



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|  |                                     |  |
|--|-------------------------------------|--|
| (51) 。 Int. Cl.<br>C07C 2/12 (2006.01) | (45) 공고일자<br>(11) 등록번호<br>(24) 등록일자 | 2007년07월16일<br>10-0740045<br>2007년07월10일 |
|--|-------------------------------------|--|

|             |                   |             |                 |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호   | 10-2002-7015013   | (65) 공개번호   | 10-2002-0096049 |
| (22) 출원일자   | 2002년11월08일       | (43) 공개일자   | 2002년12월28일     |
| 심사청구일자      | 2005년11월16일       |             |                 |
| 번역문 제출일자    | 2002년11월08일       |             |                 |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US2000/031370 | (87) 국제공개번호 | WO 2001/85871   |
| 국제출원일자      | 2000년11월16일       | 국제공개일자      | 2001년11월15일     |

(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, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

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

(30) 우선권주장      PCT/US00/12560      2000년05월09일      미국(US)

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

(72) 발명자      랫트너제임스알  
미국텍사스주77586시브룩크라운우드4147

    바운스티븐엔  
    미국텍사스주77339킹우드서던힐즈1111

    큐클러케이쓰에이치  
    미국텍사스주77546프렌즈우드애플우드드라이브912

스쿠비데이비드씨  
미국버지니아주20121센트레빌피켓츠포스트로드14724

썬지앙-닝  
미국텍사스주77005휴스턴빌라노바4212

(74) 대리인 김창세  
장성구

(56) 선행기술조사문헌  
US 5157181 A

WO 9918055

심사관 : 이숙주

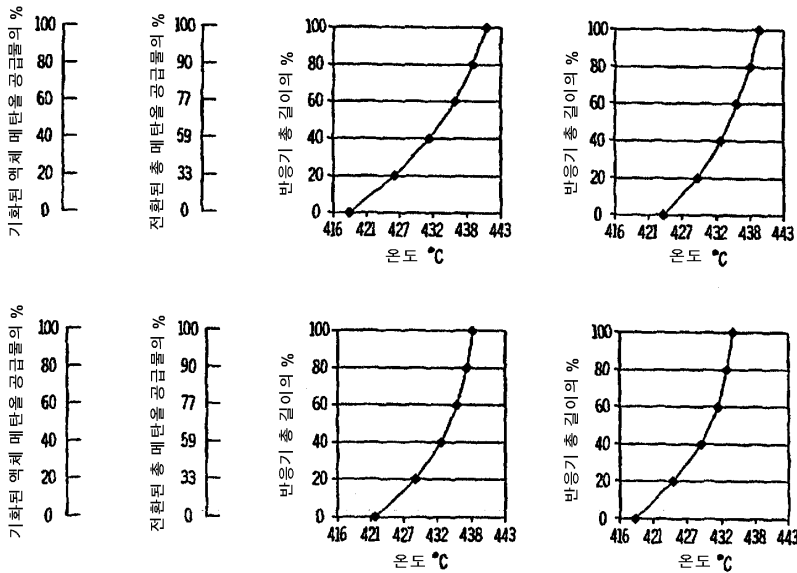
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 산소화물을 올레핀으로 전환하는 방법

(57) 요약

본 발명은 산소화물 함유 공급물을 올레핀으로 전환하는 방법으로서, 산소화물 함유 공급물을 제공하는 단계; 공급물을 반응기 장치에서 분자체 함유 촉매와 접촉시키고, 이때 이러한 접촉이 산소화물을 경질 올레핀 함유 생성물로 전환하기에 효과적인 조건하에 일어나고 이러한 조건이 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 초 당 2 미터 이상의 기체의 겉보기 속도를 포함하는 단계; 및 촉매의 제 1 부분을 재순환시켜 공급물과 재접촉시키는 단계를 포함한다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1.

$C_1-C_{10}$  지방족 알콜,  $C_1-C_{10}$  지방족 에테르,  $C_1-C_{10}$  지방족 알데하이드,  $C_1-C_{10}$  지방족 케톤,  $C_1-C_{10}$  지방족 카복실산 및  $C_1-C_{10}$  지방족 카보네이트로 구성된 군에서 선택된 산소화물 함유 공급물을 제공하는 단계;

상기 산소화물을 경질 올레핀 함유 생성물로 전환하는데 효과적인 조건하에 상기 공급물을 반응기 장치의 반응 영역에서, 실리코알루미늄오포스페이트 분자체 및 니켈, 코발트, 망간, 아연, 티탄, 스트론튬, 마그네슘, 바륨 및 칼슘으로 구성된 군에서 선택된 치환체를 갖는 알루미늄오포스페이트 분자체로 구성된 군에서 선택되는 비-제올라이트성 분자체 함유 촉매와 접촉시키되, 상기 조건이 상기 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 초 당 1 미터 이상의 기체의 겉보기 속도를 포함하는 단계; 및

상기 촉매의 제 1 부분을 재순환시켜 상기 공급물과 재접촉시키는 단계를 포함하는

산소화물 함유 공급물을 경질 올레핀 함유 생성물로 전환하는 방법.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

촉매의 제 1 부분을 반응기로 공급되는 산소화물의 총 공급 속도의 1 내지 100배의 속도로 재순환시켜 공급물과 재접촉시키는 방법.

## 청구항 3.

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 2 항에 있어서,

촉매의 제 1 부분을 반응기로 공급되는 산소화물의 총 공급 속도의 10 내지 80배의 속도로 재순환시켜 공급물과 재접촉시키는 방법.

## 청구항 4.

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 3 항에 있어서,

촉매의 제 1 부분을 반응기로 공급되는 산소화물의 총 공급 속도의 10 내지 50배의 속도로 재순환시켜 공급물과 재접촉시키는 방법.

## 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 공급물의 일부를 액체 형태로 상기 반응기 장치에 제공하는 단계;

비-반응성 고체를 상기 반응기 장치에 제공하는 단계; 및

액체 희석제를 상기 반응기 장치에 제공하는 단계

로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 단계를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 하나 이상의 단계가 비-반응성 고체를 상기 반응기 장치에 제공하는 단계를 포함하고,

상기 방법이, 촉매의 제 2 부분 및 비-반응성 고체를 상기 반응기 장치로부터 제거하는 단계; 상기 반응기 장치로부터 제거된 상기 촉매의 제 2 부분 및 상기 비-반응성 고체의 일부 이상을 재생시켜 상기 촉매 및 비-반응성 고체의 재생 부분을 형성하는 단계; 및 상기 촉매 및 비-반응성 고체의 재생 부분을 상기 반응기 장치에 재도입하는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 7.

제 5 항에 있어서,

상기 하나 이상의 단계가 반응기 장치상의 다수의 지점에서 액체 희석제를 반응기 장치에 제공하는 단계를 포함하는 방법.

## 청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

촉매의 제 2 부분을 반응기 장치로부터 제거하는 단계;

상기 반응기 장치로부터 제거된 상기 촉매의 제 2 부분의 일부 이상을 재생시켜 촉매의 재생 부분을 형성하는 단계; 및

상기 촉매의 재생 부분을 상기 반응기 장치에 재도입하는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 9.

제 2 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매의 제 1 부분의 재순환이 반응 영역에서의 온도차를 100℃ 미만으로 유지하는 방법.

## 청구항 10.

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 9 항에 있어서,

상기 촉매의 제 1 부분의 재순환이 반응 영역에서의 온도차를 50℃ 미만으로 유지하는 방법.

## 청구항 11.

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 10 항에 있어서,

상기 촉매의 제 1 부분의 재순환이 반응 영역에서의 온도차를 30℃ 미만으로 유지하는 방법.

### 청구항 12.

제 6 항에 있어서,

촉매 및 비-반응성 고체의 재생 부분을 반응기 장치에 재도입하는 단계 이전에, 상기 반응기 장치로부터 제거된 촉매의 제 2 부분 및 비-반응성 고체의 온도의  $\pm 200^{\circ}\text{C}$  범위의 온도로 상기 촉매 및 비-반응성 고체의 재생 부분을 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 13.

제 8 항에 있어서,

촉매의 재생 부분을 반응기 장치로 재도입하는 단계 이전에, 반응기 장치로부터 제거된 촉매의 온도의  $\pm 200^{\circ}\text{C}$  범위의 온도로 상기 촉매의 재생 부분의 일부 이상을 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 14.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

산소화물 함유 공급물을 경질 올레핀 함유 생성물로 전환시키는 방법이 유입 영역, 반응 영역 및 배출 영역을 갖는 반응기 장치에서 수행되고,

이때 반응 영역이 유입 영역과 배출 영역 사이에 위치하고; 산소화물 함유 공급물이 유입 영역으로 제공되고; 반응 영역에서 공급물이 촉매와 접촉되고; 배출 영역에서 생성물이 촉매로부터 분리되고; 촉매의 제 1 부분이 배출 영역으로부터 유입 영역으로 재순환되는 방법.

### 청구항 15.

제 14 항에 있어서,

촉매 및 비-반응성 고체의 재생 부분을 유입 영역, 반응 영역 및 배출 영역중 어느 하나로 재도입하는 방법.

### 청구항 16.

제 15 항에 있어서,

배출 영역에서 촉매의 제 2 부분을 반응기 장치로부터 제거하는 단계;

상기 반응기 장치로부터 제거된 촉매의 제 2 부분의 일부 이상을 재생시켜 촉매의 재생 부분을 형성하는 단계; 및

상기 촉매의 재생 부분을 상기 반응기 장치에 재도입하는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 17.**

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 16 항에 있어서,

축매의 재생 부분을 유입 영역, 반응 영역 및 배출 영역중 어느 하나로 재도입하는 방법.

**청구항 18.**

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

비-제올라이트성 분자체가 실리코알루미늄오포스페이트 분자체인 방법.

**청구항 19.**

청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 초 당 2 미터 초과인 방법.

**청구항 20.**

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 19 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 초 당 2.5 미터 초과인 방법.

**청구항 21.**

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 20 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 초 당 4 미터 초과인 방법.

**청구항 22.**

청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 21 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 초 당 8 미터 초과인 방법.

**청구항 23.**

청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 임의의 한 지점에서 초 당 2 미터 초과인 방법.

#### 청구항 24.

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 23 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 임의의 한 지점에서 초 당 2.5 미터 초과인 방법.

#### 청구항 25.

청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 24 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 임의의 한 지점에서 초 당 4 미터 초과인 방법.

#### 청구항 26.

청구항 26은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 25 항에 있어서,

기체의 걸보기 속도가 반응 영역의 임의의 한 지점에서 초 당 8 미터 초과인 방법.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 산소화물 함유 공급물을 경질 올레핀 함유 생성물로 전환하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

본원에서 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 이들의 혼합물로서 정의된 경질 올레핀은 수많은 중요한 화학 약품 및 중합체를 제조하기 위한 공급물로서 제공된다. 전형적으로, 경질 올레핀은 석유 공급물을 크래킹(cracking)함으로써 제조된다. 경쟁적인 석유 공급물이 제한적으로 공급되기 때문에 석유 공급물로부터 저비용의 경질 올레핀을 제조하는 기회는 제한된다. 기타 공급물을 기재로 한 경질 올레핀 제조 기술의 개발 노력이 증가하고 있다.

경질 올레핀을 제조하는데 중요한 유형의 다른 공급물은 산소화물, 예를 들어 알콜, 특히 메탄올 및 에탄올, 디메틸에테르, 메틸에틸에테르, 디에틸에테르, 디메틸 카보네이트 및 메틸 포르메이트이다. 이러한 수많은 산소화물은 발효에 의해 생성할 수 있거나, 또는 천연 가스, 석유 액체, 탄소질 물질(석탄, 재생 플라스틱, 도시 폐기물을 포함함) 또는 임의의 유기 물질로부터 유도된 합성 가스로부터 생성할 수 있다. 자원은 광범위하게 다양하기 때문에 알콜, 알콜 유도체 및 기타 산소화물은 경질 올레핀을 제조하는데 경제적이고 비-석유 자원으로서 전망이 밝다.

경질 올레핀이 목적하는 생성물이기 때문에 경질 올레핀의 수율을 최적화하는 방법의 연구가 집중되고 있다. 또한, 경질 올레핀으로부터 경질 포화물을 분리하는데 비용이 많이 들기 때문에 바람직하지 못한 부산물, 특히 메탄 및 에탄과 같은 경질 포화물을 감소시키는 방법의 연구가 집중되고 있다. 예를 들어, 에틸렌 회수에 있어서, 전형적인 회수 공정 설비는 냉각 상자, 탈메탄화기, 탈에탄화기 및 에틸렌/에탄 분할기를 필요로 한다.

산소화물을 올레핀으로 전환하는 반응은 발열성이므로 전환 반응기 장치에서 전체 온도 증가에 기여한다. 이러한 온도 증가는 반응기에서 온도차를 일으킬 수 있다. 온도차는 반응이 끝나는 반응기 부분에서의 온도가 반응이 시작하는 반응기 부분의 온도보다 더욱 높을 때 발생한다. 올레핀 전환 반응에 대한 산소화물의 생성물 선택도는 적어도 부분적으로 온도의 존적이기 때문에 반응기의 전체 온도 증가는 전환 반응의 생성물 슬레이트에 영향을 미친다. 반응기의 온도가 증가함에 따라 경질 포화물의 생성이 증가한다. 반응 영역의 온도를 바람직한 범위로 유지하기 위해 반응열을 제거하거나 조작하는 다양한 방법들이 사용된다.

오웬(Owen) 등의 미국 특허 제 4,071,573 호에는 알콜, 할로젠화물, 머캅탄, 황화물, 아민, 에테르 및 카보닐 화합물과 같은 지방족 헤테로 화합물과 유체화 결정질 제올라이트 촉매를 화학 반응시키고 유체 촉매 작동에 유용한 촉매의 일부를 재생시키는 방법이 기재되어 있다. 오웬 등의 특허에 기재된 방법은 각각의 촉매 접촉 영역에 촉매 재생을 적용한다. 또한, 반응기에서 급냉 기체의 분배기를 이용하여 반응기에서 발열 조건을 추가로 제어한다. 불연속 반응기 영역으로 촉매 또는 급냉 기체를 분배시키는 데에는 장비 및 제어 장치가 추가로 필요하며 이는 비용 및 반응기 시스템의 복잡성을 더해준다.

반응기에서 온도를 유지하는 다른 방법은 초 당 1 미터 미만의 기체의 걸보기 속도에서 전환반응을 수행하는 것이다. 초 당 약 1 미터 미만의 기체의 걸보기 속도에서, 산소화물의 올레핀으로의 전환 반응은 반응중에 고체 상과 기체 상이 고도로 역혼합되므로 거의 일정한 온도, 즉 등은 조건에서 일어난다. 그러나, 기체의 걸보기 속도가 평류 특성, 즉 1 미터/초에 접근함에 따라, 기체의 걸보기 속도가 증가함에 따라 발생하는 고체 상과 기체 상의 역혼합 양이 감소하기 때문에 전환 반응의 등은 성질이 손실된다. 고체 상과 기체 상이 반응기를 통해 이동함에 따라, 반응기의 온도는 증가한다. 예를 들어, 아비단(Avidan)의 미국 특허 제 4,513,160 호에는 난류 유체 층 반응기에서 알콜 및 산소화물을 탄화수소로 전환하는 방법이 기재되어 있다. 아비단의 특허에는 ZSM-5 제올라이트 촉매를 사용할 경우 걸보기 유체 속도가 초 당 0.5 내지 7 피트(0.15 내지 2.13 미터/초)일 때 난류 체제가 수득된다고 기재되어 있다(칼럼 7, 23 내지 65행 참조).

따라서, 종래 기술에서는 목적하는 반응 온도를 유지하고 반응열을 관리하고 목적하는 생성물을 양호한 수율로 제공하고 경질 포화물 및 코크스와 같은 바람직하지 못한 부산물의 제조를 회피하는데 유용한 방법이 필요하다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 산소화물 함유 공급물을 경질 올레핀 함유 생성물로 전환하는 방법을 제공함으로써 종래 기술에서의 통상적인 요구조건을 해결한다. 본 발명의 방법은 반응기 장치에서 수행된다. 본원에서 사용된 용어 "반응기 장치"란 산소화물의 올레핀으로의 전환 반응이 일어나는 하나 이상의 장소를 포함하는 장치를 의미한다. 본원에서 추가로 사용된 용어 "반응 영역"이란 산소화물의 올레핀으로의 전환 반응이 일어나는 반응기 장치의 일부를 의미하며 용어 "반응기"와 동일한 의미로 사용된다. 반응기 장치는 바람직하게는 반응 영역, 유입 영역 및 배출 영역을 포함한다. "유입 영역"이란 공급물 및 촉매가 도입되는 반응기 장치의 일부이다. "반응 영역"이란 공급물의 산소화물 일부를 경질 올레핀 생성물로 전환하는데 효과적인 조건하에 공급물을 촉매와 접촉시키는 반응기 장치의 일부이다. "배출 영역"이란 반응기내의 촉매 및 임의의 추가의 고체를 생성물로부터 분리하는 반응기 장치의 일부이다. 전형적으로, 반응 영역은 유입 영역과 배출 영역 사이에 위치한다.

본 발명의 방법은 산소화물 함유 공급물을 제공하는 단계; 및 공급물을 반응기 장치에서 비-제올라이트성 분자체 함유 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하며, 이때 상기 접촉이 상기 산소화물을 경질 올레핀 함유 생성물로 전환하는데 효과적인 조건하에 일어나며 이러한 조건이 초 당 1 미터 이상의 기체의 걸보기 속도를 포함한다. 상기 방법은 소모된 촉매의 제 1 부분을 재순환시켜 공급물과 재접촉시키는 단계를 추가적으로 포함한다.

공급 원료에 존재하는 임의의 희석제를 포함하는 기체의 걸보기 속도는 반응기의 임의의 지점에서 초 당 1 미터(미터/초) 초과로 유지된다. 기체의 걸보기 속도는 바람직하게는 반응기의 임의의 지점에서 2 미터/초 초과이다. 기체의 걸보기 속도는 더욱 바람직하게는 반응기의 임의의 지점에서 2.5 미터/초 초과이다. 기체의 걸보기 속도는 훨씬 더욱 바람직하게는 반응기의 임의의 지점에서 4 미터/초 초과이다. 기체의 걸보기 속도는 가장 바람직하게는 반응기의 임의의 지점에서 8 미터/초 초과이다.

본 발명의 방법은 유입 영역, 반응 영역 및 배출 영역을 갖는 반응기 장치에서 수행될 수 있으며, 이때 반응 영역은 유입 영역과 배출 영역 사이에 위치한다. 상기 반응기 장치에서, 산소화물 함유 공급물을 유입 영역에 공급하고; 상기 공급물을 반응 영역에서 촉매와 접촉시키고; 생성물을 배출 영역에서 촉매로부터 분리하고; 소모된 촉매의 제 1 부분을 배출 영역에서 유입 영역까지 재순환시킨다.

본 발명에 있어서, 비-제올라이트성 분자체는 바람직하게는 실리코알루미노포스페이트 분자체이다.

본 발명의 상기 및 기타 장점은 하기 상세한 설명, 첨부된 도면 및 첨부된 청구의 범위에서 자명할 것이다.

산소화물을 경질 올레핀 생성물로 전환할 때 경질 올레핀의 생성을 최대화하고 전형적으로 경질 포화물 및  $C_5^+$  화합물과 같은 부산물의 생성을 최소화하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법은 경질 올레핀에 대한 반응의 선택도를 증가시키고 불필요한 부산물의 생성을 감소시키기 위해 초 당 1 미터 이상의 기체의 겉보기 속도에서 산소화물을 촉매와 접촉시키도록 규정함으로써 상기 결과를 달성한다. 또한, 본 발명의 방법에 있어서, 바람직하게는 전환 반응이 수행되는 온도가 목적하는 범위내로 유지될 수 있도록, 즉 반응기내의 온도차가 관리될 수 있도록 촉매의 일부를 재순환시켜 공급물과 재접촉시켜 발열성 전환 반응에 의해 생성된 열을 관리한다. 그 결과, 본 발명은 증가된 경질 올레핀 수율 및 감소된 부산물 수율을 제공한다.

본 발명의 방법에서, 산소화물 및 임의의 희석제를 포함하는 공급물을, 반응기 또는 반응 영역에서 경질 올레핀 함유 생성물을 생성하기에 효과적인 처리 조건하에 촉매와 접촉시킨다. 이러한 처리 조건은 경질 올레핀을 생성하는데 관련되는 효과적인 온도, 압력, WHSV(중량 시간당 공간 속도), 기체의 겉보기 속도 및 선택적으로 효과량의 희석제를 포함한다. 이러한 처리 조건은 하기에서 상세히 설명된다.

본 발명의 방법의 중요한 처리 조건의 하나는 기체의 겉보기 속도이다. 본원 및 청구의 범위에서 사용된 용어 "기체의 겉보기 속도"란 공급 원료에 존재할 수 있는 희석제를 포함하는 기화된 공급 원료와 임의의 전환 생성물을 반응 영역의 횡단면으로 부피 유속의 합을 나눈 것으로 정의된다. 산소화물은 반응 영역을 통해 흐르는 동안 경질 올레핀 함유 생성물로 전환되기 때문에 기체의 겉보기 속도는 존재하는 기체의 총 몰수, 반응 영역에서 특정 위치의 횡단면, 온도, 압력 및 기타 관련 반응 파라미터에 따라 반응 영역내의 다양한 위치에서 다를 수 있다. 본 발명의 하나의 양태에서, 기체의 겉보기 속도는 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 초 당 1 미터(미터/초) 초과로 유지된다. 기체의 겉보기 속도는 바람직하게는 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 약 2 미터/초 초과이다. 기체의 겉보기 속도는 더욱 바람직하게는 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 약 2.5 미터/초 초과이다. 기체의 겉보기 속도는 훨씬 더욱 바람직하게는 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 약 4 미터/초 초과이다. 기체의 겉보기 속도는 가장 바람직하게는 반응 영역의 하나 이상의 지점에서 약 8 미터/초 초과이다. 본 발명에 의하면, 기체의 겉보기 속도는 더욱 바람직하게는 반응 영역의 모든 지점에서 1 미터/초 초과로 유지되도록 반응 영역에서 일정하게 유지된다. 기체의 겉보기 속도는 바람직하게는 반응 영역의 모든 지점에서 약 2 미터/초 초과이다. 기체의 겉보기 속도는 더욱 바람직하게는 반응 영역의 모든 지점에서 약 2.5 미터/초 초과이다. 기체의 겉보기 속도는 훨씬 더욱 바람직하게는 반응 영역의 모든 지점에서 약 4 미터/초 초과이다. 기체의 겉보기 속도는 가장 바람직하게는 반응 영역의 모든 지점에서 약 8 미터/초 초과이다.

기체의 겉보기 속도를 상기 속도로 유지할 경우 반응기에서 흐르는 기체는 평류 특성으로 접근이 증가하게 된다. 기체의 겉보기 속도가 약 1 미터/초 초과로 증가함에 따라 기체와 함께 운반되는 고체의 내부 재순환이 감소하기 때문에 기체의 축 확산 또는 역혼합이 감소된다(충진물이 반응기 축과 평행하게 움직임에 따라 균질 유체 반응물의 성분이 반응기를 통해 움직일 때 이상적인 평류 특성이 발생한다). 반응기에서 기체의 역혼합을 최소화할 경우 산소화물 전환 반응에서 목적하는 경질 올레핀에 대한 선택도가 증가하게 된다.

기체의 겉보기 속도가 1 미터/초 이상에 접근할 때 반응기에서 촉매의 상당한 부분이 반응기를 나가는 기체와 비말 동반할 수 있다. 따라서, 적어도 반응기에서 거의 평류 기체 특성 및 거의 등온 조건을 유지시키기 위해서, 본 발명의 방법은 또한 반응기를 나가는 촉매의 일부를 재순환시켜 공급물과 재접촉시킬 수도 있다. 상기 재순환은 반응기 장치 내부나 반응기 장치 외부에서 발생할 수 있다.

재순환 촉매의 매스를 이용하여 전환 반응에 의해 생성된 열의 일부를 흡수함으로써 반응기에서 온도차를 제어한다. 재순환되는 촉매의 양을 제어함으로써 온도를 제어한다. 본 발명에 있어서, "온도차"란 반응기의 유입 영역에서 유출구까지의 온도 변화로서 정의된다. "유출구"란 반응물(공급물, 촉매 및 생성물)이 반응기로부터 배출 영역까지 통과하는 반응기의 일부이다. 전체 촉매 + 비-반응성 고체의 열 함량과 유입 영역에 공급된 전체 증기의 열함량을 비교평가함으로써 유입 영역의 온도를 계산한다. 액체 공급물 자체의 임의의 현열 효과는 유입 영역 또는 반응기의 임의의 기타 부분의 온도를 계산할 때 무시되고, 액체 공급물로부터 생성된 증기로부터의 현열 효과에 추가하여 일단 반응기로 들어오면 단지 기화열만이 고려된다. 산소화물의 전환은 무시해도 좋을 정도로 일어나기 때문에 유입 영역에서 반응열이 무시해도 좋을 정도로 생성되고, 산소화물이 증기가 될 때만 임의의 상당한 정도의 전환반응 및 반응열이 반응기에서 발생한다고 가정된다.

본 발명에 있어서, 반응 영역(반응기)에서의 온도차는 바람직하게는 100℃ 미만으로 유지되며, 이 온도는 본원에서 "거의 등은 조건"의 온도 상한선으로 정의된다. 온도차는 더욱 바람직하게는 50℃ 미만으로 유지된다. 온도차는 가장 바람직하게는 30℃ 미만으로 유지된다. 반응 영역(반응기)에서 실제적으로 거의 등은 조건에 가까운 조건을 달성하기 위해 가능한 온도차를 낮게 유지하는 것이 바람직하다.

분자체를 포함하는 촉매와 임의의 기타 물질(예를 들어, 결합제, 충전제 등)이 재순환되어 공급물과 재접촉하는 속도는 바람직하게는 산소화물의 반응기로의 총 공급 속도의 1 내지 100배, 더욱 바람직하게는 10 내지 80배, 가장 바람직하게는 10 내지 50배이다. 분자체를 포함하는 촉매의 일부 및 임의의 기타 물질(예를 들어, 결합제, 충전제 등)은 재생되어 반응기로 재순환되기 위해 바람직하게는 산소화물의 반응기로의 총 공급 속도의 0.1 내지 10배, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5 배, 가장 바람직하게는 0.3 내지 3배로 반응기로부터 제거된다.

분자체를 포함하는 촉매 및 임의의 기타 물질(예를 들어, 결합제, 충전제 등)은 바람직하게는 0.1 내지 1 cal/g-℃, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.8 cal/g-℃, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.5 cal/g-℃의 열 용량을 가져야 한다.

산소화물을 경질 올레핀으로 전환하기에 유용한 온도는 적어도 부분적으로는, 촉매 혼합물중에서 재생된 촉매의 분율, 및 반응기 장치와 반응기의 배치에 따라 넓은 범위에 걸쳐 다양하다. 본 발명은 특정 온도로 제한되지는 않지만, 가장 좋은 결과는 200 내지 700℃, 바람직하게는 250 내지 600℃, 가장 바람직하게는 300 내지 500℃의 온도에서 공정을 수행할 경우 수득된다. 일반적으로 온도가 낮아짐에 따라 반응 속도도 낮아지고 목적하는 경질 올레핀 생성물의 형성 속도도 현저하게 느려질 수 있다. 그러나, 700℃ 초과 온도에서는 상기 공정이 최적량의 경질 올레핀 생성물을 형성하지 않을 수 있고, 코크스 및 경질 포화물이 촉매상에 생성되는 속도가 지나치게 높아질 수 있다.

경질 올레핀은, 반드시 최적량일 필요는 없지만, 자연 발생 압력 및 0.1 kPa 내지 5 MPa의 압력을 포함하는(그러나, 이에 제한되지는 않는다) 광범위한 범위의 압력에서 형성된다. 압력은 바람직하게는 5 kPa 내지 1 MPa, 가장 바람직하게는 20 내지 500 kPa이다. 상기 압력은 희석제(존재할 경우)의 압력을 포함하지 않고, 화합물 및/또는 그의 혼합물의 산소화와 관련되기 때문에 공급물의 부분 압력을 의미한다. 전술된 범위를 벗어난 압력이 사용될 수도 있고 이는 본 발명의 범주로부터 벗어나지는 않는다. 압력의 하한 및 상한이 선택도, 전환율, 코크스화 속도 및/또는 반응속도에 역효과를 미칠 수 있지만 그래도 경질 올레핀은 여전히 형성되기 때문에 압력의 하한 및 상한 또한 본 발명의 일부로서 고려된다.

본 발명의 공정은 목적하는 경질 올레핀을 생성하기에 충분한 시간동안 지속된다. 경질 올레핀의 정상 상태 또는 반-정상 상태는 반응 온도, 압력, 선택된 촉매, 재순환된 약해진 촉매의 양, 재생의 수준, 중량 시간당 공간 속도, 걸보기 속도 및 기타 선택된 공정 설계 특성에 의해 대부분 결정되는 상기 시간 동안 생성될 수 있다.

산소화물 전환 반응에 대한 광범위한 범위의 WHSV란 반응 영역의 촉매에서 분자체의 중량 당 시간 당 반응 영역에 대한 총 산소화물의 중량으로 정의되며 본 발명에 대하여 작용한다. 반응 영역으로의 총 산소화물은 증기 및 액체 상 둘 다의 모든 산소화물을 포함한다. 촉매가 불활성물, 충전제 또는 결합제로서 작용하는 기타 물질을 포함할 수 있지만, WHSV는 반응 영역의 촉매에서 분자체의 중량만을 사용하여 계산한다. WHSV는 반응 조건하에 반응기 배치 및 설계내에서 촉매를 유체화 상태로 유지하기에 충분히 높은 것이 바람직하다. WHSV는 일반적으로 1 내지 5000 시간<sup>-1</sup>, 바람직하게는 2 내지 3000 시간<sup>-1</sup>, 가장 바람직하게는 5 내지 1500 시간<sup>-1</sup>이다. 출원인은 산소화물의 올레핀으로의 전환 반응이 20 시간<sup>-1</sup> 초과의 WHSV에서 수행되면 전환 반응의 생성물 슬레이트중의 메탄 함량이 감소됨을 발견하였다. 따라서, 전환 반응은 바람직하게는 20 시간<sup>-1</sup> 이상의 WHSV에서 수행된다. 메탄, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물을 포함하는 공급물에 있어서, WHSV는 바람직하게는 20 시간<sup>-1</sup> 이상, 더욱 바람직하게는 20 내지 300 시간<sup>-1</sup>이다.

산소화물로부터 올레핀을 제조하는 반응 조건은 20 시간<sup>-1</sup> 이상의 WHSV 및 약 0.016 미만의 온도 보정 표준화 메탄 선택도(TCNMS)를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 본원에 사용된 TCNMS란 온도가 400℃ 미만일 때의 표준화 메탄 선택도(NMS)로서 정의한다. NMS란 에틸렌 생성물의 수율로 나눈 메탄 생성물의 수율로서 정의되며, 이때 각각의 수율은 중량%를 기준으로 측정하거나 중량% 기준으로 전환한다. 온도가 400℃ 이상일 경우 TCNMS는 하기 수학적 식 1로서 정의된다:

수학식 1

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

상기 식에서,

T는 반응기 내에서의 평균 온도(°C)이다.

산소화물 전환은 상업적으로 허용되지 않는 수준으로 공급물을 재생시킬 필요를 회피하기 위해 충분히 높게 유지되어야 한다. 100% 산소화물 전환율이 공급물 재생을 완전히 회피하기 위해 바람직하지만, 전환율이 98% 이하일 때 불필요한 부산물의 감소가 자주 관찰된다. 공급물의 50% 정도 이하의 재생은 상업적으로 허용되기 때문에 50 내지 98%의 전환율이 바람직하다. 전환율은 당해 분야의 숙련자에게 익숙한 수많은 방법을 사용하여 50 내지 약 98%의 범위로 유지할 수 있다. 실시에는 반응 온도, 압력, 유속(중량 시간당 공간 속도 및/또는 기체의 겉보기 속도), 촉매 재순환 속도, 반응기 장치의 배치, 반응기의 배치, 공급물 조성, 증기 공급물에 대한 액체 공급물의 양(하기에서 논의될 것임), 재순환되는 촉매의 양, 촉매 재생의 정도 및 전환에 영향을 미치는 기타 파라미터로 구성된 군에서 하나 이상을 조정함을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

산소화물을 경질 올레핀으로 전환하는 동안, 탄소질 침착물이 전환 반응을 촉진하는데 사용된 촉매상에 축적된다. 몇몇 지점에서, 상기 탄소질 침착물의 축적은 산소화물 공급물을 경질 올레핀으로 전환하는 촉매의 능력을 감소시킨다. 상기의 지점에서, 촉매는 부분적으로 불활성화된다. 촉매가 산소화물을 올레핀 생성물로 더 이상 전환될 수 없을 때 촉매는 완전히 불활성화된 것으로 간주한다. 본 발명의 공정에서 선택적인 단계로서, 촉매의 일부를 반응기 장치로부터 제거하고 반응기로부터 제거된 부분의 적어도 일부를 재생기에서 완전하게는 아니지만 부분적으로 재생시킨다. 재생이란 탄소질 침착물이 촉매로부터 적어도 부분적으로 제거됨을 의미한다. 반응기로부터 제거된 촉매의 일부는 바람직하게는 적어도 부분적으로 불활성화되어 있다. 반응기 장치에서 촉매의 나머지 부분은 재생되지 않고 재순환된다. 이어서 냉각하거나 냉각하지 않고 재생된 촉매는 반응기로 재도입된다. 재생하기 위해 촉매의 일부를 회수하는 속도는 바람직하게는 반응기를 나가는 촉매의 속도의 0.1 내지 99%이다. 상기 속도는 더욱 바람직하게는 0.2 내지 50%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5%이다.

분자체를 포함하는 촉매의 일부 및 임의의 기타 물질(예를 들어, 결합제, 충전제 등)은 재생되어 반응기로 다시 재순환되기 위해 반응기로부터 바람직하게는 반응기로의 산소화물의 총 공급 속도의 바람직하게는 0.1 내지 10배, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5배, 가장 바람직하게는 0.3 내지 3배의 속도로 제거된다. 상기 속도는 분자체만을 포함하는 촉매에 관한 것이고 비-반응성 고체를 포함하지 않는다. 재생되어 반응기로 다시 재순환되기 위해 반응기로부터 제거된 총 고체, 즉 촉매 및 비-반응성 고체의 비율은 총 고체중 비-반응성 고체의 함량에 대하여 직접 비례하여 상기 속도를 변화시킬 것이다.

촉매 재생은 산소 또는 기타 산화제를 포함하는 기체의 존재하에 수행한다. 기타 산화제의 예로는 단일 O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 공기, 및 질소 또는 CO<sub>2</sub>로 희석된 공기는 바람직한 재생 기체이다. 공기중 산소 농도는 재생기의 과열 또는 재생기에서 고온 반점 생성을 최소화하기 위해 제어되는 수준으로 감소될 수 있다. 또한, 촉매는 수소, 수소와 일산화탄소의 혼합물 또는 기타 적합한 환원성 기체를 이용한 환원에 의해 재생할 수 있다.

촉매는 수많은 임의의 방법, 예를 들어 회분식, 연속식, 반-연속식 또는 이들의 혼합에 의해 재생될 수 있다. 연속식 촉매 재생이 바람직한 방법이다. 촉매는 촉매 중량의 0.01 내지 15 중량%인 잔류 코크스의 수준으로 재생된다.

촉매 재생 온도는 250 내지 750°C, 바람직하게는 500 내지 700°C이어야 한다. 재생 반응은 산소화물 전환 반응보다 상당히 높은 온도에서 일어나기 때문에 반응기로 재도입시키기 전에 재생된 촉매의 적어도 일부를 보다 낮은 온도로 냉각시키는 것이 바람직할 수 있다. 재생기의 외부에 위치한 열 교환기를 사용하여 재생기로부터 촉매를 회수한 후에 촉매로부터 약간의 열을 제거할 수 있다. 재생된 촉매를 냉각시킬 때 반응기로부터 회수된 촉매의 온도의 ±200°C인 온도로 냉각시키는 것이 바람직하다. 반응기로부터 회수된 촉매의 온도 보다 10 내지 200°C 더 낮은 온도로 냉각시키는 것이 더욱 바람직하다. 이어서 냉각된 촉매는 반응기 장치의 일부, 촉매 재생기 또는 둘다로 재도입될 수 있다. 재생기로부터 재생된 촉매를 반응기 장치로 재도입할 때 배출 영역, 반응 영역 및/또는 유입 영역으로 제공할 수 있다. 또한, 배출 영역에서 유입 영역까지 촉매를 재순환 시키는 도관으로 재도입할 수 있다. 반응기 또는 재생기로 냉각된 촉매를 직접 또는 도관 도입시키면 반응기 또는 재생기의 평균 온도를 감소시키는 역할을 한다.

촉매 재생은 바람직하게는 먼저 탈거 장치(stripper) 또는 탈거용 챔버에서 대부분 쉽게 제거가능한 유기 물질(유기물)을 탈거시킨 적어도 부분적으로 불활성화된 촉매로 수행한다. 상기 탈거는 승온에서 사용된 촉매상으로 탈거용 기체를 통과 시킴으로써 달성할 수 있다. 탈거에 적합한 기체로는 증기, 질소, 헬륨, 아르곤, 메탄, CO<sub>2</sub>, CO, 수소 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 기체는 증기이다. 탈거용 기체의 기체 시간당 공간 속도(GHSV, 촉매 및 코크스의 부피에 대한 기체의 부피를 기준으로 함)는 0.1 내지 20,000 시간<sup>-1</sup>이다. 허용가능한 탈거 온도는 250 내지 750°C, 바람직하게는 350 내지 675°C이다.

산소화물을 경질 올레핀으로 전환하는 본 발명의 방법은 산소화물 함유 공급물을 사용한다. 본원에 사용된 용어 "산소화물"이란 지방족 알콜, 에테르, 카보닐 화합물(알데하이드, 케톤, 카복실산, 탄산염 등) 및 이들의 혼합물과 같은, 산소를 포함하는 탄화수소를 포함하는 것으로 정의하지만, 이에 제한되지는 않는다. 지방족 잔기는 바람직하게는 1 내지 10개, 바람직하게는 1 내지 4개의 범위의 탄소를 포함해야 한다. 대표적인 산소화물로는 저급 직쇄 또는 분지된 지방족 알콜 및 이들의 불포화 상응물이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다. 적합한 산소화물의 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 알콜, 메틸에틸에테르, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디-이소프로필에테르, 메틸포르메이트, 포름알데하이드, 디-메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 아세톤 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다. 전환 반응에 사용된 산소화물은 메탄올, 디메틸에테르 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 가장 바람직한 산소화물은 메탄올이다. 반응기 장치로의 공급물의 총 부하물은 희석제와 같은 추가의 성분을 포함할 수 있다.

총 공급물 혼합물이 1 내지 99 몰%의 범위로 희석제를 포함하도록 하나 이상의 희석제가 산소화물과 함께 반응 영역에 투입될 수 있다. 공정에 적용할 수 있는 희석제는 헬륨, 아르곤, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 물, 파라핀, 기타 탄화수소(예를 들어, 메탄), 방향족 화합물 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다. 바람직한 희석제로는 물 및 질소가 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다.

본 발명의 산소화물의 올레핀으로의 전환 반응을 촉진하는데 적합한 촉매는 분자체 및 분자체의 혼합물을 포함한다. 분자체는 제올라이트성(제올라이트) 또는 비-제올라이트성(비-제올라이트)일 수 있다. 또한, 유용한 촉매는 제올라이트성 및 비-제올라이트성 분자체의 혼합물로부터 형성될 수 있다. 촉매는 바람직하게는 비-제올라이트성 분자체를 포함한다. 본 발명의 방법에 사용하기 위한 바람직한 분자체는 "소" 및 "중간" 공극 분자체를 포함한다. "소 공극" 분자체란 5.0Å 미만의 직경을 갖는 공극을 포함하는 분자체로서 정의된다. "중간 공극" 분자체란 5.0 내지 10.0Å을 갖는 공극을 포함하는 분자체로서 정의된다.

유용한 제올라이트성 분자체로는 모르데나이트, 차바자이트, 에리오나이트, ZSM-5, ZSM-34, ZSM-48 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 상기 분자체를 제조하는 방법은 당해 분야에 공지되어 있으며 본원에서는 논의하지 않는다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 소 공극 분자체의 구조 유형으로는 AEI, AFT, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, BIK, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, EDI, ERI, GOO, KFI, LEV, LOV, LTA, MON, PAU, PHI, RHO, ROG, THO 및 이들의 치환된 형태가 포함된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 중간 공극 분자체의 구조 유형으로는 MFI, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, AFO, AEL, TON 및 이들의 치환된 형태가 포함된다. 상기 소 및 중간 공극 분자체는 문헌[W. M. Meier and D. H. Olsen, *the Atlas of Zeolite Structural Types*, Butterworth Heineman, 3rd ed., 1997] 및 본원에 명백히 참조로 인용된 상세한 설명에 더욱 상세히 기재되어 있다.

실리코알루미노포스페이트("SAPO")는 본 발명에 유용한 비-제올라이트성 분자체의 한 군이다. SAPO는 [SiO<sub>2</sub>], [AlO<sub>2</sub>] 및 [PO<sub>2</sub>] 사면체 단위의 3차원 미공성 결정 골격 구조를 포함한다. 구조에 혼입된 방법 Si는 <sup>29</sup>Si MAS NMR에 의해 측정할 수 있다(문헌[Blackwell and Patton, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3965, 1988] 참조). 바람직한 SAPO 분자체는 -88 내지 -96 ppm의 화학 이동[(Si)]을 가지며 -88 내지 -115 ppm의 화학 이동[(Si)]을 갖는 모든 피크의 총 피크 면적의 20% 이상의 범위로 함한 피크 면적을 갖는 <sup>29</sup>Si MAS NMR에서 하나 이상의 피크를 나타낼 것이며, 이때 [(Si)] 화학 이동은 외부 테트라메틸실란(TMS)을 의미한다.

본 발명에 사용된 실리코알루미노포스페이트 분자체는 비교적 낮은 Si/Al<sub>2</sub> 비를 갖는 것이 바람직하다. 일반적으로 Si/Al<sub>2</sub> 비가 낮아짐에 따라 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 포화물 선택도, 특히 프로판 선택도도 낮아지게 된다. Si/Al<sub>2</sub> 비는 0.65 미만인 바람직하고, Si/Al<sub>2</sub> 비는 바람직하게는 0.40 이하, 특히 바람직하게는 0.32 이하이다. Si/Al<sub>2</sub> 비는 가장 바람직하게는 0.20 이하이다.

실리코알루미노포스페이트 분자체는 일반적으로 8, 10 또는 12원 고리 구조를 갖는 미세다공성 물질로 분류된다. 상기 고리 구조는 3.5 내지 15Å의 평균 공극 크기를 가질 수 있다. Å을 갖는 소 공극 SAPO 분자체가 바람직하다. 소 공극 SAPO 분자체는 바람직하게는 3.5 내지 5Å, 더욱 바람직하게는 4.0 내지 5.0Å의 평균 공극 크기를 갖는다. 이러한 공극 크기는 8원 고리 구조를 갖는 분자체에서 전형적인 것이다.

일반적으로, 실리코알루미노포스페이트 분자체는 모서리를 공유하는 [SiO<sub>2</sub>], [AlO<sub>2</sub>] 및 [PO<sub>2</sub>] 사면체 단위의 분자 골격을 포함한다. 이러한 유형의 골격은 다양한 산소화물을 올레핀 생성물로 전환하는데 효과적이다.

본 발명의 분자체의 골격 구조내의 [PO<sub>2</sub>] 사면체 단위는 다양한 조성물에 의해 제공될 수 있다. 이러한 인-함유 조성물의 예로는 인산, 유기 포스페이트(예를 들어, 트리에틸 포스페이트) 및 알루미노포스페이트가 포함된다. 인-함유 조성물은 적절한 조건하에 반응성 규소 및 알루미늄-함유 조성물과 혼합하여 분자체를 형성한다.

골격 구조내의 [AlO<sub>2</sub>] 사면체 단위는 다양한 조성물에 의해 제공될 수 있다. 이러한 알루미늄-함유 조성물의 예로는 알루미늄 이소프로폭사이드, 알루미늄 포스페이트, 알루미늄 하이드록사이드, 나트륨 알루미늄네이트 및 슈도보에마이트(pseudoboehmite)와 같은 알루미늄 알콕사이드가 포함된다. 알루미늄-함유 조성물은 적절한 조건하에 반응성 규소 및 인-함유 조성물과 혼합하여 분자체를 형성한다.

골격 구조내의 [SiO<sub>2</sub>] 사면체 단위는 다양한 조성물에 의해 제공될 수 있다. 이러한 규소-함유 조성물의 예로는 실리카졸 및 실리슌 알콕사이드(예를 들어, 테트라에틸 오르토실리케이트)가 포함된다. 규소-함유 조성물은 적절한 조건하에 반응성 규소 및 인-함유 조성물과 혼합하여 분자체를 형성한다.

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, 이들의 금속 함유 형태 및 이들의 혼합물이 포함된다. SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44 및 SAPO-47, 특히 SAPO-18 및 SAPO-34, 이들의 금속 함유 형태 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 본원에 사용된 용어 혼합물이란 조합물과 같은 의미이고 물리적인 상태와 관계없이 다양한 비율로 2개 이상의 성분을 갖는 물질의 조성물로서 간주된다.

추가 올레핀-형성 분자체 물질은 경우에 따라 실리코알루미노포스페이트와 혼합할 수 있다. 여러 유형의 분자체가 존재하며 각각은 다른 특성을 나타낸다. 본 발명에 사용하기에 적합한 소 공극 분자체의 구조 유형으로는 AEI, AFT, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, BIK, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, EDI, ERI, GOO, KFI, LEV, LOV, LTA, MON, PAU, PHI, RHO, ROG, THO 및 이들의 치환된 형태가 포함된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 중간 공극 분자체의 구조 유형으로는 MFI, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, AFO, AEL, TON 및 이들의 치환된 형태가 포함된다. 실리코알루미노포스페이트 촉매와 혼합할 수 있는 바람직한 분자체로는 ZSM-5, ZSM-34, 에리오나이트 및 차바자이트가 포함된다.

치환된 SAPO는 본 발명에 유용한 "MeAPSO"로서 공지된 분자체의 계열을 형성한다. MeAPSO의 제조 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 또한, MeAPSO와 같은 치환기를 갖는 SAPO는 본 발명에 사용하기에 적합할 수 있다. 적합한 치환기, "Me"로는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 티탄, 스트론튬, 마그네슘, 바륨 및 칼슘이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다. 치환기는 MeAPSO의 합성 동안 혼입될 수 있다.

다른 방법으로, 치환기는 수많은 방법을 사용하여 SAPO 또는 MeAPSO의 합성 후 혼입될 수 있다. 이러한 방법으로는 이온-교환, 초기 습윤, 건식 혼합, 습식 혼합, 기계적 혼합 및 이들의 조합이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다.

바람직한 MeAPSO는 약 5Å 미만의 공극 크기를 갖는 소 공극 MeAPSO이다. 소 공극 MeAPSO로는 NiSAPO-34, CoSAPO-34, NiSAPO-17, CoSAPO-17 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다.

또한, "MeAPO"로서 공지되어 있는 치환기를 갖는 알루미노포스페이트(ALPO)는 본 발명에 사용하기에 적합할 수 있는 분자체의 다른 군이며, 바람직한 MeAPO는 소 공극 MeAPO이다. MeAPO의 제조 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 적합한 치환기로는 니켈, 코발트, 망간, 아연, 티탄, 스트론튬, 마그네슘, 바륨 및 칼슘이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다.

않는다. 치환기는 MeAPO의 합성 동안 혼입될 수 있다. 다른 방법으로, 치환기는 수많은 방법을 사용하여 ALPO 또는 MeAPSO의 합성 후 혼입될 수 있다. 이러한 방법으로는 이온-교환, 초기 습윤, 건식 혼합, 습식 혼합, 기계적 혼합 및 이들의 조합이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다.

또한, 상기 분자체는 고체 조성물, 바람직하게는 고체 입자에 혼입될 수 있으며, 이때 분자체는 목적하는 전환 반응을 촉진 하기에 효과적인 양으로 존재한다. 고체 입자는 고체 조성물에 목적하는 특성 또는 특성들(예를 들어, 목적하는 촉매 회석, 기계적 강도 등)을 제공하기 위해 촉매 효과량의 분자체 및 매트릭스 물질, 바람직하게는 하나 이상의 충전제 물질 및 결합제 물질이 포함될 수 있다. 상기 매트릭스 물질은 흔히 자연에서 어느 정도까지 다공성이고, 불필요한 생성물의 형성을 촉진하는 다소 비-선택적인 촉매 활성을 갖는 경우가 많으며, 목적하는 화학 전환을 촉진하는데 효과적이거나 효과적이지 않을 수도 있다. 상기 매트릭스, 예를 들어 충전제 및 결합제 물질로는, 예를 들어 합성 및 천연 발생 물질, 금속 산화물, 점토, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아, 실리카-알루미늄-토리아, 실리카-알루미늄-지르코니아 및 이들 물질의 혼합물이 포함된다.

고체 촉매 조성물은 바람직하게는 1 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 90 중량%, 훨씬 더욱 바람직하게는 10 내지 80 중량%의 분자체를 포함하고 바람직하게는 1 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 90 중량%, 훨씬 더욱 바람직하게는 10 내지 80 중량%의 양의 매트릭스 물질을 포함한다.

분자체 및 매트릭스 물질을 포함하는 고체 촉매 조성물의 제제, 예를 들어 고체 입자는 통상적이고 당해 분야에 널리 공지 되어 있으므로 본원에서 상세히 논의하지 않는다.

촉매는 결합제, 충전제, 또는 더욱 우수한 촉매 성능, 마찰 저항, 재생력 및 목적하는 기타 특성을 제공하는 기타 물질을 추가로 포함할 수 있다. 촉매는 반응 조건하에 유동화되는 것이 바람직하다. 촉매는 20 내지 3,000 $\mu$ , 바람직하게는 30 내지 200 $\mu$ , 더욱 바람직하게는 50 내지 150 $\mu$ 의 입자 크기를 가져야 한다. 촉매는 목적하는 물리적 및 화학적 특성을 달성하기 위해 다양한 처리를 할 수 있다. 이러한 처리로는 소성, 볼 밀링(ball milling), 밀링, 분쇄, 분무 건조, 열수 처리, 산 처리, 염기 처리 및 이들의 조합이 포함되지만, 이에 반드시 제한되지는 않는다.

전환 반응에 의해 생성된 열 및 이후 반응기에서의 온도차를 제어하는 추가적인 방법으로서, 본 발명은 반응기로의 공급물의 산소화물의 일부를 액체 형태로 제공하는 단계; 반응기에 회석제의 적어도 일부를 액체 형태로 제공하는 단계; 및 반응기 장치에 비-반응성 고체를 제공하는 단계중 하나 이상 또는 모두를 포함할 수 있다.

공급물의 일부를 액체 형태로 제공할 때, 공급물의 액체 부분은 산소화물, 회석제 또는 둘다의 혼합물일 수 있다. 공급물의 액체 부분은 반응기에 직접 주입되거나, 또는 공급물 또는 적합한 운반 기체/회석제의 증기 부분으로 반응기로 비말 동반되거나 운반된다. 공급물(산소화물 및/또는 회석제)의 일부를 액체 상으로 제공함으로써 반응기에서의 온도차를 추가로 제어할 수 있다. 산소화물 전환의 발열성 반응열은 공급물의 액체 부분이 기화될 때의 흡열에 의해 부분적으로 흡수된다. 따라서, 반응기로 공급되는 액체 공급물 대 증기 공급물의 비율을 제어함으로써 반응기에서의 온도차를 제어할 수 있다. 반응기로 액체 공급물을 도입하는 것을 촉매 및 비-반응성 고체의 재순환과 조화시켜, 반응기에서 온도차의 총괄 제어를 개선하는 다른 독립 변수를 제공한다.

독립적으로 공급되거나 증기 공급물과 함께 공급되는, 액체 형태로 공급되는 공급물의 양은 공급물중 총 산소화물 함량과 회석제의 0.1 내지 85 중량%이다. 이러한 범위는 바람직하게는 공급물중 총 산소화물 함량과 회석제의 1 내지 75 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 65 중량%이다. 공급물의 액체 및 증기 부분은 동일한 조성일 수 있거나, 또는 다양한 비율의 동일하거나 상이한 산소화물과 동일하거나 상이한 회석제를 포함할 수 있다. 특히 효과적인 액체 회석제중 하나는 물이며, 이는 기화열이 비교적 높아서 비교적 적은 비율로 반응기의 온도차에 높은 영향을 줄 수 있기 때문이다. 기타 유용한 회석제는 전술되어 있다. 반응기에 공급되는 임의의 적절한 산소화물 및/또는 회석제의 온도 및 압력을 적절하게 선택하여 반응기로 들어가고/가거나 촉매 또는 공급물 및/또는 회석제의 증기 부분과 접촉할 때 적어도 일부가 액체 상으로 존재하도록 보증할 것이다.

선택적으로, 공급물의 액체 분획은 여러 부분으로 분할되어 유입 영역과 반응기의 길이에 따른 다양한 위치로 도입된다. 산소화물 공급물, 회석제 또는 둘다로 이렇게 수행된다. 전형적으로 이는 공급물의 회석제 부분을 이용하여 수행된다. 다른 방법은 노즐이 적절한 크기 분포의 액체 액적을 형성하고 이들 액적이 유입 또는 반응기에 도입되는 기체 및 고체와 비말 동반할 때 반응기의 길이에 따라 점차적으로 기화되는 방식으로, 공급물의 전체 액체 분획을 유입 영역 또는 반응기에 도입하는 노즐을 제공하는 것이다. 이러한 설비 또는 그의 조합을 이용하여 반응기에서 온도차를 더욱 잘 제어하는데 사용할 수 있다. 반응기에서 다양한 액체 공급 지점을 도입하거나, 또는 액적 크기 분포를 제어하는 액체 공급 노즐을 설계하는 방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있으며, 본원에서는 논의하지 않는다.

분자체를 포함하지 않은 비-반응성 고체는 촉매 고체와 혼합할 수 있고 반응기에서 사용되고 반응기 및 재생기로 재순환된다. 상기 비-반응성 고체는 전환 반응에 의해 생성된 열을 제어하기 위해 불활성 덩어리를 제공하는 촉매와 동일한 성능을 갖지만, 산소화물 전환을 위해 실질적으로 불활성이다. 비-반응성 고체로서 사용하기에 적합한 물질은 금속, 금속 산화물 및 이들의 혼합물이다. 특히 적합한 물질은 촉매 배합용 매트릭스, 예를 들어 충전제 및 결합제(예를 들어, 실리카 및 알루미나), 및 이들의 혼합물로서 사용되는 것들이다. 비-반응성 고체는 바람직하게는 0.05 내지 1 cal/g-°C, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.8 cal/g-°C, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.5 cal/g-°C의 열 용량을 가져야 한다. 또한, 촉매에 대한 비-반응성 고체의 질량 비율은 바람직하게는 0.1 내지 10, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5이다.

분자체를 포함하는 촉매 및 임의의 기타 물질(예를 들어, 결합제, 충전제 등) + 재순환되어 공급물과 재접촉하는 비-반응성 고체의 속도는 바람직하게는 반응기로의 산소화물의 총 공급 속도의 1 내지 100배, 더욱 바람직하게는 10 내지 80배, 가장 바람직하게는 10 내지 50배이다.

당해 분야의 숙련자는 비-반응성 고체가 또한 상기 기재된 방법으로 촉매와 함께 재생될 수 있음을 인식할 것이다.

본 발명의 공정은 바람직하게는 유입 영역, 반응 영역 및 배출 영역을 포함하는 반응기 장치에서 수행된다. 본 발명의 공정이 이러한 유형의 반응기 장치에서 수행될 때 촉매/고체의 적어도 일부는 배출 영역에서 유입 영역으로 재순환되어 반응기를 거의 등은 조건으로 유지시킨다. 이어서 증기 공급물의 적어도 일부는 유입 영역에서 촉매/고체와 혼합되고 산소화물의 올레핀으로의 전환 반응이 일어나는 반응 영역으로 향한다. 선택적으로, 액체 공급물 및/또는 총 공급물 또는 그의 다양한 소부분의 희석제 부분을 유입 영역 및/또는 반응 영역에서 하나 이상의 위치로 직접 도입할 수 있다. 상기 장치를 이용하여, 촉매/고체가 배출 영역에서 유입 영역 및/또는 반응 영역으로 재순환될 때 촉매/고체가 반응기 장치의 내부로 또는 반응기 장치의 외부로 재순환된다. 또한, 상기 기재된 바와 같이 촉매/고체의 추가분을 선택적으로 반응기 장치로부터 제거하여 재생기로 보내어 촉매를 재생시킬 수 있다. 재생기에서 나온 촉매/고체는 3개의 영역중 어느 하나로 도입할 수 있거나, 또는 배출 영역에서 유입 영역 또는 반응 영역까지 촉매/고체를 재순환하는 역할을 하는 도관으로 향할 수 있다.

### 실시예

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제시된 것이며 어떠한 방법으로도 본 발명을 제한하지는 않는다.

본 발명의 반응기 장치는 반응기의 유입과 유출 영역 사이에 온도차가 수반되는 반응기에서 기체 흐름에 실질적인 평류 특성을 도입하도록 초 당 2 미터의 기체의 겉보기 속도로 고안되고 작동된다. 유출 영역에서 나온 촉매 및 고체의 상당한 부분이 재생기에서 나온 촉매 및 고체와 함께 유입 영역으로 재순환된다.

표 1에 따르면, 양을 변화시킴으로써 실질적으로 순수한 액체 및 증기 메탄올 공급물, 실질적으로 순수한 액체 및 증기 수, 촉매 및 비-반응성 고체를 다양한 조건, 예를 들어 경우 I 내지 VI하에 반응기 장치의 유입 영역으로 도입한다. 또한, 반응기로의 입구에서 혼합 물질의 상응하는 결과적인 상태 및 유입 영역 온도를 나타낸다. 반응기의 길이에 따라 기화를 제공하도록 반응기 장치가 고안되었기 때문에 증기 및 고체가 표 2에 제시된 특성을 사용한 통상적인 열 수지에 기초하여 일반적인 평형 온도에 다소 즉각적으로 도달하면서도 상기 도입 조건은 액체 메탄올 공급물의 열 용량을 무시함으로써 결정하였다. 최종적으로, 6개의 사례에 대한 유입 영역 조건과 관련된 반응기 유출구에서 물질의 조합 상태를 제공하고 표 3에서의 특성을 사용하여 열 수지를 다시 계산하였다. 모든 사례에서, 반응기의 압력 수치는 동일하고 반응은 메탄올의 100%를 소비하도록 진행된다.

각각의 사례에 있어서, 반응기의 길이에 따른 온도 프로파일의 도면을 도 1 내지 도 4에 도시하였다. 각각의 도면에 있어서, 반응기의 총 길이의 0% 지점은 반응기 유입 영역이고 반응기의 총 길이의 100% 지점은 상기 기재된 반응기의 유출 영역이다. 각각의 사례에 있어서, 반응기 디자인은 도 1 내지 도 4에 나타난 반응기 길이에 따라 동일한 정도의 전환율 및 액체 메탄올 공급물 기화를 제공한다.

사례 I/도 1에 있어서, 메탄올 공급물의 100%는 증기 형태이다. 온도차는 23°C이다.

사례 II/도 2에 있어서, 반응기 조건은 재순환된 촉매 고체가 사례 I에 비하여 50% 증한 것을 제외하고는 사례 I에 기재된 바와 모두 동일하였다. 반응기로의 활성 분자체의 비율이 일정하게 유지되도록 순환된 촉매 고체에서 결합제와 충전제의 비율을 증가시킴으로써, 사례 I에서와 동일하게 메탄올 전환의 수준을 유지한다. 온도차는 본원에서 16°C이며, 촉매 재순환을 제어하는 본 발명의 방법이 반응기에서 등은 작동에 대한 접근을 제어할 것임을 나타내고, 이 사례가 사례 I보다 더욱 우수한 등은 작동을 제공함을 유의해야 한다.

사례 III/도 3에 있어서, 반응 조건은 메탄올 공급물의 24%가 액체 형태이도록 변화된 것을 제외하고는 사례 I에 기재된 바와 모두 동일하였다. 온도차는 이제 17℃이며, 반응기로의 액체 형태의 공급물의 비율을 제어하는 본 발명의 방법이 반응기에서 등은 작동에 대한 접근을 제어할 것임을 나타내고, 본 경우는 사례 I보다 더욱 우수한 등은 작동을 제공한다.

사례 IV/도 4에 있어서, 반응기 조건은 메탄올 공급물의 총 비율의 약 12%의 양의 액체 물이 유입 영역에 제공되는 것을 제외하고는 사례 I에 기재된 바와 모두 동일하다. 온도차는 이제 17℃이며, 반응기로의 총 액체의 비율을 제어하는 본 발명의 방법이 반응기에서 등은 작동에 대한 접근을 제어할 것임을 나타내며, 본 경우는 사례 I보다 더욱 우수한 등은 작동을 제공한다.

사례 V/도 5에 있어서, 반응기 조건은 사례 I의 촉매 비율의 약 25%의 양의 불활성 고체가 촉매와 함께 순환하는 것을 제외하고는 사례 I에 기재된 바와 모두 동일하다. 상기 고체는 입자 크기, 열용량, 밀도 등의 관점에서 촉매로서 대략 같은 특성을 갖는 것으로 고안된다. 온도차는 이제 19℃이며, 불활성 고체 촉매 재순환을 제어하는 본 발명의 방법이 반응기에서 등은 작동에 대한 접근을 제어할 것임을 나타내고, 본 경우는 사례 I보다 더욱 우수한 등은 작동을 제공한다.

사례 VI/도 6에 있어서, 반응기 조건은 재순환된 촉매 고체의 속도가 사례 I에 비하여 25% 증가되고 메탄올 공급물의 약 12%가 액체 상태로 제공되는 것을 제외하고는 사례 I에 기재된 바와 모두 동일하다. 반응기로의 활성 분자체의 속도가 일정하게 유지되도록 순환된 촉매 고체에서 결합제 및 충전재의 비율을 증가시킴으로써 메탄올 전환 수준이 사례 I에서 기재된 바와 동일하게 유지된다. 온도차는 이제 16℃이며, 액체 형태인 공급물의 비율을 제어함과 동시에 촉매 재순환을 제어하는 본 발명의 방법이 반응기에서 등은 작동에 대한 접근을 제어할 것임을 나타내고, 본 경우는 사례 I보다 더욱 우수한 등은 작동을 제공한다.

[표 1a]

| 장치 영역   | 물질/상태            | 압력<br>kPa | 사례 I<br>연기 경우 |     | 사례 II<br>촉매 순환 |     | 사례 III<br>액체 MeOH |     |
|---------|------------------|-----------|---------------|-----|----------------|-----|-------------------|-----|
|         |                  |           | *T/h          | ℃   | *T/h           | ℃   | *T/h              | ℃   |
| 유입 영역   | 메탄올/증기           | 310       | 474           | 97  | 474            | 97  | 360               | 97  |
|         | 메탄올/액체           | 310       | -             | -   | -              | -   | 114               | 97  |
|         | 물/증기             | 310       | -             | -   | -              | -   | -                 | -   |
|         | 물/액체             | 310       | -             | -   | -              | -   | -                 | -   |
|         | 촉매/고체            | 310       | 15,329        | 435 | 22,993         | 435 | 15,329            | 435 |
|         | 비-반응성/고체         | 310       | -             | -   | -              | -   | -                 | -   |
|         | 혼합<br>(유입 영역 온도) | 310       | 15,803        | 418 | 23,467         | 423 | 15,803            | 422 |
| 반응기 유출구 | 혼합               | 290       | 15,803        | 441 | 23,467         | 439 | 15,803            | 439 |
| 온도차     |                  |           |               | 23  |                | 16  |                   | 17  |

\*T/h는 미터 톤/시간이다.

[표 1b]

| 장치 영역   | 물질/상태            | 압력<br>kPa | 사례 IV<br>액체 수 |     | 사례 V<br>비-반응성<br>고체 |     | 사례 VI<br>촉매 순환 및<br>액체 MeOH |     |
|---------|------------------|-----------|---------------|-----|---------------------|-----|-----------------------------|-----|
|         |                  |           | *T/h          | ℃   | *T/h                | ℃   | *T/h                        | ℃   |
| 유입 영역   | 메탄올/증기           | 310       | 474           | 97  | 474                 | 97  | 417                         | 97  |
|         | 메탄올/액체           | 310       | -             | -   | -                   | -   | 57                          | 97  |
|         | 물/증기             | 310       | -             | -   | -                   | -   | -                           | -   |
|         | 물/액체             | 310       | 57            | 97  | -                   | -   | -                           | -   |
|         | 촉매/고체            | 310       | 15,329        | 435 | 15,329              | 435 | 19,161                      | 435 |
|         | 비-반응성/고체         | 310       | -             | -   | 3,832               | 435 | -                           | -   |
|         | 혼합<br>(유입 영역 온도) | 310       | 15,860        | 418 | 19,635              | 421 | 19,635                      | 423 |
| 반응기 유출구 | 혼합               | 290       | 15,860        | 435 | 19,635              | 440 | 19,635                      | 439 |
| 온도차     |                  |           |               | 17  |                     | 19  |                             | 16  |

\*T/h는 미터 톤/시간이다.

**[표 2]**  
실시예 1에서의 물질의 특성

|          | 열 용량<br>cal/kg°C | 기화열<br>kcal/kg | 반응열<br>kcal/kg |
|----------|------------------|----------------|----------------|
| 액체 수     | 적용 불가            | 519.5          | 적용 불가          |
| 증기 수     | 500              | 적용 불가          | 적용 불가          |
| 액체 메탄올   | 적용 불가            | 281.1          | 적용 불가          |
| 증기 메탄올   | 464              | 적용 불가          | 215.8          |
| 고체 촉매    | 270              | 적용 불가          | 적용 불가          |
| 비-반응성 고체 | 270              | 적용 불가          | 적용 불가          |
| 반응 생성물   | 523              | 적용 불가          | 적용 불가          |

본 실시예는 단일 반응기 시스템이 거의 등온 조건이 되게하는 본 흐름 체제의 예상치 않은 능력 및 반응기 내의 온도 제어의 특별한 유연성을 예시한다. 촉매 및 고체 재순환, 및 액체 공급물 및 희석제는 반응 영역내에서 낮은 온도차를 달성하기 위해 유효적이고 상승적으로 작용하기 때문에, 한 변수가 다른 변수에 대한 조절을 보상함으로써 상쇄되도록 필요한 조절을 허용한다.

본 발명의 방법에 있어서, 바람직한 산소화물은 메탄올, 디메틸에테르 및 이들의 혼합물이다. 본 발명에서 바람직한 올레핀 생성물의 제조 방법은 오일, 석탄 및 타르 샌드, 혈암, 생물자원 및 천연 가스와 같은 탄화수소로부터 산소화물 조성물을 제조하는 추가의 단계를 포함할 수 있다. 상기 조성물의 제조 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 상기 방법은 생물자원을 알콜 또는 에테르로 발효시킴을 포함하고 합성 가스를 제조한 후 합성 가스를 알콜 또는 에테르로 전환시킴을 포함한다. 합성 가스는 증기 리포밍(reforming), 자가열 리포밍 및 부분 산화와 같은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

본 발명의 전환 반응에 의해 생성된 올레핀이 중합되어 폴리올레핀을 형성할 수 있음은 당해 분야의 숙련자에 의해 인식될 것이다. 올레핀으로부터 폴리올레핀을 형성하는 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 바람직하게는 촉매 방법이다. 특히 바람직하게는 메탈로센, 지글러/나타(Ziegler/Natta) 및 산 촉매계이다. 중합 공정 이전에, 올레핀 생성물은 전환 반응의 생성물로부터 회수된다.

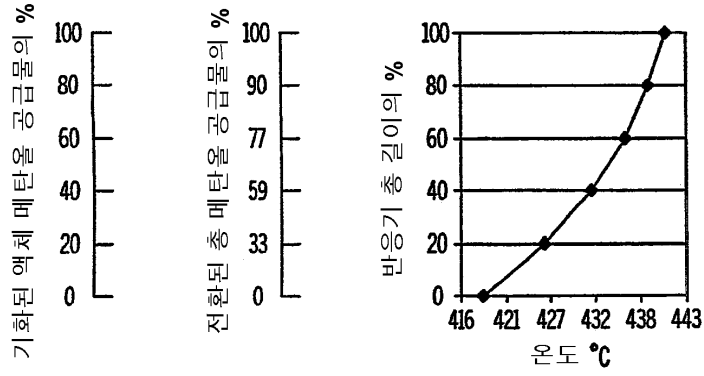
폴리올레핀 이외에 또한, 수많은 기타 올레핀 유도체도 본 발명의 전환 반응에 의해 생성된 올레핀 또는 그로부터 회수된 올레핀으로부터 형성될 수 있다. 이들로는 알데하이드, 알콜, 아세트산, 선형 알파 올레핀, 비닐 아세테이트, 에틸렌 디클로라이드 및 비닐 클로라이드, 에틸벤젠, 에틸렌 옥사이드, 큐멘(cumene), 이소프로필 알콜, 아크롤레인, 알릴 클로라이드, 프로필렌 옥사이드, 아크릴산, 에틸렌-프로필렌 고무, 아크릴로니트릴, 및 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌의 삼량체 및 이량체가 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 유도체의 제조 방법은 당해 분야에 널리 공지되어 있으므로 본원에서는 논의하지 않는다.

### 도면의 간단한 설명

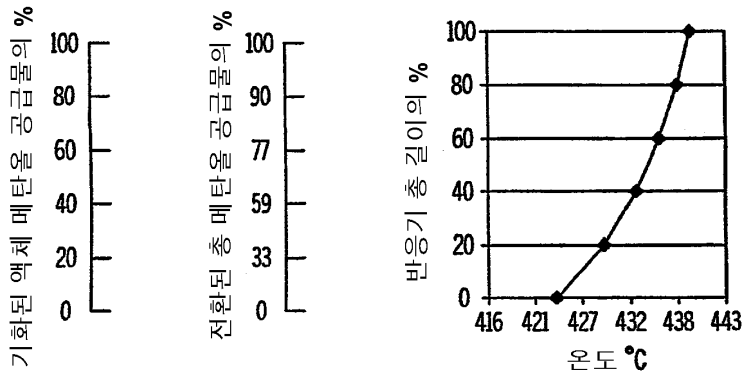
도 1 내지 도 4는 실시예에 기재된 각각의 경우에 대한 반응기의 길이에 따른 온도 프로파일을 나타내는 일련의 도를 나타낸다.

### 도면

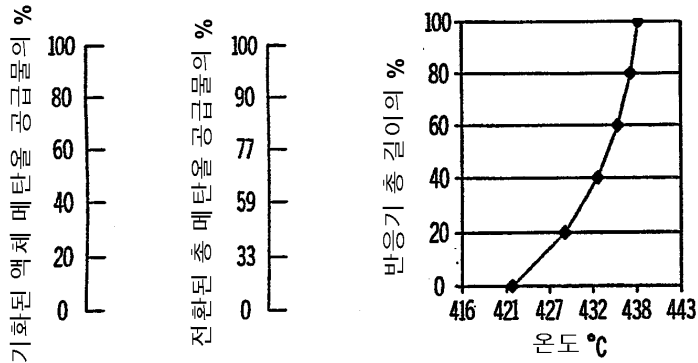
도면1



도면2



도면3



도면4

