



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0037087  
(43) 공개일자 2008년04월29일

(51) Int. Cl.  
C07C 4/06 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)  
C07C 11/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7006301  
(22) 출원일자 2008년03월14일  
심사청구일자 2008년03월14일  
번역문제출일자 2008년03월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/318297  
국제출원일자 2006년09월14일  
(87) 국제공개번호 WO 2007/032448  
국제공개일자 2007년03월22일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2005-00270323 2005년09월16일 일본(JP)

(71) 출원인  
아사히 가세이 케미칼즈 가부시카가이사  
일본 도쿄도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2  
(72) 발명자  
다카마쯔, 요시카즈  
일본 100-8440 도쿄도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2  
노무라, 고우지  
일본 100-8440 도쿄도 지요다꾸 유라꾸쵸 1-1-2  
(74) 대리인  
이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 9 항

**(54) 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 탄화수소 원료로부터 접촉 전화에 의해 에틸렌 및 프로필렌을 제조하기 위한, 고수율, 고선택성, 내코킹 열화성, 내재생 열화성이 우수한 촉매의 제공을 과제로 한다. 본 발명은, 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 20 질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를 반응기 내에서 하기의 (1) 내지 (6)의 요건을 만족하는 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시키고, 상기 올레핀의 접촉 전화 반응을 행하여 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이다.

- (1) 상기 제올라이트가 5 내지 6.5 Å의 세공 직경을 갖는 중간 세공 직경 제올라이트이다.
- (2) 상기 제올라이트가 실질적으로 양성자를 포함하지 않는다.
- (3) 상기 제올라이트가 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유한다.
- (4) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매가 실리카를 결합제로 하는 것이다.
- (5) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 압력 강도가 2.5 N/mm 이상이다.
- (6) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 H 교환형에서의 나트륨 함유량이 500 ppm 이하이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 20 질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를 고정상형 반응기 내에서 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시켜, 상기 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법이며, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매가 하기의 요건 (1) 내지 (6)을 만족하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

- (1) 상기 제올라이트가 5 내지 6.5 Å의 세공 직경을 갖는 중간 세공 직경 제올라이트이고,
- (2) 상기 제올라이트가 실질적으로 양성자를 포함하지 않고,
- (3) 상기 제올라이트가 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하고,
- (4) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매가 실리카를 결합제로 하는 것이고,
- (5) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 압력 강도가 2.5 N/mm 이상이고,
- (6) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 H 교환형에서의 나트륨 함유량이 500 ppm 이하이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 탄화수소 원료가 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 상기 탄화수소 원료의 중량에 대하여 50 질량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트가 이온 교환에 의해 은과 알칼리 금속을 담지하고, 실질적으로 양성자를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트가 ZSM-5형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트의 실리카 알루미늄 몰비가 800 이상 2,000 이하인 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 성형시에, 실리카 결합제원으로서 5 내지 40 nm의 입경을 갖는 실리카졸을 사용하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매가 탄화수소 원료와의 접촉에 앞서서, 수증기의 존재하에 500 °C 이상의 온도에서 가열 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고정상형 반응기가 단일형 고정상형 반응기인 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접촉 전화 반응의 반응 조건이 반응 온도: 500 내지 580 °C,

탄화수소 원료의 분압: 0.05 내지 0.3 MPa, 중량 시간 공간 속도: 2 내지 10 시간<sup>-1</sup>인 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

## 명세서

### 기술분야

<1> 본 발명은, 탄화수소 원료로부터 접촉 전화(catalytic conversion)에 의해 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 탄화수소 원료로부터 고정상 반응기 내에서 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시켜 접촉 전화 반응을 행하여 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

<2> 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 접촉 전화하는 방법에 대해서는, 많은 방법이 알려져 있으며, 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 접촉 전화하여 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 대해서도 많은 보고가 있다.

<3> 그러나, 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 접촉 전화하여, 에틸렌 및 프로필렌을 효율적으로 장기간에 걸쳐서 안정적으로 제조하는 것은, 이하의 이유에 의해 곤란하였다.

<4> 에틸렌 및 프로필렌은, 제올라이트 촉매의 존재하에서의 올레핀류의 방향족 탄화수소로의 전화 반응의 중간체이며, 촉차 반응에 의해 방향족 탄화수소로 전화된다. 따라서, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를 접촉 전화하여, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하고자 하는 경우, 목적물을 고수율로 얻기 위해서는, 촉매의 활성이나 반응 조건을 엄밀히 조절할 필요가 있다. 즉, 촉매의 활성이 지나치게 높거나, 접촉 시간이 지나치게 길면, 생성된 에틸렌 및 프로필렌은 촉차 반응에 의해 방향족 탄화수소로 전화된다. 반대로, 촉매의 활성이 지나치게 낮거나, 접촉 시간이 지나치게 짧으면, 에틸렌 및 프로필렌의 수율이 저하된다.

<5> 한편, 올레핀은 반응성이 높기 때문에, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를 접촉 전화 반응을 행하면, 촉매의 표면에서 탄소질의 석출(코킹)이 발생하기 쉽다. 이 때문에, 전화 반응을 계속적으로 행하고 있는 동안, 코킹에 의해 촉매가 열화(코킹 열화)되어 촉매 활성이 저하된다.

<6> 코킹 열화에 의해 촉매 활성이 저하된 촉매는, 일반적으로 산소 함유 가스의 존재하에 가열하고, 코크를 연소 제거시킴으로써, 촉매 활성을 회복시킬 수 있다. 그러나, 이 재생 조작을 반복하면, 촉매 활성이 충분히 회복되지 않게 된다. 이것은, 상기한 재생 조작에서 코크의 연소에 의해 수증기가 발생하고, 이 수증기의 존재하에 제올라이트가 가열될 때, 제올라이트 결정으로부터 제올라이트의 활성점인 알루미늄이 이탈함으로써, 촉매의 영구적 열화(재생 열화)가 발생하기 때문이다.

<7> 상기한 바와 같이, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료의 접촉 전화 반응을 행하면, 특히 코킹이 발생하기 쉽고, 재생 조작을 빈번히 행할 필요가 있기 때문에, 재생 열화가 매우 발생하기 쉽다.

<8> 하기 특허 문헌 1에는, 양성자형 ZSM-5 제올라이트를 사용하여 탄소수 5 이상의 파라핀, 올레핀 및/또는 시클로 파라핀(나프텐)을 방향족 탄화수소, 에틸렌 및 프로필렌으로 전화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이 방법에서는, 방향족 탄화수소는 비교적 고수율로 얻어지지만, 에틸렌 및 프로필렌의 수율은 낮다.

<9> 하기 특허 문헌 2에는, 양성자형 ZSM-5 제올라이트를 사용하여 탄소수 2 내지 4의 올레핀, 파라핀을 방향족 탄화수소, 에틸렌 및 프로필렌으로 전화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이 방법에서도, 방향족 탄화수소는 비교적 고수율로 얻어지지만, 에틸렌 및 프로필렌의 수율은 낮다.

<10> 하기 특허 문헌 3 및 특허 문헌 4에는, 알루미늄노인산염계 분자체를 사용하여, 부텐을 에틸렌 및 프로필렌으로 전환하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이 방법에서도, 에틸렌 및 프로필렌의 수율은 낮다.

<11> 하기 특허 문헌 5에는, 특정한 조성을 갖는 탄소수 4 이상의 파라핀과 올레핀의 혼합물로 이루어지는 탄화수소 원료를 양성자형 ZSM5 제올라이트에 접촉시킴으로써, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이 방법에서는 전화율이 낮기 때문에, 미반응 원료를 대량으로 리사이클할 필요가 있다.

<12> 하기 특허 문헌 6에는, 인을 함유하는 특정한 양성자형 ZSM5 제올라이트를 사용하여 탄소수 3 내지 20의 탄화수

소를 에틸렌 및 프로필렌으로 전화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이 방법에서는, 올레핀을 원료로 한 경우에 대해서는, 원료 공급 1분 후의 초기 성능만이 평가되어 있다.

- <13> 이상의 방법에 공통되는 특징으로서, 양성자형 제올라이트가 사용되고 있는 것을 들 수 있다. 양성자형 제올라이트의 경우, 일반적으로 산 강도가 강하기 때문에, 에틸렌과 프로필렌이 축차적으로 방향족 탄화수소로 전화되기 쉽고, 에틸렌 및 프로필렌의 수율을 향상시키는 것이 곤란하다. 또한, 올레핀을 함유하는 탄화수소 원료를 사용했을 때, 코킹 열화나 재생 열화를 일으키기 쉽다.
- <14> 하기 특허 문헌 7에는, 양성자를 함유하는 종래의 제올라이트 촉매와는 상이한 양성자를 함유하지 않는 제올라이트 촉매, 및 이 촉매를 사용하여 탄화수소 원료를 에틸렌 및 프로필렌과 단환 방향족 탄화수소로 전화하는 방법이 개시되어 있다.
- <15> 이 방법에서 사용되는 촉매는, 재생 열화를 일으키기 어렵다는 점에서는 유효하지만, 코킹 열화에 대한 문제는 해결되어 있지 않다. 따라서, 올레핀을 다수 함유하는 탄화수소 원료를 사용할 때에는, 코킹 열화를 일으키기 쉽다.
- <16> 하기 특허 문헌 8에는, 실리카 알루미나 몰비가 200 내지 5000인 IB족 금속을 함유하는 비양성자형 중간 세공 직경 제올라이트를 사용하여, 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 에틸렌 및 프로필렌으로 전화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허에는, 촉매 성형 방법에 의한 촉매 성능으로의 많은 영향이나, 촉매 성형 방법에 의한 촉매 강도와 그 악영향에 대해서는 아무런 기재도 되어 있지 않다.
- <17> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (소)49-41322호 공보
- <18> 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 (소)50-49233호 공보
- <19> 특허 문헌 3: 미국 특허 제4,527,001호 공보
- <20> 특허 문헌 4: 미국 특허 제4,613,721호 공보
- <21> 특허 문헌 5: 일본 특허 공개 (평)3-27327호 공보
- <22> 특허 문헌 6: 일본 특허 공개 (평)6-73382호 공보
- <23> 특허 문헌 7: 국제 공개 제1996/013331호 팜플렛
- <24> 특허 문헌 8: 국제 공개 제2000/010948호 팜플렛

**발명의 상세한 설명**

- <25> 본 발명은, 탄화수소 원료로부터 접촉 전화에 의해 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법, 더욱 상세하게는 탄화수소 원료로부터 접촉 전화에 의해 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법이며, 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 20 질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를 고정상 반응기 내에서 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시켜, 상기 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <26> 종래 제안된 기술에서는, 우선 양성자형 제올라이트를 촉매로서 사용하는 경우, 상기 촉매는 일반적으로 산 강도가 강하기 때문에, 에틸렌과 프로필렌이 축차적으로 방향족 탄화수소로 전화되기 쉽고, 에틸렌 및 프로필렌의 수율을 향상시키는 것이 곤란하다. 또한, 올레핀을 함유하는 탄화수소 원료를 사용했을 때, 코킹 열화나 재생 열화를 일으키기 쉽다는 문제점이 있다.
- <27> 최근, 제안된 비양성자형 제올라이트를 사용하는 예로서, 상기 특허 문헌 8을 들 수 있다. 그러나, 상기 특허 문헌 8에는, 접촉 전화 반응을 간편한 단열형 고정상 반응기에서 실시하는 경우, 중요한 제올라이트 함유 성형체 촉매의 강도에 대해서는 일체 기재가 없다. 또한, 제올라이트 그 자체의 활성, 내열화성에 대해서는 상세히 개시되어 있지만, 성형체로 한 경우 그 성능을 유지할 수 있는지에 대한 기재는 없다.
- <28> 본 발명자들의 검토에 따르면, 제올라이트 함유 성형체 촉매의 강도가 약한 경우에는, 상기 촉매를 고정상 반응기에 충전할 때의 분말화, 또는 촉매 재생시에 촉매에 균열이 발생하여 분말화될 염려가 있다. 촉매 분말화가 발생하면 반응기 압력 손실이 커져 운전 관리가 곤란해지거나, 채널링(편류)에 의해 반응 성적이 변동된다는 문제점이 있다.
- <29> 한편, 제올라이트 함유 성형체 촉매를 지나치게 강고하게 성형하면, 제올라이트 세공으로의 확산이 저해되기 때

문에, 반응 활성이 저하되거나, 내코킹 열화 성능이 손상된다는 문제점이 있다. 따라서, 본 발명을 공업적으로 실시하고자 하는 경우, 촉매의 경시적인 분말화를 억제하며, 원료 제올라이트의 성능을 손상시키지 않고 제올라이트 함유 성형체 촉매로 하는 방법이 요구된다.

- <30> 이러한 상황하에, 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 제올라이트를 성형할 때, 실리카를 결합제로 사용하고, 제올라이트 함유 성형체 촉매의 압력 강도를 소정값 이상으로 하고, 제올라이트 함유 성형체 촉매의 H 교환형에서의 나트륨 농도를 소정값 이하로 함으로써, 본래의 제올라이트 촉매의 성능을 손상시키지 않고, 공업적으로 실시할 때 간편한 단열형 고정상 반응기에서 본 발명의 방법을 실시하는 경우에도, 제올라이트 함유 성형체 촉매의 미분화에 의한 결점을 회피할 수 있기 때문에, 결과로서 간편한 방법으로 에틸렌 및 프로필렌을 장기간에 걸쳐서 안정적일 뿐만 아니라 효율적으로 제조할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <31> 즉, 본 발명은 이하에 기재하는 바와 같은 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법이다.
- <32> [1] 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 20 질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를 고정상형 반응기 내에서 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시켜, 상기 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법이며, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매가 하기의 요건 (1) 내지 (6)을 만족하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <33> (1) 상기 제올라이트가 5 내지 6.5 Å의 세공 직경을 갖는 중간 세공 직경 제올라이트이고,
- <34> (2) 상기 제올라이트가 실질적으로 양성자를 포함하지 않고,
- <35> (3) 상기 제올라이트가 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하고,
- <36> (4) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매가 실리카를 결합제로 하는 것이고,
- <37> (5) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 압력 강도가 2.5 N/mm 이상이고,
- <38> (6) 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 H 교환형에서의 나트륨 함유량이 500 ppm 이하이다.
- <39> [2] 상기 [1]에 있어서, 상기 탄화수소 원료가 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 상기 탄화수소 원료의 중량에 대하여 50 질량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <40> [3] 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트가 이온 교환에 의해 은과 알칼리 금속을 담지하고, 실질적으로 양성자를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <41> [4] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트가 ZSM-5형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <42> [5] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트의 실리카 알루미늄 몰비가 800 이상 2,000 이하인 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <43> [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매의 성형시에, 실리카 결합제 원료로서 5 내지 40 mm의 입경을 갖는 실리카졸을 사용하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <44> [7] 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매가 탄화수소 원료와의 접촉에 앞서서, 수증기의 존재하에 500 °C 이상의 온도에서 가열 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <45> [8] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 고정상형 반응기가 단열형 고정상형 반응기인 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <46> [9] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 있어서, 상기 접촉 전화 반응의 반응 조건이 반응 온도: 500 내지 580 °C, 탄화수소 원료의 분압: 0.05 내지 0.3 MPa, 중량 시간 공간 속도: 2 내지 10 시간<sup>-1</sup>인 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.
- <47> <발명의 효과>

- <48> 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 올레핀계 탄화수소 원료로부터 에틸렌 및 프로필렌을 효율적으로 안정적으로 제조할 수 있다. 본 발명의 방법에서 사용되는 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 본 발명의 제올라이트 촉매가 갖는 열화에 대한 매우 높은 내성, 고효성, 고선택성과 같은 촉매 성능을 손상시키지 않는다. 또한, 고정상 반응기에 충전되었을 때, 촉매의 분말화를 일으키지 않기 때문에 편류 등의 결점이 없고, 운전 관리가 용이하다. 이들 특징은 본 발명을 공업적으로 실시하는 데에 있어서 매우 유리하다.
- <49> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- <50> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <51> 본 발명의 방법에서는, 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 20 질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를 에틸렌 및 프로필렌을 제조하기 위한 원료로서 사용한다.
- <52> 본 발명의 방법에서 "탄화수소 원료"란, 탄소수 1 내지 12의 탄화수소, 예를 들면 탄소수 1 내지 12의 노르말파라핀, 이소파라핀, 올레핀, 시클로파라핀(나프텐), 측쇄 알킬기를 갖는 시클로파라핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 주로 포함하는 원료를 나타낸다.
- <53> 본 발명의 방법에서, 상기 탄화수소 원료는 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 상기 탄화수소 원료의 중량에 대하여 20 질량% 이상 함유한다.
- <54> 또한, 본 발명의 방법의 구성 요건인 "올레핀"이라는 용어는, 직쇄상, 분지상 및 환상 올레핀뿐만 아니라 시클로파라핀도 포함하는 용어로서 사용한다.
- <55> 올레핀의 함유량이 20 질량% 미만이면, 에틸렌 및 프로필렌의 수량이 불충분해지기 때문에, 본 발명에서 상기 탄화수소 원료는 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 20 질량% 이상, 바람직하게는 30 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이상, 가장 바람직하게는 50 질량% 이상 함유한다.
- <56> 또한, 상기한 탄화수소 원료는 tert-부탄올, 메틸-tert-부틸에테르, 메탄올 등의 산소 함유 화합물을 불순물로서 소량 포함할 수도 있다.
- <57> 본 발명의 방법에서 사용 가능한 탄화수소 원료로서 바람직한 것의 예로서는, 다음과 같은 것을 들 수 있다.
- <58> (1) 나프타 등의 석유계 탄화수소를 열 분해하여 얻어지는 생성물로부터 분리되는 C4 증류분 및 C5 증류분, 및 상기 C4 증류분 및 C5 증류분 중의 디올레핀을 올레핀에 부분 수소화한 증류분,
- <59> (2) 상기 C4 증류분으로부터 부타디엔 및 이소부텐의 일부 또는 전부를 분리 제거한 증류분,
- <60> (3) 상기 C5 증류분으로부터 이소프렌 및 시클로펜타디엔의 일부 또는 전부를 분리 제거한 증류분,
- <61> (4) 감압 경유 등의 석유계 탄화수소를 유동 접촉 분해(FCC)하여 얻어지는 생성물로부터 분리되는 C4 증류분 및 가솔린 증류분, 및
- <62> (5) 코커로부터 분리되는 C4 증류분 및 가솔린 증류분.
- <63> 또한 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- <64> 본 발명의 방법에서는, 상기한 바와 같은 탄화수소 원료를 반응기 내에서 특정한 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시켜, 상기 탄화수소 원료에 포함되는 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 에틸렌 및 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻고, 얻어진 반응 혼합물로부터 에틸렌 및 프로필렌을 분리한다.
- <65> 본 발명의 방법에서는, 상기한 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트로서, 5 내지 6.5 Å의 세공 직경을 갖는, 소위 "중간 세공 직경 제올라이트"를 사용한다.
- <66> "중간 세공 직경 제올라이트"라는 용어는, "세공 직경의 범위가 A형 제올라이트로 대표되는 소세공 직경 제올라이트의 세공 직경과, 모데나이트나 X형이나 Y형 제올라이트로 대표되는 대세공 직경 제올라이트의 세공 직경의 중간에 있는 제올라이트"를 의미하고, 그 결정 구조 중에 소위 산소 10원환을 갖는 제올라이트이다.
- <67> 중간 세공 직경 제올라이트의 예로서는 ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38 등을 들 수 있지만, 이 중에서도 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-8 등의 ZSM-5형 제올라이트나, ZSM-38이 바람직하다. 또한, 문헌 [P. A. Jacobs and J. A. Martens 저 "Stud. Surf. Sci. Catal." 33, P.167-215(1987, 네덜란드)]에 기

재된 ZSM-5, ZSM-11에 유사한 제올라이트를 사용할 수도 있다.

- <68> 이들 중에서, ZSM-5가 특히 바람직하다.
- <69> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트로서, 실질적으로 양성자를 포함하지 않는 제올라이트를 사용한다.
- <70> 본 발명의 방법에서의 "실질적으로 양성자를 포함하지 않는"이란, 후술하는 액상 이온 교환/여과액 적정법에 의해 구한 상기 제올라이트 중의 양성자량(산량)이 상기 제올라이트 1 g당 0.02 mmol 이하인 것을 의미한다. 바람직하게는, 상기 제올라이트 1 g당 양성자량이 0.01 mmol 이하인 제올라이트이다.
- <71> 액상 이온 교환/여과액 적정법이란, 문헌 [Intrazeolite Chemistry, "ACS Symp. Ser.", 218, P.369-382(1983, 미국), 일본 화학회지, [3], P.521-527(1989)] 등에 기재되어 있는 방법이다.
- <72> 이 방법을 이용한 본 발명에서의 양성자량의 측정은 이하와 같이 하여 행한다.
- <73> 공기 중에서 소성한 제올라이트 함유 성형체 촉매를 NaCl 수용액을 사용하여 이온 교환 처리한 후, 제올라이트를 여과에 의해 회수함과 동시에, 여과액을 얻는다. 회수한 제올라이트를 순수로 세정하고, 얻어진 세정액을 진탕 회수하여, 상기한 여과액과 혼합한다. 얻어진 혼합 용액 중의 양성자량을 중화 적정에 의해 구하고, 제올라이트 함유 성형체 촉매 중에 포함되는 제올라이트 중량당으로 환산한 값을 제올라이트의 양성자량으로 한다.
- <74> 또한, 암모늄 이온형 및 다가 금속 양이온형 제올라이트(예를 들면, 희토류 금속 양이온형 제올라이트)는, 가열 처리에 의해 양성자를 생성한다고 알려져 있다.
- <75> 따라서, 상기한 방법에 의한 양성자량의 측정에 앞서서, 제올라이트 함유 성형체 촉매를 소성 처리할 필요가 있다.
- <76> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트로서, 주기율표 제IB족에 속하는 금속(이후 "IB족 금속"이라고 칭함), 즉 구리, 은, 금으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하는 것을 사용한다. 바람직한 IB족 금속으로서는 구리, 은을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 은이다.
- <77> 또한, 본 발명에서 "주기율표"란, 문헌 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition[(David R. Lide 외 저, CRC Press Inc. 발행(1994-1995년)], 1-15페이지]에 기재된 주기율표를 나타내는 것으로 한다.
- <78> 상기한 "IB족 금속을 함유하는"이란, IB족 금속을 대응하는 양이온의 상태로 포함하는 것을 의미한다. 단, IB족 금속은 상기 제올라이트 중에 양이온의 상태로 포함될 뿐만 아니라, 양이온 이외의 상태로 추가로 포함될 수도 있고, 예를 들면 산화물의 상태로 포함될 수도 있다.
- <79> 제올라이트에 IB족 금속을 함유시키는 방법의 예로서는, IB족 금속을 함유하지 않은 제올라이트를 공지된 이온 교환법에 의해 처리하는 방법으로 함유시킨다.
- <80> 이온 교환법에 의해 제올라이트에 IB족 금속을 함유시키는 경우, IB족 금속의 염을 사용할 필요가 있다. IB족 금속의 염으로서, 예를 들면 질산은, 아세트산은, 황산은, 염화구리, 황산구리, 질산구리, 염화금 등을 들 수 있다.
- <81> IB족 금속 양이온으로서 제올라이트 함유 성형체 촉매에 함유되는 IB족 금속량에 엄밀한 한정은 없지만, 후술하는 바와 같이, 본 발명에서 사용되는 제올라이트의 바람직한 실리카 알루미늄 몰비( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비)는 800 내지 2,000이고, 이온 교환 담지시키는 것이기 때문에, 교환 용량, 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트 함유량으로부터 저절로 IB족 금속의 함유량은 정해진다. 따라서, 제올라이트의 교환 사이트에 대한 IB족 금속 양이온의 교환율로 나타내면, 교환율이 낮으면 활성이 충분하지 않고, 교환율을 높이기 위해서는 이온 교환 제조 공정의 부하가 커지기 때문에, 통상적으로 5 % 내지 80 %의 범위, 바람직하게는 25 % 내지 75 %의 범위, 보다 바람직하게는 30 내지 70 %의 범위이다.
- <82> 또한, 제올라이트 중의 IB족 금속의 함유량은 공지된 방법, 예를 들면 X선 형광 분석법 등에 의해 구할 수 있다.
- <83> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트는, 상술한 바와 같이 실질적으로 양성자를 포함하지 않는 제올라이트이기 때문에, IB족 금속 양이온으로 교환되고 남은 이온 교환 사이트는, 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 양이온으로 이온 교환되어 있다. 바람직하게는 알칼리 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 양이온으로 교환되어 있고, 보다 바람직하게는 나트륨 및 칼륨으로

이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 양이온으로 이온 교환되어 있다.

- <84> 즉, 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트는, 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과, IB족 금속 모두를 함유하는 제올라이트가 된다.
- <85> 제올라이트에 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유시키는 방법은, 대응하는 양이온의 상태로 이온 교환 담지되어 있다.
- <86> 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 함유량은 금속의 종류에 따라 상이하지만, 이온 교환에 의해 담지시키는 것이기 때문에, 교환 용량, 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트 함유량, IB족 금속의 이온 교환 담지량으로부터 저절로 정해진다.
- <87> 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매를 제조하는 경우, 제올라이트에 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유시키는 방법과, IB족 금속을 함유시키는 방법의 순서나 횟수에 특별히 제한은 없다. 단 어떠한 경우에도, 상기한 바와 같이 금속을 함유시킨 후의 제올라이트가 실질적으로 양성자를 포함하지 않도록 할 필요가 있다.
- <88> 예를 들면, 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매로서, 은/나트륨 양이온 교환형으로 제조하는 경우에는, 제올라이트 함유 성형체 촉매 중에 알칼리 성분이 존재하면 일부의 은을 은 양이온으로서 담지할 수 없기 때문에, 성형시에 제올라이트는 양성자형으로 전환할 필요가 있다. 따라서, 양성자형 제올라이트로서 성형된 제올라이트 함유 성형체 촉매를 우선 나트륨형으로 교환(바람직하게는, 질산나트륨 수용액을 사용함)하여 나트륨형(비양성자형)으로 한 후, 은 양이온을 교환 도입(바람직하게는 질산은 수용액을 사용함)하는 방법이 바람직하다.
- <89> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트의 실리카 알루미늄 몰비( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비)는 800 이상, 2,000 이하인 것이 바람직하다.
- <90> 실리카 알루미늄 몰비가 800을 하회하면, 전화 반응에 따른 코킹에 의해 제올라이트 함유 성형체 촉매의 열화가 빨라지기 때문에 바람직하지 않다.
- <91> 한편, 실리카 알루미늄 몰비가 2,000을 초과하면, 촉매 제조상의 문제가 크다. 고 실리카 알루미늄 비 제올라이트 함유 성형체 촉매의 촉매 활성을 유지하기 위해, 동등량의 은 함유량으로 제조하기 위해서는, 제올라이트의 이온 교환율을 높일 필요가 있다. 그러나, 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매를 이온 교환에 의해 비양성자, IB족 금속 교환형으로 제조할 때, 교환율이 높아짐에 따라 이온 교환 효율이 악화되기 때문에, 실리카 알루미늄 몰비가 2,000을 초과하는 제올라이트는 바람직하지 않다.
- <92> 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매에 포함되는 제올라이트의 실리카 알루미늄 몰비는, 바람직하게는 900 이상, 1,800 이하, 보다 바람직하게는 1,000 이상, 1,600 이하이다.
- <93> 제올라이트의 실리카 알루미늄 몰비는 공지된 방법, 예를 들면 제올라이트를 알칼리 수용액 또는 불화수소산 수용액에 완전히 용해하고, 얻어진 용액을 플라즈마 발광 분광 분석법 등에 의해 분석하여 구할 수 있다.
- <94> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트로서, 제올라이트 골격을 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 Ga, Fe, B, Cr 등의 원소로 치환된 메탈로알루미늄실리케이트나, 제올라이트 골격을 구성하는 알루미늄 원자가 모두 상기한 바와 같은 원소로 치환된 메탈로실리케이트를 사용할 수도 있다.
- <95> 이 경우, 메탈로알루미늄실리케이트 또는 메탈로실리케이트 중에서의 상기한 원소의 함유량을 알루미늄의 몰수로 환산한 후, 실리카 알루미늄 몰비를 산출한다.
- <96> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 필요에 따라 코킹 열화의 억제나, 에틸렌 및 프로필렌의 수율의 향상을 목적으로서, 상기 제올라이트 함유 촉매에 V, Cr, Mo, W, Mn, Pt, Pd, Fe, Ni, Zn, Ga 등의 IIb, III, Vb, VIb, VIIb, VIII족에 속하는 금속으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 추가로 함유시켜 사용할 수도 있다.
- <97> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 코킹 열화에 대한 내성을 보다 향상시키는 목적으로, 상기 탄화수소 원료와의 접촉에 앞서서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매를 수증기의 존재하에, 500 °C 이상의 온도에서 가열 처리할 수 있다. 가열 처리는 500 °C 이상, 900 °C 이하의 온도에서, 수증기 분압 0.01 기압 이상의 조건으로 행하는 것이 바람직하다.
- <98> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 장기간 전화 반응에 사용하면 코킹 열화를 일으키는 경

우가 있지만, 이 경우 통상적으로 공기 중 또는 산소와 불활성 가스로 이루어지는 혼합 가스 중, 400 내지 700 °C의 온도에서 촉매 위의 코크를 연소 제거함으로써, 코킹 열화를 일으킨 촉매를 재생시킬 수 있다(이후 이 처리를 "재생 처리"라고 함).

- <99> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 실리카를 결합제 또는 성형용 희석제(매트릭스)로서 상기한 제올라이트에 혼합하여 얻어지는 혼합물을 성형하고, 얻어진 성형체를 제올라이트 함유 성형체 촉매로서 사용한다. 촉매 성형 방법으로는 압축 성형법, 압출 성형법 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 압출 성형법이다. 즉, 제올라이트와 결합제인 실리카졸을 혼합·혼련하고, 얻어지는 케이크의 수분량을 조절하면서 압출 성형하고, 건조, 소성하여 얻어지는 제올라이트 함유 압출 성형체 촉매이다.
- <100> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매를 성형할 때 실리카 결합제원으로서 사용되는 실리카졸의 입경은, 실리카졸의 안정성과 성형 촉매의 강도의 균형으로부터 통상적으로 5 내지 40 nm의 범위이다. 바람직하게는 7 내지 30 nm이고, 보다 바람직하게는 10 내지 20 nm의 범위이다.
- <101> 본 발명의 방법에서 제올라이트 함유 성형체 촉매의 결합제로서 사용하는 실리카 결합제는, 촉매에 대하여 불활성이고, 촉매 성능에 영향을 주지 않는다. 이에 비해, 일반적으로 촉매 결합제에 사용되는 알루미늄, 실리카/알루미늄 등을 본 발명에서 사용하는 실리카 결합제 대신에 사용하면, 이 결합제는 촉매에 대하여 불활성이 아니기 때문에 코킹 열화를 촉진시켜, 제올라이트 촉매 본래의 매우 높은 내코킹 열화 성능을 손상시킨다.
- <102> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 직경은, 촉매 강도와 충전시의 압력 손실의 균형으로부터, 바람직하게는 압출 성형체 촉매의 경우 직경 1.5 mm 내지 5 mm의 범위이다. 또한, 촉매 성형체의 길이는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 3 mm 내지 15 mm의 범위이다.
- <103> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매에 매트릭스 또는 결합제로서 사용되는 실리카의 함유량은, 제올라이트와 매트릭스 또는 결합제의 중량의 합계에 대하여 바람직하게는 10 내지 90 질량%, 보다 바람직하게는 20 내지 50 질량%의 범위이다.
- <104> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 상술한 바와 같이 성형 후 미리 H 교환형으로 처리되지만, 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, H 교환형 상태에서의 촉매 성형체 중의 나트륨 농도가 500 ppm 이하이다. 바람직하게는 400 ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 200 ppm 이하이다. 제올라이트의 이온 교환 사이트의 나트륨은, H 교환 처리에 의해 그 대부분이 이온 교환 제거된다. 따라서, 여기서 말하는 촉매 중의 나트륨은, 결합제로서 첨가된 실리카졸에 포함된 나트륨과 이온 교환되지 않고 제올라이트 교환 사이트에 잔존하는 나트륨의 총합량이다.
- <105> 나트륨의 양이 촉매 성능에 영향을 주는 원인에 대해서는 분명하지 않지만, 결합제인 실리카의 소결(응집, 응결)을 촉진시켜, 강고한 네트워크가 형성되기 때문에 촉매 강도는 증가되는 한편, 제올라이트 세공 내로의 확산이 저해되어, 반응활성의 저하, 내코킹 열화성의 저하를 발생시키는 것으로 추측된다.
- <106> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 압괴 강도가 2.5 N/mm 이상이다. 바람직하게는 4 N/mm 이상이고, 보다 바람직하게는 6 N/mm 이상이다.
- <107> 본 발명에서의 촉매 압괴 강도(side crush strength)는, 가압면 직경 3 mm의 핀으로 가압하여 가로 방향으로 놓인 촉매 성형체가 찌그러졌을 때의 압력을 측정하는 경도계(목욕식 경도계)에서의 측정값(N)을 가압면 직경(3 mm)으로 나눈 값(N/mm)으로 나타낸다. 또한, 압괴 강도는 제올라이트 함유 성형체 촉매의 함수율에 따라 변화되기 때문에, 본 발명이 말하는 촉매 압괴 강도는, 제올라이트 함유 성형체 촉매를 120 °C×3 시간 이상 건조시킨 상태에서 상기 방법으로 측정되는 압괴 강도이다.
- <108> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 압괴 강도가 2.5 N/mm 이상이고, 예를 들면 단열식 고정상형 반응기에 충전되어 사용되는 경우, 반응/재생의 빈번한 반복을 행하여도 촉매에 균열의 발생이 없고, 촉매의 미분화를 일으키기 어렵기 때문에, 안정 운전을 장기간 계속할 수 있다.
- <109> 본 발명의 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매에 본 발명의 목적으로 하는 압괴 강도를 부여하기 위해서는, 물론 압출 성형시의 수분 관리 등, 성형 방법의 제어도 중요하지만, 결합제원으로서 사용되는 실리카졸의 물성이 보다 중요하다. 실리카졸 중에 포함되는 알칼리 성분(나트륨)은, 촉매 강도의 발현에 효과적이지만, 상술한 바와 같이 나트륨의 존재는 촉매 성능에 영향을 주기 때문에 본 발명의 방법에는 바람직하지 않다. 바람직하게는, 상술한 바와 같이 성형시에 결합제로서 사용하는 실리카졸의 입경을 선택하는 것을 들 수 있다. 본 발명 방법의 5 내지 40 nm의 입경을 갖는 실리카졸을 결합제에 사용함으로써, 촉매 강도를 향상시킬 수

있다.

- <110> 본 발명의 방법에서는, 이상과 같은 제올라이트 함유 성형체 촉매를 반응기 내에 충전하여, 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행한다. 탄소수 4 내지 12의 올레핀의 접촉 전화 반응은, 원료 탄화수소 중의 탄소수 4 내지 12의 올레핀이 고선택율로 에틸렌 및 프로필렌으로 전화되어, 원료 탄화수소 중에 공존하는 파라핀이 실질적으로 반응하지 않는, 이하에 나타낸 바와 같은 조건으로 행하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 바람직하게는 400 내지 600 °C, 보다 바람직하게는 500 내지 580 °C이다. 탄화수소 원료의 분압은 낮은 것이 바람직하고, 통상적으로 0.01 내지 1 MPa, 바람직하게는 0.05 내지 0.3 MPa이다. 제올라이트 함유 성형체 촉매의 중량에 대한 탄화수소 원료의 중량 시간 공간 속도 WHSV는 1 내지 100 시간<sup>-1</sup>, 바람직하게는 2 내지 10 시간<sup>-1</sup>의 범위이다. 탄화수소 원료와 제올라이트 함유 촉매의 접촉 시간은, 바람직하게는 5초 이하, 보다 바람직하게는 1초 이하이다.
- <111> 또한, 상기 탄화수소 원료는 회석 가스와의 혼합물일 수도 있다. 회석 가스로서는 수소, 메탄, 수증기, 질소 등의 불활성 가스 등을 사용할 수 있지만, 바람직하게는 수소 회석은 행하지 않는다. 즉, 수소는 촉매의 코킹 열화를 억제하기 위해 사용되지만, 동시에 생성 프로필렌 등의 수소화 반응이 발생하여, 프로필렌 순도(프로필렌/(프로필렌+프로판))를 저하시킨다는 악영향이 있다. 본 발명의 방법에서는, 수소의 회석을 행하지 않아도 촉매의 코킹 열화가 작고, 안정적인 운전이 가능하기 때문에, 수소 회석을 행하지 않는 것이 바람직하다.
- <112> 상기한 파라핀이 실질적으로 반응하지 않는 조건으로 전화 반응을 행하면, 탄화수소 원료 중의 올레핀의 전화 반응이 선택적으로 촉진되어, 파라핀의 전화 반응이 억제되는 결과, 파라핀의 전화 반응에 의한 메탄, 에탄, 프로판 등의 부생이 억제되어, 반응 혼합물로부터의 에틸렌 및 프로필렌의 분리·정제가 용이해진다.
- <113> 본 발명의 방법에서, 탄화수소 원료를 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시키기 위한 반응기는, 고정상형 반응기가 사용된다.
- <114> 본 발명의 방법에서 사용되는 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 코킹에 의한 열화를 일으키기 어렵기 때문에, 고정상형 반응기를 사용하여도 장기간에 걸쳐서 에틸렌 및 프로필렌을 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다. 또한, 파라핀의 전화 반응은 큰 흡열 반응이고, 올레핀의 전화 반응은 반응 조건에 따라 상이하지만, 미흡열 반응 또는 발열 반응이다. 그 때문에, 상기한 파라핀이 실질적으로 반응하지 않는 조건하에서 탄화수소 원료 중의 올레핀을 선택적으로 반응시키는 경우, 반응열을 공급할 필요가 없고, 따라서 구조가 간단한 일단 단열식의 고정상형 반응기를 사용할 수도 있다.

### 실시예

- <115> 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되지 않는다.
- <116> 또한, 실시예 및 비교예에서 행해진 측정은 이하와 같다.
- <117> (1) 액상 이온 교환/여과액 적정법에 의한 양성자량의 측정
- <118> 막자 사발로 분쇄하여, 공기 중 400 내지 600 °C의 온도에서 소성한 제올라이트 함유 성형체 촉매 2.5 g을 3.4 mol/l의 NaCl 수용액 25 ml 중에서 빙냉하에 10분간 이온 교환을 행한다. 얻어진 혼합물을 여과한 후, 50 ml의 순수로 제올라이트를 세정하고, 세정에 사용한 물을 포함하는 여과액을 전량 회수한다. 이 여과액(세정에 사용한 물을 포함함)을 0.1 N의 NaOH 수용액에 의해 중화 적정하여, 중화점으로부터 양성자량을 구하고, 이것을 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트 함유량으로부터, 제올라이트 중량 기준으로 환산한다.
- <119> (2) 제올라이트의 실리카 알루미늄 비의 측정
- <120> 제올라이트 0.2 g을 5 N의 NaOH 수용액 50 g에 첨가한다. 이것을 테플론(등록 상표)제 내관 장착 스테인레스제 마이크로 보μβ에 옮기고, 마이크로 보μβ을 밀폐한다. 유욕 중에서 15 내지 70 시간 동안 유지함으로써, 제올라이트를 완전히 용해시킨다. 얻어진 제올라이트의 용액을 이온 교환수로 희석하고, 희석액 중의 규소, 알루미늄 농도를 플라즈마 발광 분광 분석계(ICP 장치)로 측정하여, 그 결과로부터 제올라이트의 실리카 알루미늄 몰비를 계산한다.
- <121> ICP 장치 및 측정 조건
- <122> 장치: JOBIN YVON(JY138 ULTRACE) 리가꾸 덴끼사 제조

- <123> 측정 조건
- <124> 규소 측정 파장: 251.60 nm
- <125> 알루미늄 측정 파장: 396.152 nm
- <126> 플라즈마 파워: 1.0 kw
- <127> 네블라이저 가스: 0.28 L/분
- <128> 시스 가스: 0.3 내지 0.8 L/분
- <129> 냉각제 가스: 13 L/분
- <130> (3) H형 제올라이트 함유 성형체 촉매 함유 성형체 촉매 중의 나트륨량의 측정
- <131> 분쇄된 H 교환형 제올라이트 함유 성형체 촉매 0.2 g을 테플론(등록 상표) 용기에 칭량하고, 질산(68 % 초고순도품) 6 ml, 불산(초고순도품) 1 ml를 첨가하여, 마이크로 웨이브 시료 전처리 장치(마일스톤 제네탈사 제조 ETHOS PLUS)를 사용하여, 분해 온도 190 °C, 마이크로파 파워 1000 W, 처리 시간 50분의 조건하에 분리 용해시켰다.
- <132> 용해 후, 얻어진 제올라이트 함유 성형체 촉매의 용액에 이온 교환수를 첨가하여 20 g으로 희석하고, 희석액 중의 나트륨 농도를 플라즈마 발광 분광 분석계(ICP 장치)로 측정하여, 그 결과로부터 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 나트륨 농도를 계산한다.
- <133> (4) 제올라이트 함유 성형체 촉매의 압괴 강도(side crush strength)
- <134> 제올라이트 함유 성형체 촉매를 미리 120 °C에서 3 시간 이상 건조시킨다. 가압면 직경 3 mm의 핀을 갖는 자동 목욕식 경도계((주)후지와라 세이사꾸쇼 제조)로 가로 방향으로 놓인 촉매 성형체가 찌그러졌을 때의 압력을 측정한다. 이 측정값(N)을 가압면 직경(3 mm)으로 나눈 값(N/mm)으로 나타낸다.
- <135> (5) 반응 전화율, 수율
- <136> 전화율(부텐 기준의 올레핀 전화율)은 다음의 수학적 식 1에 의해 산출한다.

**수학적 식 1**

- <137> 전화율=(원료 중의 탄소수 4 내지 8의 올레핀 농도-생성물 중의 부텐 농도)/원료 중의 탄소수 4 내지 8의 올레핀 농도
- <138> 에틸렌, 프로필렌 수율은 생성물 중의 에틸렌, 프로필렌 농도(질량%)로 나타낸다.
- <139> [실시예 1]
- <140> 실리카 알루미나 물비가 1068(상기 제올라이트 함유 성형체 촉매를 완전히 용해시켜 ICP법으로 측정하여 구함)인 H형 ZSM5 제올라이트를 닛산 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조의 콜로이드 실리카, 스노텍스 ST-N(카탈로그 값: SiO<sub>2</sub> 농도 20 질량%, 입경 10 내지 20 nm, Na<sub>2</sub>O 함유량 0.04 질량% 이하)과 혼합하여, 수분 조정후 압출 성형하였다. 얻어진 성형체를 120 °C에서 6 시간 동안 건조한 후, 550 °C에서 6 시간 동안 소성하여, 제올라이트 함유 성형체 촉매(SiO<sub>2</sub> 결합체 30 질량% 함유, 1.6 mmφ \* 5 내지 10 mmL)를 얻었다. 얻어진 제올라이트 함유 성형체 촉매를 1 N-질산 수용액 중에(10 cc/g-제올라이트 성형체) 분산시켜, 실온에서 1 시간 동안의 이온 교환 처리를 행하였다. 이어서 여과, 수세, 건조를 행하여, H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 제조하였다.
- <141> 얻어진 H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 불산 용해법으로 나트륨 농도를 측정할 바, 230 중량ppm이었다.
- <142> 얻어진 H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 1 N 질산나트륨 수용액(10 cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시켜, 실온에서 1 시간 동안의 이온 교환 처리를 3회 반복하였다. 이어서 여과, 수세, 건조를 행하여, Na 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 제조하였다. 이것을 0.00145 N 질산은 수용액(10 cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시켜 실온에서 2 시간 동안 이온 교환 처리한다. 이어서 여과, 수세, 건조하여 촉매 A를 제조하였다.
- <143> 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 A의 Ag량은 0.084 질량%였다. 즉, 제올라이트 교환 사이트(알루미늄량)에

대한 은 양이온의 점유율(이온 교환율)은, 36.6 %였다.

- <144> 한편, 목욕식 경도계로 측정된 촉매 A의 30 입자의 평균 압력 강도는, 6.3 N/mm 이었다.
- <145> 촉매 A를 내경 27.2 mmφ의 하스텔로이 C제 반응기에 충전하여, 온도 650 °C에서 증기 유량 218 g/시간, 질소 유량 220 NL/시간의 조건으로 5 시간 동안 스티밍을 행하였다.
- <146> 스티밍 처리 후의 촉매 A의 양성자량을 액상 이온 교환/여과액 적정법에 의해 구한 바, 0.0015 mmol/g-제올라이트였다.
- <147> 스티밍 처리 후의 촉매 A 60 g을 내경 27.2 mmφ, 반응관 출구에 분말화 촉매 회수용으로서 2 μm의 SUS 소결 필터를 부착한 하스텔로이 C제 반응기에 충전하였다.
- <148> 표 1에 나타낸 C4 라피네이트-2(나프타를 증기 분해하여 얻어지는 C4 증류분으로부터, 부타디엔 및 이소부텐을 추출하여 얻어짐)를 원료로 하고, 반응 온도 550 °C, C4 라피네이트-2의 공급량 435 g/시간(WHSV=7.25 시간<sup>-1</sup>), 0.1 MPaG의 조건으로 반응을 행하였다.
- <149> 원료 공급 개시로부터 소정 시간 후의 반응 생성물을 반응기 출구로부터 직접 가스 크로마토그래피(TCD, FID 검출기)에 도입하여 조성을 분석하였다.
- <150> 또한, 가스 크로마토그래프에 의한 분석은 이하의 조건으로 행하였다.
- <151> (가스 크로마토그래프 분석 조건)
- <152> 장치: 시마즈 세이사쿠쇼사 제조 GC-17A
- <153> 칼럼: 미국 SUPELCO사 제조 커스텀 캐필러리 칼럼 SPB-1(내경 0.25 mm, 길이 60 m, 필름 두께 3.0 μm)
- <154> 샘플 가스량: 1 ml(샘플링 라인온 200 내지 300 °C로 보온)
- <155> 승온 프로그램: 40 °C에서 12분간 유지하고, 이어서 5 °C/분으로 200 °C까지 승습(昇濕)한 후, 200 °C에서 22분간 유지한다.
- <156> 스플리트비: 200:1
- <157> 캐리어 가스(질소) 유량: 120 ml/분
- <158> FID 검출기: 에어 공급압 50 kPa(약 500 ml/분), 수소 공급압 60 kPa(약 50 ml/분)
- <159> 측정 방법: TCD 검출기와 FID 검출기를 직렬로 연결하여, 수소 및 탄소수 1 및 2의 탄화수소를 TCD 검출기로 검출하고, 탄소수 3 이상의 탄화수소를 FID 검출기로 검출한다. 분석 개시 10분 후, 검출의 출력을 TCD로부터 FID로 전환한다.
- <160> 적절하게 반응 생성물의 분석을 실시하면서, 48 시간 동안 계속하여 반응을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- <161> 또한, 본 실시예에서의 반응 개시 2 시간 후와 48 시간 후에서의 프로필렌 수율차[PY 수율(2 시간)-PY 수율(48 시간)]는, 2.4 %로 억제되어 있었다.
- <162> 48 시간에서 원료의 공급을 정지한 후, 잠시 질소 퍼지에 의해 계 내의 치환을 행하면서, 촉매층 온도를 480 °C까지 강온하였다. 그 후, 1 % 산소/99 % 질소 가스를 16.8 NL/H로 공급하여, 촉매에 부착된 코크의 연소 제거(재생)를 개시하였다. 출구 가스 중의 CO, CO<sub>2</sub> 농도를 측정하면서 연소 온도, 산소 농도를 서서히 높이고, 최종적으로는 12 시간, 처리 온도 580 °C, 산소 농도 5 부피%에서 재생을 종료하였다.
- <163> 재생 후의 제올라이트 함유 성형체 촉매를 재차 상기 조건으로 48 시간의 반응에 사용하였다. 동일하게 하여 48 시간 반응/12 시간 재생의 사이클을 20회 반복하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 촉매의 성능(초기 활성, 내코킹 열화 성능)이 변화되지 않았다. 또한, 20 사이클을 행하는 동안 반응관 입구와 출구의 압력차는 변화되지 않았다.
- <164> 본 실시예로부터, 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매는 제올라이트의 촉매 성능을 손상시키지 않고, 고효율이며 매우 높은 내코킹 열화 성능과 내재생 열화 성능을 발현하고, 빈번한 반응/재생의 반복 운전을 행하여도 촉매가 분말화되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

- <165> [비교예 1]
- <166> 촉매 성형용 결합제로 닛산 가가꾸 고교 가부시끼가이사 제조의 콜로이달 실리카, 스노텍스 ST30(카탈로그값: SiO<sub>2</sub> 농도 30 질량%, 입경 10 내지 20 nm, Na<sub>2</sub>O 함유량 0.6 질량% 이하)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 제올라이트 함유 성형체 촉매 H 교환형을 제조하였다.
- <167> 얻어진 H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 불산 용해법으로 나트륨 농도를 측정할 바, 2200 중량ppm이었다.
- <168> 얻어진 H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 1 N 질산나트륨 수용액(10 cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시켜, 실온에서 1 시간 동안의 이온 교환 처리를 3회 반복하였다. 이어서 여과, 수세, 건조를 행하여, Na 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 제조하였다. 이것을 0.00145 N 질산은 수용액(10 cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시켜, 실온에서 2 시간 동안 이온 교환 처리한다. 이어서 여과, 수세, 건조하여 촉매 B를 제조하였다.
- <169> 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 B의 Ag량은 0.083 질량%였다. 즉, 제올라이트 교환 사이트(알루미늄량)에 대한 은 양이온의 점유율(이온 교환율)은, 35.4 %였다.
- <170> 한편, 목욕식 경도계로 측정할 촉매 B의 30 입자의 평균 압력 강도는, 7.5 N/mm 였다.
- <171> 촉매 B를 내경 27.2 mmφ의 하스텔로이 C제 반응기에 충전하여, 온도 650 ℃에서 증기 유량 218 g/시간, 질소 유량 220 NL/시간의 조건으로 5 시간 동안 스티밍을 행하였다.
- <172> 스티밍 처리 후의 촉매 A의 양성자량을 액상 이온 교환/여과액 적정법에 의해 구할 바, 0.0015 mmol/g-제올라이트였다.
- <173> 스티밍 처리 후의 촉매 B를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건으로 반응 실험을 행하였다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- <174> 활성 열화가 현저하고, 반응 개시 20 시간 후에는 전화율 32 %까지 저하되었기 때문에 실험을 중지하였다. 2 시간 후와 20 시간 후에서의 프로필렌 수율차는 9.5 %였다.
- <175> 본 비교예로부터, 본 발명이 규정하는 H형 제올라이트 함유 성형체 촉매에서의 나트륨량을 500 ppm 이상 함유하는 것은, 실리카의 소결에 의해 강고한 촉매(고 강도)가 얻어지지만, 제올라이트 세공으로의 확산이 저해된다고 생각되며, 코킹 열화가 현저하기 때문에, 제올라이트 본래의 내열화성이 현저히 손상되어 있다는 것을 알 수 있었다.
- <176> [비교예 2]
- <177> 촉매 성형용 결합제로 닛산 가가꾸 고교 가부시끼가이사 제조의 콜로이달 실리카, 스노텍스 ST-OL(카탈로그값: SiO<sub>2</sub> 농도 20 질량%, 입경 40 내지 50 nm, Na<sub>2</sub>O 함유량 0.05 질량% 이하)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 제조하였다.
- <178> 얻어진 H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 불산 용해법으로 나트륨 농도를 측정할 바, 330 중량ppm이었다.
- <179> 얻어진 H 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 1 N 질산나트륨 수용액(10 cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시켜, 실온에서 1 시간 동안의 이온 교환 처리를 3회 반복하였다. 이어서 여과, 수세, 건조를 행하여, Na 교환형 ZSM-5/SiO<sub>2</sub> 성형체 촉매를 제조하였다. 이것을 0.00145 N 질산은 수용액(10 cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시켜, 실온에서 2 시간 동안 이온 교환 처리한다. 이어서 여과, 수세, 건조하여 촉매 C를 제조하였다.
- <180> 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 C의 Ag량은 0.085 질량%였다. 즉, 제올라이트 교환 사이트(알루미늄량)에 대한 은 양이온의 점유율(이온 교환율)은, 36.2 %였다.
- <181> 한편, 목욕식 경도계로 측정할 촉매 C의 20 입자의 평균 압력 강도는, 1.4 N/mm였다.
- <182> 촉매 C를 내경 27.2 mmφ의 하스텔로이 C제 반응기에 충전하여, 온도 650 ℃에서 증기 유량 218 g/시간, 질소 유량 220 NL/시간의 조건으로 5 시간 동안 스티밍을 행하였다.
- <183> 스티밍 처리 후의 촉매 C의 양성자량을 액상 이온 교환/여과액 적정법에 의해 구할 바, 0.0015 mmol/g-제올라이트였다.

- <184> 스티밍 처리 후의 촉매 C를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건으로 반응 실험을 행했다. 반응 결과를 표 2에 나타낸다.
- <185> 본 비교예에서의 반응 개시 2 시간 후와 48 시간 후에서의 프로필렌 수율차는, 2.7 %로 작았다.
- <186> 실시예 1과 마찬가지로, 48 시간 반응/12 시간 재생의 사이클을 반복하여 계속한 바, 1 사이클째의 재생시의 질소 유통 중에 반응기 입출구에서의 압력차가 5 KPa가 되었다. 10 사이클째에 재생시의 질소 유통 중의 반응기 입출구의 압력차가 35 KPa까지 상승하였기 때문에, 실험을 종료하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 반응관 출구 라인 필터를 해체한 바, 백색 분말의 존재가 확인되었다. 상기 백색 분말을 전자 현미경으로 분석한 바, 제올라이트 함유 성형체 촉매의 미분체라는 것이 확인되었다.
- <187> 본 비교예로부터, 본 발명이 규정하는 H형 제올라이트 함유 성형체 촉매에서의 나트륨량은 330 ppm이고, 촉매 성능으로서의 문제가 없지만, 압력 강도가 1.4 N/mm로 약하고, 고정상 반응기 내에서 빈번한 반응/재생을 반복하는 동안, 제올라이트 함유 성형체 촉매의 미분화가 발생한다는 것을 알 수 있었다.

표 1

C4 라피네이트-2	
성분	조성비율 (중량%)
메틸아세틸렌	0.00
프로파디엔	0.15
프로필렌	0.12
프로판	0.22
부타디엔	0.62
부텐	81.05
부탄	17.55
펜텐	0.08
펜탄	0.17
벤젠	0.00
C6비방향족 탄화수소	0.00
톨루엔	0.00
C7 비방향족 탄화수소	0.03
C8 방향족 탄화수소	0.00
C8 비방향족 탄화수소	0.00
C9 + 탄화수소	0.00
합계	100.00

<188>

표 2

실시예1 (촉매A)	실리카 알루미늄 불비	1068			
	은 함유량 (중량%)	0.086			
	반응 원료	C4 라피네이트-2			
	반응 시간	2	20	38	48
	C4 올레핀 전화율 (중량%)	67.97	64.46	60.41	60.01
	에틸렌 수율 (중량%)	4.95	3.83	3.11	3.07
	프로필렌 수율 (중량%)	23.72	22.97	21.56	21.34
비교예1 (촉매B)	실리카 알루미늄 불비	1068			
	은 함유량 (중량%)	0.083			
	반응 원료	C4 라피네이트-2			
	반응 시간	2	8	14	20
	C4 올레핀 전화율 (중량%)	57.74	43.68	35.41	31.63
	에틸렌 수율 (중량%)	2.79	1.27	0.83	0.69
	프로필렌 수율 (중량%)	19.44	14.34	11.35	9.97
비교예2 (촉매C)	실리카 알루미늄 불비	1068			
	은 함유량 (중량%)	0.085			
	반응 원료	C4 라피네이트-2			
	반응 시간	2	20	38	48
	C4 올레핀 전화율 (중량%)	67.47	63.87	62.02	59.06
	에틸렌 수율 (중량%)	4.65	3.50	3.44	3.00
	프로필렌 수율 (중량%)	23.56	22.65	22.05	20.90

<189>

- <190> C4 올레핀 전화율(중량%)
- <191> (원료 중의 C4 내지 8의 올레핀 농도-생성물 중의 부텐 농도)/(원료 중의 C4 내지 8의 올레핀 농도)
- <192> 에틸렌, 프로필렌 수율(중량%)
- <193> 생성물 중의 에틸렌, 프로필렌 농도

**표 3**

사이클 번호	1	2	5	10	15	20	
실시에1 (촉매A)	C4 올레핀 전화율(2시간)	67.97	68.00	67.39	67.00	67.21	67.27
	프로필렌 수율(2시간)	23.72	23.42	23.41	23.28	23.11	23.18
	프로필렌 수율(48시간)	21.34	21.19	21.31	21.03	21.17	20.70
	재생시 입출구 ΔP(KPa)	2	2	1	2	2	2

사이클 번호	1	5	10	
비교예2 (촉매B)	C4 올레핀 전화율(2시간)	67.47	66.95	67.15
	프로필렌 수율(2시간)	23.56	23.30	23.22
	프로필렌 수율(48시간)	20.90	20.67	20.52
	재생시 입출구 ΔP(KPa)	5	15	35

- <194>
- <195> C4 올레핀 전화율(중량%)
- <196> (원료 중의 C4 내지 8의 올레핀 농도-생성물 중의 부텐 농도)/(원료 중의 C4 내지 8의 올레핀 농도)
- <197> 프로필렌 수율(중량%)
- <198> 생성물 중의 프로필렌 농도

**산업상 이용 가능성**

- <199> 본 발명을 특징한 실시 양태를 참조하여 상세히 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있다는 것은 당업자에게 있어서 분명하다.
- <200> 본 출원은, 2005년 9월 16일 출원한 일본 특허 출원(특원 2005-270323), 2005년 12월 14일 출원한 일본 특허 출원(특원 2005-360229)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기서 참조로서 이용된다.
- <201> 탄화수소 원료로부터 접촉 전화에 의해 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법이며, 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 20 질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를 고정상형 반응기 내에서 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시켜, 상기 1종 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매를 사용하면, 에틸렌 및 프로필렌을 효율적이면서도 안정적으로 제조할 수 있다. 그 이유는, 본 발명의 방법에서 사용되는 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 본 발명의 제올라이트 촉매가 본래 갖는 우수한 촉매 성능을 손상시키지 않고, 공업적으로 사용 가능한 성형체 촉매로 할 수 있기 때문에, 열화에 대한 내성이 매우 높고, 간편한 방법으로 장기간에 걸쳐서 고수율로 안정적으로 제조할 수 있기 때문이다. 또한, 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매를 사용하면, 반응/재생을 반복함에 따른 촉매의 미분화를 억제할 수 있고, 미분 발생에 따른 운전 관리상의 결점을 회피할 수 있다.
- <202> 이들 특징은 본 발명을 공업적으로 실시하는 데에 있어서 매우 유용하다.