



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0054528
(43) 공개일자 2017년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 1/30 (2006.01) B01J 29/06 (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 1/30 (2013.01)
B01J 29/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7011526
(22) 출원일자(국제) 2016년08월15일
심사청구일자 2017년05월10일
(85) 번역문제출일자 2017년04월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/046969
(87) 국제공개번호 WO 2017/034842
국제공개일자 2017년03월02일
(30) 우선권주장
62/209,097 2015년08월24일 미국(US)

(71) 출원인
사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
네덜란드 베켄 옴 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
피켈, 더스틴
미국 텍사스 77478, 슈가랜드 인터스트리얼 블러
버드 1800 사빅 테크놀로지 센터 내
(74) 대리인
특허법인이룸리온

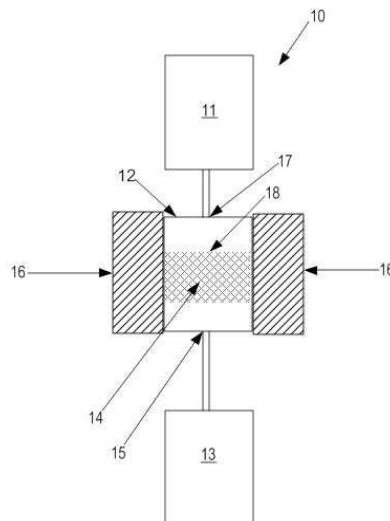
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 클로로메탄을 올레핀으로 전환시키는 촉매 SSZ-13

(57) 요약

본 발명은 보다 효율적인 알킬 할라이드로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 방법은 실질적으로 옥시게네이트가 없는 공급 원료와 함께 사용될 수 있어, 원하지 않는 관련 부산물의 생성을 감소시키거나 회피할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 8/18 (2013.01)

C07C 11/02 (2013.01)

C07C 7/20 (2013.01)

C07C 2529/89 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법으로서,

상기 방법은 C_2 - C_4 올레핀을 포함하는 올레핀 탄화수소 생성물을 제조하기에 충분한 반응 조건 하에서, 카바자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미늄실리케이트 촉매를 알킬 할라이드를 포함하는 공급물과 접촉시키는 단계;를 포함하며,

상기 공급물은 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않고, 상기 알루미늄실리케이트 촉매는 SSZ-13인 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공급물은 50중량% 이상, 75중량% 이상, 80중량% 이상 또는 90중량% 이상의 알킬 할라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알루미늄실리케이트 촉매는 실리카(SiO_2) 대 알루미나(Al_2O_3)의 몰 비(SAR)가 100 : 1 미만인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 SAR은 30 : 1 ~ 50 : 1 또는 약 40 : 1인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 SAR은 65 : 1 ~ 85 : 1 또는 약 76 : 1인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알루미늄실리케이트 촉매는 SSZ-13인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공급물은 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 알코올을 포함하거나 알코올을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올 또는 에탄올인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 공급물은 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 옥시게네이트를 포함하거나 옥시게네이트를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 알킬 할라이드는 메틸 할라이드인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 메틸 할라이드는 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 플루오라이드 또는 메틸 아이오다이드 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 메틸 할라이드는 메틸 클로라이드인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 반응은 유동상 촉매 분해(fluid catalytic cracking, FCC) 반응기 또는 유동 순환층 반응기(fluidized circulating bed reactor) 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 반응 조건은 300 ~ 500 °C 온도, 0.5 MPa 이하의 압력 및 0.5 ~ 10 h⁻¹의 중량 시간당 공간 속도(weighted hourly space velocity, WHSV)를 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

에틸렌 및 프로필렌의 최대 조합 선택도(maximum combined selectivity)가 65 ~ 75%이고, 상기 에틸렌 및 프로필렌의 최대 조합 시공 수율(maximum combined space time yield)이 1/hr ~ 3/hr, 및/또는 알킬 할라이드의 최대 전환율이 70% 이상 또는 80% ~ 100%인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 에틸렌의 최대 선택도는 50 ~ 70%이며, 상기 프로필렌의 최대 선택도는 60 ~ 80%인 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 올레핀 탄화수소 생성물을 수집 또는 저장하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 올레핀 탄화수소 생성물을 이용해 석유화학제품 또는 폴리머를 제조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

유동상 촉매 분해(fluid catalytic cracking, FCC)형 공정 또는 반응기;또는 순환 유동층(fluidized circulating bed) 공정 또는 반응기;와 같은 연속 공정에서 사용/비활성화되는 촉매를 재생시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법.

청구항 20

올레핀을 제조하기 위한 시스템으로서,

알킬 할라이드를 포함하는 공급물의 유입구;

상기 유입구와 유체 연통하도록 구성된 반응 구역;및

상기 반응 구역으로부터 올레핀 탄화수소 생성물을 제거하기 위해 반응 구역과 유체 연통되도록 구성된 출구;를 포함하고,

상기 공급물은 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않으며, 상기 반응 구역은 공급물 및 카바자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미늄실리케이트 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀을 제조하기 위한 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 클로로메탄을 올레핀으로 전환시키는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매의 용도에 관한 것이다. 특히, 카바자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매 SSZ-13은 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않는 알킬 할라이드 공급물을 경질 올레핀으로 전환시키는데 사용될 수 있다.

배경 기술

[0002] 에틸렌 및 프로필렌과 같은 경질 올레핀은 수많은 다운스트림 생성물(downstream products)을 제조하는데 사용되는 다양한 주요 화학 물질을 생산하기 위해 석유 화학 산업 분야에 사용된다. 예를 들어, 상기 두 올레핀은 많은 물품 및 제조품에 혼입된 다수의 플라스틱 제품을 제조하는데 사용된다. 또한, 도 1a 및 1b는 에틸렌(도 1a) 및 프로필렌(도 1b)으로부터 생성된 생성물의 예이다. 재, 올레핀을 제조하는 데 사용되는 주요 공정은 나프타(naphtha)의 증기 분해를 통해 이루어진다. 그러나, 상기 공정은 다량의 나프타를 필요로 하는데, 이는 원유의 증류로 얻어진다. 상기 공정은 실행 가능하지만 원유에 대한 의존도로 인해 속도 제한 단계가 될 수 있으며, 에틸렌 및 프로필렌 생산과 관련된 제조 비용이 증가될 수 있다. 따라서, 옥시게네이트 및 알킬 할라이드와 같은 다른 공급원이 가능한 공급 원료로서 연구되었다.

[0003] 메탄올-올레핀(MTO)과 같은 옥시게네이트-올레핀 (OTO) 공정에서 제올라이트 또는 알루미늄 실리케이트 촉매의 사용에 관한 다양한 공개문헌이 있다. 예를 들어, 스트로마이어(Strohmaier) 등의 미국 특허 제7,148,172호는, 옥시게네이트(예 : 메탄올 또는 에탄올) 및 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 할라이드를 에틸렌 및 프로필렌이 풍부한 올레핀으로 전환시킬 수 있는 MTO 공정이 개시되어 있다. 상기 MTO 공정은 피드를 낮은 산도의 카바자이트 물질(즉, 실리카 대 알루미늄의 몰비가 265와 같이 100을 초과하는 실리카 및 알루미늄)로 공급물을

접촉하여 수행된다. 그러나, 잔류하는 산성 촉매 부위로 인해, 메탄올 또는 C_3-C_{10} 알킬 할라이드의 탈수 또는 부분 탈수가 가능하고, 디올레핀, 디메틸 에테르 및 포름알데히드와 같은 부산물이 형성 될 수 있다. MTO 공정과 관련된 또 다른 문제점은, 옥시게네이트계 공급 원료가 에탄올을 함유 할 때, 아세트알데히드(예를 들어, 에탄올의 선택적 탈수소화에 의해 형성됨) 또는 다른 산화된 화합물이 부산물로서 형성될 수 있다는 것이다. 특정 조건 하에서, 포름알데히드가 추가로 반응하여 포름산 메틸 및 경우에 따라 수소 및 일산화탄소를 생성할 수 있다. 옥시 게네이트가 존재할 때 부산물의 형성을 억제하기 위해, MTO 촉매를 도판트(예: 금속산화물)로 처리하여 아세트알데히드의 형성을 최소화할 수 있다. 예를 들어, 레빈(Levin) 등의 미국 특허 제7,829,751호는, 공급물이 알루미늄 실리케이트 촉매 및 염기성 금속 산화물 조촉매를 포함하는 촉매 조성물과 접촉되는 적어도 5 중량%의 에탄올을 포함하는 옥시게네이트 공급물로부터 올레핀을 제조하기 위한 메탄올/에탄올 공정을 개시하고 있다. 상기 염기성 금속 산화물 조촉매는 옥시게네이트 부산물(예 : 아세트알데히드)의 형성을 최소화하기 위해 사용된다.

[0004] 공급 원료로서 알킬 할라이드를 사용하여 올레핀을 생성하는 다른 방법은 실리카알루미늄오포스페이트 제올라이트 촉매(예 : SAPO-34) 또는 펜타실 구조를 가지는 촉매(예 : ZSM-5)를 사용하는 것이다. 예를 들어, *New route for light olefins production from chloromethane over HSAPO-34 molecular sieve*, Catalysis Today, Vol. 106, October 2005, pp. 84-89 의 Wei et al.은 하소된 HSAPO-34 제올라이트를 사용하여 클로로메탄을 경질 올레핀으로 전환시키는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 촉매는 목적하는 올레핀(예 : 프로필렌)에 대한 최적 선택도가 낮고 촉매가 급속히 비활성화된다. *Fluoride-treated HZSM-5 as a highly selective stable catalyst for the production of propylene from methyl halides*, Journal of Catalysis, Vol. 295, November 2012, pp. 232-241 의 Xu et al.에서도 하소된 HZSM-5 촉매를 사용하였고 급속히 비활성화되었다. 상기 촉매는 촉매 성능을 향상시키기 위해 불화물로 도핑하였다.

[0005] 올레핀을 제조하기 위해 현재 이용 가능한 촉매에서 보여지는 문제점 중 하나는 그러한 촉매가 비교적 낮은 촉매 활성을 갖는다는 것이다. 이는 비효율적인 공정을 초래하여 올레핀 생성물을 제조하기 위한 시간 및 비용을 증가시킨다. 또한, 현재 사용되는 많은 공정들은 반응 공급물 중 옥시게네이트 화합물의 준부에 의존하여 생산 비용을 추가로 증가시키며, 또한 상기 옥시게네이트로부터 원하지 않는 부산물의 형성 가능성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 보다 효율적인 알킬 할라이드로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 방법은 실질적으로 옥시게네이트가 없는 공급 원료와 함께 사용될 수 있어, 원하지 않는 관련 부산물의 생성을 감소시키거나 회피할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 경질 올레핀(예를 들어, C_2-C_4 올레핀)을 제조하는 것과 관련된 현재의 문제점 중 일부에 대한 해결 수단을 제공한다. 상기 해결 수단은 각각의 골격 구조에 인 원자를 포함하지 않는 카바자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매(예 : SSZ-13)를 사용하는 것이다. 임의의 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 이러한 유형의 촉매는 보다 높은 강도의 산점을 포함하고 있으며, 이에 따라 올레핀을 제조하는데 사용되는 전통적인 촉매 (예를 들어, 실리카알루미늄오포스페이트(silicoaluminophosphate, SAPO) 촉매(예 : SAPO-34)와 같이 골격 구조에 인 원자를 포함하는 촉매)에 비해 높은 활성을 가진다. 상기 SAPO 촉매에 비해 향상된 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매의 산점 강도는 사면체 환경에서 실리카를 대체하는 골격 내의 알루미늄에 의한 것이다. 한편, 실리카알루미늄오포스페이트의 경우 산도는 중성 알루미늄오포스페이트 골격에 실리카를 삽입함으로써 발생한다. 상기 증가된 활성은 옥시게네이트를 실질적으로 함유하지 않는 공급 원료(예 : 알킬 할라이드 공급 원료)를 사용하여 경질 올레핀을 제조할 수 있게 한다. 본 발명의 비한정적인 일실시에 따르면, 본 발명의 촉매는 SAPO 촉매와 비교할 때 보다 효율적인 알킬 할라이드의 전환이 가능하다. 따라서, 본 발명은 보다 효율적인 알킬 할라이드로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 방법은 실질적으로 옥시게네이트가 없는 공급 원료와 함께 사용될 수 있어, 원하지 않는 관련 부산물의 생성을 감소시키거나 회피할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일실시예에서는, 알루미늄실리케이트 촉매를 사용하여 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법이 개시되어있다. 상기 방법은 카바자이트 제올라이트 구조를 갖는 알루미늄실리케이트 촉매를 C_2-C_4 올레핀(예

를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌)을 포함하는 올레핀 탄화수소 생성물을 제조하기에 충분한 반응 조건 하에서 알킬 할라이드(예 : 메틸 할라이드)를 포함하는 공급물과 접촉하는 단계를 포함한다. 상기 알킬 할라이드는 메틸 할라이드 (예를 들어, 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 플루오라이드 또는 메틸 아이오다이드, 또는 이들의 조합)일 수 있다. 바람직하게는, 상기 메틸 할라이드는 메틸 클로라이드일 수 있다. 공급물은 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않을 수 있다(예 : 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 알킬 할라이드). 공급물 스트림은 5 중량% 미만의 알코올, 바람직하게는 1 중량% 미만의 알코올을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 알코올을 포함하지 않는다. 알코올이 공급물 스트림에 포함되는 경우, 알코올은 메탄올 또는 에탄올 일 수 있다. 상기 알루미늄오실리케이트 촉매는 100 : 1 미만, 바람직하게는 5 : 1 ~ 100 : 1, 보다 바람직하게는 10 : 1 ~ 90 : 1, 더욱 바람직하게는 20 : 1 ~ 80 : 1, 가장 바람직하게는 40 : 1 ~ 80 : 1의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) 비를 가질 수 있다. 본 발명의 일실시예에서, SAR은 30 : 1 ~ 50 : 1, 바람직하게는 약 40 : 1이고, 본 발명의 다른 일실시예에서 SAR 비율은 65 : 1 ~ 85 : 1, 바람직하게는 약 76 : 1이다. 상기 방법에 사용되는 상기 알루미늄오실리케이트 촉매는 SSZ-13일 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 방법의 반응 조건은 300 ~ 500 °C의 온도, 5 기압 이하의 압력 및 $0.5 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 의 중량 시간당 공간 속도(weighted hourly space velocity, WHSV)를 포함 할 수 있다. 에틸렌 및 프로필렌의 최대 조합 선택도는 에틸렌 및 프로필렌의 최대 조합 시공 수율이 1/hr 또는 1/hr ~ 3/hr, 및/또는 알킬 할라이드의 최대 전환율은 적어도 70 % 이상 또는 80 % ~ 100 %이다. 본 발명의 일실시예에서, 에틸렌의 최대 선택도는 50 % ~ 70 % 일 수 있다. 본 발명의 일실시예에서, 프로필렌의 최대 선택도는 60 % ~ 80 % 일 수 있다. 상기 방법은 제조된 올레핀 탄화수소 생성물을 수집 또는 저장하는 단계를 더 포함 할 수 있다. 또한, 상기 방법은 제조된 올레핀 탄화수소 생성물을 사용하여 석유화학제품 또는 폴리머를 제조하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 방법은 유동상 촉매 분해(FCC)형 공정 또는 반응기;또는 유동 순환층 공정 또는 반응기;와 같은 연속 공정에서 사용/비활성화되는 촉매를 재생시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일실시예에서, 올레핀을 제조하기 위한 시스템이 개시되어 있다. 상기 시스템은 알킬 할라이드를 포함할 수 있는 공급물의 유입구; 상기 유입구와 유체 연통하도록 구성된 반응 구역; 및 상기 반응 구역으로부터 올레핀 탄화수소 생성물을 제거하기 위해 반응 구역과 유체 연통되도록 구성된 출구를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 반응 구역은 공급물 및 카바자이트 제올라이트 구조를 갖는 알루미늄오실리케이트 촉매를 포함할 수 있다. 상기 반응 구역은 유동상 촉매 분해(FCC)형 반응기 또는 순환 촉매층 반응기일 수 있고, 또는 이를 포함할 수 있다. 상기 시스템은 올레핀 탄화수소 생성물을 수집 할 수 있는 수집 장치를 더 포함 할 수 있다. 상기 시스템에 사용되는 공급물은 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 알킬 할라이드를 포함 할 수 있다. 상기 공급물은 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않는다(예를 들어, 5 중량% 미만의 옥시게네이트, 바람직하게는 1 중량% 이하의 옥시게네이트 또는 옥시게네이트를 포함하지 않음). 공급물 스트림은 10 중량% 미만, 보다 바람직하게는 5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만의 알코올을 포함할 수 있고, 또는 알코올을 포함하지 않을 수도 있다. 알코올이 공급물 스트림에 포함되는 경우, 알코올은 메탄올 또는 에탄올 일 수 있다. 상기 촉매의 SAR은 100 : 1 미만 (예를 들어, 5 : 1 ~ 100 : 1, 바람직하게는 5 : 1 ~ 100 : 1, 보다 바람직하게는 10 : 1 ~ 90 : 1, 더욱 바람직하게는 20 : 1 ~ 80 : 1, 또는 가장 바람직하게는 40 : 1 ~ 80 : 1)일 수 있다. 상기 알킬 할라이드는 본 명세서 전반에 걸쳐 기술된 임의의 알킬 할라이드일 수 있다.

[0010] 본 발명의 명세서에서는 실시예 1 ~ 33이 개시되어 있다. 실시예 1은 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 올레핀을 포함하는 올레핀 탄화수소 생성물을 제조하기에 충분한 반응 조건 하에서 알킬 할라이드를 포함하는 공급물과 카바자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미늄오실리케이트 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 방법이다. 이 때 상기 공급물은 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않는다. 실시예 2는 실시예 1의 방법에 있어서, 상기 공급물은 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 알킬 할라이드를 포함한다. 실시예 3은 실시예 1 또는 실시예 2 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 알루미늄오실리케이트 촉매가 100 : 1 미만, 바람직하게는 5 : 1 ~ 100 : 1 미만, 보다 바람직하게는 바람직하게는 10 : 1 ~ 90 : 1, 더욱 바람직하게는 20 : 1 ~ 80 : 1, 가장 바람직하게는 40 : 1 ~ 80 : 1의 실리카(SiO_2) 대 알루미늄(Al_2O_3) 비(SAR)를 가진다. 실시예 4는 실시예 3의 방법에 있어서, 상기 SAR이 30 : 1 ~ 50 : 1, 바람직하게는 약 40 : 1 이다. 실시예 5는 실시예 3의 방법과 동일하되, SAR 비율은 65 : 1 ~ 85 : 1, 바람직하게는 약 76 : 1이다. 실시예 6은 실시예 1 내지 5 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 알루미늄오실리케이트 촉매가 SSZ-13이다. 실시예 7은 실시예 1 내지 6 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 공급물 스트림이 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 알코올을 포함하거나 바람직하게는 알코올을 포함하지 않는다. 실시예 8은 실

시에 7의 방법에 있어서, 상기 알코올은 메탄올 또는 에탄올이다. 실시예 9는 실시예 1 내지 8 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 공급물 스트림이 5 중량% 미만의 옥시게네이트, 바람직하게는 1 중량% 이하의 옥시게네이트를 포함하거나 또는 옥시게네이트를 포함하지 않는다. 실시예 10은 실시예 1 내지 9 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 알킬 할라이드가 메틸 할라이드이다. 실시예 11은 실시예 10의 방법에 있어서, 메틸 할라이드가 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 플루오라이드 또는 메틸 아이오다이드 또는 이들의 임의의 조합이다. 실시예 12는 실시예 11에 있어서, 메틸 할라이드가 메틸 클로라이드이다. 실시예 13은 실시예 1 내지 12 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 반응이 유동상 촉매 분해 (FCC) 반응기 또는 유동 순환층 반응기 내에서 수행된다. 실시예 14는 실시예 1 내지 13 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 반응 조건은 300 ~ 500℃ 의 온도, 0.5 MPa 이하의 압력 및 0.5 ~ 10 h⁻¹의 중량 시간당 공간 속도(weighted hourly space velocity, WHSV)를 포함한다. 실시예 15는 실시예 14의 방법에 있어서, 에틸렌 및 프로필렌의 최대 조합 선택도는 65% 또는 65% ~ 75 % 이고, 여기서 에틸렌 및 프로필렌의 최대 조합 시공 수율은 1/hr 또는 1/hr ~ 3/hr 및/또는 알킬 할라이드의 최대 전환율이 70 % ~ 100% 또는 80 % ~ 100 % 이다. 실시예 16은 실시예 15의 방법에 있어서, 에틸렌의 최대 선택도는 50 % ~ 70 %이며, 프로필렌의 최대 선택도는 60 % ~ 80 %이다. 실시예 17은 실시예 1 내지 16 중 어느 하나의 방법에 있어서, 제조된 올레핀 탄화수소 생성물을 수집 또는 저장하는 단계를 더 포함한다. 실시예 18은 제조된 올레핀 탄화수소 생성물을 사용하여 석유화학제품 또는 폴리머를 제조하는 단계를 더 포함한다. 실시예 19는 실시예 1 내지 18 중 어느 하나의 방법에 있어서, 유동상 촉매 분해(FCC)형 공정 또는 반응기;또는 순환 촉매층 공정 또는 반응기;와 같은 연속 공정에서 사용 /비활성화되는 촉매를 재생시키는 단계를 더 포함한다.

[0011] 실시예 20은 알킬 할라이드를 포함하는 공급물의 유입구를 포함하는 올레핀 제조 시스템이며, 알킬 할라이드를 포함하는 공급물의 유입구; 상기 유입구와 유체 연통하도록 구성된 반응 구역;및 상기 반응 구역으로부터 올레핀 탄화수소 생성물을 제거하기 위해 반응 구역과 유체 연통되도록 구성된 출구;를 포함하고, 상기 공급물은 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않으며, 상기 반응 구역은 공급물 및 카바자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미노실리케이트 촉매를 포함한다. 실시예 21은 실시예 20의 시스템에 있어서, 상기 반응 구역은 유동상 촉매 분해(FCC)형 반응기 또는 순환 촉매층 반응기를 포함한다. 실시예 22는 실시예 20 또는 21 의 시스템에 있어서, 올레핀 탄화수소 생성물을 수집할 수 있는 수집 장치를 추가로 포함한다. 실시예 23은 실시예 20 내지 22 중 어느 하나의 시스템에 있어서, 상기 공급물은 50 중량% 이상, 75 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 알킬 할라이드를 포함한다. 실시예 24는 실시예 20 내지 23 중 어느 하나의 시스템에 있어서, 알루미노실리케이트 촉매의 실리카 (SiO₂) 대 알루미나 (Al₂O₃) 비(SAR)가 100 미만, 바람직하게는 5 : 1 ~ 100 : 1, 보다 바람직하게는 10 : 1 ~ 90 : 1, 더욱 바람직하게는 20 : 1 ~ 80 : 1, 가장 바람직하게는 40 : 1 ~ 80 : 1이다. 실시예 25는 실시예 24의 시스템에 있어서, SAR이 30 : 1 ~ 50 : 1 또는 바람직하게는 약 40 : 1이다. 실시예 26은 실시예 24의 시스템에 있어서, 상기 SAR이 65 : 1 ~ 85 : 1, 바람직하게는 약 76 : 1이다. 실시예 27은 실시예 20 내지 26의 시스템에 있어서, 상기 알루미노실리케이트 촉매가 SSZ-13이다. 실시예 28은 실시예 20 내지 27 중 어느 하나의 시스템에 있어서, 공급물 스트림이 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 알코올을 포함하거나 알코올을 포함하지 않는다. 실시예 29는 실시예 28의 시스템에 있어서, 알코올이 메탄올 또는 에탄올이다. 실시예 30은 실시예 20 내지 29 중 어느 하나의 시스템에 있어서, 공급물 스트림이 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만의 옥시게네이트를 포함하거나 옥시게네이트를 포함하지 않는다. 실시예 31은 실시예 20 내지 30 중 어느 하나의 시스템에 있어서, 상기 알킬 할라이드가 메틸 할라이드이다. 실시예 32는 실시예 31의 시스템에 있어서, 메틸 할라이드가 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 플루오라이드 또는 메틸 아이오다이드 또는 이들의 조합이다. 실시예 33은 실시예 32에 있어서, 상기 메틸 할라이드가 메틸 클로라이드이다.

[0012] 다음은 본 명세서 전반에 걸쳐 사용되는 다양한 용어 및 어구의 정의이다.

[0013] 어구 "카보자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미노실리케이트 촉매"는 각각의 골격 구조에 인 원자를 포함하지 않는 촉매를 의미한다. 이러한 촉매의 비 제한적인 예는 SSZ-13이다. 이와 대조하여, 골격 구조에 인 원자를 포함하는 촉매의 예는 SAPO-34와 같은 실리코알루미노포스페이트(SAPO)이다.

[0014] 용어 "촉매"는 화학 반응의 속도를 변경시키는 물질을 의미한다. 촉매는 화학 반응 속도를 증가시키거나(즉, "양성 촉매") 반응 속도를 감소시킬 수 있다(즉, "음성 촉매"). 촉매는 촉매가 주기적으로 재생되는 순환 방식으로 반응에 참여한다. "촉매"는 촉매의 특성을 갖는 것을 의미한다.

[0015] "전환율"이란 용어는 생성물로 전환된 반응물의 물분율(즉, 퍼센트)을 의미한다.

- [0016] "선택도 (selectivity)"라는 용어는 특정 생성물로 전환된 반응물의 퍼센트를 지칭하며, 예를 들어, C₂ 올레핀 선택도는 에틸렌을 형성하는 클로로메탄의 퍼센트이고, C₃ 올레핀 선택도는 프로필렌을 형성하는 클로로메탄의 퍼센트이며, C₄ 올레핀 선택도는 부틸렌을 형성하는 클로로메탄의 퍼센트이다. 즉, 이에 따라 C₂-C₄ 올레핀 선택도는 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌을 형성하는 클로로메탄의 퍼센트이다. "최대" 선택도는 특정 조건에서 변환되는 반응물의 상한을 의미한다.
- [0017] 용어 "약" 또는 "대략"은 통상의 기술자가 이해하는 것과 거의 유사하게 정의된다. 비제한적인 일실시예에서, 상기 용어는 10 % 이내, 바람직하게는 5 % 이내, 더욱 바람직하게는 1 % 이내, 가장 바람직하게는 0.5 % 이내로 정의된다.
- [0018] 청구범위 또는 명세서에서 "포함한다", "함유한다", "포함하고 있다" 또는 "가지는"이라는 용어들 중 임의의 용어와 함께 사용될 때 "하나의" 또는 "하나"라는 용어의 사용은 "하나 이상", "적어도 하나" 및 "하나 또는 하나 초과"의 의미도 가진다.
- [0019] 용어 "중량 %", "부피 %" 또는 "몰 %"은 총 중량, 재료의 총 부피에 기초한 성분의 중량, 부피 또는 몰 퍼센트를 나타낸다, 또는 총 물을 포함 할 수 있다. 비 제한적인 예에서, 100 그램의 물질 중 10 그램의 성분은 10 중량 %의 성분이다.
- [0020] 용어 "포함하는"(및 "포함한다"와 이의 임의의 형태), "가지는"(및 "갖는"과 이의 임의의 형태), 또는 "포함"(및 이의 임의의 모든 형태) 또는 "함유"(및 이의 임의의 모든 형태)을 포함하거나 포괄하며, 추가되거나 언급되지 않는 구성 또는 공정 단계를 제한하지 않는다.
- [0021] 본 발명의 촉매는 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 개시된 특정 성분, 구성요소, 조성물 등을 "포함"하거나 "본질적으로 포함" 또는 "함유한다". 비제한적인 일실시예에서, "본질적으로 포함"의 어구와 관련하여 본 발명 촉매의 기본 및 신규한 특성은 클로로메탄, 특히 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌으로부터 올레핀을 다량으로 선택적으로 제조하는 능력이다.
- [0022] 본 발명의 다른 목적, 특징 및 이점은 다음의 도면, 상세한 설명 및 실시예를 통해 명확하게 설명할 것이다. 그러나, 본 발명의 특정 실시예를 나타내는 도면, 상세한 설명 및 일실시예는 단지 설명을 위한 것이며 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 사상 및 범위 내의 변경 및 수정이 본 발명의 상세한 설명으로부터 통상의 기술자에게 명확할 것이다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 보다 효율적인 알킬 할라이드로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 방법은 실질적으로 옥시게네이트가 없는 공급 원료와 함께 사용될 수 있어, 원하지 않는 관련 부산물의 생성을 감소시키거나 회피할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1a는 에틸렌으로부터 제조될 수 있는 다양한 화학 물질 및 생성물에 관한 차트이다.
- 도 1b는 프로필렌으로부터 제조될 수 있는 다양한 화학 물질 및 생성물에 관한 차트이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 클로로메탄으로부터 올레핀을 제조하기 위한 시스템의 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 촉매 및 SAPO-34 촉매에 대한 클로로메탄의 전환율(%)을 시간의 흐름에 따라 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 촉매에 대한 에틸렌 및 프로필렌 형성의 선택도 백분율을 시간에 대해 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 2.7/hr의 WHSV 및 0 MPa의 압력(P)에서 클로로메탄을 올레핀으로 전환시키는 동안 SSZ-13 촉매 샘플 A 및 B 및 비교대상인 SAPO-34 촉매에 대한 프로필렌 형성의 선택도를 시간에 대해 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 알킬 할라이드 공급물로부터 C₂-C₄ 올레핀을 제조하는 경우의 문제점의 해결수단을 제공한다. 이는 산성 알루미늄 노실리케이트 제올라이트 촉매의 사용을 전제로 한다. 특히, 카바자이트 제올라이트(예를 들어, SSZ-13 유형 촉

매)를 가지는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매의 사용을 전제로 한다. 놀랍게도, 본 발명의 알루미늄실리케이트 촉매는 SAPO 촉매와 비교하여 보다 높은 클로로메탄 전환율 및 유사한 올레핀 선택도를 갖는 것으로 밝혀졌다. 두 촉매가 모두 카바자이트 형 구조를 가지지만, 촉매는 상이한 산도 및 활성을 갖는다. 따라서, 촉매는 알킬 할라이드에 대해 상이한 성능 특성을 가진다. 임의의 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 이보다 높은 전환율은 실리코알루미늄오포스페이트 촉매보다 높은 산도를 갖는 알루미늄실리케이트 제올라이트에서 기인된다. 보다 높은 산도는 실리콘 원자 대신 결정 구조의 알루미늄 이온으로 인한 것이며, 이 때 실리코알루미늄오포스페이트 촉매에 산도를 제공하는 것이다.

[0026] 본 발명의 이러한 특징 및 다른 비제한적인 특징은 하기에서 보다 상세하게 논의된다.

[0027] **A. 알루미늄실리케이트 촉매**

[0028] 본 발명의 알루미늄실리케이트 촉매는 카바자이트(chabazite, CHA) 제올라이트 구조를 가지며 ABC-6 계열의 제올라이트에 속한다. 자연적으로 발생하는 카바자이트 제올라이트는 $(Ca, Na_2, K_2, Mg)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ 의 화학식을 가진다. 카바자이트 광물과 등구조(isostructural)인 알루미늄실리케이트 촉매는 합성을 통해 제조될 수 있다. 예를 들어, SSZ-13은 합성 CHA 구조형 알루미늄실리케이트 제올라이트이다. SSZ-13은 화학식 $RA_{12.4}Si_{33.6}O_{72} \cdot wH_2O$ ($1.4 < a < 27$)($0.7 < b < 4.3$)($1 < w < 7$)로 나타낼 수 있고, 이 때 R은 유기 템플레이트 또는 구조 유도 물질이며 촉매의 하소시 실질적으로 제거된다. 템플레이트 물질의 비제한적 예로는 N이 N, N, N-1-트리메틸아다만트암모늄 하이드록사이드(N,N,N-1-trimethyladamantammonium hydroxide), 벤질트리메틸 암모늄 하이드록사이드(benzyltrimethyl ammonium hydroxide), 콜린 클로라이드(choline chloride)등을 포함한다. 이러한 SSZ-13의 SAR 비율은 14 : 1 일 수 있다. 상기 SSZ-13 성분은 자연에서 발견되지 않는다. 상기 SSZ-13 촉매 및 다른 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매는 미국 특허 제4,496,786호에 개시되어 있거나 Zeolyst (미국), Johnson Matthey (미국), BASF (독일), Tricat (휴스턴), Eurecat (프랑스) Chevron (미국) 등으로부터 구입할 수 있다. 합성된 알루미늄실리케이트 촉매 제조의 비제한적인 예는 실리카, 알루미늄 실페이트 또는 알루미늄 하이드록사이드, 수산화 나트륨 및 탈이온수의 용액을 N,N,N-트리메틸-1-아다만트암모늄 하이드록사이드를 템플레이트로 하여 원하는 시간(예 : 4 일) 동안 160°C로 가열하는 단계 포함한다. CHA 형 구조로 제올라이트를 결정화시키기 위해 상기 용액을 냉각시킬 수 있다. 본 발명에서, CHA 구조를 갖는 알루미늄실리케이트 제올라이트는 100 : 1 이상의 SAR을 가질 수 있다. 본 발명의 일실시예에서, SAR은 5 : 1 ~ 100 : 1, 바람직하게는 10 : 1 ~ 90 : 1, 보다 바람직하게는 20 : 1 ~ 80 : 1, 또는 가장 바람직하게는 40 : 1 ~ 80 : 1의 범위 일 수 있고, 5 : 1, 6 : 1, 7 : 1, 8 : 1, 9 : 1, 10 : 1, 11 : 1, 12 : 1, 13 : 1, 14 : 1, 15 : 1, 16 : 1, 18 : 1, 19 : 1, 20 : 1, 21 : 1, 22 : 1, 23 : 1, 24 : 1, 25 : 1, 26 : 1, 27 : 1, 28 : 1, 29 : 30 : 1, 31 : 1, 32 : 1, 33 : 1, 34 : 1, 35 : 1, 36 : 1, 37 : 1, 38 : 1, 39 : 1, 40 : 1, 41 : 1, 43 : 1, 44 : 1, 45 : 1, 46 : 1, 47 : 1, 48 : 1, 49 : 1, 50 : 1, 51 : 1, 52 : 1, 53 : 1, 54 : 55 : 1, 56 : 1, 57 : 1, 58 : 1, 59 : 1, 60 : 1, 61 : 1, 62 : 1, 63 : 1, 64 : 1, 65 : 1, 66 : 1, 68 : 1, 69 : 1, 70 : 1, 71 : 1, 72 : 1, 73 : 1, 74 : 1, 75 : 1, 76 : 1, 77 : 1, 78 : 1, 79 : 80 : 1, 81 : 1, 82 : 1, 83 : 1, 84 : 1, 85 : 1, 86 : 1, 87 : 1, 88 : 1, 89 : 1, 90 : 1, 91 : 1, 93 : 1, 94 : 1, 95 : 1, 96 : 1, 97 : 1, 98 : 1, 99 : 1 또는 100 : 1일 수 있다. 본 발명의 다른 일실시예에서, SAR은 30 : 1 ~ 50 : 1, 바람직하게는 약 40 : 1의 범위 일 수 있다. 또는 SAR 비율은 65 : 1 ~ 85 : 1 또는 바람직하게는 약 76 : 1일 수 있다. SAR 비율을 100 : 1 미만으로 감소시키면, 종래의 SAPO-34 촉매와 비교하여 촉매의 산성 또는 활성이 증가된다. 본 발명의 일실시예에서, 상기 공급원으로부터 상업적으로 입수 가능한 미정제 SSZ-13이 사용된다. 그러나, 본 발명의 다른 일실시예에서, 변형된 SSZ-13이 사용된다. 각각의 SSZ-13 제올라이트에 대한 SAR은 제조 방법에 따라 달라질 수 있지만, 바람직하게는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매에 대한 100 : 1 미만의 SAR이 바람직하다. 본 발명의 다른 일실시예에서는, 촉매는 H-형태로 소성되거나 상업적으로 수득될 수 있다. 예를 들어, 촉매는 500 ~ 600°C, 510 ~ 590°C, 520 ~ 580°C, 530 ~ 570°C, 540 ~ 560°C 또는 550°C 에서 약 2 ~ 10 시간, 또는 8시간 동안 가열될 수 있다.

[0029] SSZ-13 분자체 촉매의 비교적 작은 기공 직경은 분자체의 기공보다 큰 분자가 제올라이트 골격/구조를 빠져 나가는 것을 억제하므로 C₂-C₄ 탄화수소의 보다 높은 선택적 형성을 가능하게 한다. 본 발명의 알루미늄실리케이트 촉매의 기공 직경은 약 3.7Å ~ 약 4Å 범위 일 수 있다. SSZ-13의 기공 크기는 약 3.72Å x 3.72Å이다. 이와 유사하게, 알루미늄실리케이트 촉매의 기공 부피는 0.20 ~ 0.4 ml/g, 0.25 ~ 0.35 ml/g, 0.27 ~ 0.32 ml/g 또는 약 0.29 ml/g 일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일실시예에서, 본 발명의 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매는 아레니우스 이론에 의해 정의된 바

와 같이 산성이거나 브룬스테드-로리 산이다. (Bordia 등, J. Phys. Chem B. 2005, 109, 2279-2784 참조). SAPO-34 촉매 및 SSZ-13은 모두 암모니아-온도 프로그램된 탈착 분석(ammonia-temperature programmed desorption analysis)을 사용하여 결정된 바와 같이 두 개의 산점을 가진다. 본 발명의 실시예 부분에 개시된 바와 같이, SAPO-34 촉매는 SSZ-13 촉매(예를 들어, 173 및 371에서의 SAPO-34, 175 및 440에서의 SSZ-13)보다 저온에서 탈착한다. 임의의 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 더 높은 탈착 온도는 보다 강한 산점 또는 보다 높은 활성과 관련이 있다.

[0031] 본 발명의 일실시예에서, 알루미늄오실리케이트 제올라이트 촉매는 도편 트로서 다른 금속을 포함 할 수 있다. 도편트의 비제한적인 예로 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 아연(Zn), 망간(Mn) 및 몰리브덴(Mo)을 포함한다. 도편트는 공지된 도편트 기술, 예를 들어, 함침, 이온 교환, 화학 증착 등을 사용하여 촉매에 첨가 될 수 있다. 도편트의 양은 촉매의 목적하는 활성에 따라 좌우될 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 도편트의 양은 0.00001 중량% ~ 0.05 중량%일 수 있다.

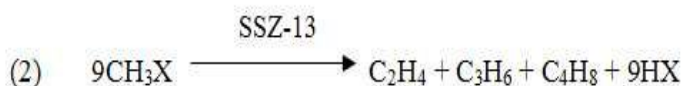
[0032] B. 알킬 할라이드 공급물

[0033] 알킬 할라이드 공급물은 하나 이상의 알킬 할라이드를 포함 할 수 있다. 알킬 할라이드 공급물은 알킬 할라이드, 알킬 디할라이드, 알킬 트리할라이드, 바람직하게는 전체 할로겐화물에 대해 10 % 미만의 다른 할로겐화물을 갖는 알킬 모노 할라이드를 포함할 수 있다. 또한, 알킬 할라이드 공급물은 비활성 화합물로서 질소, 헬륨, 수증기 등을 포함할 수 있다. 공급물 중의 알킬 할라이드는 하기 구조를 가질 수 있다: $C_nH_{(2n+2)-m}X_m$, 상기 n 및 m은 정수이고, n은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1, m은 1 내지 3 범위이고 가장 바람직하게는 1이다. 또한, X는 Br, F, I 또는 Cl이다. 본 발명의 일실시예에서, 공급물은 C₂-C₄ 올레핀을 포함 하는 올레핀 탄화수소 생성물을 제조하기에 충분한 반응 조건 하에서 적어도 50 중량%의 알킬 할라이드를 포함 한다. 본 발명의 다른 일실시예에서, 공급물은 75 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 가장 바람직하게는 90 중량% 이상의 알킬 할라이드를 포함할 수 있다. 알킬 할라이드의 비제한적인 예는 메틸 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 플루오라이드 또는 메틸 아이오다이드, 또는 이들의 임의 조합물을 포함한다. 본 발명의 바람직한 일실시예에서, 메틸 할라이드는 클로로 메탄이다. 본 발명의 일실시예에서, 공급물은 10 중량% 미만의 옥시게네이트 화합물(예 : 알코올), 보다 바람직하게는 5 중량% 미만의 옥시게네이트, 가장 바람직하게는 1 중량% 미만, 또는 9 중량%, 8 중량%, 7 중량%, 6 중량%, 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 2 중량%, 1 중량%, 0.9 중량%, 0.8 중량%, 0.7 중량%, 0.6 중량%, 0.5 중량%, 0.4 중량%, 0.3 중량%, 0.2 중량%, 0.1 중량%, 0.05 중량% 또는 0.01 중량% 미만의 옥시게네이트를 포함하거나 실질적으로 옥시게네이트를 포함하지 않는다. 만일 옥시게네이트가 스트림에 존재한다면, 이들은 메탄올 또는 에탄올 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[0034] 알킬 할라이드, 특히 클로로메탄은 400 ~ 450℃ 및 상승된 압력 하에서 메탄의 열 염소화에 의해 상업적으로 제조된다. 메탄을 메틸 클로라이드로 촉매를 이용하여 염화산소화하는 것도 공지되어있다. 또한, 메틸 클로라이드는 촉매를 이용하여 180 ~ 200 °C에서 메탄올과 HCl의 반응에 의해 공업적으로 제조된다. 또는, 메틸 할라이드는 광범위한 공급원(예 : Praxair, Danbury, CT, Sigma-Aldrich Co. LLC, St. Louis, MO, BOC Sciences USA, Shirley, NY)으로부터 상업적으로 입수 가능하다. 본 발명의 바람직한 일실시예에서, 메틸 클로라이드 및 메틸 브로마이드는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0035] C. 올레핀 생성

[0036] 본 발명의 알루미늄오실리케이트(예 : SSZ-13) 촉매는 알킬 할라이드의 C₂-C₄ 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌으로의 전환을 촉매한다. 반응식 (1)은 SSZ-13을 사용하여 메틸 클로라이드를 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌으로 전환시키는 예이다.



[0037]

[0038] 상기 X는 Br, F, I 또는 Cl이다. 상기 반응은 C₂-C₄ 올레핀 외에 메탄, C₅ 올레핀, C₂-C₅ 알케인 및 벤젠, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 화합물 등의 일부 부산물을 생성할 수 있다. 생성된 할로산은 올레핀 생성물 스트림으로부터 분리되어 다른 다운스트림 공정에서 사용될 수 있다. 예를 들어, HCl은 알킬 할라이드로부터 생성될 수 있다. 상기 HCl은 올레핀 생성물로부터 분리되어 옥시 염화수소 단위(oxyhydrochlorination unit)로 제공 될 수

있다. 옥시 염화수소 화에서, 상기 HCl은 메탄 및 산소와 반응하여 클로로메탄 및 물을 생성할 수 있다. 이렇게 생성된 클로로메탄은 올레핀 생산을 위한 공급원이 되어 반응에서 생성되는 모든 염소를 사용할 수 있다.

[0039]

올레핀 제조에 충분한 조건들(예를 들어, 화학식 2에 나타난 바와 같이 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌)은 온도, 시간, 알킬 할라이드 농도, 공간 속도 및 압력을 포함한다. 올레핀 제조를 위한 온도 범위는 약 200 ~ 600°C, 바람직하게는 300 ~ 500°C 범위일 수 있다. 보다 바람직하게는, 온도 범위는 350 ~ 450°C 일 수 있다. 바람직하게는 0.5 ~ 10 h⁻¹, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5h⁻¹, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 3h⁻¹의 중량 시간당 공간 속도 (WHSV)를 가지는 알킬 할라이드가 사용될 수 있으며, 가장 바람직하게는 0.5 h⁻¹, 1 h⁻¹, 1.5 h⁻¹, 2 h⁻¹, 2.5 h⁻¹, 3 h⁻¹ 일 수 있다. 알킬 할라이드의 올레핀으로의 전환은 1.4 MPa (200 psig) 미만, 바람직하게는 0.7 MPa (100 psig) 미만, 더욱 바람직하게는 0.3 MPa (50 psig) 미만, 가장 바람직하게는 0.14 MPa 미만 20 psig)의 압력 하에서 수행될 수 있다. 또한, 본 발명에 사용된 압력은 0.101 MPa 또는 대기 조건일 수 있다. 통상적으로, 올레핀 제조 조건은 반응기의 유형에 따라 달라질 수 있다. 상기 방법은 제조된 올레핀 탄화수소 생성물을 사용하여 생성된 올레핀 탄화수소 생성물을 수집 또는 저장하여 석유화학제품 또는 폴리머를 생성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0040]

D. 촉매 활성/선택도

[0041]

알킬 할라이드 전환율에 의해 측정된 촉매 활성은 알킬 할라이드의 공급되는 물에 대해 환산된 알킬 할라이드의 %몰로서 표현 될 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에서, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌의 최대 조합 선택도는 특정 반응 조건 하에서 적어도 85%이다. 개별 제품으로서, 에틸렌의 최대 선택도는 30% ~ 55%의 범위일 수 있고, 프로필렌의 최대 선택도는 20 % ~ 35 % 범위일 수 있다. 에틸렌 및 프로필렌의 최대 조합 선택도는 5 시간에 65 %이상 또는 65 % ~ 75 %, 또는 66 %, 67 %, 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 % 또는 75 %일 수 있다. 본 발명의 일실시예에서, C₄ 알켄의 최대 선택도는 0 ~ 15 %, 0 ~ 10 % 또는 0 ~ 5 %의 C₄ 알켄 또는 0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 % 또는 15 % C₄- 알켄일 수 있다. C₄ 알켄의 비제한적인 예로는 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐 및 이소부텐을 포함한다. 또한, 상기 공정 중에 생성되는 방향족 화합물의 최대 선택도는 1 % 미만 또는 0.5 % 미만이다 (예를 들어, 0.9 %, 0.8 %, 0.7 %, 0.6 %, 0.5 %, 0.4 %, 0.3 %, 0.2 % 0.1 % 이하). 또한, C₂-C₄ 알케인의 최대 선택도는 특정 반응 조건 하에서 약 2 % 미만 또는 1 % 미만(예를 들어, 1.9 %, 1.8 %, 1.7 %, 1.6 %, 1.5 %, 1.4 %, 1.3 %, 1.2 %, 1.1 %, 1.0 %, 0.9 %, 0.8 %, 0.7 %, 0.6 %, 0.5 %, 0.4 %, 0.3 %, 0.2 %, 0.1 % 미만)일 수 있다. 예를 들어, 클로로 메탄(CH₃Cl)은 하기의 공식에 의해 생성물의 전환율과 최대 선택도를 정의하는 데 사용된다.

$$\% \text{CH}_3\text{Cl 전환율 } n = \frac{(\text{CH}_3\text{Cl})^\circ - (\text{CH}_3\text{Cl})}{(\text{CH}_3\text{Cl})^\circ} \times 100$$

[0042]

상기 (CH₃Cl)[°] 및 (CH₃Cl)은 각각 공급물 및 반응 생성물 중의 메틸 클로라이드의 몰수이다.

[0044]

최대 선택도는 C-몰%로 정의되며 하기와 같이 에틸렌, 프로필렌 등에 대해 정의된다 :

$$\% \text{에틸렌 선택도} = \frac{2(\text{C}_2\text{H}_4)}{(\text{CH}_3\text{Cl})^\circ - (\text{CH}_3\text{Cl})} \times 100$$

[0045]

상기 분자는 탄소로 조정된 에틸렌의 몰수이고 분모는 전환된 탄소의 몰수이다.

[0047] 프로필렌에 대한 최대 선택도는 하기와 같이 표현될 수 있다 :

$$\% \text{ 프로필렌 선택도} = \frac{3(\text{C}_3\text{H}_6)}{(\text{CH}_3\text{Cl})^\circ - (\text{CH}_3\text{Cl})} \times 100$$

[0048]

[0049] 상기 분자는 탄소로 조정된 프로필렌의 몰수이며, 분모는 전환된 탄소의 몰수이다.

[0050] 부틸렌에 대한 최대 선택도는 하기와 같이 표현될 수 있다 :

$$\% \text{ 부틸렌 선택도} = \frac{4(\text{C}_4\text{H}_8)}{(\text{CH}_3\text{Cl})^\circ - (\text{CH}_3\text{Cl})} \times 100$$

[0051]

[0052] 상기 분자는 탄소로 조정된 부틸렌의 몰수이고, 분모는 탄소의 몰수이다.

[0053] 방향족 화합물에 대한 선택도는 하기와 같이 표현될 수 있다 :

$$\% \text{ 방향족 선택도} = \frac{6(\text{C}_6\text{H}_6) + 7(\text{C}_7\text{H}_8) + 8(\text{C}_8\text{H}_{10})}{(\text{CH}_3\text{Cl})^\circ - (\text{CH}_3\text{Cl})} \times 100$$

[0054]

[0055] 상기 분자는 탄소로 조정된 방향족 화합물(벤젠, 톨루엔 및 자일렌)의 몰수이며 분모는 전환된 탄소의 몰수이다.

[0056] E. 올레핀 제조 시스템

[0057] 도 2를 참조하면, 본 발명의 카바자이트 제올라이트 구조를 가지는 알루미늄실리케이트 제올라이트 촉매(예를 들어, SSZ-13)로 알킬 할라이드를 올레핀 탄화수소 생성물로 전환시키는 데 사용할 수 있는 시스템(10)이 도시되어 있다. 상기 시스템(10)은 할로젠화 알킬 공급원(11), 반응기(12) 및 수집 장치(13)를 포함할 수 있다. 알킬 할로젠 공급원(11)은 반응기의 유입구(17)를 통해 반응기(12)와 유체 연통하도록 구성될 수 있다. 사용된 알킬 할라이드 공급물(11) 및 촉매(14)의 양은 시스템(10)에 의해 주어진 양의 생성물을 달성하기 위해 원하는 대로 개질될 수 있다. 상술한 바와 같이, 알킬 할라이드 공급원은 반응기(12) 내에 유입되는 알킬 할라이드의 양을 규제하여 구성된다. 상기 반응기(12)는 본 발명의 SSZ-13 제올라이트 촉매(14)를 갖는 반응 구역(18)을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 반응기의 비제한적인 예로 2개 이상의 반응기가 사용될 때 고정층 반응기, 유동층 반응기, 버블링층 반응기, 슬러리 반응기, 회전식 가마 반응기(rotating kiln reactors) 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 상업적 공정에서는, 반응기(12)는 촉매 재생기 유닛을 갖는 유동층 반응기이다. 반응기(12)는 반응 구역(18)에서 제조된 생성물을 위한 출구(15)를 포함할 수 있다. 제조된 생성물은 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌을 포함할 수 있다. 수집 장치(13)는 출구(15)를 통해 반응기(12)와 유체 연통될 수 있다. 유입구(17) 및 출구(15)는 원하는 대로 개폐될 수 있다. 수집 장치(13)는 다른 용도를 위해 원하는 반응 생성물(예 : C₂-C₄ 올레핀)을 저장, 추가 처리 또는 이송하도록 구성될 수 있다. 상기 알킬 할라이드는 유입구(17)를 통해 반응 구역(18)에 유입될 수 있고, 목적하는 올레핀 반응 생성물을 생성하기 위해 카바자이트 제올라이트 구조(예 : SSZ-13)와 접촉할 수 있다. 목적하는 반응 생성물은 출구(15)를 통해 반응 구역(18)을 빠져 나간다. 도 1은 본 발명에 따른 촉매 및 제조방법으로부터 제조된 프로필렌 및 에틸렌의 비제한적인 용도를 제공한다. 또한, 상기 시스템(10)은 가열원(16)을 포함할 수 있다. 상기 가열원(16)은 반응 영역(18)을 알킬 할라이드 공급물에서 알킬 할라이드를 올레핀 탄화수소 생성물로 전환시키기에 충분한 온도(예를 들어, 300 ~ 500 °C)까지 가열할 수 있다. 가열원(16)의 비제한적인 예로 온도 제어식 로가 있다. 또한, 임의의 미반응 알킬 할라이드를 재순환시켜 알킬 할라이드 공급물에 포함시켜 알킬 할라이드의 올레핀 생성물로의 전체 전환율을 최대화할 수 있다. 또한, C₅+ 올레핀 및 C₂+ 알케인과 같은 특정 생성물 또는 부산물은 상업적으로 가치있는 화학 물질 (예 : 프로필렌)을 생산하기 위해 다른 공정에서 분리되어 사용될 수 있다. 이는 본 발명의 알킬 할라이드 전환 방법의 효율 및 상

업적 가치를 증가시킨다.

[0058] 실시예

[0059] 본 발명은 실시예에 의해 보다 상세히 설명된다. 하기 실시예는 단지 예시적인 목적을 위해 제공되는 것이며, 본 발명을 어떤 방식으로든 제한하려는 것은 아니다. 통상의 기술자는 본질적으로 동일한 결과를 산출하기 위해 변경 또는 변형 될 수 있는 다양하고 중요하지 않은 파라미터를 쉽게 인식할 수 있을 것이다.

[0060] 실시예 1(촉매 준비)

[0061] Si : K : R : H₂O : Al₂가 102 : 9 : 28 : 870 : 1의 겔 조성을 가지는 SSZ-13 촉매를 다음과 같이 합성하였다. N, N, N, 트리메틸-1-아다만트암모늄 하이드록사이드(41.34 g, 25%)를 KOH(0.97 g)와 혼합하였다. 황산 알루미늄 옥타데카하이드레이트(1.16 g, 98 %)를 교반하면서 혼합물에 첨가하였다. 또한, 혼합물을 회석하기 위해 탈이온수(80.3g)를 첨가하였다. 콜로이드성 실리카(Ludox AS-40, 26.28g, 40 % Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 교반하면서 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가로 45분간 교반하였다. 생성된 겔을 테프론(Teflon) 라이닝된 오토클레이브에 로딩하고 교반(60 rpm)하면서 5일 동안 160℃로 가열하였다. 결정화가 완료된 후 생성물을 여과하고 3L의 탈이온수로 세척한 후 밤새 건조하였다(90℃). 제올라이트 분말을 550℃에서 7 시간 동안 하소시킨 후, 분말 X-선 회절로 분석하여 CHA 구조를 확인하였다.

[0062] 실시예 2(촉매 산도 특성)

[0063] 상기 SSZ-13 및 SAPO-34의 산도는 각각 교정시 50 cc/분의 유속에서 He 중의 5% NH₃를 사용하는 암모니아-온도 프로그램된 탈착 분석(ammonia-temperature programmed desorption analysis) 및 50.04 cm³ STP/min의 유속을 통해 측정되었다. 표 1 및 표 2는 SSZ-13 및 SAPO-34 각각에 대한 최고 피크 수, 최대 피크 높이에서의 온도(℃), 양(cm³/g STP) 및 피크 농도를 백분율로 나타낸다.

[0064] 표 1 (SSZ-13)

피크 수	최대 피크 높이에서의 온도 (°C)	양 (cm ³ /g STP)	피크 농도(%)
1	178.53	3.38	0.18
2	441.06	6.71	0.12

[0066] 표 2 (SAPO-34)

피크 수	최대 피크 높이에서의 온도 (°C)	양 (cm ³ /g STP)	피크 농도(%)
1	173.84	8.67	0.44
2	371.39	20.25	0.50

[0068] 실시예 3 (450℃, OMPa에서 메틸 클로라이드로부터 올레핀으로의 전환)

[0069] 본 발명의 SSZ-13 촉매 A 및 B 및 비교 촉매 SAPO-34 각각을 약 450℃ 에서 약 10 시간 이상 동안 고정층 관형 반응기를 사용하여 클로로메탄 전환율을 시험하였다. 촉매 테스트를 위해, 분말 촉매를 가압한 후 분쇄하고 20 ~ 40 메시 스크린 사이의 크기로 만들었다. 각각의 시험에서 스테인레스 스틸 관형 (1/2-인치 외경) 반응기에 새로운 크기(20-40 메쉬)의 촉매(1.0g)를 넣었다. 촉매를 N₂ 흐름(100 cm³/분)하에서 200℃ 에서 1시간 동안 건조시킨 다음, 온도를 450℃ 로 상승시키고, N₂를 20 mol% CH₃Cl을 함유하는 메틸 클로라이드 공급물 (90 cm³/분)으로 대체하였다. CH₃Cl의 중량 시간당 공간 속도(WHSV)는 약 0.8h⁻¹ ~ 3.0h⁻¹이었고, 반응기 유입구의 압력은 약 OMPa이었다. 본 발명의 촉매 (SSZ-13 촉매 A - C) 및 비교 촉매 SAPO-34의 SAR, CH₃Cl 전환율, 턴오버 주파수(TOF), C₂ 퍼센트 선택도, C₃ 퍼센트 선택도를 하기 표 3에 나타내었다. 선택도는 클로로메탄을 기반으로 하고 탄소-기반이다.

[0070] 표 3

샘플	SAR	최대 공간 시간 수율(Space Time Yield, STY)에서 측정					
		전환율 (%)	TOF	C ₂ 선택도 (%)	C ₃ 선택도 (%)	STY ¹	C ₂ -C ₃ 수율 (%)
A	76.0	99.65	2.69	51.97	21.94	1.27	73.64
B	40.0	98.93	2.67	34.95	33.99	1.27	68.20
비교샘플	0.36	89.89	2.43	45.15	41.25	1.44	77.67

¹STY: Tonnes [C₂+C₃]/Tonnes Cat/hr, WHSV=2.7 및 압력은 0 MPa.

[0071]

[0072]

도 3은 2.7/hr의 WHSV 및 0MPa의 압력에서 비교 SAPO-34 샘플과 비교하여 SSZ-13 촉매 샘플 A 및 B에 대한 클로로메탄의 스트림 전환율을 나타내는 그래프이다. 상기 점선은 SSZ-13 촉매 A를 나타내고, 실선은 SSZ-13 촉매 B를 나타내며, 원형 데이터 마커를 갖는 선은 SAPO-34를 나타낸다. 도 4는 2.7/hr의 WHSV 및 0MPa의 압력에서 클로로메탄을 올레핀으로 전환시키는 동안 SSZ-13 촉매 샘플 A 및 B 및 비교 SAPO-34 촉매에 대한 에틸렌 형성의 스트림 선택도에 대한 시간을 나타내는 그래프이다. 실선은 SSZ-13 촉매 A에 대한 에틸렌 전환을 나타내고, 점선은 SSZ-13 촉매 B에 대한 에틸렌 전환을 나타내며, 원형 데이터 마커를 갖는 데이터 라인은 비교 촉매 SAPO-34에 대한 에틸렌 전환을 나타낸다. 무화과. 도 5는 2.7 / hr의 WHSV 및 0 MPa의 P에서 클로로 메탄을 올레핀으로 전환시키는 동안 SSZ-13 촉매 샘플 A 및 B 및 비교 촉매 SAPO-34 에 대한 프로필렌 형성의 스트림 선택도-시간을 나타내는 그래프이다. 상기 실선은 SSZ-13 촉매 A에 대한 프로필렌 전환을 나타내고, 점선은 SSZ-13 촉매 B에 대한 에틸렌 전환을 나타내며, 원형 데이터 마커를 갖는 데이터 라인은 비교 촉매 SAPO-34에 대한 프로필렌 전환을 나타낸다. 상기 자료로부터, 본 발명의 SSZ-13 촉매는 SAPO-34와 유사한 에틸렌 및 프로필렌 선택도를 가지나, 보다 높은 메틸 클로라이드의 전환율(예를 들어, 약 10% 높음)을 가짐을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 촉매는 SAPO-34 촉매를 사용하여 알킬 할라이드를 올레핀으로 전환시키는 경우에서의 알킬 할라이드의 올레핀으로의 낮은 전환율에 대한 해결 수단을 제공한다.

부호의 설명

[0073]

- 10 알킬 할라이드를 올레핀 탄화수소 생성물로 전환시키기 위한 시스템
- 11 할로젠화 알킬 공급원
- 12 반응기
- 13 수집 장치
- 14 촉매
- 15 출구
- 16 가열원
- 17 유입구
- 18 반응 영역

도면

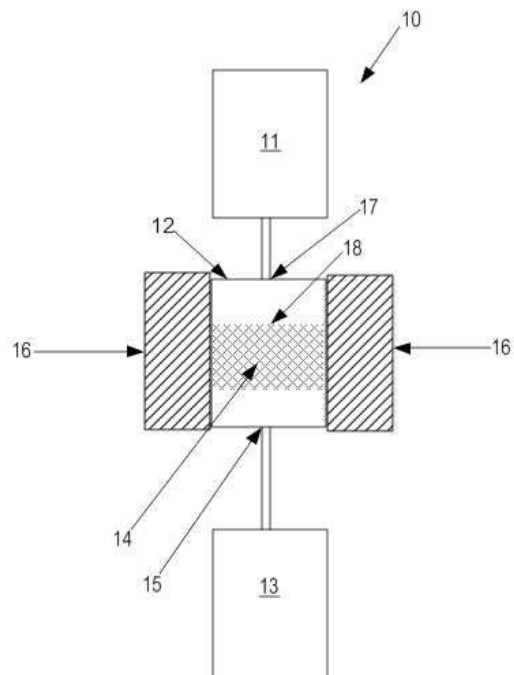
도면1a



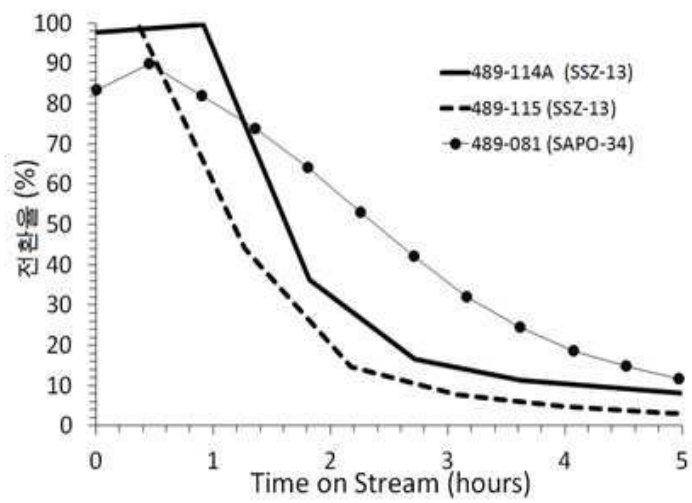
도면1b



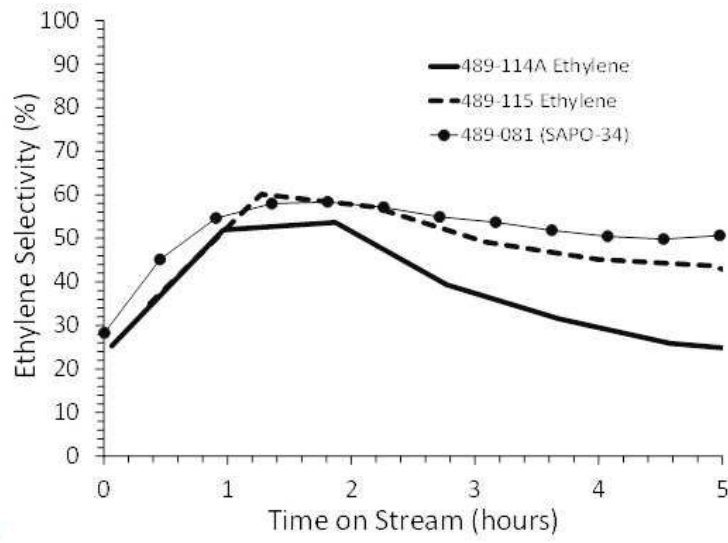
도면2



도면3



도면4



도면5

