양한 형태의 희토류 금속, 다른 비-제올라이트 촉매 성분, 제올라이트 촉매 성분, 알루미나 또는 알루미늄 콜, 티타니아, 지르코니아, 석영, 실리카 콜 및 이들의 혼합물과 같은 조성물을 포함한다. 상기 성분들은 또한 전체 촉매 비용을 감소시키는데 효과적이어서, 재생 중에 촉매를 열 차폐하고 촉매를 치밀화하고 촉매 강도를 증가시키는데 도움을 주는 열 싱크로서 작용한다. 비-실리코알루미노포스페이트 분자체 물질과 블렌딩될 때, 최종 촉매 생성물에 함유되는 분자체의 양은 전체 촉매의 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 전체 촉매의 30 내지 70 중량% 범위이다.

본 발명의 한 태양으로, 저급 올레핀을 생성하는데 효과적인 공정 조건에서, 즉, 저급 올레핀을 생성하는데 상관되는 효과적인 온도, 압력, WHSV(중량 시간 공간 속도), 및 임의로 효과량의 희석제와 같은 조건에서, 반응기 장치의 반응 대역에서 산소화물을 함유하는 공급물을 활성화된 분자체 촉매와 접촉시킨다. 전형적으로, 산소화물 공급물은 산소화물이 증기상일 때 촉매와 접촉시킨다. 그러나, 상기 공정은 액체 또는 증기/액체 혼합상으로 수행될 수도 있다. 상기 공정을 액체상 또는 증기/액체 혼합상으로 수행할 경우, 촉매 및 반응 조건에 따라 상이한 전환율 및 공급물 대 생성물 선택도가 야기될 수 있다.

올레핀은 일반적으로 광범위한 온도에서 생성될 수 있다. 효과적인 운전 온도는 약 200 내지 700 °C일 수 있다. 상기 온도 범위의 하한가에서, 목적하는 올레핀 생성물의 생성이 현저히 느려질 수 있다. 상기 온도 범위의 상한가에서는, 상기 공정은 최적량의 생성물을 생성하지 않을 수 있다. 300 °C 이상 및 500 °C까지의 운전 온도가 바람직하다.

공정의 특성으로 인해, 본 발명의 공정을 고정 층 시스템보다는 동적 층 시스템 또는 임의의 다양한 이동 층 시스템에서 분자체 촉매를 사용하여 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 반응 공정을 높은 공간 속도에서 운전하는 것이 특히 바람직하다.

저급 올레핀을 생성하기 위해 산소화물을 전환시키는 것은, 본원에 참고로 인용된 문헌 [D. Kunii and O. Levenspiel, "Free Fall Reactor", *Fluidization Engineering*, Robert E. Krieger Publishing Co. NY(1977)]에 기술된 바와 같이 유동 층 반응기 및 병행 수직 반응기를 포함하여(이로 제한되지는 않는다) 다양한 대규모 촉매 반응기에서 수행할 수 있다. 또한, 역류 자유 낙하 반응기를 전환 공정에 사용할 수 있다(예를 들면, 본원에 참고로 인용된, US-A-4,068,136 호 및 문헌 [F.A. Zenz and D.F. Othmo, "Riser Reactor", *Fluidization and Fluid-Particle Systems*, pages 48-59, Reinhold Publishing Corp., NY(1960)]을 참조하시오).

고정층 또는 이동층 시스템을 포함하여, 임의의 표준 상업적 규모의 반응기 시스템을 이용할 수 있다. 상업적 규모의 반응기 시스템은 1 내지  $1000 \text{ hr}^{-1}$ 의 중량 시간 공간 속도(WHSV)에서 운전될 수 있다. 상업적 규모의 반응기의 경우, WHSV는 촉매의 실리코알루미노포스페이트 분자체 함량의 중량 당 시간 당 공급물 중의 탄화수소의 중량으로 정의된다. 탄화수소 함량은 산소화물 및 산소화물과 임의로 혼합될 수 있는 임의의 탄화수소일 것이다. 실리코알루미노포스페이트 분자체 함량은 촉매 내에 함유된 실리코알루미노포스페이트 분자체 부분 만을 의미하는 것이다. 상기 용어에는 결합제, 희석제, 비활성 물질, 희토류 성분 등과 같은 성분들은 제외된다.

300 °C 이상의 온도 및 약 0.016 미만, 바람직하게는 약 0.012 미만, 보다 바람직하게는 약 0.01 미만의 온도 보정된 표준화 메탄 민감도(Temperature Corrected Normalized Methane Sensitivity, TCNMS)에서 운전하는 것이 매우 바람직하다. 산소화물로부터 올레핀을 제조하기 위한 반응 조건은 올레핀을 생성하는, 약  $20 \text{ hr}^{-1}$  이상의 WHSV 및 약 0.016 미만의 TCNMS를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

본원에서 사용된 바와 같이, TCNMS는 온도가 400 °C 미만일 때 표준화된 메탄 민감도(NMS)로 정의된다. NMS는 메탄 생성물 수율을 에틸렌 생성물 수율로 나눈 값으로 정의되며, 이때 각 수율은 중량% 기준으로 측정하거나 중량% 기준으로 전환된다. 온도가 400 °C 이상일 경우, TCNMS는 하기 수학식 2로 정의되는데, 하기 수학식 2에서 T는 반응기 내의 평균 온도(°C)이다:

## 수학식 2

$$\text{TCNMS} = \frac{\text{NMS}}{1 + (((T-400)/400) \times 14.84)}$$

압력은 또한 자생 압력을 포함하여 광범위하게 변할 수 있다. 효과적인 압력은 약 0.1 kPa 내지 약 10 MPa의 압력일 수 있으나, 반드시 이로 한정되는 것은 아니다. 바람직한 압력은 약 5 kPa 내지 약 5 MPa의 범위이며, 가장 바람직한 범위는 약 50 kPa 내지 약 0.5 MPa이다. 전술한 압력은 임의의 산소 결여 희석제는 배제한 것이므로, 산소화물 화합물 및/또는 공급 원료와의 그의 혼합물의 분압을 말한다. 전술한 압력 범위의 하한과 및 상한가에서, 선택도, 전환율 및/또는 반응의 비율은 최적이 아닐 수도 있다.

공급원료 중에는 하나 이상의 비활성 희석제가, 예를 들면, 반응 대역(또는 촉매)에 공급된 모든 공급물 및 희석제 성분의 총 몰수를 기준으로 1 내지 99 몰%의 양으로 존재할 수 있다. 전형적인 희석제로는 헬륨, 아르곤, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 물, 파라핀, 알칸(특히, 메탄, 에탄 및 프로판), 알킬렌, 방향족 화합물 및 이들의 혼합물이 포함되나 이로 반드시 한정되지는 않는다. 바람직한 희석제는 물 및 질소이다. 물은 액체 또는 증기 형태로 주입될 수 있다.

공정은 배치, 반연속 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다. 공정은 단일 반응 대역, 또는 직렬 또는 병렬로 배열된 다수의 반응 대역에서 수행될 수 있다.

산소화물의 전환율 수준은 원치않는 부산물의 수준을 감소시키도록 유지될 수 있다. 전환율은 또한 상업적으로 바람직하지 않은 수준의 미반응 공급물의 재순환의 필요성을 배제할 만큼 충분히 높게 유지될 수 있다. 원치않는 부산물의 감소는 전환율이 100 몰%에서 약 98% 이하로 변화될 때 나타난다. 공급물의 약 50 몰%까지의 재순환은 상업적으로 허용된다. 그러므로, 두가지 목적을 모두 달성하는 전환율 수준은 약 50 내지 약 98 몰%, 바람직하게는 약 85 내지 약 98 몰%이다. 그러나, 재순환 공정을 단순화하기 위해 98 내지 100 몰%의 전환율을 달성하는 것도 또한 허용된다. 산소화물 전환율은 당해 분야에 통상의 기술을 가진 자에게 익숙한 여러 방법들을 이용하여 상기 수준으로 유지될 수 있다. 그 예로는 다음 파라미터들 중 하나 이상을 조정하는 것이 포함되나, 반드시 이로 한정되지는 않는다: 반응 온도; 압력; 유량(즉, WHSV); 촉매 재생 수준 및 정도; 촉매 재순환량; 특정 반응기 구성; 공급물 조성; 및 전환율에 영향을 미치는 기타 파라미터.

재생이 필요한 경우, 예를 들면, 탄소질 물질을 제거하거나 또는 산소-함유 대기에서 산화시킴으로써 분자체 촉매가 재생될 수 있는 재생 대역에 분자체 촉매를 이동층으로서 연속적으로 도입할 수 있다. 바람직한 태양에서는, 전환 반응 중에 촉적된 탄소질 침적물을 연소시킴으로써 촉매를 재생 단계에 적용한다.

산소화물 공급원료는 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 유기 화합물, 예를 들면, 지방족 알콜, 에테르, 카보닐 화합물(알데하이드, 케톤, 카복실산, 카보네이트, 에스테르 등)을 하나 이상 포함하며, 공급원료는, 임의의 성분이 촉매의 성능을 두드러지게 저해하지 않는 한, 임의로 할라이드, 머캅탄, 설플라이드 또는 아민을 함유하는 화합물을 하나 이상 함유할 수 있다. 산소화물이 알콜인 경우, 알콜은 1 내지 10개의 탄소원자, 보다 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 지방족

잔기를 포함할 수 있다. 대표적인 알콜로는 저급 칙체 또는 분지쇄 지방족 알콜, 그의 불포화 대응물, 및 이들의 질소, 할로겐 및 황 동족체가 포함되나 반드시 이로 한정되지는 않는다. 적합한 산소화물 화합물의 예로는 메탄올; 에탄올; n-프로판올; 이소프로판올; C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 알콜; 메틸 에틸 에테르; 디메틸 에테르; 디에틸 에테르; 디-이소프로필 에테르; 포름알데하이드; 디메틸 카보네이트; 디메틸 케톤; 아세트산; 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이로 반드시 한정되지는 않는다. 바람직한 산소화물 화합물은 메탄올, 디메틸 에테르 또는 그의 혼합물이다.

본 발명에서 바람직한 올레핀 생성물을 제조하는 방법은 오일, 석탄, 역청, 혈암, 바이오매스 및 천연 가스와 같은 탄화수소로부터 상기 조성물을 제조하는 추가의 단계를 포함할 수 있다. 조성물을 제조하는 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 상기 방법들로는 합성 기체를 제조한 다음, 합성 기체를 알콜 또는 에테르로 전환시키는, 알콜 또는 에테르로 발효시키는 방법이 포함된다. 합성 기체는 수증기 개질, 자열 개질 및 부분 산화와 같은 공지된 공정에 의해 생성될 수 있다.

당해 분야에 숙련된 자라면 또한 본 발명의 산소화물의 올레핀으로의 전환 반응에 의해 생성된 올레핀을 중합시켜 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 생성할 수 있음을 인지할 것이다. 올레핀으로부터 폴리올레핀을 생성하는 공정은 당해 분야에 공지되어 있다. 촉매 공정이 바람직하다. 메탈로센, 지글러/나타(Ziegler/Natta) 및 산 촉매 시스템이 특히 바람직하다(예를 들면, 촉매 및 공정에 대한 설명을 본원에 참고로 인용한 미국 특허 제 3,258,455; 3,305,538; 3,364,190; 5,892,079; 4,659,685; 4,076,698; 3,645,992; 4,302,565; 및 4,243,691 호를 참조하시오). 일반적으로, 상기 방법들은 폴리올레핀 생성물을 생성하기에 효과적인 압력 및 온도에서 올레핀 생성물을 폴리올레핀-생성 촉매와 접촉 시킴을 포함한다.

바람직한 폴리올레핀-생성 촉매는 메탈로센 촉매이다. 바람직한 운전 온도 범위는 50 내지 240 °C이고, 반응은 약 1 내지 200 bar 범위내에서 낮거나, 중간정도이거나 높은 압력에서 수행될 수 있다. 액상으로 수행되는 공정의 경우, 비활성 회석제를 사용할 수 있으며, 바람직한 운전 압력 범위는 10 내지 150 bar이고 바람직한 온도 범위는 120 내지 230 °C이다. 기체상 공정의 경우, 온도는 일반적으로 60 내지 160 °C 범위 이내이고 운전 압력은 5 내지 50 bar인 것이 바람직하다.

본 발명은 하기 실시예를 참조로 하여 더 잘 이해될 것이며, 하기 실시예는 청구된 바와 같은 본 발명의 전체 범위 내의 특정 태양을 예시하기 위한 것이다.

## 실시예

### 실시예 1

모르폴린 주형을 함유하는 SAPO-34의 샘플을 주형을 제거하기 위해 가열하였다. 하나의 샘플을 650 °C에서 N<sub>2</sub> 중에서 5시간동안 가열한 후 폐쇄된 노에서 공기 중에서 650 °C에서 3 시간동안 가열하여 주형을 제거하였다. 샘플을 실리카겔 상에서 4 일간 저장하였다(20 °C에서 20% 미만의 상대습도). 두 번째 샘플을 동일한 방법으로 가열하고, 80% 상대습도 및 20 °C에서 3 일간 저장하였다. 세 번째 샘플에서, 주형을 동일한 방법으로 제거하였다. 그러나, 세 번째 샘플은 주형 제거 직후에 150 °C에서 고정 층, 연속 반응기로 옮겼다. 세 번째 샘플을 "0일 숙성된" 샘플 부분으로 표시하였다. 이어서, 각 부분을 개별적으로 고정 층, 연속 반응기에서 평가하였다. 반응 온도를 450 °C에서 유지하였다. 반응기 중의 압력은 25 psig로 유지하였다. 메탄올 공급물을 25 hr<sup>-1</sup>의 WHSV에서 연속하여 반응기에 공급하였다. FID 및 TCD 검출기가 장착된 온라인 GC로 반응 생성물을 분석하였다. 도 1은 TOS(분)의 함수로 전환된 메탄올의 중량%를 나타낸다. 5 분의 TOS에서 첫 번째 샘플의 메탄올 전환율은 대략 27 중량%이었다. 5 분의 TOS에서 두 번째 샘플의 메탄올 전환율은 대략 0 중량%이었다. 5 분의 TOS에서 세 번째 샘플의 메탄올 전환율은 대략 100 중량% 이었다.

### 실시예 2

모르몰린 주형을 함유하는 SAPO-34의 샘플을 주형을 제거하기 위해 가열하였다. 하나의 샘플을 650 °C에서 N<sub>2</sub> 중에서 5시간동안 가열한 후 폐쇄된 노에서 공기 중에서 650 °C에서 3 시간동안 가열하여 주형을 제거하였다. 샘플을 주위 조건하에서 1 일간 저장하였다. 두 번째 샘플을 동일한 방법으로 가열하고, 주위 조건하에서 5 일간 저장하였다. 세 번째 샘플에서, 질소하에 650 °C에서 5 시간동안, 및 이어서 공기 중에서 650 °C에서 3 일간 주형을 동일 반응계 내에서(즉, 고정 층, 연속 반응기에서) 제거하였다. 세 번째 샘플을 "0일 숙성된" 샘플 부분으로 표시하였다. 제거된 주형을 갖는 샘플 부분을 하기 절차에 따라 메탄올 흡수에 대해 측정하였다.

약 5 mg의 샘플을 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) TGS-2 열무게측정 분석기(TGA)에 도입하였다. 샘플을 (1) 공기중에서 20 °C/분의 가열 속도하에 실온에서 450 °C로 가열하고; (2) 공기중 450 °C에서 40 분간 유지하고; 공기중에서 30 °C로 냉각시킴을 포함하는 열 처리에 적용하였다. 샘플이 30 °C에 도달한 후에, 기류를 0.09 atm의 메탄을 분압을 갖는 메탄을 함유 질소 흐름으로 전환시켰다. 이어서, 샘플을 상기 질소/메탄을 혼합물과 180 분간 접촉시키고, 메탄을 증기와 180 분간의 접촉 후에 중량% 증가분으로서 메탄을 흡착 용량을 계산하였다. 도 2는 시간의 함수로서 메탄을 흡착 용량 또는 메탄올 흡수율을 나타낸다. 수평선 부분은 포화 수준을 나타낸다.

메탄올 흡수 지수는 숙성 샘플의 포화 수준 대 "0일 숙성/동일 반응계내" 샘플의 포화 수준을 기준으로 계산하였다. 1의 메탄올 흡수 지수를 갖는 0일 숙성/동일 반응계내 샘플을 기준 케이스로 정의하였다. 1일 실험실 숙성된 샘플에 대한 메탄올 흡수 지수는 약 0.85로 산출되었으며, 5일 실험실 숙성된 샘플에 대한 메탄올 흡수 지수는 약 0.65로 산출되었다.

### 실시예 3

DPA/TEAOH 주형을 함유하는 SAPO-34의 샘플을, 주형을 제 위치에 남기면서 건조시켰다. 샘플을 25일간 저장한 후 SiC와 혼합하였다(0.36 g SAPO/5 g SiC). 이어서, 주형을 질소하에 625 °C에서 1 시간동안 동일 반응계 내에서(즉, 고정 층, 연속 반응기에서) 제거하였다. 주형 제거후에, 반응 온도를 450 °C로 및 반응기 압력을 23 psig로 유지하면서 메탄올을 25 hr<sup>-1</sup>의 WHSV에서 반응기에 연속하여 공급하였다. 반응 생성물을 FID 및 TCD 검출기가 장착된 온-라인 GC를 사용하여 에틸렌 및 프로필렌 수율에 대해 분석하였다. 메탄올 전환율은 하기 수학식 1로 계산하였다. 데이터는 도 3에 "새로운, 소성된 분자체"란 표지하에 나타내었다.

### 수학식 1

$$\text{메탄올 전환율(중량\%)} = 100(\text{중량\%}) - [\text{생성물에 남아있는 메탄올(중량\%)} + \text{생성물에 남아있는 DME(중량\%)}]$$

### 실시예 4

DPA/TEAOH 주형을 함유하는 SAPO-34의 샘플을 여과하고, 주형을 제 위치에 남긴 채 습윤 필터 케이크 형태로 저장하였다. 44 일간 저장한 후에, 필터 케이크를 건조한 다음 주형을 제거하고 실시예 3의 절차에 따라 메탄올 전환율을 계산하였다. 데이터는 도 3에 나타내었다.

### 실시예 5

DPA/TEAOH 주형을 함유하는 SAPO-34의 샘플을 여과하고, 주형을 제 위치에 남긴 채 습윤 필터 케이크 형태로 저장하였다. 73 일간 저장한 후에, 필터 케이크를 건조한 다음 주형을 제거하고 실시예 3의 절차에 따라 메탄올 전환율을 계산하였다. 데이터는 도 3에 나타내었다.

### 실시예 6

DPA/TEAOH 주형을 함유하는 SAPO-34의 샘플을 주형을 제 위치에 남긴 채 건조하였다. 샘플을 주위 조건하에서 132 일간 저장하였다. 이어서, 주형을 제거하고, 실시예 3의 절차에 따라 메탄올 전환율을 계산하였다. 데이터는 도 3에 나타내었다.

### 실시예 7

주형이 제거된 SAPO-34를 주위 조건하에서 18 개월간 숙성시켰다. 실시예 2의 절차에 따라 메탄올 흡착 용량을 측정하였다. 초기 메탄올 흡착 용량 및 공급물 접촉시 메탄올 흡착 용량으로부터, 메탄올 흡수 지수는 0.12로 산출되었다.

18 개월간 숙성된 SAPO-34의 샘플의 메탄올 전환율을 실시예 3의 절차에 따라 평가하였다. 2 분의 TOS에서, 메탄올 전환율은 26.97 중량%이었다. 5 분의 TOS에서, 메탄올 전환율은 0.63 중량%로 두드러지게 저하되었다.

데이터는 0.12의 메탄을 흡수 지수를 갖는 실리코알루미노포스페이트 분자체가 짧은 기간동안 촉매적으로 활성임을 나타낸다. 그러나, 상기 분자체의 촉매 활성은 매우 신속히 저하되어, 상기 낮은 메탄을 흡수 지수를 갖는 분자체는, 분자체가 재생될 필요가 있는 빈도를 증가시키는 경향이 있기 때문에 반응 시스템에 덜 바람직함을 보여준다.

### 도면의 간단한 설명

본 발명은 첨부한 도면과 함께 본 발명의 상세한 설명을 참조로 하여 보다 잘 이해될 것이다.

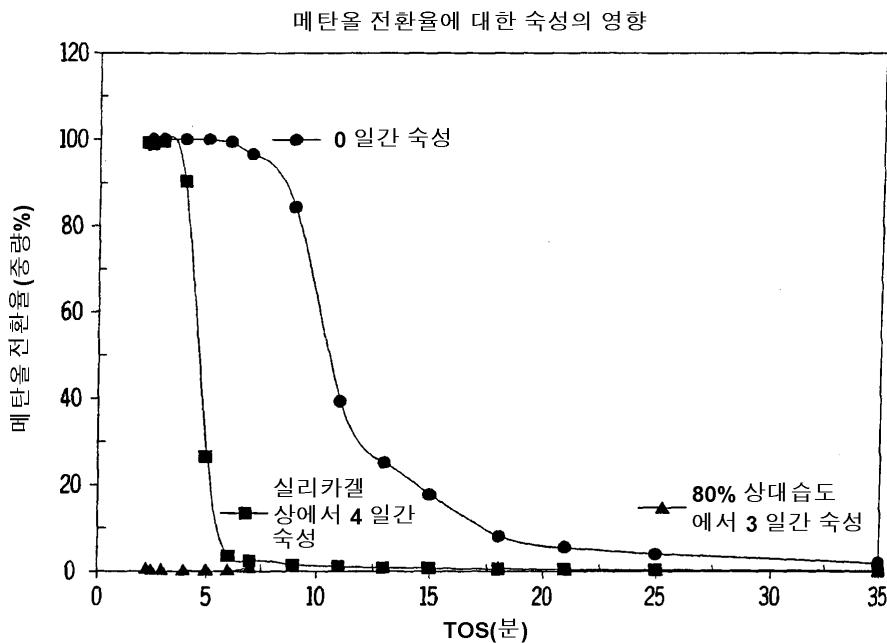
도 1은 다양한 환경 조건하에서 숙성시킨 모르풀린 기재 분자체를 이용한 메탄을 전환율을 나타낸 것이고;

도 2는 모르풀린 기재 분자체의 메탄을 흡수율을 나타낸 것이며;

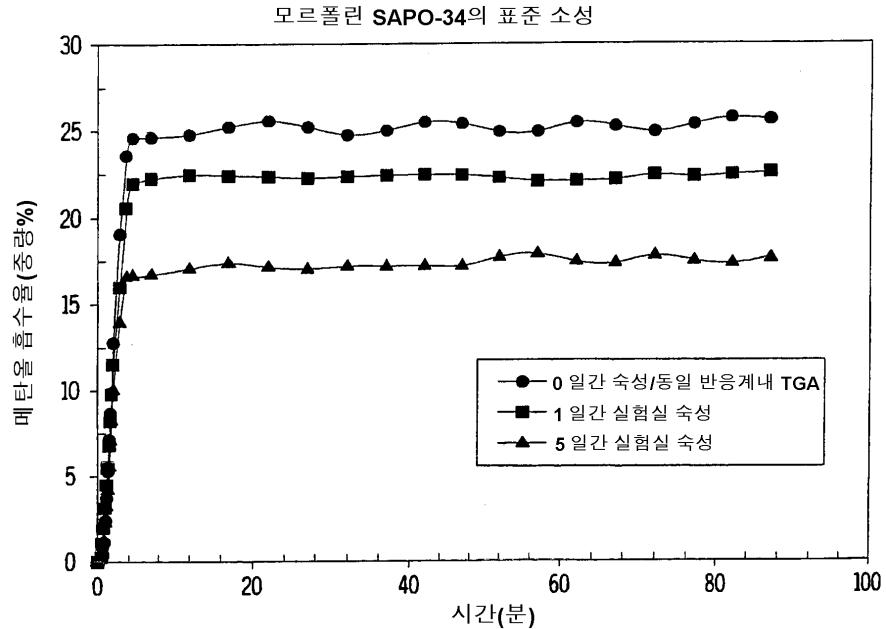
도 3은 다양한 조건하에서 저장된 SAPO-34 분자체를 이용한 메탄을 전환율을 나타낸 것이다.

### 도면

도면1



## 도면2



## 도면3

